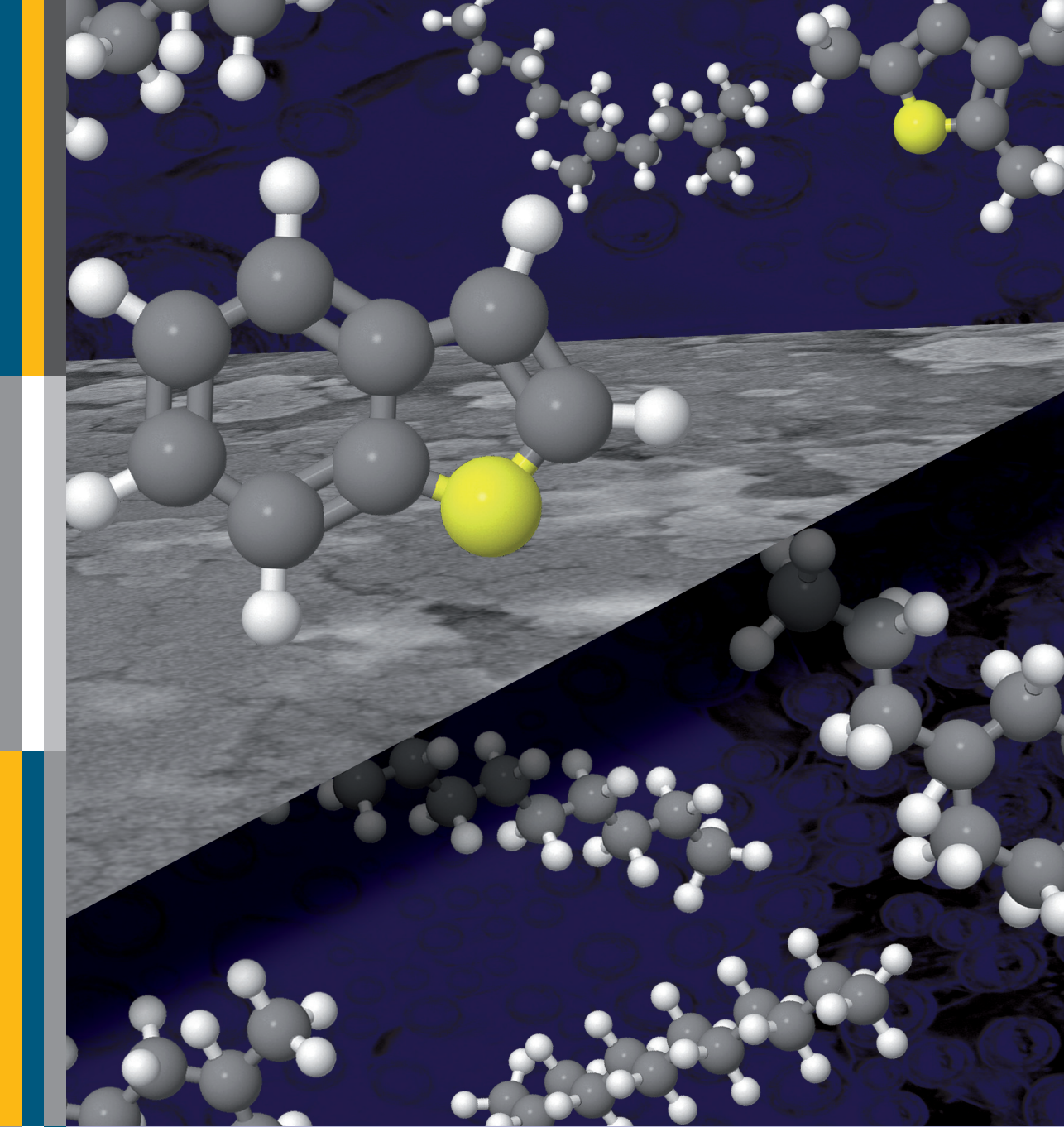




Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen

Jochen Latz

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Brennstoffzellen (IEF-3)

Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen

Jochen Latz

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 14
ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-89336-535-7

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2008

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 14

D 82 (Diss., RWTH Aachen, 2008)

ISSN 1866-1793
ISBN: 978-3-89336-535-7

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

ENTSCHWEFELUNG VON MITTELDESTILLATEN FÜR DIE ANWENDUNG IN MOBILEN BRENNSTOFFZELLEN-SYSTEMEN

von Jochen Latz

KURZFASSUNG

Der Einsatz von Brennstoffzellen für die Bordstromversorgung in Flugzeugen, Schiffen und LKW bietet sich an, um die Energieeffizienz zu verbessern und den steigenden Bedarf an elektrischer Energie zu decken. Um Brennstoffzellen mit den an Bord verfügbaren Mitteldestillaten zu betreiben, wird der Kraftstoff mit dem Prozess der katalytischen Reformierung in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt. Da die Katalysatoren sowohl im Reformier als auch in der Brennstoffzelle durch die im Kraftstoff enthaltenen Schwefelverbindungen deaktiviert werden, ist eine Entschwefelung des Kraftstoffs notwendig.

Während Dieselkraftstoffe für den Straßenverkehr in der EU raffinerieseitig entschwefelt werden, darf Kerosin weltweit bis zu 3000 ppm und Bunkergasöl zum Betrieb von Binnenschiffen in der EU bis zu 1000 ppm Schwefel enthalten. Folglich ist für den Einsatz von Brennstoffzellen-APUs in Flugzeugen und Schiffen eine Entschwefelung an Bord erforderlich. Da die in Raffinerien eingesetzte hydrierende Entschwefelung für die mobile Anwendung nicht geeignet ist, war das Thema dieser Arbeit, einen alternativen Prozess zu entwickeln und dessen technische Umsetzbarkeit nachzuweisen.

Dazu wurde eine Vielzahl in der Literatur diskutierter Verfahren im Hinblick auf ihre Anwendung in Brennstoffzellen-APUs bewertet und vier potentiell geeignete Verfahren für Detailuntersuchungen ausgewählt. In Laborversuchen wurde nachgewiesen, dass die Adsorption in Kombination mit der destillativen Abtrennung oder der Pervaporation zur Entschwefelung von Kerosin geeignet ist. Außerdem zeigte die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger überzeugende Ergebnisse im Labormaßstab.

Um die technische Anwendbarkeit in Brennstoffzellen-APUs zu prüfen, wurden die drei Entschwefelungsprozesse im Hinblick auf den erforderlichen Energieaufwand, die Baugröße sowie die Dauerhaltbarkeit bewertet, wobei die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger die besten Ergebnisse zeigte. Während die technische Anwendung des Prozesses aus Adsorption und Pervaporation weitere Forschungsarbeiten erfordert, ist der Prozess aus Adsorption und destillativer Abtrennung vor allem aufgrund des hohen Energiebedarfs nicht wirtschaftlich.

Zuletzt wurde die technische Anwendbarkeit der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger mit einer Pilotanlage für eine Brennstoffzellen-APU mit einer Leistung von 5 kW_{el} auch über den Labormaßstab hinaus demonstriert. Damit wurde das Ziel, einen geeigneten Prozess für die Entschwefelung von Kerosin in Brennstoffzellen-APUs zu entwickeln, erreicht.

Für Bunkergasöl haben die Untersuchungen dagegen gezeigt, dass die Entschwefelung in Brennstoffzellen-APUs auch mit den verfügbaren alternativen Ansätzen zur Entschwefelung derzeit nicht möglich ist.

DESULFURIZATION OF JET FUEL AND MARINE GAS OIL FOR APPLICATION IN MOBILE FUEL CELL SYSTEMS

by Jochen Latz

ABSTRACT

Fuel cells are well suited for generating on-board power supply in aircraft, ships and heavy goods vehicles to improve the energy efficiency and to cover rising demands for electrical energy. In order to operate fuel cells with the fuels available on board, the fuel is converted into a hydrogen-rich gas by a process of catalytic reforming. Since both the catalysts in the reformer and also in the fuel cell are deactivated by the sulfur compounds contained in the fuel, the fuel must be desulfurized.

Whereas diesel fuel for road vehicles within the EU is already desulfurized at the refinery, jet fuel is permitted to have up to 3000 ppm of sulfur worldwide and marine gas oil for fuelling vessels on inland waterways can contain up to 1000 ppm in the EU. Consequently, on-board desulfurization is required for the use of fuel cell auxiliary power units (APUs) on aircraft and ships. Since the hydrodesulfurization process used in refineries is not suitable for mobile applications, the present work had the aim of developing alternative processes and determining their technical feasibility.

To this end, a large number of processes discussed in the literature were assessed with respect to their application in fuel cell APUs and four potentially suitable processes selected for detailed investigation. Laboratory tests revealed that adsorption in combination with separation by means of distillation or pervaporation is a suitable process for the desulfurization of jet fuel. Additionally, hydrodesulfurization with presaturation provided convincing results on a laboratory scale.

In order to verify the technical applicability of fuel cell APUs, three desulfurization processes were assessed with respect to energy demand, size and durability. Of these processes, hydrodesulfurization with presaturation provided the best results. Whereas the technical application of the process consisting of adsorption and pervaporation requires further research work, the process of adsorption and separation by means of distillation is not economically feasible, above all due to the high energy demand.

Finally, the technical applicability of hydrodesulfurization with presaturation was demonstrated in a pilot plant for a fuel cell APU with a power of 5 kW_{el}, going beyond the laboratory scale. The aim of developing a suitable process for the desulfurization of jet fuel in fuel cell APUs has thus been achieved.

However, the investigations on marine gas oil showed that desulfurization in fuel cell APUs is not possible at present even with the alternative desulfurization approaches currently available.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	2
1.2	Zielsetzung und Gliederung der Arbeit	4
2	Grundlagen und Technik der Entschwefelung	7
2.1	Mitteldestillate	7
2.1.1	Einordnung in den Raffinerieprozess	7
2.1.2	Flugturbinenkraftstoffe	7
2.1.3	Dieselmkraftstoffe für Kraftfahrzeuge	9
2.1.4	Extra Leichtflüssiges Heizöl	10
2.1.5	Dieselmkraftstoffe für Schiffe	11
2.1.6	Schwefelgehalt	13
2.2	Mitteldestillate als Kraftstoffe für Brennstoffzellensysteme	15
2.2.1	Brenngaserzeugung	16
2.2.2	Anforderungen an die Entschwefelung und Konkretisierung der Aufgabe	17
2.3	Entschwefelung – Stand der Technik	18
2.3.1	Hydrierende Entschwefelung	18
2.3.2	Der S-Zorb Prozess	21
2.4	Zusammenfassung	23
3	Neue Lösungsansätze zur dezentralen Entschwefelung von Mitteldestillaten	25
3.1	Hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger	25
3.1.1	Grundlagen	25
3.1.2	Stand der Technik	28
3.1.3	Bewertung	29
3.2	Adsorption	30
3.2.1	Grundlagen	30
3.2.2	Stand der Technik	34
3.2.3	Bewertung	38
3.3	Ionische Flüssigkeiten	39
3.3.1	Grundlagen	39
3.3.2	Stand der Technik	40
3.3.3	Bewertung	43

3.4	Selektive Oxidation	44
3.4.1	Plasmaentschwefelung	44
3.4.2	Photooxidation	45
3.4.3	Oxidation mit Peroxyden	45
3.4.4	Biologische Verfahren	46
3.5	Entschwefelung mit überkritischen Fluiden	48
3.5.1	Grundlagen	48
3.5.2	Stand der Technik	49
3.5.3	Bewertung	49
3.6	Destillative Abtrennung	49
3.6.1	Grundlagen	49
3.6.2	Stand der Technik	49
3.6.3	Bewertung	51
3.7	Membranprozesse	51
3.7.1	Grundlagen	51
3.7.2	Stand der Technik	55
3.7.3	Bewertung	58
3.8	Zusammenfassung	58
4	Experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab	61
4.1	Angewendete Analyseverfahren	61
4.1.1	Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes von Kraftstoffproben	61
4.1.2	Analyse einzelner Schwefelverbindungen in Kraftstoffproben	61
4.1.3	Weitere Analyseverfahren	62
4.2	Fehlerrechnung	63
4.3	Charakterisierung der eingesetzten Kraftstoffe	64
4.4	Destillative Abtrennung	67
4.5	Entschwefelung durch Pervaporation	70
4.5.1	Versuchsaufbau	70
4.5.2	Versuchsdurchführung	71
4.5.3	Screening von Membranen zur Entschwefelung des Kraftstoffs Jet A-1 A	72
4.5.4	Charakterisierung der Membran M-3 zur Abreicherung des Schwefelgehaltes im Permeat	74
4.5.5	Screening von Membranen zu Anreicherung des Schwefelgehalts im Permeat	81

4.6	Adsorption	82
4.6.1	Versuchsaufbau	82
4.6.2	Versuchsdurchführung	84
4.6.3	Screening von Entschwefelungsadsorbentien mit dem Kraftstoff Jet A-1 A	86
4.6.4	Adsorptionskapazität für vorentschwefelte Teilfraktionen	89
4.6.5	Screening von Entschwefelungsadsorbentien für eine leichte 50% Jet A-1 A Teilfraktion	91
4.6.6	Charakterisierung der Entschwefelungsleistung in Abhängigkeit von den Adsorptionsparametern für das Adsorbens A-5	92
4.6.7	Charakterisierung der Entschwefelungsleistung in Abhängigkeit der Regenerationsparametern für das Adsorbens A-5	93
4.6.8	Versuche zur Skalierung des Prozesses mit dem Adsorbens A-5	98
4.6.9	Entschwefelung von hochschwefelhaltigem Kerosin mit dem Adsorbens A-5	101
4.6.10	Entschwefelung von Heizöl EL mit dem Adsorbens A-5	102
4.6.11	Experimentelle Untersuchung weiterer Auslegungsparameter	104
4.7	Hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger	105
4.7.1	Versuchsaufbau	106
4.7.2	Versuchsdurchführung	107
4.7.3	Gaslöslichkeit von Reformatgas in Kerosin	108
4.7.4	Entschwefelung mit Wasserstoff und Reformatgas	109
4.7.5	Entschwefelung von unterschiedlichen Kerosinquitäten	110
4.7.6	Einfluss von Temperatur und Druck auf die Entschwefelung	111
4.7.7	Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Entschwefelung	113
4.7.8	Entschwefelung von Heizöl EL	113
4.8	Zusammenfassung	115
5	Verfahrensanalyse und Bewertung	117
5.1	Prozess 1: Destillative Abtrennung und Adsorption	118
5.1.1	Destillative Abtrennung	119
5.1.2	Adsorption	122
5.1.3	Analyse des Gesamtprozesses für Kerosin	130
5.1.4	Bewertung der destillativen Abtrennung mit Adsorption für Kerosin	137
5.1.5	Bewertung der destillativen Abtrennung mit Adsorption für Heizöl EL	138
5.2	Prozess 2: Pervaporation und Adsorption	139
		IX

5.2.1	Prozessauslegung Pervaporation	140
5.2.2	Energetische Bewertung	146
5.2.3	Analyse des Gesamtprozesses für Kerosin	147
5.2.4	Bewertung des Gesamtprozesses für Kerosin	149
5.2.5	Bewertung des Gesamtprozesses für Heizöl EL	151
5.3	Prozess 3: Hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger	151
5.3.1	Prozessauslegung	151
5.3.2	Energetische Betrachtung	154
5.3.3	Bewertung des Prozesses für Jet A-1	156
5.3.4	Bewertung des Prozesses für Heizöl EL	157
5.4	Zusammenfassung	158
6	Pilotanlage zur hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger	161
6.1	Aufbau der Pilotanlage	161
6.2	Betriebserfahrungen	163
6.2.1	Betriebspunkt	163
6.2.2	Ergebnisse	164
6.3	Zusammenfassung	166
7	Zusammenfassung und Ausblick	167
8	Literatur	173
9	Anhang	181
9.1	Verzeichnisse	181
9.1.1	Abbildungsverzeichnis	181
9.1.2	Tabellenverzeichnis	186
9.1.3	Verzeichnis der Akronyme und Formelzeichen	190
9.2	Pervaporation	193
9.2.1	Versuchsbedingungen der Membran-Screeningversuche mit Jet A-1 A	193
9.2.2	Versuchsbedingungen der Membran-Screeningversuche zur Anreicherung des Schwefelgehaltes im Permeat	194
9.2.3	Faktorielle Versuchsplanung zur Optimierung der Feedtemperatur und des Permeatdruckes	194
9.2.4	Temperatur-Zeit-Versuch zur Dauerhaltbarkeit der Membran M-3	198
9.3	Adsorption	203
9.3.1	Versuchsbedingungen der Screeningversuche mit Jet A-1	203
9.3.2	Bedingungen der Versuche mit unterschiedlichen Destillatanteilen	206

9.3.3	Bedingungen der Screeningversuchen mit der 50 %(Vol.) Jet A-1 A Fraktion	206
9.3.4	Faktorielle Versuchsplanung zur Optimierung der Adsorptionsbedingungen	208
9.4	Hydrofiner mit Vorsättiger	211
9.4.1	Faktorielle Versuchsplanung zur Optimierung Betriebsbedingungen	211
9.5	Stoffwerte	213

1 Einleitung

Die Erderwärmung und die damit verbundenen Folgen für den Lebensraum auf der Erde werden zunehmend als eine der größten globalen Bedrohungen wahrgenommen. Steigende Temperaturen, der Rückgang der eisbedeckten Flächen sowie das Ansteigen der Meeresspiegel lassen keinen Zweifel an der Erwärmung des Erdklimas. Elf der zwölf letzten Jahre (1995 – 2006) gehörten zu den wärmsten zwölf Jahren seit dem Beginn der flächendeckenden Wetteraufzeichnungen im Jahr 1850 [1]. Mit einer Wahrscheinlichkeit von mehr als 90 % kann diese Veränderung des Klimas auf den anthropogenen Ausstoß von Treibhausgasen zurückgeführt werden [2, S. 4]. Da der weltweite Verbrauch an fossilen Brennstoffen und damit der Ausstoß von Treibhausgasen weiter wächst, steigt deren Konzentration in der Atmosphäre immer schneller an und beschleunigt den Effekt (Abb. 1-1).

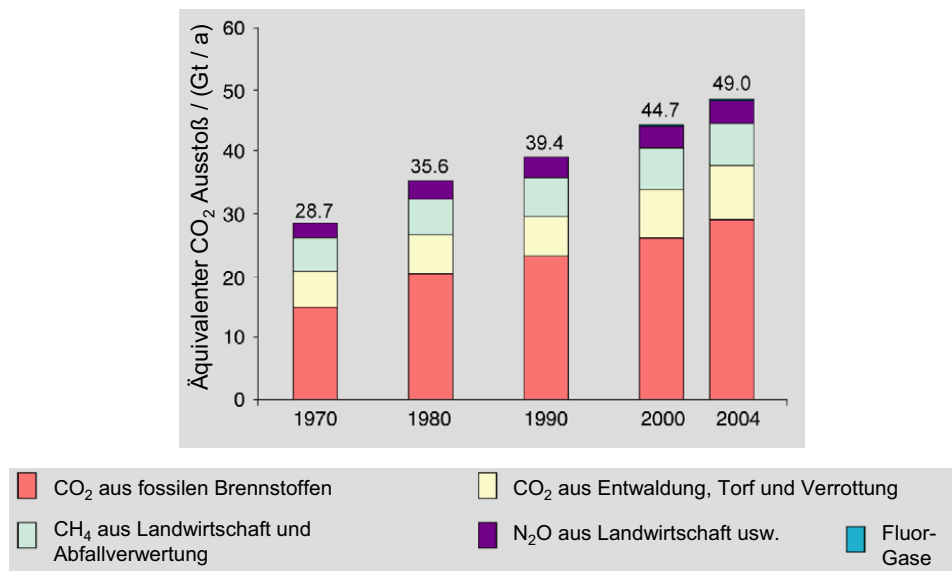


Abb. 1-1: Globale Emissionen anthropogener Treibhausgase von 1970 bis 2004 [2]

Im Zeitraum zwischen 1970 und 2004 sind die durch Menschen verursachten Treibhausgasemissionen um 70 % gestiegen. Im Falle einer Fortsetzung dieser Entwicklung werden die Konsequenzen nicht durch Anpassungsmaßnahmen an die neuen klimatischen Bedingungen ausgeglichen werden können [3]. Die Landwirtschaft wird durch Überschwemmungen, Starkregen und Dürren wesentlich beeinträchtigt. Insbesondere ökonomisch schwache Länder haben nur begrenzte Möglichkeiten, sich an die neuen Bedingungen anzupassen, die durch das stark steigende Risiko extremer Wetterereignisse verursacht werden.

Um die Folgen des Klimawandels auf ein weitgehend beherrschbares Maß zu begrenzen, ist ein grundlegendes Umdenken in der Energienutzung erforderlich. Neben dem Ausbau erneuerbarer Energien ist die effizientere Nutzung fossiler Energiequellen von zentraler Bedeu-

tung. Dies wird politisch unter anderem durch Förderung von Forschungsprogrammen und durch Festschreiben von CO₂-Reduktionszielen unterstützt, die in Form eines CO₂-Zertifikathandels umgesetzt werden. Daraus resultiert ein wirtschaftlicher Anreiz, die Energieeffizienz zu steigern und in die Entwicklung moderner Energiewandlungsprozesse zu investieren. Auch die steigende gesellschaftliche Bereitschaft, höhere Preise für weniger klimaschädliche Produkte zu akzeptieren, treibt diese Entwicklung an.

Ein weiterer treibender Faktor zur Steigerung der Energieeffizienz sind die steigenden Kosten der Energieträger. Unter anderem hat die hohe Nachfrage nach Rohöl, die vor allem durch den schnell ansteigenden Weltenergiebedarf und die begrenzten Förderkapazitäten begründet ist, in den vergangenen Jahren zu einer Vervielfachung des Ölpreises geführt. Auch wenn die Förderkapazitäten mittelfristig ausgebaut werden können, wird sich die Förderrate aufgrund der begrenzten Rohölreserven nicht immer weiter steigern lassen. Das Maximum der Ölförderrate wird zwischen 2015 und 2025 erwartet [4]. Aufgrund der anschließenden Verknappung des Rohstoffs ist langfristig nicht mit sinkenden Ölpreisen zu rechnen. Diese Perspektive hat zur Folge, dass derzeit vermehrt in neue, effizientere Technologien zur Energieumwandlung investiert wird. Um die Technologieführerschaft in diesem strategisch wichtigen Markt zu sichern, wird diese Entwicklung in der EU durch politisch motivierte Energieeffizienzoffensiven unterstützt.

1.1 Motivation

Im Transportsektor haben Brennstoffzellen ein großes Potential zur Steigerung der Energieeffizienz, da sie im Gegensatz zu Verbrennungskraftmaschinen eine effizientere Umwandlung von chemischer Energie in elektrische ermöglichen. Neben dem höheren Wirkungsgrad gehören geringere Geräuschemissionen und ein verminderter Schadstoffausstoß zu den Vorteilen dieser Technologie.

Neben der Erzeugung der Antriebsenergie bietet sich die Anwendung von Brennstoffzellen zur Bordstromerzeugung in Flugzeugen, Schiffen und Kraftfahrzeugen an. In Flugzeugen werden heute Bordstromaggregate (APUs – Auxiliary Power Units) auf Basis von Gasturbinen eingesetzt, die jedoch nur einen elektrischen Wirkungsgrad von ca. 15 % erzielen [5]. Durch die zunehmende Elektrifizierung der Nebenaggregate in Flugzeugen und Fahrzeugen kommt einer effizienteren Stromversorgung mit Brennstoffzellen-APUs eine immer größere Bedeutung zu [6, S. 499f.]. Brennstoffzellen-APUs können Wirkungsgrade zwischen 35% und 41% erreichen [6, S. 524f.]. In Schiffen kann durch den Einsatz von Brennstoffzellen-APUs der Schadstoffausstoß während der Liegezeit im Hafen stark reduziert werden, da das Antriebsaggregat während dieser Zeit nicht zur Stromerzeugung betrieben werden muss. Insbesondere in der Umgebung von Häfen und Flughäfen wird eine Verringerung des Schadstoffausstoßes während der Standzeiten zunehmend gefordert. Daher haben besonders die Flugzeugindustrie und die Schifffahrtsindustrie großes Interesse an dieser Technologie.

Um einen zusätzlichen Energieträger an Bord zu vermeiden und den Aufbau einer Wasserstoffinfrastruktur zu umgehen, muss die Brennstoffzellen-APU mit demselben Kraftstoff wie das Antriebsaggregat betrieben werden können. Für Anwendungen im Transportsektor sind Hochtemperatur-Polymermembran-Brennstoffzellen (HT-PEFC) aufgrund ihrer guten dynamischen Charakteristiken besonders geeignet [6, S. 503f.]. Da HT-PEFCs mit Wasserstoff

betrieben werden, muss der vorhandene flüssige Kraftstoff an Bord durch den Prozess der Reformierung in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt werden. Während die Reformierung großindustriell beherrscht wird, ist bisher kein marktfähiges Brenngaserzeugungssystem für mobile Brennstoffzellensysteme verfügbar. Die zentralen Herausforderungen zur Markteinführung dieser Technologie sind

- die Gewährleistung der Dauerhaltbarkeit des Reformers, die vor allem durch Kohlenstoffablagerungen und in Folge dessen durch die mangelnde Langzeitstabilität des Katalysators begrenzt wird,
- die Steigerung der volumen- und gewichtsspezifische Leistung, um zu der herkömmlichen Technologie aufzuschließen,
- und die Bereitstellung eines Aufbereitungssystems zur Entschwefelung des Kraftstoffs.

Während für den Straßenverkehr in der europäischen Gemeinschaft hochreine Kraftstoffe mit weniger als 10 ppm Schwefel zur Verfügung stehen, kann Kerosin bis zu 3000 ppm und Dieselmotorkraftstoff für die Binnenschifffahrt bis zu 1000 ppm Schwefel enthalten. Da die Adsorption von Schwefelverbindungen teilweise zu einer irreversiblen Deaktivierung der Katalysatoren im Reformer und in der Brennstoffzelle führt [7, S. 18; 8], ist der Kraftstoff vor der Reformierung zu entschwefeln. Der Reformer kann Kraftstoffe mit einem Schwefelgehalt von bis zu 12 ppm ohne Schädigung des Katalysators verarbeiten [9, S. 4849]. Wird dem autothermen Reformer ein Kraftstoff mit 10 ppm Schwefel zugeführt, enthält das Produktgas durch die chemische Umwandlung und durch die Zumischung von Wasser und Luft noch etwa 1 ppm Schwefelwasserstoff. Je nach eingesetztem Brennstoffzellentyp ist es erforderlich, vor der Brennstoffzelle einen weiteren Entschwefelungsschritt auf einen Schwefelgehalt im zweistelligen ppb Bereich vorzusehen.

Die Abtrennung des Schwefelwasserstoffs aus dem Produktgasstrom des Reformers durch Adsorption ist Stand der Technik. Dagegen ist bisher keine technisch umsetzbare Technologie zur Entschwefelung der flüssigen Kraftstoffe Kerosin und Diesel in mobilen Systemen bekannt. Industriell wird in der Raffinerietechnik die hydrierende Entschwefelung eingesetzt, um Mineralölfraktionen zu entschwefeln. Aufgrund der aufwändigen Kreislaufführung eines Wasserstoffstroms ist das Verfahren nicht für die mobile Anwendung in Brennstoffzellensystemen geeignet.

Da die fortschreitende Entwicklung von Brennstoffzellen-APUs einen alternativen Entschwefelungsprozess erfordert, werden neue Ansätze zur Entschwefelung derzeit intensiv untersucht [10; 11, S. 446ff.]. Dazu gehören beispielsweise die Entschwefelung durch Adsorption in der Flüssigphase, durch Pervaporation, die Extraktion mit ionischen Flüssigkeiten sowie Weiterentwicklungen der hydrierenden Entschwefelung. Diese Verfahren wurden jedoch bis auf die Pervaporation zur Naphtaentschwefelung bisher alle nicht über den Labormaßstab hinaus erprobt. Für die technische Umsetzung von Brennstoffzellen-APUs ist die Entwicklung eines geeigneten Entschwefelungsprozesses daher notwendige Voraussetzung.

In der Abteilung Brenngaserzeugung und Systemtechnik des Instituts für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) der Forschungszentrum Jülich GmbH wurde ein Reformer zum Betrieb von Brennstoffzellen-APUs mit Kerosin und Dieselmotorkraftstoff entwickelt. Durch die computergestützte Entwicklung eines neuen Mischkammerdesigns konnte die Langzeitstabilität

mit kommerziellen, schwefelfreien Kraftstoffen auf über 2000 h gesteigert und Probleme durch Verkokungen beseitigt werden. Zur Bereitstellung eines marktfähigen Brenngaserzeugungssystems liegt der Schwerpunkt der Reformerentwicklung derzeit auf den folgenden Bereichen:

- Auf Basis der Betriebserfahrungen wird die Langzeitstabilität auf den Zielwert von 5000 h gesteigert.
- Das Design ist zur Reduzierung der Material- und Herstellkosten sowie zur Steigerung des Leistungsgewichtes zu optimieren.
- Zur Darstellung der vollständigen Prozesskette ist die Bereitstellung eines technisch umsetzbaren Entschwefelungsprozesses erforderlich.

1.2 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Die hier beschriebene Arbeit befasst sich mit der analytischen und experimentellen Untersuchung von Ansätzen zur Entschwefelung von Mitteldestillaten in mobilen Brennstoffzellensystemen. Da der vorhandene Reformer für die Zufuhr von flüssigem Kraftstoff ausgelegt ist, liegt der Fokus dabei auf der Entschwefelung der Kraftstoffe in der flüssigen Phase. Das Ziel der Untersuchungen ist die Entwicklung eines technisch umsetzbaren Prozesses zur Entschwefelung von Kerosin. Neben der technischen Umsetzbarkeit in einem mobilen Brennstoffzellensystem stehen dabei die Trenneigenschaften und der Energiebedarf im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Aus der Zielsetzung ergibt sich die folgende Strukturierung der Arbeit:

- In Kapitel 2 werden zu Beginn der Arbeit die Eigenschaften der Mitteldestillatkraftstoffe zusammengestellt und voneinander abgegrenzt, die zum Betreiben von Brennstoffzellen-APUs eingesetzt werden sollen. Die Darstellung ist dabei auf den Schwefelgehalt der Kraftstoffe fokussiert. Zusammen mit den Grundlagen zur Verwendung von Mitteldestillaten als Kraftstoff für Brennstoffzellensysteme können daraus die Anforderungen an ein Verfahren zur Entschwefelung genauer bestimmt werden. Anschließend werden die heute kommerziell eingesetzten Entschwefelungsprozesse für flüssige Kraftstoffe beschrieben und in Bezug auf die Verwendung in mobilen Brennstoffzellensystemen bewertet.
- Da die kommerziell eingesetzten Prozesse aufgrund der immer höheren Anforderungen an die Entschwefelung an ihre Grenzen stoßen, wurde eine Vielzahl alternativer Ansätze zur Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen entwickelt. Diese Verfahren werden in Kapitel 3 anhand von Literatur- und Patentrecherchen analysiert und in Bezug auf ihre Eignung zum Einsatz in Brennstoffzellen-APUs bewertet. Auf Basis dieser Beurteilung werden potentiell viel versprechende Verfahren zur näheren Untersuchung ausgewählt.
- Kapitel 4 stellt die experimentellen Untersuchungen zur hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger, zur destillativen Abtrennung, zur Pervaporation und zur adsorptiven Entschwefelung dar. Die Versuche zielen darauf ab, die technische Anwendbarkeit der ausgewählten Verfahren zu überprüfen und die erforderlichen Daten zur Auslegung einer Pilotanlage zu ermitteln.
- Danach werden in Kapitel 5 Entschwefelungsprozesse für die verschiedenen Kraftstoffqualitäten entworfen. Auf Basis der Laborversuche und mit Literaturangaben führen ver-

fahrenstechnische Analysen zu einer praxisorientierten Bewertung der Prozesse bezüglich der Trennleistung, des Energiebedarfs und der Leistungsdichte.

- Um die technische Umsetzbarkeit nachzuweisen, wurde der favorisierte Prozess als Pilotanlage für ein Brennstoffzellensystem mit einer Leistung von 5 kW_{el} realisiert. Der Aufbau sowie die mit der Anlage durchgeführten Versuche werden in Kapitel 6 dokumentiert.
- Kapitel 7 fasst die Untersuchungsergebnisse zusammen und bietet mit der Bewertung der entwickelten Entschwefelungsprozesse die Grundlage zur Auswahl eines Entschwefelungsprozesses für Brennstoffzellen-APUs. Zudem werden mögliche Anknüpfungspunkte für weiterführende Arbeiten erörtert.

2 Grundlagen und Technik der Entschwefelung

2.1 Mitteldestillate

2.1.1 Einordnung in den Raffinerieprozess

Der grundlegende Verarbeitungsprozess in einer Raffinerie ist die Rohöldestillation. Nach dem Entsalzen und dem Erhitzen des Rohöls auf 350°C wird das Öl im Hauptturm der Rohöldestillation bei atmosphärischem Druck fraktioniert. Dabei wird der Eduktstrom in die einzelnen Produktgruppen aufgetrennt, die durch unterschiedliche Siedetemperaturbereiche gekennzeichnet sind. Das Leichtbenzin bilden die Anteile mit einer Siedetemperatur von unter 70°C, das Rohbenzin (Naphta) die mit einem Siedebereich von 70°C bis 140°C. Als Mitteldestillate werden die Fraktionen im Siedebereich von 140°C bis 350°C bezeichnet. Der verbleibende atmosphärische Rückstand wird in einer Vakuumdestillation und in nachgeschalteten Crackprozessen weiterverarbeitet. Dabei können neben hochsiedenden Produkten zusätzliche Mitteldestillate gewonnen werden [12; 13, S. 226ff.].

Die Mitteldestillate fallen bei der Destillation in zwei Primärfractionen an: als Kerosin (Petroleum) mit einem Siedebereich von 140 - 250°C und als Gasöl (250°C bis 350°C). Die Siedebereiche der Primärfractionen werden im Einzelfall entsprechend den erforderlichen Produktanteilen angepasst, so dass die angegebenen Werte als Richtwerte zu betrachten sind. Aus den Primärfractionen werden nach den an die Destillation anschließenden Veredelungsprozessen die Verkaufsprodukte mit definierten Eigenschaften zusammengemischt [12; 13, S. 226]. Zu den aus den Mitteldestillatfraktionen hergestellten Verkaufsprodukten gehören die Flugturbinenkraftstoffe, die Dieselmkraftstoffe sowie die leichten Heizöle.

2.1.2 Flugturbinenkraftstoffe

Bei Flugturbinenkraftstoffen (engl. Jet Fuel) handelt es sich um eine mit Additiven versetzte Kerosinfraktion mit einem Siedebereich von etwa 140°C bis 250°C. Durch diese engen Siedebereichsgrenzen wird die Gefahr der Selbstentzündung verringert. Flugturbinenkraftstoffe erfüllen hohe Anforderungen. Die Verbrennung muss unter allen Betriebsbedingungen gleichmäßig und rückstandsfrei erfolgen. Um ein Höchstmaß an Reinheit zu gewährleisten, sind Flugturbinenkraftstoffe meist vollständig hydriert [12; 13, S. 230].

Die wichtigsten heute gebräuchlichen Kerosinspezifikationen sind Jet A-1, Jet A und JP-8 [14, S. 14]:

- Jet A-1 ist außerhalb der USA der nahezu ausschließlich verwendete Flugturbinenkraftstoff in der zivilen Luftfahrt.
- Jet A wird in der kommerziellen Luftfahrt innerhalb der USA eingesetzt. Jet A und Jet A-1 unterscheiden sich nur hinsichtlich des unterschiedlichen Gefrierpunktes (Jet A: max. -40°C; Jet A-1: max. -47°C).
- JP-8 (Nato F-34) ist das in der westlichen Welt vorrangig für den militärischen Gebrauch eingesetzte Kerosin. JP-8 entspricht weitgehend Jet A-1, welches aber mit zusätzlichen Additiven versetzt wird.

Aufgrund der weiten Verbreitung von Jet A-1 und seiner Ähnlichkeit zu Jet A und JP-8 wird in dieser Arbeit im Folgenden Jet A-1 als repräsentatives Kerosin verwendet. Jet A-1 ist ein Gemisch aus einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen, dessen Zusammensetzung stark von der Herkunft des verwendeten Rohöls abhängt. Die Charakterisierung erfolgt daher über eine Reihe von Eigenschaften, die ein Jet A-1 Kraftstoff nach dem britischen Standard DEF STAN 91-91 Issue 5 erfüllen muss (siehe Tab. 2-1).

Eigenschaft	Einheit	Grenzen
Erscheinungsbild		- Klare Flüssigkeit - Kein sichtbarer Feststoffgehalt
Zusammensetzung		
Aromatengehalt	% (Vol.)	Max. 25,0
Schwefelgehalt, gesamt	% (Masse)	Max. 0,3
Schwefelgehalt Mercaptane	% (Masse)	Max. 0,03
Destillation		
10 % Rückgewinnung	°C	Max. 205
Endpunkt	°C	Max. 300
Rückstand	% (Vol.)	Max. 1,5
Verlust	% (Vol.)	Max. 1,5
Flammpunkt	°C	Min. 38
Dichte bei 15°C	kg/m ³	775 – 840
Viskosität bei -20°C	mm ² /s	Max. 8,0
Gefrierpunkt	°C	- 47
Heizwert	MJ/kg	Min. 42,8
Additive		- Antioxidans ¹ - Metal Deactivator ² - Static Dissipator ³ - Lubricity Improver ⁴ - Fuel System Icing Inhibitor ⁵ - Leak detection Additive ⁶

Tab. 2-1: Jet A-1 Spezifikation nach dem britischen Standard DEF STAN 91-91 Issue 5 [15, 2005, S. 3f.]

Zur chemischen Zusammensetzung von Jet A-1 werden in der Spezifikation nur Obergrenzen zum Aromatengehalt und zum Schwefelgehalt genannt. Der Grenzwert für den Gesamt-

¹ Verlangsamt die Oxidation durch Luftsauerstoff

² Verlangsamt die Reaktion des Kraftstoffs mit Metallionen

³ Antistatisches Additiv

⁴ Schmierfähigkeits-Additiv

⁵ Additiv gegen Vereisung

⁶ Additiv zur Auffindung von Lecks

schwefelgehalt von 0,3 % (Masse) wird in der EU und in den USA in der Regel weit unterschritten. In einer Literaturstudie wurde ein typischer Schwefelgehalt von 0,05 % (Masse) für Jet A-1 ermittelt [14, S. 20]. Der durchschnittliche Schwefelgehalt in JP-8, das im Jahr 2005 an das US Verteidigungsministerium geliefert wurde, betrug 710 ppm. 25 % der Kerosinlieferungen enthielten einen Schwefelgehalt von mehr als 973 ppm [16].

Angaben zur typischen Zusammensetzung von Kerosin Jet A werden in der Arbeit von Faith auf Basis verschiedener Analysen ermittelt [17]:

- Jet A enthält fast ausschließlich Verbindungen mit 9 bis 17 Kohlenstoffatomen.
- Mit einem Anteil von 19,5 % (Masse) treten Verbindungen mit 12 C-Atomen am häufigsten auf.
- Der typische Gehalt an Alkanen, Cycloalkanen, Aromaten und Olefinen wird mit 37, 47, 15 bzw. 1 % (Vol) angegeben.

Der Destillationsverlauf wird in der Spezifikation durch die Temperatur, bis zu der mindestens 10 % (Vol) verdampfen, die Endtemperatur, den Rückstand und den maximalen Schwund bei der Destillation festgelegt. Der Rückstand beschreibt den Anteil des Kraftstoffs, der nicht verdampft werden kann. Wird die Endtemperatur erreicht, sind alle Bestandteile des Kraftstoffs mit Ausnahme des Rückstands verdampft.

Der Flammpunkt bezeichnet die Temperatur, bei der der Dampfdruck so hoch ist, dass das Gas/ Luft-Gemisch mit einer Zündquelle zumindest kurzzeitig entflammbar ist [18]. Als weitere Eigenschaften werden Grenzwerte für die Dichte, die Viskosität, den Heizwert und den Gefrierpunkt angegeben. Aufgrund der tiefen Temperaturen in großen Höhen ist ein Gefrierpunkt von -47°C erforderlich.

Um die spezifizierten Eigenschaften zu erreichen, dürfen dem Kraftstoff nur die aufgeführten Additive zugesetzt werden. In dem Standard sind die Mengen jedes einzelnen genehmigten Additivs detailliert aufgeführt [15, S. 7ff.).

2.1.3 Dieselkraftstoffe für Kraftfahrzeuge

Dieselmotorkraftstoff für Kraftfahrzeuge ist eine Mischung der Mitteldestillatfraktionen mit einem Siedebereich von etwa 170°C bis 370°C [19]. Rund 85 % des Dieselmotorkraftstoffs werden im Straßenverkehr verbraucht. Hinsichtlich seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften muss Dieselmotorkraftstoff in der EU der DIN EN 590 entsprechen (vgl. Tab. 2-2).

Dieselmotorkraftstoffe sind durch einen im Vergleich zu Jet-A1 höheren Siedebereich, einen größeren Siederückstand von bis zu 5 % (Vol.), eine höhere Dichte und einen höheren Flammpunkt gekennzeichnet. Der Gehalt an polycyclischen Aromaten ist auf 11 % (Masse) begrenzt, während der Gehalt an Monoaromaten nicht reglementiert ist. Der Grenzwert für den Schwefelgehalt liegt in der EU derzeit bei 0,005 % (Masse) und wird am 1.1.2009 auf 0,001 % (Masse) abgesenkt [21].

Eigenschaft	Einheit	Grenzen
Erscheinungsbild		k. A.
Zusammensetzung		
polycyclische Aromaten	% (Masse)	Max. 11,0
Schwefelgehalt, gesamt	% (Masse)	Max. 0,005
Asche	% (Masse)	Max. 0,01
Wasser	% (Masse)	Max. 0,02
Gesamtverschmutzung	% (Masse)	Max. 0,0024
Destillation		
Rückgewinnung bis 250°C	% (Vol.)	Max. 65
Rückgewinnung bis 350°C	% (Vol.)	Min. 85
95% Rückgewinnung	°C	Max. 360
Koksrückstand von 10 % Destillationsrückstand	% (Masse)	Max. 0,3
Flammpunkt	°C	Min. 55
Dichte bei 15°C	kg/m ³	820 – 845
Viskosität bei 40°C	mm ² /s	Min. 2,0 Max. 4,5
Additive		Geeignete Additive ohne nachteilige Wirkung zugelassen

Tab. 2-2: Spezifikation für Dieseldieselkraftstoff nach DIN EN 590 [20, S. 6; 19]

Für die Anwendung in Dieselmotoren werden Additive zugesetzt, die unter anderem die Zündwilligkeit (Cetanzahl), die Motorsauberkeit aber auch das Kälteverhalten (Ausfall von Paraffinen) verbessern. Die Norm erlaubt die Verwendung aller Additive, die keine bekannte nachteilige Wirkung haben [20, S. 5].

2.1.4 Extra Leichtflüssiges Heizöl

Bei den Heizölen unterscheidet man zwischen dem Heizöl S (= schwerflüssig) und Heizöl EL (= extra leichtflüssig). Heizöl S ist ein dunkelbraunes bis schwarzes Gemisch aus Rückstandsölen, das bei Raumtemperatur meist nicht fließfähig ist und nicht zu den Mitteldestillaten gehört. Die Zusammensetzung des zu den Mitteldestillaten gehörenden Heizöl EL ist ähnlich der von Dieseldieselkraftstoff. Allerdings liegen die Siedegrenzen mit durchschnittlich 173,5°C bis 371,4°C geringfügig höher [22]. Die genauen Spezifikationen für Heizöl EL sind in der Norm DIN 51603-1 festgelegt (vgl. Tab. 2-3).

Die Spezifikation zum Destillationsverlauf von Heizöl EL unterscheidet sich von der für Dieseldieselkraftstoff nach DIN EN 590 darin, dass die Begrenzung des Destillationsrückstands von maximal 5 % entfällt. Da daneben für die Dichte ein höherer Grenzwert von 860 kg/m³ angegeben ist, können mehr schwere Komponenten (z.B. schweres Gasöl) zum Einsatz kommen. Außerdem entfällt eine Begrenzung des Aromatengehaltes. Bezüglich des Schwefelgehaltes werden zwei Qualitäten unterschieden. Der Grenzwert für den Schwefelgehalt in Heizöl EL Standard lag bis Ende 2007 bei 0,2 % (Masse) und wurde zum 1.1.2008 auf 0,1 % (Masse)

abgesenkt. Schwefelarmes Heizöl EL darf maximal 0,005 % (Masse) Schwefel enthalten und ist in Deutschland mittlerweile flächendeckend verfügbar. Es dürfen wiederum Additive, die keine bekannte nachteilige Wirkung haben, verwendet werden.

Eigenschaft	Einheit	Grenzen
Erscheinungsbild		klar
Zusammensetzung		
Schwefelgehalt für EL Standard	% (Masse)	Max. 0,1
Schwefelgehalt für EL schwefelarm	% (Masse)	Max. 0,005
Asche	% (Masse)	Max. 0,02
Wasser	% (Masse)	Max. 0,02
Gesamtverschmutzung	% (Masse)	Max. 0,0024
Destillation		
Rückgewinnung bis 250°C	% (Vol.)	Max. 65
Rückgewinnung bis 350°C	% (Vol.)	Min. 85
Koksrückstand von 10 % Destillationsrückstand	% (Masse)	Max. 0,3
Flammpunkt	°C	Min. 55
Dichte bei 15°C	kg/m ³	Max. 860
Viskosität		
bei 20°C	mm ² /s	Max. 6,0
bei 40°C	mm ² /s	Max. 3,8
Heizwert	MJ/kg	Min. 42,6
Additive		Geeignete Additive ohne nachteilige Wirkung zugelassen

Tab. 2-3: Spezifikation für Heizöl EL nach DIN 51603-1 [23]

Extraleichtes Heizöl wird überwiegend in Haushalten zu Heizzwecken und zur Warmwasserbereitung verwendet und ist dafür mit einem deutlich niedrigeren Steuersatz belastet als Dieselmotorkraftstoff. Um eine missbräuchliche Verwendung von Heizöl in Dieselmotoren zu verhindern, wird Heizöl mit einem roten Farbstoff und dem farblosen Marker Solvent Yellow 124 (N-Ethyl-N-[2-(1-isobutoxyethoxy)ethyl]-4-(phenylazo)-anilin) versetzt. Der Marker ermöglicht den Nachweis geringster Mengen von Heizöl im Kraftstoff. Als Rotfarbstoffe dürfen in Deutschland die folgenden Verbindungen verwendet werden [24]:

- N-Ethyl-1-(4-phenylazophenylazo)naphtyl-2-amin
- N-Ethylhexyl-1-(tolylazotolylazo)naphtyl-2-amin
- N-Tridecyl-1-(tolylazotolylazo)naphtyl-2-amin.

2.1.5 Dieselmotorkraftstoffe für Schiffe

Schiffsbrennstoffe für den Seeverkehr nach DIN ISO 8216, Teil 1 werden in Destillat-kraftstoffe und Rückstandsöle unterteilt [25]. Rückstandsöle gehören nicht zu den Mitteldestillaten und sind bei Raumtemperatur nicht fließfähig. Für die Anwendung in Brennstoffzellen

werden diese vorrangig in der Hochseeschifffahrt verwendeten, hochschwefelhaltigen Kraftstoffe nicht in Betracht gezogen. Die Destillatkraftstoffe werden in vier Kategorien unterteilt (vgl. Tab. 2-4)

Eigenschaft	Einheit		DMX	DMA	DMB	DMC
Erscheinungsbild			klare Flüssigkeit	klare Flüssigkeit	klare Flüssigkeit	klare Flüssigkeit
Zusammensetzung						
Schwefelgehalt	% (Masse)	Max.	1,0	1,5	2,0	2,0
Asche	% (Masse)	Max.	0,01	0,01	0,01	0,05
Wasser	% (Masse)	Max.	-	-	0,30	0,30
Destillation						
Koksrückstand von 10 % Rückstand	% (Masse)	Max.	0,20	0,20	-	-
Koksrückstand	% (Masse)	Max.	-	-	0,25	0,25
Flammpunkt	°C	Min.	43	60	60	60
Dichte bei 15°C	kg/m ³	Max.		890	900	920
Viskosität bei -20°C	mm ² /s	Min.	1,4	1,5		
		Max.	5,5	6,0	11,0	14,0

Tab. 2-4: Spezifikation für Destillatkraftstoffe nach DIN ISO 8217 [26]

Die Kategorien DMB und DMC werden nach EU-Richtlinie 1999/32/EG als „Schiffsdiesel“ [27, S. 8] bezeichnet und dürfen eine Rückstandsölkomponeente enthalten. Sie sind daher für die Anwendung in Brennstoffzellensystemen nicht geeignet. Abweichend von der DIN ISO 8217 gilt für Schiffsdiesel in der EU ein reduzierter Schwefelgrenzwert von 1,5 % (Masse) [27, S. 12].

Die Kategorien DMX und DMA werden als „Gasöl für den Seeverkehr“ bezeichnet [27, S. 8] und dürfen keine Rückstandsölkomponeente enthalten. Während die Kategorie DMX lediglich für Notaggregate eingesetzt wird, ist Gasöl der Kategorie DMA der generell eingesetzte Destillatkraftstoff und daher der für die Nutzung in Brennstoffzellensystemen relevante Kraftstoff für den Seeverkehr. In der EU darf der Schwefelgehalt dieses Kraftstoffs 0,1 % (Masse) nicht überschreiten [27, S. 12ff.]. Nach DIN ISO 8217 unterscheidet sich Kraftstoff der Kategorie DMA von Heizöl EL nach DIN 51603-1 hauptsächlich durch eine höhere Dichte von bis zu 890 kg/m³ und einen höheren Flammpunkt von mindestens 60°C.

Die Richtlinie 1999/32/EG sieht weiter vor, dass ab dem 1.1.2010 sämtliche Schiffe am Liegeplatz in Häfen der EU und alle Binnenschiffe keine Schiffskraftstoffe mit einem Schwefelgehalt von mehr als 0,1 % (Masse) verwenden dürfen. Eine Ausnahme davon stellen Schiffe dar, die genehmigte emissionsmindernde Technologien einsetzen [27, S.14f.].

Der in der EU für die Binnenschifffahrt eingesetzte Kraftstoff wird als Bunkergasöl bezeichnet und entspricht in Deutschland in der Regel wie Heizöl EL der Norm DIN 51603-1, wobei für die Schifffahrtsanwendung meist nur ein Kälteadditiv zugefügt wird. Abweichend kann jedoch auch Diesekraftstoff nach DIN EN 590 oder die Qualität DMA nach ISO 8217 in der Binnen-

schifffahrt eingesetzt werden [28, 29, 30]. Bunkergasöl kann wie Heizöl EL Marker und rot-färbende Stoffe enthalten, da es nach MinöStV § 25 von der Mineralölsteuer befreit ist [31].

2.1.6 Schwefelgehalt

Schwefel ist ein natürlicher Bestandteil des Erdöls. Während es Erdöle mit einem Schwefelgehalt von bis zu 14 % (Masse) gibt, beträgt der Schwefelgehalt kommerziell relevanter Rohöle je nach geographischer Herkunft zwischen 0,1 % (Masse) und 3 % (Masse). Im Durchschnitt enthalten die nachgewiesenen Rohölreserven 1,8 % (Masse) Schwefel [32]. Zu den schwefelarmen und damit für die Raffinerien wertvolleren Ölen zählen die aus Nordafrika und der Nordsee, die häufig nicht mehr als 0,1-0,3 % (Masse) enthalten (vgl. Tab. 2-5). Die schwefelreichen Öle mit mehr als 1 % (Masse) Schwefel stammen beispielsweise aus dem mittleren Osten, Russland und Südamerika.

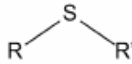
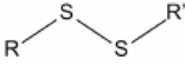
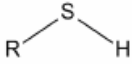
	Nordafrika	Nordsee	Mittelost	Nordamerika	Südamerika
Rohöl	0,1	0,3	2,5	1	5,5
Leichtbenzin (0°C – 70°C)	0,001	0,001	0,2	0,002	1
Naphta (70°C – 140°C)	0,002	0,001	0,2	0,005	0,45
Petroleum (140°C – 250°C)	0,01	0,02	0,2	0,206	2,5
Gasöl (250°C – 350°C)	0,1	0,18	1,4	0,49	4,4
Rückstand (über 350°C)	0,3	0,6	4,1	1,5	6

Tab. 2-5: Erdölvorkommen und Massenanteil an Schwefel in Prozent in den Fraktionen [12]

Für alle Rohöle werden die Schwefelverbindungen im Rückstand angereichert. Alle übrigen Fraktionen haben einen geringeren Schwefelgehalt als das Rohöl. Der Schwefelgehalt in den einzelnen Fraktionen ist stark von der Herkunft des Rohöls abhängig. Die für die Kerosinherstellung verwendete Petroleum Fraktion enthält für Rohöl aus Nordafrika und aus der Nordsee nur 100 ppm bzw. 200 ppm Schwefel. Für die übrigen Öle liegt der Schwefelgehalt in der Petroleumfraktion zwischen 2000 ppm und 2500 ppm, so dass in der Regel keine Entschwefelung von Kerosin erforderlich ist, um den Grenzwert von 3000 ppm nicht zu überschreiten. Für die übrigen Mitteldestillate, die aus der Gasölfraktion hergestellt werden, liegt der Schwefelgehalt in Abhängigkeit vom verwendeten Rohöl zwischen 1000 ppm und 44000 ppm, so dass die Entschwefelung zur Erfüllung der Grenzwerte erforderlich ist.

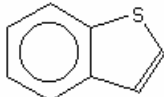
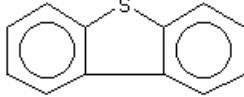
Im Rohöl kommt eine große Anzahl unterschiedlicher Schwefelverbindungen vor, die sich über den gesamten Molekularmassenbereich des Erdöls verteilen. Daher enthalten nahezu alle Mineralölfraktionen Schwefelverbindungen, wobei der Schwefelgehalt mit dem Siedebereich ansteigt [33]. Die in den Kraftstoffen enthaltenen Schwefelverbindungen werden typischerweise in zwei Gruppen aufgeteilt, die aliphatischen sowie die aromatischen Verbindun-

gen. Bei den aliphatischen Verbindungen handelt es sich um offene Kohlenstoffketten, die Verzweigungen aufweisen können. In diesen Verbindungen sind in unterschiedlichster Weise ein oder mehrere Schwefelatome eingebaut. Zu diesen Verbindungen gehören beispielsweise die Thiole, die Sulfide und die Disulfide (vgl. Tab. 2-6).

Bezeichnung	Siedepunkt [°C]	Strukturformel
Sulfide	> 37	
Disulfide	> 110	
Thiole	> 6	

Tab. 2-6: Aliphatische Schwefelverbindungen [34]

Die heterocyclischen Verbindungen bestehen in der Basis aus einem fünfgliedrigen Kohlenstoffring in dem ein Schwefelatom an der Stelle eines Kohlenstoffatoms integriert ist. An diesen Ring können weitere Kohlenstoffringe oder -ketten gebunden sein. Man spricht bei gebundenen Kohlenstoffketten von einer Alkylierung. In Tab. 2-7 sind die unterschiedlichen Verbindungen mit ihren Siedepunkten beispielhaft aufgeführt.

Bezeichnung	Siedepunkt [°C]	Strukturformel
Thiophen	84	
Methyl-Thiophen	113 - 115	
Dimethyl-Thiophen	137 - 145	
Trimethyl-Thiophen	-	
Benzothiophen	220	
Methyl-Benzothiophen	243 - 246	
Dimethyl-Benzothiophen	-	
Trimethyl-Benzothiophen	> 240	
Dibenzothiophen	310	
Methyl-Dibenzothiophen	316 - 327	
Dimethyl-Dibenzothiophen	332 - 343	

Tab. 2-7: Heterocyclische Schwefelverbindungen [34; 35; 36, S. 1119]

Mineralölfractionen enthalten vorrangig Schwefelverbindungen, deren Siedepunkt im Siedebereich der jeweiligen Fraktion liegt. Fraktionen mit einem Siedebereich unterhalb von 150°C enthalten vorrangig Schwefelverbindungen vom Typ der Thiole, Sulfide und Disulfide, sowie einfach und zweifach methylierte Thiophene. In Mitteldestillaten mit einem Siedebereich von 150 – 250°C überwiegen die dreifach alkylierten Thiophene, Benzothiophene sowie alkylierte

Benzothiophene. Hochsiedende Mitteldestillatfraktionen mit einem Siedepunkt von mehr als 250°C enthalten dagegen überwiegend Dibenzothiophene mit den entsprechenden Alkylierungen. Die aliphatischen Schwefelverbindungen werden durch die hydrierende Entschwefelung in der Raffinerie weitgehend entfernt, da sie im Vergleich zu heterocyclischen Schwefelverbindungen eine deutlich höhere Reaktivität besitzen [37, S. 21].

Der Schwefelgehalt in Kraftstoffen wird in massebezogenen ppm (parts per million) angegeben und bezieht sich immer auf den elementaren Schwefel und nicht auf die Schwefelverbindung. Das bedeutet, dass ein Kilogramm Kraftstoff mit einem Schwefelgehalt von 10.000 ppm 10 g elementaren Schwefel enthält.

2.2 Mitteldestillate als Kraftstoffe für Brennstoffzellensysteme

Um eine Brennstoffzelle mit flüssigen Kohlenwasserstoffen zu betreiben, müssen diese durch eine chemische Umwandlung in einen geeigneten wasserstoffhaltigen Gasstrom umgewandelt werden. Während die Wasserstoffkonzentration im Idealfall 100 % beträgt, ergeben sich für Gasströme, die im trockenen Zustand nur 35 % Wasserstoff enthalten, lediglich geringe Leistungseinbußen [38, S. 9]. Die verschiedenen Brennstoffzellen stellen unterschiedliche Anforderungen an das zugeführte Brenngas.

Für den Einsatz in mobilen Brennstoffzellensystemen sind insbesondere Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEMFC) geeignet. Sie zeichnen sich durch gute dynamische Eigenschaften und eine hohe Zyklrierbarkeit aus. Beim Einsatz von herkömmlichen PEMFCs mit Betriebstemperaturen von etwa 80°C sind neben dem erforderlichen Wassermanagement die geringe Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid und Schwefelverbindungen im Brenngas von Nachteil.

Die Kohlenmonoxid-Konzentration im Brenngas darf maximal 10 ppm betragen [39]. Bei einem höherem CO Gehalt findet eine Deaktivierung des Edelmetallkatalysators statt, die jedoch reversibel ist. Dagegen führt jede Konzentration von Schwefelwasserstoff im Brenngas zu einer irreversiblen Schädigung des anodenseitigen Katalysators. Bei einem Schwefelwasserstoffgehalt von 1 ppm im Brenngas nimmt die Stromdichte einer herkömmlichen PEMFC auf Grund von Degradationseffekten innerhalb von 10 h um etwa 90 % ab. Für einen Schwefelwasserstoffgehalt von 0,5 ppm verlängert sich die Betriebszeit auf etwa 100 h bis ein Leistungsabfall um 90 % beobachtet wird [7, S. 111f.]. Um Betriebszeiten von mehreren tausend Stunden zu erreichen, sind daher Schwefelgehalte im maximal zweistelligen ppb Bereich tolerierbar [39].

Weitreichende Vorteile sind mit der Verwendung einer Hochtemperatur-PEFC (HT-PEFC) verbunden, die bei Temperaturen zwischen 160°C und 200°C arbeitet. Neben dem Vorteil eines stark vereinfachten Wassermanagements haben diese Brennstoffzellen eine deutlich höhere Toleranz gegenüber CO und Schwefelwasserstoff. Versuche zur Langzeitstabilität von Polybenzimidazol (PBI) Membranen zeigten im stationären Betrieb nach 3500 Betriebsstunden keine signifikante Degradation durch einen Zusatz von 5 ppm H₂S und 2 % CO im Brenngas [40].

Keramische Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) arbeiten bei Temperaturen zwischen 650°C und 850°C. Da die Anode keinen Edelmetallkatalysator enthält, kann Kohlenmonoxid bei diesen Temperaturen als Brennstoff verwendet werden. Untersuchungen mit einem H₂S-

haltigen Brenngas ergaben einen Leistungsverlust zwischen 5 % und 8 % bei einem H₂S Gehalt von 1 ppm. Für einen H₂S Gehalt von 10 ppm beträgt der Leistungsverlust 7 - 14 % [41]. Lange Startzeiten zum Aufheizen des Stacks und insbesondere die mangelnde Zyklierbarkeit stehen der Anwendung in mobilen Brennstoffzellensystemen jedoch derzeit noch entgegen [6, S. 499ff.].

Aufgrund der aufgeführten Nachteile der herkömmlichen PEFC und der SOFC wurde die HT-PEFC als die für Brennstoffzellen-APUs am besten geeignete Technologie identifiziert und als Basis für die weitere Arbeit gewählt.

2.2.1 Brenngaserzeugung

Die Brenngaserzeugung aus flüssigen Kraftstoffen kann in drei Teilprozesse – die Kraftstoffaufbereitung, die Reformierung sowie die Gasreinigung - aufgeteilt werden. Mit der Kraftstoffaufbereitung wird der eingesetzte Kraftstoff in eine Form gebracht, die vom Reformier verarbeitet werden kann. Je nach eingesetztem Kraftstoff und verwendeter Reformertechnologie können darin die Entschwefelung und die Abtrennung hochsiedender Komponenten einbezogen werden.

Die Reformierung ist der Prozess zur Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in ein wasserstoffreiches Synthesegas. Es sind zwei Reaktionen zur Reformierung zu unterscheiden. Die Reaktionsgleichung der endothermen Dampfreformierung lautet



Die Vorteile der Dampfreformierung sind eine auf den Kohlenwasserstoff bezogene hohe Wasserstoffausbeute und eine Wasserstoffkonzentration von 70 – 80 % im Produktgas. Nachteilig ist dagegen, dass für die endotherme Reaktion, die bei Temperaturen von mehr als 500°C abläuft, die benötigte Wärme von außen zugeführt werden muss [38, S. 10f.].

Die exotherme partielle Oxidation gemäß der Reaktion



erzielt ohne die Zugabe von Wasser bezogen auf den Kohlenwasserstoff eine deutlich geringere spezifische H₂-Ausbeute. Wird die Reaktion mit Luftsauerstoff betrieben, ergibt sich durch die Verdünnung des Produktgases mit Stickstoff ein für Brennstoffzellenanwendungen nachteiliger, deutlich geringerer Wasserstoffgehalt im Produktgas. Die freiwerdende Reaktionswärme ist abzuführen [38, S. 11f.].

Für die Reformierung von Mitteldestillaten in mobilen Brennstoffzellensystemen bietet sich daher die autotherme Reformierung an. Dabei wird der Kraftstoff anteilig nach beiden Reaktionen umgesetzt, so dass sich eine ausgeglichene Wärmebilanz ergibt. Die für die Durchführung der Dampfreformierung erforderliche Wärme wird durch die partielle Oxidation des Kraftstoffs bereitgestellt. Der Entfall der Zu- bzw. Abfuhr von Wärme und eine gute Reaktionskinetik, die sich bei den hohen Reaktionstemperaturen von etwa 800°C ergibt, ermöglicht ein einfaches und kompaktes Design der Reformierstufe. Die autotherme Reformierung wur-

de am IEF-3 daher als sinnvoller Kompromiss für die Reformierung von Mitteldestillaten in Brennstoffzellen-APUs ausgewählt [38, S. 12].

Je nach eingesetztem Brennstoffzellentyp muss der Produktgasstrom nach der autothermen Reformierung aufbereitet werden, um die maximal tolerierbaren Schwefel- und CO-Konzentrationen im Brenngas einzuhalten. Die CO-Konzentration beträgt am Reformeraus- tritt etwa 10 % (Vol.). Für die Verwendung in HT-PEFCs muss die CO-Konzentration daher durch die Wassergas-Shift-Reaktion reduziert werden:



Unter Zugabe von Wasserdampf wird CO zu CO₂ und H₂ umgesetzt. Die CO-Konzentration lässt sich so auf etwa 1 % (Vol.) absenken [39], was für den Betrieb einer HT-PEFC ausreicht.

Zum Betrieb einer herkömmlichen PEFC ist zusätzlich die CO-Feinreinigung durch die selektive Methanisierung oder die präferentielle CO-Oxidation (PROX) erforderlich, um den CO-Gehalt auf 100 ppm zu reduzieren. In beiden Fällen kommt es durch Nebenreaktionen zu einem H₂-Verlust und einem verringerten Wirkungsgrad [39].

2.2.2 Anforderungen an die Entschwefelung und Konkretisierung der Aufgabe

Die in flüssigen Mineralölkraftstoffen enthaltenen Schwefelverbindungen können die zur Reformierung eingesetzten Katalysatoren beschädigen. Zur heterogen katalysierten autothermen Reformierung werden Edelmetallkatalysatoren eingesetzt. Diese können bereits durch geringe Schwefelkonzentrationen zerstört werden [8].

Die aktiven Zentren des Katalysators, die die gewünschte Reaktion beschleunigen oder generell erst ermöglichen, gehen eine chemische Bindung mit den schwefelhaltigen Molekülen ein. Die Schwefelmoleküle blockieren die aktiven Zentren des Katalysators, die damit nicht mehr für die gewünschte Reaktion zur Verfügung stehen. Durch die Reduzierung der aktiven Katalysatorfläche wird die Selektivität reduziert [8]. Die Aktivierungsenergie der gewünschten Reaktion steigt an, was zu einem verminderten Umsatz führt [7, S. 18]. Die Bindung zwischen Katalysator und Schwefel ist teilweise irreversibel, wodurch der Katalysator nach einer Reaktion mit Schwefel unbrauchbar wird [42].

Um der Deaktivierung des Katalysators im Reformier vorzubeugen, muss der Kraftstoff vor dem Eintritt in den Reformier entschwefelt werden. Langzeitversuche haben gezeigt, dass ein Schwefelgehalt von 12 ppm im Kraftstoff zu keiner Schädigung des Katalysators im Reformier führt [9, S. 4849]. Nach einer Betriebszeit von 500 h mit Jet A-1 mit einem Schwefelgehalt von 12 ppm wurde keine signifikante Verringerung des Umsatzes im Reformier erkennbar.

Während Dieselmotorkraftstoffe für Kraftfahrzeuge ab dem 1.1.2009 nur noch 10 ppm Schwefel enthalten dürfen, müssen Fluggastkraftstoffe, Bunkergasöl für den Schiffsverkehr und Heizöl EL zum Betrieb einer Brennstoffzellen APU an Bord entschwefelt werden. Thema dieser Arbeit ist es, einen Entschwefelungsprozess zu entwickeln, um den Schwefelgehalt in Mitteldestillaten vor dem Eintritt in den Reformier auf 10 ppm zu reduzieren. Der Schwerpunkt

der Untersuchungen liegt dabei auf dem Flugturbinenkraftstoff Jet A-1. Für die entwickelten Verfahren wird jedoch auch die Anwendbarkeit für Heizöl EL überprüft, das sich in Deutschland nur durch den Zusatz von Markierstoffen von Bunkergasöl unterscheidet. Da das Design des am IEF-3 entwickelten Reformers für die Zuführung flüssigen Kraftstoffs ausgelegt ist, liegt der Fokus auf der Entschwefelung in der Flüssigphase.

Wird ein Mitteldestillat mit 10 ppm Schwefel zum Betrieb des Reformers eingesetzt, beträgt der Schwefelgehalt vor dem Reformerkatalysator durch die Vermischung mit Luft und Wasserdampf noch etwa 1 ppm. Für den Betrieb einer herkömmlichen PEMFC ist daher die Entschwefelung des Brenngases erforderlich. Wird eine HT-PEFC eingesetzt, kann die Brenngasentschwefelung entfallen, weil HT-PEFCs mit einer Schwefelkonzentration von 5 ppm im Brenngas betrieben werden können. Da HT-PEFCs für den Einsatz in Brennstoffzellen APUs favorisiert werden und die adsorptive Entschwefelung eines H_2S haltigen Gasstroms industriell beherrscht wird, ist die Brenngasentschwefelung nicht Teil dieser Arbeit.

2.3 Entschwefelung – Stand der Technik

Zur Entschwefelung flüssiger Kraftstoffe stehen industriell bewährte Prozesse zur Verfügung. Im folgenden Kapitel werden diese im Hinblick auf Ihre Anwendbarkeit für Brennstoffzellen-APUs dargestellt und bewertet.

2.3.1 Hydrierende Entschwefelung

Um Verunreinigungen wie Schwefel- oder Stickstoffverbindungen aus Naphta- und Mitteldestillatfraktionen zu entfernen, werden heute in der Raffinierietechnik nahezu ausschließlich Hydrierungsprozesse eingesetzt [43, S. 583]. Die hydrierende Entschwefelung ist ein katalytischer Prozess, bei dem organische Schwefelverbindungen zunächst in Schwefelwasserstoff umgewandelt und anschließend abgetrennt werden. Nachfolgend werden die wesentlichen verfahrenstechnischen Gesichtspunkte erläutert.

Das schwefelhaltige flüssige Edukt wird zunächst, wie in Abb. 2-1 dargestellt, mit einem Kompressor auf einen Druck zwischen 7 bar und 70 bar verdichtet, mit Wasserstoff vermischt und auf 205°C bis 425°C erhitzt [43, S. 575]. Die Temperatur und der Druck im Reaktor sind von der Art der Fraktion sowie vom erforderlichen Grad der Entschwefelung abhängig. Hochsiedende Fraktionen, hohe Schwefelgehalte im Edukt und ein geringer Schwefelgehalt im Produkt erfordern hohe Drücke und Temperaturen im Reaktor [43, S. 585]. Während hohe Temperaturen die Entschwefelungsleistung verbessern, führen Temperaturen über 415°C zu übermäßiger Verkokung und damit zur Degradation des Katalysators [43, S. 578].

Das Gemisch wird anschließend durch das Katalysatorbett geleitet, wobei die Schwefelkomponenten zu Schwefelwasserstoff und den jeweils korrespondierenden Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. In der industriellen Praxis kommen heute vornehmlich Cobalt-Molybdän ($\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$) oder Nickel-Molybdän ($\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$) Katalysatoren auf einem Aluminiumoxidträger zum Einsatz [37, S. 13ff.]. Die durchschnittliche Lebensdauer des Katalysators beträgt ein bis drei Jahre. Es ist möglich, den Katalysator anschließend mit einem Gasgemisch aus Luft und Dampf oder Luft und Verbrennungsabgasen zu regenerieren [43, S. 579].

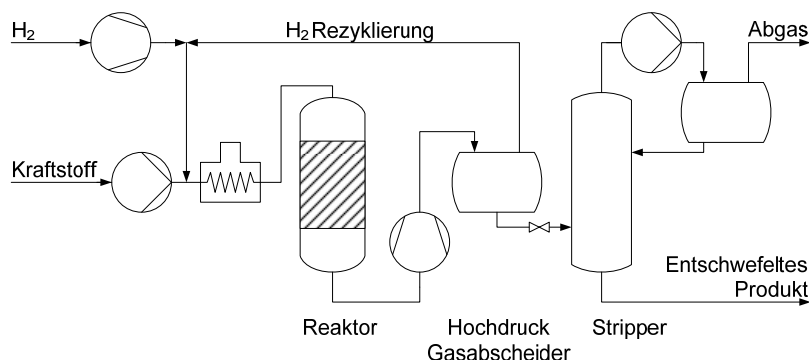


Abb. 2-1: Verfahrensfließbild der hydrierenden Entschwefelung [43, S. 578]

Während leichtsiedende Naphtafractionen in der Gasphase verarbeitet werden, liegt bei höhersiedenden Fractionen zumindest ein größerer Anteil der Fraction im Reaktor flüssig vor. Da schwerere Mitteldestillatfractionen nicht vollständig verdampft werden können, während bei der Verarbeitung in der Gasphase Kohlenstoffablagerungen im Reaktor die Folge. Bei einem ausreichenden flüssigen Anteil können die langkettigen Moleküle dagegen durch die Katalysatorschüttung gespült werden [43, S. 579f.]. In einem solchen dreiphasigen „Trickle-Bed-Reactor“ rieseln die flüssigen Anteile als dünner Film über die Katalysatorpartikel, während in den Zwischenräumen hauptsächlich der Wasserstoff als Gasphase hindurchströmt.

Da nicht der gesamte in den Reaktor geleitete Wasserstoff umgesetzt wird, wird das Reaktionsprodukt nach dem Austritt aus dem Reaktor gekühlt und der Gasanteil im Hochdruckseparator abgetrennt. Nach dem Abtrennen des Schwefelwasserstoffs aus dem Gasanteil, wird der verbleibende Wasserstoff über einen Verdichter in den Kreislauf zurückgeführt. Zur Abtrennung des im flüssigen Produkt gelösten Schwefelwasserstoffs wird die Fraction in einer Stripperkolonne mit einem Dampf- oder Gasstrom gespült [43, S. 585]. Alternativ kann auch eine Aminwäsche eingesetzt werden, bei der der Schwefelwasserstoff über eine Absorption entfernt wird. Im weiteren Prozess kann der im Waschturm abgetrennte Schwefelwasserstoff in einer nachgeschalteten Clausanlage in elementaren Schwefel umgesetzt werden [37, S. 30].

Die hydrierende Entschwefelung organischer Schwefelverbindungen ist generell exotherm. Die Reaktionen sowie die Standardreaktionsenthalpien für einige wichtige Schwefelverbindungen sind in Tab. 2-8 zusammengefasst.

Für das Hydrofinerverfahren werden überwiegend adiabatisch betriebene Festbettreaktoren verwendet. Der leichte Temperaturanstieg aufgrund der exothermen Reaktion wird durch Einleiten des kalten Kreislaufgases kompensiert. Daneben ist die Kreislaufrückführung des Wasserstoffs erforderlich, um einen ausreichenden Wasserstoffpartialdruck im Reaktor zu gewährleisten. Ein zu geringer Wasserstoffpartialdruck hat eine verringerte Entschwefelungsleistung und eine vorzeitige Alterung des Katalysators durch Verkokung zur Folge [43, S. 578].

Reaktion	$\Delta_R H_{298}^0$ / (kJ/mol)
Diethylsulfid + 2 H ₂ → 2 Ethan + H ₂ S	-69 bis -71
Thiophen + 2 H ₂ → 1,3-Butadien + H ₂ S	-10 bis -11
Benzothiophen + 2 H ₂ → Styren + H ₂ S	-13 bis -18
Dibenzothiophen + 2 H ₂ → Biphenyl + H ₂ S	-24 bis -44

Tab. 2-8: Standardreaktionsenthalpien für die hydrierende Entschwefelung [37, S. 9]

Obwohl sich die hydrierende Entschwefelung in der Raffinerietechnik seit über 50 Jahren bewährt hat, stößt die Technologie aufgrund der immer geringeren Schwefelgrenzwerte für Benzin und Dieselmotorkraftstoffe heute an ihre Grenzen. Kraftstoffe mit immer niedrigeren Schwefelgehalten erfordern höhere Temperaturen, Drücke und Verweilzeiten, was in immer größeren Reaktoren und gesteigerten Kosten resultiert.

Der Anwendung der konventionellen hydrierenden Entschwefelung von Mitteldestillaten in mobilen Brennstoffzellensystemen stehen folgende Aspekte entgegen:

- Gegen die Anwendung der hydrierenden Entschwefelung in der Gasphase spricht die Einbindung in das Brenngaserzeugungssystem des IEF-3. Der Reformer ATR-8 ist derzeit für die Zufuhr von flüssigem Kraftstoff ausgelegt. Da der entschwefelte Kraftstoff hinter der Gasphasenentschwefelung kondensiert werden müsste, bevor er im Reformer erneut verdampft wird, ist der Einsatz der Hydrierung in der Gasphase nicht sinnvoll.
- Die direkte Verwendung des Produktgasstroms der Hydrierung in der Gasphase ist in einem autothermen Reformer nicht möglich. Der überschüssige Wasserstoffanteil im Gasstrom würde im Reformer mit dem zugeführten Luftsauerstoff reagieren und hätte zu hohen Temperaturen im Reformer zur Folge.
- Die Hydrierung im Rieselbettreaktor ist lageabhängig. Die gleichmäßige Verteilung der Gas- und Flüssigphase wird durch Erschütterungen und die Neigung des Reaktors im mobilen Einsatz gestört.
- In einem mit Kerosin betriebenen Brennstoffzellensystem ist kein reiner Wasserstoffstrom für die Hydrierung verfügbar. Beim Einsatz der autothermen Reformierung enthält der getrocknete Reformatstrom nach der Shiftreaktion etwa 42 % (Vol) Wasserstoff. Folglich ist ein deutlich erhöhter Druck erforderlich, um den erforderlichen Wasserstoffpartialdruck zu erreichen.
- Da der Wasserstoffgehalt im zugeführten Gasstrom durch die Hydrierungsreaktion weiter abgesenkt wird, kann das überschüssige Reformatgas nicht direkt rezykliert werden. Die Rezyklierung hätte eine weitere Abreicherung des Wasserstoffgehaltes zur Folge. Daher ist ein zusätzlicher apparativer Aufwand zur Anreicherung des Wasserstoffgehaltes im rezyklierten Gas erforderlich.
- Die Rückführung des überschüssigen Gases erfordert hohen energetischen und apparativen Aufwand. Neben der Komprimierung muss in einem zusätzlichen Reinigungsschritt der Schwefelwasserstoff abgetrennt werden.

- Die Tiefentschwefelung von Heizöl EL mit einem Schwefelgehalt von bis zu 1000 ppm auf unter 10 ppm erfordert einen zweistufigen Hydrierprozess, um vor allem die weniger reaktiven Dibenzothiophene umzusetzen [44].

Die aufgeführten Gründe zeigen, dass der Einsatz der herkömmlichen hydrierenden Entschwefelung in mobilen, mit Mitteldestillaten betriebenen Brennstoffzellensystemen nicht sinnvoll ist.

2.3.2 Der S-Zorb Prozess

Ein weiterer seit 2001 kommerziell eingesetzter Entschwefelungsprozess ist der von ConocoPhillips entwickelte S-Zorb Prozess, der mittlerweile in mehreren Raffinerien eingesetzt wird [45, S. 72; 46]. Das Verfahren basiert auf einem festen Adsorbens in einem Fließbettreaktor mit integrierter Regeneration des Adsorbens. Während der Prozess bisher nur zur Entschwefelung von Naphta-Fractionen kommerziell eingesetzt wird, wurde die Eignung für die Entschwefelung von Diesel und Kerosinfraktionen mit einer Pilotanlage nachgewiesen [45, S. 74]. Die wesentlichen Aspekte des Verfahrens werden im Folgenden erläutert.

Zunächst wird die Eduktfraktion wie bei der hydrierenden Entschwefelung komprimiert, zumindest teilweise verdampft und gemeinsam mit einem wasserstoffhaltigen Gasstrom durch den Reaktor geleitet (vgl. Abb. 2-1). Die Betriebsbedingungen im Adsorber sind in Tab. 2-9 für eine Mitteldestillatfraktion aufgeführt.

Temperatur	393 – 404 °C
Druck	33,7 – 37,2 bar
LHSV	1,8 – 3,0 h ⁻¹
Wasserstoffumsatz	-1 – 35 m _N ³ / t

Tab. 2-9: Betriebsbedingungen für den S-Zorb Prozess mit Mitteldestillaten [47, S. 4ff.]

Die Betriebsbedingungen unterscheiden sich im Wesentlichen nur durch den geringeren Wasserstoffverbrauch von der hydrierenden Entschwefelung, da dem S-Zorb Prozess im Gegensatz zur hydrierenden Entschwefelung eine reaktive Adsorption zu Grunde liegt (siehe Abb. 2-2).

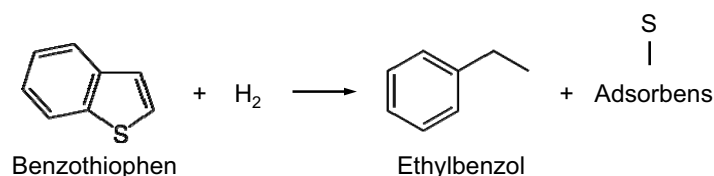


Abb. 2-2: Reaktionsprinzip des S-Zorb Prozesses nach [46]

Das Schwefelatom wird wie bei der hydrierenden Entschwefelung aus der Molekülstruktur herausgelöst. Für die Umwandlung einer heterocyclischen Schwefelverbindung in den kor-

respondierenden Kohlenwasserstoff ist eine geringe Menge Wasserstoff erforderlich, die mit einem Gasstrom mit mindestens 25 % (Vol.), besser jedoch 50 % (Vol.) Wasserstoff zugeführt wird [47, S. 11]. Wie bei der hydrierenden Entschwefelung ist es erforderlich, Wasserstoff im Überschuss hinzuzufügen und diesen zu rezyklieren. Der aus der Verbindung herausgelöste Schwefel reagiert nicht mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff, sondern wird an der Adsorbensoberfläche angelagert. Sobald die aktiven Zentren des Adsorbens mit Schwefelmolekülen besetzt sind, muss das Adsorbens regeneriert werden. Dazu wird bei dem angewendeten Fließbettprozess kontinuierlich ein Teil des Adsorbens im Adsorber ausgetauscht (siehe Abb. 2-3).

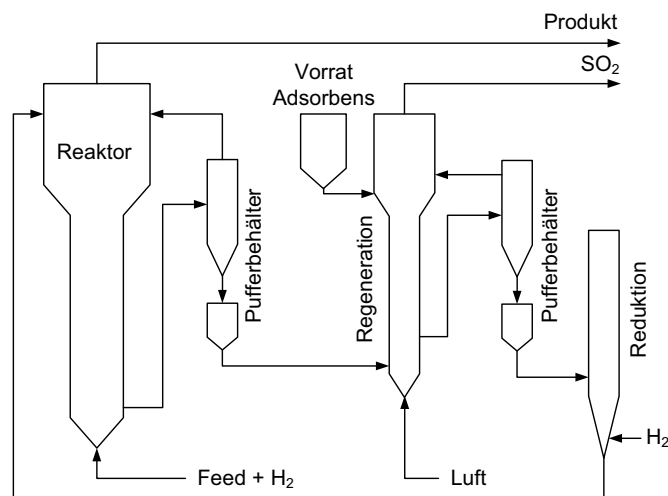


Abb. 2-3: Verfahrensfliessbild des S-Zorb Prozesses [45, S. 74]

Im Regenerator wird das Adsorbens mit Luft bei einer Temperatur von 427 – 649°C oxidiert, so dass der gebundene Schwefel als Schwefeldioxid austritt [47, S. 4ff.]. Das Adsorbens wird anschließend mit einem wasserstoffhaltigen Gasstrom aktiviert, bevor es erneut dem Adsorber zugeführt werden kann.

Die Entschwefelungsleistung für Mitteldestillate wird anhand der Ergebnisse zweier durchgeführter Versuche mit Dieselmotorkraftstoffen und Kerosin angegeben. Der Dieselmotorkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von 523 ppmw konnte auf 6 ppmw entschwefelt werden, während der Schwefelgehalt im Kerosin von 2000 ppm auf 1 ppm reduziert werden konnte [48].

Gegenüber der herkömmlichen hydrierenden Entschwefelung besitzt der S-Zorb Prozess folgende Vorteile:

- Die Tiefentschwefelung eines hochschwefelhaltigen Kraftstoffs auf weniger als 10 ppm ist mit dem S-Zorb Prozess aufgrund einer besseren Kinetik einfacher und mit einem einstufigen Prozess möglich.
- Der geringere, bzw. bei bestimmten Betriebsbedingungen entfallende Wasserstoffverbrauch führt zu einer Steigerung der Effizienz des Prozesses.

- Da kein Schwefelwasserstoff aus dem Adsorber austritt, kann der überschüssige Wasserstoff ohne zusätzlichen Reinigungsschritt direkt zurückgeführt werden.

Für die Anwendung in einer Brennstoffzellen APU ist der für die Raffinerietechnik konzipierte Prozess jedoch nicht direkt übertragbar, da der Kraftstoff in der Gasphase entschwefelt wird und wie bei der hydrierenden Entschwefelung die Rezyklierung des überschüssigen Wasserstoffs erforderlich ist. Wird der Prozess mit Reformatgas mit einem Wasserstoffgehalt von 42 % (Vol.) betrieben, führt die Rezyklierung aufgrund des Wasserstoffverbrauchs im Reaktor wiederum zu einer Abreicherung des Wasserstoffgehaltes. Da das Gas am Austritt des Reaktors keinen Schwefelwasserstoff enthält, kann es jedoch der Brennstoffzelle als Brennstoff zugeführt werden.

Für die Nutzung der reaktiven Adsorption des S-Zorb Prozesses für die Zielanwendung ist daher zu untersuchen, ob das verwendete Adsorbens auch in einem Flüssigphasen-Adsorptionsprozess genutzt werden kann.

2.4 Zusammenfassung

Bei der Rohöldestillation wird der Eduktstrom in die einzelnen Produktgruppen aufgetrennt, die durch unterschiedliche Siedetemperaturen gekennzeichnet sind. Die Gruppe der Mitteldestillate wird als Fraktion mit einem Siedebereich zwischen 140°C und 350°C gewonnen. Aus den Mitteldestillaten werden anschließend durch die weitere Verarbeitung die folgenden Verkaufsprodukte gewonnen:

- Flugturbinenkraftstoffe, die einen typischen Siedebereich zwischen 140°C und 250°C haben. Das in der kommerziellen Luftfahrt eingesetzte Jet A-1 kann gemäß Norm bis zu 3000 ppm Schwefel enthalten. Der durchschnittliche Schwefelgehalt beträgt in der EU jedoch nur 500 ppm, bzw. 710 ppm in den USA. Der Schwefel liegt hauptsächlich in Form von Benzothiophenen und mehrfach alkylierten Thiophenen im Kraftstoff vor.
- Dieselmotorkraftstoffe für Kraftfahrzeuge, die durch einen höheren Siedebereich zwischen 175 und 370°C gekennzeichnet sind. Ab dem 1.1.2009 darf der Schwefelgehalt in diesen Kraftstoffen nicht mehr als 10 ppm betragen, so dass diese Kraftstoffe ohne weitere Entschwefelung zum Betrieb von Brennstoffzellen-APUs eingesetzt werden können.
- Extraleichtflüssiges Heizöl (Heizöl EL), das den gleichen Siedebereich wie Dieselmotorkraftstoffe für Kraftfahrzeuge hat, jedoch einen Siederückstand von mehr als 5 % enthalten kann. Der Schwefelgehalt darf in der EU bis zu 1000 ppm betragen. Für stationäre Anwendung ist daneben schwefelarmes Heizöl EL mit einem Schwefelgehalt von maximal 50 ppm verfügbar. Dibenzothiophene sind die vorherrschenden Schwefelverbindungen in Heizöl EL.
- Bunkergasöl, das in der EU zum Antrieb von Binnenschiffen eingesetzt wird. Als Bunkergasöl werden entweder Heizöl EL, Dieselmotorkraftstoff für Kraftfahrzeuge oder Gasöl für den Seeverkehr eingesetzt. Gasöl für den Seeverkehr unterscheidet sich von Heizöl EL nur durch eine geringfügig höhere Dichte. Bunkergasöle dürfen nicht mehr als 1000 ppm enthalten. Wie in Heizöl EL sind Dibenzothiophene die überwiegenden Schwefelverbindungen.

Um ein Brennstoffzellensystem zur Bordstromerzeugung in Flugzeugen, Kraftfahrzeugen oder Schiffen einzusetzen, müssen diese mit den an Bord verfügbaren Mitteldestillaten be-

trieben werden. Die Kraftstoffe werden zum Betrieb des Brennstoffzellensystems durch den Prozess der Reformierung in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt. Da Schwefelverbindungen im Kraftstoff die eingesetzten Katalysatoren schädigen, darf der Schwefelgehalt vor dem Eintritt in den Reformier nicht mehr als 10 ppm betragen. Daher müssen Fluggasturbinenkraftstoffe und Bunkergasöle zum Betrieb von Binnenschiffen an Bord entschwefelt werden, bevor sie zum Betrieb einer Brennstoffzellen-APU eingesetzt werden können.

Industriell wird überwiegend die hydrierende Entschwefelung eingesetzt. Bei diesem Verfahren ist ein Wasserstoffüberschuss im Reaktor erforderlich. Der überschüssige Wasserstoff wird am Austritt des Reaktors separiert, gereinigt und im Kreislauf geführt. Da in der Brennstoffzellen-APU jedoch kein reiner Wasserstoff verfügbar ist, müsste der Reformatstrom verwendet werden, der am Austritt des Shift-Reaktors nur 41 % (Vol.) Wasserstoff enthält. Der Wasserstoffgehalt würde durch den Wasserstoffumsatz im Reaktor bei der Kreislaufführung weiter reduziert, bis die Reaktion zum Erliegen käme. Die notwendige Aufbereitung des Gasstroms zur Anreicherung des Wasserstoffs und zur Abtrennung des Schwefelwasserstoffs wäre zu aufwändig für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellensystemen. Ein weiterer seit 2001 kommerziell eingesetzter Prozess ist das S-Zorb Verfahren. Das Verfahren benötigt ebenfalls einen energieintensiven, wenn auch weniger aufwändigen, Wasserstoffkreislauf. Da der Kraftstoff bei diesem Prozess in der Gasphase entschwefelt wird, dem Reformier jedoch ein flüssiger Eduktstrom zugeführt werden muss, ist auch dieses Verfahren nicht auf den Einsatz in Brennstoffzellen-APUs übertragbar.

Daher muss zur Entschwefelung von Mitteldestillaten in Brennstoffzellen-APUs auf alternative Verfahren zurückgegriffen werden, die sich bisher im Forschungsstadium befinden.

3 Neue Lösungsansätze zur dezentralen Entschwefelung von Mitteldestillaten

Alternative Ansätze zu den beiden großtechnisch eingesetzten Entschwefelungsverfahren wurden bisher nur im Labormaßstab demonstriert und stehen derzeit nicht als technische Anwendung zur Verfügung. Für den Betrieb von Brennstoffzellen-APUs mit den an Bord verfügbaren Kraftstoffen ist daher die Entwicklung alternativer Entschwefelungsverfahren eine Schlüsselaufgabe. Im Folgenden werden dazu verschiedene neuartige Ansätze vorgestellt und vor dem Hintergrund der Anwendung in mobilen Brennstoffzellensystemen diskutiert.

3.1 Hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger

Die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättigung ist eine Weiterentwicklung der herkömmlichen hydrierenden Entschwefelung. Da der Kraftstoff bei diesem Prozess im flüssigen Zustand entschwefelt wird und die Wasserstoffzyklierung entfällt, ist das Verfahren eine interessante Alternative für die Zielanwendung.

3.1.1 Grundlagen

Der grundlegende Unterschied zur herkömmlichen Hydrierung liegt darin, dass der für die Hydrierung erforderliche Wasserstoff vor dem Eintritt in den Reaktor in der flüssigen Kraftstoffphase gelöst wird. Die Diffusion des Wasserstoffs in die flüssige Phase erfolgt extern, so dass im Gegensatz zum herkömmlichen dreiphasigen Rieselbettreaktor keine Gasphase im Reaktor vorliegt. Es liegt dann ein reines Zweiphasensystem aus gesättigtem Kraftstoff und Katalysator vor [50]. Die nach der Hydrierung im Kraftstoff gelöste überschüssige Wasserstoffmenge ist so gering, dass keine Rezyklierung des Wasserstoffs erforderlich ist [37, S. 31f.]. Der Ablauf des Verfahrens ist in Abb. 3-1 dargestellt.

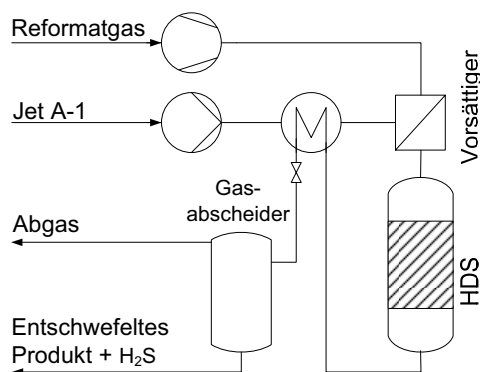


Abb. 3-1: Verfahrensfließbild für die hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättigung

Zunächst werden der Kraftstoff und der Wasserstoff auf den Reaktordruck zwischen 15 bar und 30 bar komprimiert. Im Vorsättiger wird das zugeführte Gas anschließend im flüssigen Kraftstoff gelöst. Stand der Technik ist der Einsatz eines Sättigers in Form von einem Behälter

ter, der kontinuierlich mit Gas und Flüssigkeit durchströmt wird. Um eine möglichst große Verteilung des Gases im Kraftstoff zu erreichen, wird der Wasserstoff mit einer Fritte zerstäubt [37, S. 41]. Durch besondere Maßnahmen zur Intensivierung des Stoffaustauschs zwischen den Phasen kann die Baugröße des Sättigers jedoch verringert werden. Eine Möglichkeit dazu ist der Strahlschlaufenreaktor [49]. Um die erforderliche Verweilzeit zur Begasung der Flüssigkeit im Sättiger zu minimieren, wird durch den Impuls eines Flüssigkeitsstrahls eine Zirkulationsströmung erzeugt, so dass die Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Gas maximiert wird. Eine weitere Möglichkeit ist der von Datsevich entwickelte Sättiger, der nicht näher spezifiziert wird [50].

Der flüssige Kraftstoff mit dem darin gelösten Gas gelangt anschließend in den Reaktor. Damit sich im Reaktor keine Gasphase ausbildet, muss die Temperatur im Vorsättiger so gewählt werden, dass die gelöste Gasmenge unter der Sättigungsgrenze im Reaktor liegt. In der Katalysatorschüttung werden die Schwefelverbindungen analog zur herkömmlichen Hydrierung zu Schwefelwasserstoff umgesetzt. Nach der Entspannung des Produktes kann der überschüssige Gasstrom abgeschieden werden. Ein Restgehalt an H_2S bleibt jedoch im Kraftstoff gelöst und muss anschließend z.B. in einer Stripperkolonne oder durch eine Adsorption vom Produktstrom abgetrennt werden [51].

Um den Schwefel im zugeführten Kraftstoff vollständig umzusetzen, muss genügend Wasserstoff für die Hydrierung in der Flüssigkeit gelöst sein. Im Gleichgewichtszustand ist die gelöste Gasmenge abhängig vom eingesetzten Kraftstoff, dem zugeführten Gasstrom, vom Druck und von der Temperatur. Bisherige Untersuchungen zur hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger beschränken sich auf die Zufuhr von reinem Wasserstoff. In einer mit Kerosin betriebenen Brennstoffzellen-APU ist dagegen kein reines Wasserstoffgas verfügbar. Bei Einsatz eines autothermen Reformers enthält das Reformatgas am Reaktorausstritt im trockenen Zustand nur 36,5 % (Vol.) H_2 [9, S. 4852]. Am Austritt aus dem Shiftreaktor liegt der H_2 Gehalt im trockenen Zustand bei 41% (Vol.) [52]. Um eine aufwändige Abtrennung des Wasserstoffs zu vermeiden, ist zu untersuchen, ob der Prozess auch mit dem aus dem Shiftreaktor austretenden Gasstrom betrieben werden kann. Zur Bestimmung des dazu notwendigen Druckes im Vorsättiger ist der Gleichgewichtszustand im Vorsättiger zu ermitteln.

Für den Fall idealer Gase und idealer Flüssigkeiten gilt für die Stoffmengenanteile des Kraftstoffs in der flüssigen ($x_{Kraftstoff}$) und der gasförmigen ($y_{Kraftstoff}$) Phase im Gleichgewicht:

$$y_{Kraftstoff} \cdot p = x_{Kraftstoff} \cdot p_{D, Kraftstoff}(T). \quad (3-1)$$

mit $p_{D, Kraftstoff}(T)$ = Dampfdruck des eingesetzten Kraftstoffs.

Für eine ideale Gaskomponente i gilt im Gleichgewichtszustand das Henrysche Gesetz:

$$y_i \cdot p = x_i \cdot H_i(T, p). \quad (3-2)$$

mit $H_i(T, p)$ = Henry Konstante der Gaskomponente i .

Dieses Gesetz besagt, dass der Stoffmengenanteil der Gaskomponente in der Flüssigkeit proportional zu der im Gas ist. Wie für die meisten Flüssigkeitseigenschaften ist die Druckabhängigkeit des Henrykoeffizienten $H_i(T, p)$ gering und kann in der Regel vernachlässigt

werden [53]. Für die Lösung von Wasserstoff und Stickstoff in Gasöl, Naphtha und Kerosin wurde dies durch Messungen für Drücke von bis zu 100 bar bestätigt [54; 14, S. 75]. Zur Berechnung der gelösten Gasmenge im Vorsättiger wird auf Literaturangaben zur Henry Konstante für die Gaskomponenten im Reformat zurückgegriffen [55; 14, S. 75; 54; 56]

Weiterhin muss für die Summe der Mol-Anteile in der Flüssig- und der Gasphase gelten:

$$\sum y_i = 1 \quad (3-3)$$

$$\sum x_i = 1. \quad (3-4)$$

Weiterhin muss für den stationären Betrieb gelten, dass der Molanteil einer im Kraftstoff gelösten Gaskomponente bezogen auf die Summe der gelösten Gase, dem Molanteil der Gaskomponente im zugeführten Reformat entspricht. Da sich die einzelnen Gase im Reformat unterschiedlich gut im Kraftstoff lösen, muss folglich der Partialdruck der Gaskomponenten mit großer Henry-Konstante, d.h. geringer Löslichkeit, im Vorsättiger ansteigen, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Andernfalls würde sich eine Gaskomponente mit der geringsten Gaslöslichkeit im Vorsättiger anreichern, bis die Reformatzufuhr zum Erliegen kommt. Der Stoffmengenanteil einer gelösten Gaskomponente entspricht bezogen auf den der übrigen gelösten Gaskomponenten also dem bekannten Stoffmengenanteil der Komponente im zugeführten Reformat $x_{i,\text{Reformat}}$:

$$\frac{x_i}{\sum x_i} = x_{i,\text{Reformat}} \quad (3-5)$$

Mit der Lösung dieses Gleichungssystems kann der Stoffmengenanteil des Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck im Vorsättiger bestimmt werden. In Abb. 3-2 a ist die Abhängigkeit des H_2 -Stoffmengenanteils von der Temperatur bei Zufuhr von Reformat und reinem Wasserstoff mit einem Gesamtdruck im Vorsättiger von 30 bar dargestellt.

Da Wasserstoff im Vergleich zu den übrigen Gaskomponenten im Reformatgas vergleichsweise schlecht im Kraftstoff löslich ist, steigt der Wasserstoffpartialdruck im Vorsättiger auf einen höheren Wert als den Wasserstoffpartialdruck im Reformatgas an. Dadurch wird die geringe Löslichkeit teilweise ausgeglichen. Daher liegt die Wasserstoffkonzentration im Kraftstoff im Reformatbetrieb bei 202°C beispielsweise nur 40 % unter dem Wert für den Betrieb mit reinem Wasserstoff, obwohl der Wasserstoffpartialdruck in der Gaszufuhr um 59 % verringert ist. Aufgrund der mit der Temperatur stetig steigenden Wasserstoffkonzentration kann bei einer höheren Vorsättigertemperatur zur Bereitstellung der erforderlichen Gasmenge ein geringerer Druck im System eingestellt werden.

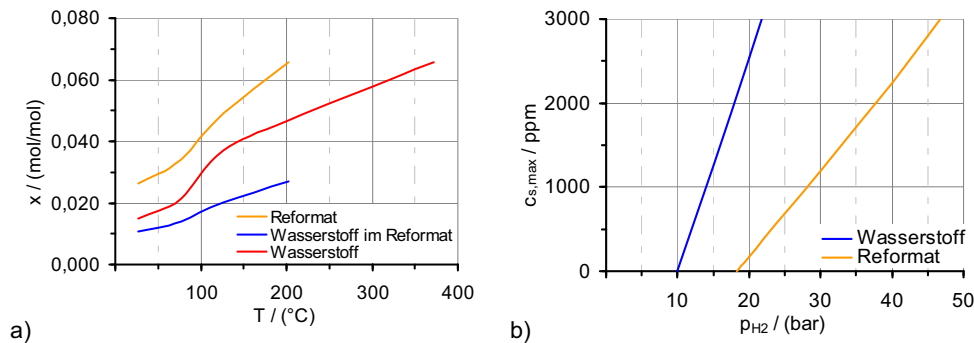


Abb. 3-2: a) Stoffmengenanteile für in Kerosin gelöstes Reformat und gelösten reinen Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Gesamtdruck im Vorsättiger von 30 bar;
b) Abhängigkeit der maximalen umsetzbaren Schwefelkonzentration in Jet A-1 vom Wasserstoffpartialdruck im Vorsättiger für reinen Wasserstoff und für Reformat bei einer Temperatur im Vorsättiger von 202°C

Daraus kann die Abhängigkeit zwischen dem maximal umsetzbaren Schwefelgehalt im Kraftstoff $c_{s,max}$ und dem Wasserstoffpartialdruck im Vorsättiger bestimmt werden (siehe Abb. 3-2 b). Es wird angenommen, dass der Wasserstoffpartialdruck im Hinblick auf die Kinetik der hydrierenden Entschwefelung am Reaktoraustritt einem Wert von 10 bar nicht unterschreiten darf [37, S. 33f.]. Der Wasserstoffumsatz wird entsprechend der Reaktionsgleichung zur Hydrierung von Thiophen, Benzothiophen und Dibenzothiophen mit 2 Mol Wasserstoff pro Mol der Schwefelverbindungen angesetzt (siehe Tab. 2-8).

Zur vollständigen Entschwefelung von Kerosin mit einem maximalen Schwefelgehalt von 3000 ppm muss der Systemdruck unter diesen Voraussetzungen bei Reformatzufuhr 47 bar betragen, damit der Wasserstoffpartialdruck am Reaktorausgang nicht unter 10 bar absinkt. Wird dem Vorsättiger ausschließlich Wasserstoff zugeführt, reicht dazu bereits ein Wasserstoffpartialdruck von 22 bar aus. Dies sind 53 % weniger als bei Betrieb mit Reformat. Wird ein typisches Kerosin mit ca. 500 ppm Schwefel eingesetzt, kann der Systemdruck bei Reformatzufuhr auf 23 bar reduziert werden, während mit reinem Wasserstoff bereits ein Druck von 12 bar ausreicht, um eine ausreichende Wasserstoffmenge im Kraftstoff zu lösen.

3.1.2 Stand der Technik

Das Prinzip der hydrierenden Entschwefelung von Mitteldestillaten mit Vorsättigung wurde bereits 1963 von Esso patentiert [57]. Das Patent umfasst vor der Hydrierung die externe Sättigung des Kraftstoffs mit einem Gas, das mindestens 70% Wasserstoff enthält. Weitere Patente aus den Jahren 1959 und 1969 beschreiben ähnliche Prozesse, die jedoch auf die Entschwefelung von Rohöl bzw. die Entschwefelung in radial durchströmten Reaktoren bezogen sind. Die technische Anwendung der patentierten Verfahren ist jedoch nicht bekannt und es liegen keine veröffentlichten Versuchsergebnisse vor. Näher beschrieben wird die

Entschwefelung mit Vorsättiger in einem Patent von Datsevich [58]. Detaillierte Laborstudien zur hydrierenden Entschwefelung von Mitteldestillaten wurden am Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth durchgeführt. Die Arbeiten führten 2003 zu einem weiteren von der BP Oil International Ltd. angemeldeten Patent. Dieses ist auf die Tiefentschwefelung von dieselähnlichen Kraftstoffen fokussiert und fasst den Prozess mit der anschließenden Feinreinigung und der Abtrennung des Schwefelwasserstoffs zusammen. Als nachgelagerte Reinigungsverfahren werden beispielhaft die Adsorption sowie die Spülung des Produkts mit einem Gasstrom beschrieben [51].

Bisher wurde die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger ausschließlich im Labormaßstab erprobt. Die Versuche beschränken sich dabei auf die Entschwefelung von Gasöl und Dieselmotorkraftstoffen mit reinem Wasserstoffgas [37, S. 1ff.; 59; 60; 61, S. 1483ff.]. In einer umfassenden Studie wurde die Kinetik der hydrierenden Entschwefelung anhand von Modellkraftstoffen untersucht und der Prozess experimentell mit der herkömmlichen hydrierenden Entschwefelung im Rieselbett verglichen [37, S. 37f.]. Der Vergleich ergab, dass bei identischen Bedingungen im Rieselbettreaktor eine um den Faktor 2,5 höhere Verweilzeit erforderlich ist. Dies wird mit der besseren Benetzung des Katalysators im Zweiphasenreaktor und durch den bereits am Reaktoreintritt im Kraftstoff gelösten Wasserstoff begründet [37, S. 106f.].

Für die technische Anwendbarkeit ist die Dauerhaltbarkeit des Katalysators entscheidend. Versuche mit Dieselmotorkraftstoff und dem CoMo Katalysator C20-6-05 von Südchemie zeigten bei einer Reaktortemperatur von 360°C nach einer Laufzeit von 800 h keine messbare Zunahme des Schwefelgehaltes im Produkt [37, S. 103ff.]. Ein weiterer Langzeitversuch wurde mit Gasöl bei einer erhöhten Reaktortemperatur von 400°C durchgeführt. Über eine Laufzeit von 2400 h sank der Gesamtschwefelumsatz von 95 % auf 70 % ab. Die Degradation des Katalysators unterscheidet sich jedoch bezüglich der umgesetzten Schwefelverbindungen. Während die Aktivität für wenig reaktive mehrfach alkylierte Dibenzothiophene vollständig zusammenbrach, nahm der Umsatz für das einfachere zu hydrierende Dibenzothiophen nur um 3 % ab [61, S. 1490f.]. Da die stärker reaktiven Benzothiophene in Kerosin die vorherrschenden Schwefelverbindungen sind, ist für Kerosin eine bessere Langzeitstabilität zu erwarten als für Gasöl.

Weitere Versuche beschäftigten sich mit der Nebenreaktion des katalytischen Hydrocrackens, die bei typischen Bedingungen der Hydrierung stattfindet. Bei 400°C und einer LHSV von 1,625 h⁻¹ entspricht der dadurch erzeugte Wasserstoff einem Partialdruck von 5 bar. Damit ist die Entschwefelung von Kraftstoffen mit geringen Schwefelgehalten prinzipiell auch ohne Wasserstoffzugabe möglich. Starke Verkokungen des Katalysators führen in diesem Fall jedoch zu einer stark reduzierten Lebensdauer des Katalysators [37, S. 86f.].

3.1.3 Bewertung

Gegenüber der konventionellen hydrierenden Entschwefelung bietet der Einsatz der Vorsättigertechnologie klare Vorteile, so dass sie im Gegensatz zur konventionellen Hydrierung durchaus Potential für den Einsatz in mobilen Brennstoffzellen-APUs hat:

- Die energieintensive Rezyklierung des Wasserstoffs entfällt aufgrund des sehr geringen Wasserstoffüberschusses.

- Der Reaktor kann lageunabhängig eingesetzt werden, weil er ausschließlich von Flüssigkeit durchströmt wird.
- Es können kleinere Katalysatorpartikel verwendet werden, da der Druckverlust bei flüssiger Reaktionsführung unbedeutend für den Energieverbrauch ist [37, S. 34].
- Aufgrund einer besseren Benetzung des Katalysators und der kleineren Partikelgröße ergibt sich eine verbesserte Kinetik. Daraus folgen eine kürzere Verweilzeit und damit eine geringere Baugröße des Reaktors.

Für die Bewertung der technischen Umsetzbarkeit müssen jedoch die folgenden Aspekte noch untersucht werden:

- Es muss experimentell geprüft werden, ob der Prozess mit Reformatgas betrieben werden kann. Neben der Bestimmung des erforderlichen Betriebsdruckes müssen die Auswirkungen der zusätzlichen Gaskomponenten im Reformat N_2 , CO_2 und CO auf den Prozess untersucht werden.
- Die im Kerosin enthaltenen Schwefelverbindungen gehören fast ausschließlich zu den Klassen der Thiophene und Benzothiophene. Die bisher untersuchten Dieselmotorkraftstoffe und Gasöle enthalten dagegen fast ausschließlich weniger reaktive Dibenzothiophene. Der daraus resultierende Einfluss auf die Produktqualität ist daher zu bestimmen.
- Bisher wurde das Verfahren nur im Labormaßstab demonstriert. Die technische Umsetzbarkeit des Verfahrens muss daher mit einer Pilotanlage überprüft werden, die für den Dauerbetrieb geeignet ist. Da bei der hydrierenden Entschwefelung die heterocyclischen Schwefelverbindungen in Schwefelwasserstoff umgewandelt werden, muss zusätzlich eine Abtrennung des Schwefelwasserstoffs vorgesehen werden.
- Wegen der hohen Prozesstemperatur (300 - 400°C) und des hohen Betriebsdruckes (20 - 70 bar) ist die Energieeffizienz des Prozesses bei Einbindung des Verfahrens in die Brennstoffzellen-APU zu bewerten.

3.2 Adsorption

Die Adsorption ist ein Trennverfahren, das kommerziell zur Entschwefelung von Fluiden eingesetzt wird. Anlagen zur Entfernung von Schwefelwasserstoff, Mercaptanen und Sulfiden aus Gasströmen und Flüssigkeiten sind am Markt etabliert [62]. Verfahren zur adsorptiven Entschwefelung flüssiger Kraftstoffe werden derzeit verstärkt untersucht. Um die Potentiale dieser Technologie in Bezug auf die Zielanwendung dieser Arbeit zu beurteilen, werden im Folgenden die Grundlagen der Flüssigphasen-Adsorption und die aktuellen Entwicklungen zur adsorptiven Entschwefelung flüssiger Kraftstoffe beschrieben.

3.2.1 Grundlagen

Die Adsorption basiert auf der Bindung von Molekülen aus einer fluiden Phase an der Oberfläche eines porösen Feststoffs, dem so genannten Adsorbens (vgl. Abb. 3-3).

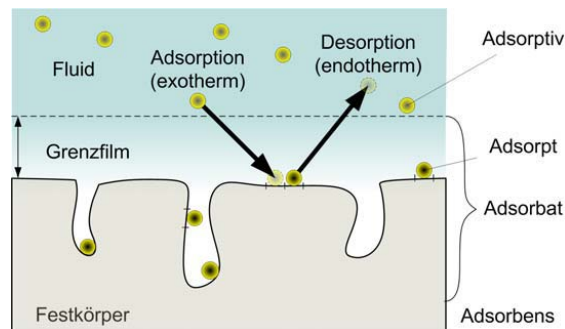


Abb. 3-3: Schema des Adsorptions-Desorptionsprozesses [63, S. 15]

Die Adsorption lässt sich in drei Teilschritten veranschaulichen. Zunächst diffundiert das Adsorptiv, das zu bindende Molekül, durch die Grenzschicht an die Oberfläche des Adsorbens. Von dort wird es in das Innere der Poren transportiert, wo es sich unter Freisetzung von Wärmeenergie an einem unbesetzten aktiven Zentrum anlagert [64, S. 3]. Das beladene Adsorbens muss anschließend ersetzt oder durch Desorption regeneriert werden. Die Desorption ist die Umkehrung der Adsorption. Die adsorbierten Moleküle werden vom Feststoff gelöst und in die freie fluide Phase überführt. [64, S. 39].

Es wird zwischen den Bindungsprinzipien der Chemisorption und der Physisorption unterschieden, die durch unterschiedlich starke Bindungen gekennzeichnet sind. Bei der Chemisorption geht das angelagerte Adsorpt eine chemische Bindung mit dem Adsorbens ein. Diese Form der Adsorption ist in der Regel irreversibel oder zumindest nicht vollständig desorbierbar. Nach der vollständigen Beladung muss das Adsorbens entsorgt werden. Eine relativ schwache und in der Regel reversible Bindung liegt der Physisorption zu Grunde. Die Bindung basiert auf intermolekularen Kräften ohne Elektronenübergang. Dazu gehören van der Waals-, Dipol-, Dispersions- oder Induktionskräfte [65, S. 2ff.].

Für die Beschreibung der Vorgänge bei der Adsorption sind die Betrachtung der Thermodynamik, der Kinetik und der Dynamik von Bedeutung.

3.2.1.1 Thermodynamik

Durch ein von außen aufgeprägtes Ungleichgewicht läuft die Adsorption spontan ab, da das Stoffsystem wieder ein thermodynamisches Gleichgewicht anstrebt. Dies geht mit der Verringerung der Gibbschen Enthalpie einher ($\Delta G < 0$). Weil die Anzahl der Freiheitsgrade sich durch die Bindung des Adsorptivs verringert, ist auch die Entropiedifferenz negativ ($\Delta S < 0$). Damit folgt aus dem Fundamentalsatz der Thermodynamik (Gl. 3-6), dass Adsorptionsprozesse exotherm verlaufen ($\Delta H < 0$) [66, S.19].

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3-6)$$

Umgekehrt ist die Desorption endotherm, so dass für die Regeneration des Adsorbens eine konstante, externe Wärmequelle zur Verfügung gestellt werden muss.

Im thermodynamischen Adsorptionsgleichgewicht sind die chemischen Potentiale der fluiden Phase und der adsorbierten Phase identisch. Für ein gegebenes Adsorbens ist das Gleichgewicht durch die Adsorptivkonzentration im freien Fluid, die Beladung des Adsorbens und die Temperatur des Systems festgelegt. Da die Temperatur während der Adsorption konstant gehalten wird, ergibt sich im Gleichgewicht eine direkte Korrelation zwischen der Adsorptivkonzentration im Fluid und der Gleichgewichtsbeladung, die in Form von Adsorptionsisothermen dargestellt werden kann (Abb. 3-4) [67, S. 7ff.].

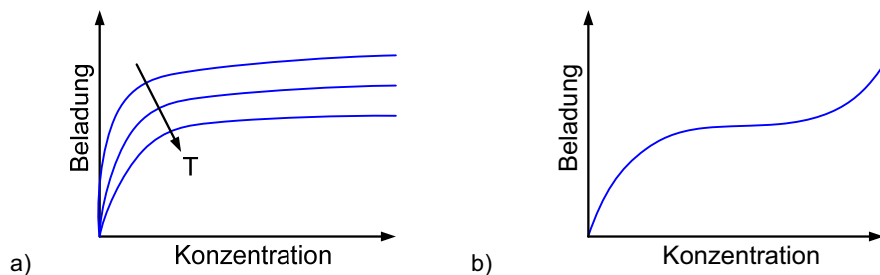


Abb. 3-4: Darstellung des Gleichgewichtes der Flüssigphasenadsorption durch Adsorptionsisothermen nach [67, S. 4]

Im einfachsten Fall von nur einer adsorbierenden Komponente im Fluid ergibt sich im Idealfall die Lagmuir-Isotherme (Abb. 3-4, a). Die Beladung des Adsorbens sinkt mit steigender Temperatur und nimmt mit höherer Adsorptivkonzentration zu. Bei mehreren Komponenten wird die Gleichgewichtsbeladung noch durch die Konzentration der anderen Komponenten im Fluid beeinflusst und es ergeben sich mehrstufige Isothermen (Abb. 3-4, b):

Bei Gemischsystemen wird auf mathematische Modelle zurückgegriffen, die aus experimentell ermittelten Einzeladsorptionsdaten für die adsorbierbaren Komponenten das Gleichgewicht berechnen. Da die Zahl der Komponenten in Mitteldestillaten zu hoch für die Bestimmung der einzelnen Gleichgewichte ist und die Zusammensetzung der Schwefelverbindungen stark mit dem jeweiligen Rohöl variiert, ist dieses Vorgehen für die Entschwefelung von Mitteldestillaten nicht sinnvoll.

3.2.1.2 Kinetik der Adsorption

Der durch die Thermodynamik beschriebene Gleichgewichtszustand stellt sich erst nach einer gewissen Zeit ein. Die Geschwindigkeit, mit der sich das neue Gleichgewicht einstellt, beschreibt die Adsorptionskinetik.

Sowohl die Stoff- als auch die Energietransportwiderstände des Systems beeinflussen die Kinetik. Aufgrund der vergleichsweise hohen Wärmekapazität von Flüssigkeiten kann bei der Flüssigphasenadsorption von einer näherungsweise isothermen Adsorption ausgegangen werden. Daher kann der Einfluss des Wärmeabtransports nach der Adsorption auf die Gesamtkinetik vernachlässigt werden. Auch die eigentliche Adsorption, die Anlagerung des Adsorptivs an den freien Oberflächenplätzen des Adsorbens, ist in der Regel nicht geschwin-

digkeitsbestimmend und kann somit vernachlässigt werden. Folglich wird die Kinetik durch den Stofftransport des Adsorptivs zum aktiven Zentrum des Adsorbens bestimmt [64, S. 79].

3.2.1.3 Dynamik der Adsorption - Durchbruchskurve

Für technische Adsorptionsprozesse werden bevorzugt Festbettadsorber eingesetzt. Die darin ablaufenden zeit- und ortsabhängigen Vorgänge werden durch die Gleichgewichtslage und die Kinetik bestimmt. Während der Adsorption nimmt das Adsorbens bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes Adsorptiv aus dem vorbeiströmenden Fluid auf. Aufgrund der beschriebenen Stoffübergangswiderstände läuft dieser Prozess verzögert ab, so dass sich im Fluid ein Konzentrationsprofil, wie es in Abb. 3-5 dargestellt ist, ausbildet. Für das Adsorbens ergibt sich ein ähnliches Beladungsprofil, dessen Höhe durch die Thermodynamik und dessen Form durch die Kinetik bestimmt wird [66, S. 160f.].

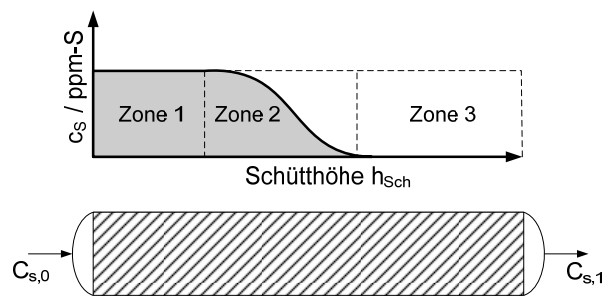


Abb. 3-5: Konzentrationsprofil in einem Festbettadsorber nach [66, S. 161]

Aufgrund dieser Charakteristik kann der Adsorber in drei Bereiche aufteilt werden:

- In der ersten Zone hat das Adsorbens bereits die Gleichgewichtsbeladung erreicht. Hier wird kein Adsorptiv mehr aufgenommen. Das Fluid durchströmt diesen Bereich mit der Eingangskonzentration $c_{s,0}$.
- Die Adsorptionszone (Zone 2) ist der aktive Bereich, in dem die Adsorption stattfindet. Das charakteristische Konzentrationsprofil wird durch die Gleichgewichtslage und die Kinetik bestimmt.
- Zwischen der Adsorptionszone und dem Austritt aus dem Festbett (Zone 3) ist das Adsorbens unbeladen. Das Fluid besitzt in diesem Teil des Adsorbers kein Adsorptiv mehr und es findet keine Adsorption statt.

Da das Konzentrationsprofil im Festbettadsorber nicht direkt gemessen werden kann, wird der zeitliche Verlauf der Adsorptivkonzentration c im Produkt am Adsorberausgang aufgenommen. Daraus ergibt sich die Durchbruchskurve, die die Adsorptionsdynamik widerspiegelt. Der typische Verlauf einer Durchbruchskurve ist in Abb. 3-6 abgebildet.

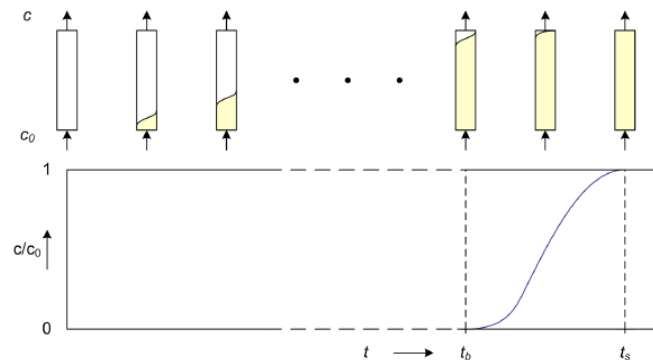


Abb. 3-6: Verlauf der Durchbruchskurve [63, S. 24]

Die Adsorptionszone bewegt sich stetig in Strömungsrichtung durch die Adsorbenschüttung. Bevor die Adsorptionszone den Adsorberraustritt erreicht, tritt in der Regel kein Adsorptiv aus dem Reaktor aus. Der Zeitpunkt des ersten Auftretens von Adsorptiv wird „Durchbruchzeit“ t_b genannt. Von da an steigt der Adsorptivgehalt des Produktes kontinuierlich an, bis er den Eingangsgehalt c_0 erreicht und die Adsorption zum Erliegen kommt [66, S. 163].

Bei mehreren adsorbierbaren Komponenten bilden sich verschiedene Adsorptionszonen aus, die sich je nach der Adsorptionsdynamik der Einzelkomponenten unterschiedlich schnell durch den Adsorber bewegen. Dabei treten Verdrängungseffekte auf, die zu einem gegenüber der Einzeladsorption veränderten Durchbruchverlauf führen [66, S. 163].

Technische Adsorberbauformen

Technische Adsorptionsprozesse greifen auf unterschiedliche Bauformen zurück. In einem Festbettadsorber wird eine ruhende Adsorbenschüttung vom Fluid durchströmt. Vorteilhaft sind eine geringe Abnutzung des Adsorbens und damit eine lange Lebensdauer, die Lageunabhängigkeit und geringe Kosten aufgrund einer einfachen Verfahrenstechnik.

In Fließbettadsorbern, wie sie z.B. für den S-Zorb Prozess eingesetzt werden, wandert die Adsorbenschüttung durch den Reaktor, während sie vom Fluid durchströmt wird. Das beladene Adsorbens wird außerhalb des Adsorbers regeneriert und dem Kreislauf wieder zugeführt.

Eine Mischform aus fester und bewegter Adsorbenschüttung ist der Rotoradsorber. Dabei werden mehrere Festbetteinheiten verwendet, die auf einem Rotor – wie die Trommel eines Revolvers – zyklisch durch den Apparat bewegt werden. Dabei können mehrere Schüttungen parallel oder in Reihe geschaltet zu einer effektiveren Ausnutzung des Adsorbens führen [64, S. 301].

3.2.2 Stand der Technik

Während nicht regenerierbare Adsorbentien zur Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen zur Verfügung stehen, ist bisher kein regenerierbares Adsorbens mit genügender Kapazität kommerziell verfügbar. Da für Brennstoffzellen-APUs Wartungsintervalle von mehr als 1000

h erreicht werden müssen, kann jedoch nur ein Adsorberkonzept mit integrierter Regeneration eingesetzt werden. Nicht regenerierbare Adsorbentien können nur als zusätzlicher Sicherheitsfilter eingesetzt werden, um den Reformier bei einem Defekt der Entschwefelung kurzzeitig zu schützen.

1.) Einer der ersten Versuche, die adsorptive Entschwefelung zu kommerzialisieren, war der 1998 patentierte Irvad Prozess [68]. Als Adsorbens wird ein mit Metallionen dotiertes aktiviertes Aluminium eingesetzt. Das Adsorbens wurde kommerziell unter der Bezeichnung Selexsorb CD von der Firma Alcoa vertrieben.

Der Prozess basiert, ähnlich dem S-Zorb Prozess, auf einem Fließbettkonzept und besteht aus einem Adsorptions- und einem Regenerationsreaktor. Die vierstufige Adsorption findet bei Temperaturen unter 40°C ohne Zugabe von Wasserstoff statt. Die ebenfalls mehrstufige Desorption wird unter Wasserstoffatmosphäre im Temperaturbereich zwischen 70°C und 270°C durchgeführt. Die für die Kommerzialisierung vorgesehene Zielanwendung war die Entschwefelung einer Benzinfraktion von 1276 ppm auf unter 100 ppm [69]. Da die Zielvorgaben nicht im vorgegebenen Entwicklungszeitraum erreicht werden konnten, wurden die Arbeiten eingestellt. [70]

2.) Da Alcoa die Entwicklung der Selexsorb Adsorbentien auf Basis von Ag-Al₂O₃ weiter fortgeführt hat [71], ist die Eignung dieser Adsorbentien für die Zielanwendung zu prüfen. Mittlerweile wurden die Vermarktungsrechte der Selexsorb Adsorbensfamilie an BASF verkauft.

3.) Intensive Forschungsarbeiten zur Entwicklung von Adsorbentien zur Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen werden insbesondere von den Arbeitsgruppen um R.T. Yang von der Michigan University und Y. Song von der Pennsylvania State University vorangetrieben. Die Arbeiten werden im Rahmen des „Advanced Fuel Cell Program“ durch das U.S. Office of Naval Research und verschiedene weitere militärische Entwicklungsprojekte finanziert. Die Projekte richten sich speziell auf die Entschwefelung von Benzin, Kerosin und Dieselmotorkraftstoffen für Benzinmotoren APU Systeme [72].

Die an der Michigan University entwickelten Adsorbentien binden die Schwefelmoleküle bei Raumtemperatur über π -Komplex Bindungen. Da die Bindungskräfte stärker als bei van der Waals Bindungen sind, können mit π -Komplex Bindungen höhere Selektivitäten erreicht werden [73, S. 760ff.]. Dennoch sind die Bindungskräfte geringer als bei der Chemiesorption und können durch herkömmliche Desorptionsprozesse, wie z.B. das Anheben der Temperatur oder das Absenken des Druckes, wieder aufgebrochen zu werden [74].

Durch Modellrechnungen und Versuche mit Modellkraftstoffen wurde eine große Zahl potentieller π -Komplex-Adsorbentien systematisch untersucht [75; 76; 77; 78; 79; 80; 81; 82, S. 7649 ff.]. Vergleichbare Ergebnisse zur Adsorptionskapazität der ausgewählten Materialien liegen für einen U.S. Dieselmotorkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von 297ppm vor [83].

Adsorbens	Durchbruchskapazität (mg S / g)
Aktivkohle (Calgon Typ PCB)	< 0,5
Selexsorb CDX	2,63
Cu(I)-Y (VPIE)	8,89
CDX / Cu(I)-Y (VPIE)	10,44
Ni(II)-Y (SSIE)	5,06
CDX / Ni(II)-Y (SSIE)	6,11

Tab. 3-1: Durchbruchskapazitäten für ein Produkt mit 1 ppm Schwefel von ausgewählten π -Komplex-Adsorbentien für U.S. Dieselmotorkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von 297 ppm [83]

Mit dem kommerziell verfügbaren Aktivkohle-Adsorbens können weniger als 0,5 mg Schwefel pro Gramm Adsorbens gebunden werden, bis das Produkt mehr als ein ppm Schwefel enthält. Das beste Ergebnis in der Kategorie der π -Komplex-Adsorbentien konnte mit Cu(I)-Y Zeolithen erzielt werden, nämlich eine dreimal höhere Durchbruchskapazität als für Selexsorb CDX. Noch höhere Kapazitäten konnten nur durch eine Kombination des Kupferzeolithen mit Selexsorb CDX erreicht werden.

Versuche mit Flugturbinenkraftstoffen machten jedoch die Nachteile des Adsorbens deutlich. In weiteren Arbeiten wurde mit Cu(I)-Y (VPIE) für JP-5 mit 1172 ppm-S nur eine Durchbruchskapazität von weniger als 0,5 mg/g ermittelt (vgl. Tab. 3-2).

Adsorbens	Durchbruchskapazität 1 ppm-S (mg S / g)	Durchbruchskapazität 9 ppm-S (mg S / g)
Cu(I)-Y (VPIE)	< 0,5	< 0,5
PdCl ₂ /AC	1,9	4,6

Tab. 3-2: Durchbruchskapazitäten der Adsorbentien Cu(I)-Y (VPIE) und PdCl₂/AC für ein Produkt mit 1 ppm, bzw. 9 ppm Schwefel mit JP-5 mit einem Schwefelgehalt von 1172 ppm [82, S. 7652ff.]

Als Begründung für die geringe Kapazität wird der negative Einfluss von Polyaromaten und Stickstoffverbindungen im Kraftstoff angeführt werden [84]. Aus diesem Grund und weil die Regeneration sehr aufwändig ist und eine zusätzliche Aktivierung erfordert, ist das Cu(I)-Y Adsorbens nicht für technische Anwendungen geeignet.

Bessere Ergebnisse für JP-5 mit 1172 ppm-S zeigte das neu vorgestellte PdCl₂/AC Adsorbens, das ebenfalls π -Komplex-Bindungen nutzt. Da das Adsorbens auf einem Aktivkohle-träger basiert, kann es jedoch nicht oxidativ regeneriert werden. Bei der Regeneration mit Lösungsmitteln wurden nach der Regeneration nur 72 % der Kapazität wiederhergestellt [82,

S. 7652ff.], so dass auch dieses Material nicht in Brennstoffzellen-APUs eingesetzt werden kann.

Als letztes π -Komplex-Adsorbens verbleibt der Nickelzeolith Ni(II)-Y (SSIE) (vgl. Tab. 3-1). Neben einer Kapazität von 5,06 mg/g für Dieselmotorkraftstoff zeichnet es sich durch eine einfache oxidative Regeneration aus [83]. Derzeit scheint das Adsorbens am besten für die Zielanwendung geeignet zu sein. Eine Überprüfung der Adsorptionskapazität mit dem beschriebenen JP-5 mit hohem Aromaten- und Stickstoffgehalt wurde jedoch bisher nicht veröffentlicht.

4.) An der Pennsylvania State University wurde ebenfalls eine Vielzahl möglicher Adsorbentien systematisch untersucht. Viel versprechende Ergebnisse zeigen auch dort die auf Nickel basierenden Materialien (vgl. Tab. 3-3).

Adsorbens	Kraftstoff	Schwefelgehalt [ppm]	Temperatur [°C]	Durchbruchskapazität
				10 ppm [mg S / g]
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Benzin	305	20	< 0,8
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Benzin	305	200	7,3
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	JP-8	736	200	9,9
Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Light JP-8	380	200	14,2
KYNiE-3	Light JP-8	380	80	4,44
KYNiE-3	Light JP-8	380	80	1,48

Tab. 3-3: Durchbruchskapazitäten von Adsorbentien auf Nickel Basis für ein Produkt mit 10 ppm Schwefel mit verschiedenen Kraftstoffen [85; 36, S. 1116 ff.; 86]

Für ein Ni-SiO₂ Adsorbens ergab sich mit einem kommerziellen Benzin bei Raumtemperatur nur eine geringe Kapazität von weniger als 0,8 mg/g. Wird die Adsorption mit gasförmigem Kraftstoff bei 200°C durchgeführt, lässt sich die Kapazität um mehr als den Faktor 9 steigern [85]. Versuche mit Flugturbinenkraftstoffen machten die positiven Effekte einer Kopplung der Adsorption mit der destillativen Abtrennung deutlich. Für JP-8 mit 736 ppm Schwefel ergibt sich eine Durchbruchskapazität von 9,9 mg/g. Für eine leichte 70% (Vol) Teilfraktion desselben Kraftstoffs mit 380 ppm Schwefel kann die Kapazität um über 40% gesteigert werden [36, S. 1116ff.]. Der Anwendung des Adsorbens in Brennstoffzellen-APUs stehen die folgenden Nachteile entgegen:

- Ni/SiO₂-Al₂O₃ erfordert eine Adsorptionstemperatur von 200°C, so dass der Kraftstoff zumindest teilweise verdampft werden muss.
- Das Adsorbens muss nach der oxidativen Regeneration unter Wasserstoffatmosphäre aktiviert werden.

Weitere Untersuchungen wurden mit Ni-Y-Zeolithen durchgeführt. Mit einem reduzierten Ni(I)-Y Zeolith (KYNiE-3) konnte bei 80°C eine Kapazität von 4,44 mg/g erreicht werden. Im unreduzierten Ni(II) Zustand wurden noch 1,48 mg/g erreicht. Vorteilhaft ist, dass im unreduzierten Zustand eine vollständige Regeneration mit Luft bei 300°C in 1-2 h möglich ist [86].

5.) Die U.S. Firma Mesoscopic Devices hat ein Konzept für die Applikation eines adsorptiven Entschwefelungsprozesses mit integrierter Regeneration in mobilen Brennstoffzellensystemen patentiert [87]. Über ein Mehrwege-Drehventil werden 12 Festbettreaktoren eines Rotoradsorbers so verschaltet, dass eine hohe Ausnutzung der eingesetzten Adsorbensmenge möglich ist (siehe Abb. 3-7).

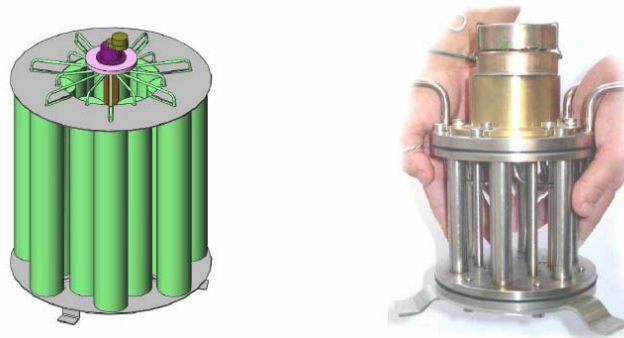


Abb. 3-7: Mesoscopic Devices Entschwefelungssystem; links: 50 kW Einheit, rechts: 5 kW Prototyp [88]

Während zweimal je 5 Adsorber in Reihe geschaltet zur Adsorption eingesetzt werden, findet in den übrigen beiden Adsorbern die Desorption statt. Das nicht näher spezifizierte Adsorbens wird mit Luft in 60-100 Minuten bei 500°C regeneriert und erreicht für eine Produktqualität von 10 ppm-S mit einem JP-8 mit 1500 ppm-S eine Durchbruchkapazität von weniger als 0,6 mg/g. Bei mehr als 300 Adsorptionszyklen waren keine Degradationseffekte erkennbar [89]. Einen ähnlichen, ebenfalls auf im Kreis angeordneten Festbettadsorbern basierenden Prototypen, stellte die Firma Aspen Products Group vor [90]. Angaben zum eingesetzten Adsorbens und der Kapazität liegen nicht vor.

3.2.3 Bewertung

Im Gegensatz zur destillativen Abtrennung und der Pervaporation ist die adsorptive Entschwefelung prinzipiell zur Feinreinigung von flüssigen Kraftstoffen auf Schwefelgehalte von weniger als 10 ppm geeignet. Die Realisierung hängt jedoch entscheidend von der Auswahl eines geeigneten Adsorbens ab.

Da derzeit keine regenerierbaren Adsorbentien zur Entschwefelung von Kraftstoffen in der Flüssigphase kommerziell vertrieben werden, muss auf Adsorbentien für andere Anwendungen oder auf neue Materialien im Forschungsstadium zurückgegriffen werden. Die Auswahl der Adsorbentien ist zusätzlich dadurch eingeschränkt, dass militärisch unterstützte Entwicklungen nicht frei verfügbar sind.

Um zu bewerten, ob ein Adsorbens für die Zielanwendung geeignet ist, müssen vergleichbare Daten mit den verfügbaren Materialien experimentell ermittelt werden. Folgende Auswahlkriterien sind dabei ausschlaggebend:

- Die Adsorptionskapazität bedingt die benötigte Menge an Adsorbens. Eine zu geringe Kapazität hat zur Folge, dass die Produktqualität nicht den Anforderungen entspricht oder der Prozess aufgrund der Baugröße nicht technisch umsetzbar ist.
- Für technische Anwendungen muss eine Lebensdauer von mehr als 1000 h erreicht werden. Daher ist eine hohe thermische Stabilität, geringer Abrieb und eine gute Regenerierbarkeit des Adsorbens erforderlich.
- Das Adsorbens muss mit den im Brennstoffzellensystem verfügbaren Medien, mit möglichst geringem Energieaufwand und in minimaler Zeit regenerierbar sein.

In einer anschließenden Prozessbewertung muss darüber hinaus für das ausgewählte Adsorbens geprüft werden, ob die folgenden Nachteile des Adsorptionsprozesses der technischen Anwendung entgegenstehen:

- Während der Adsorptionsprozess in der Flüssigphase bei milden Betriebsbedingungen abläuft, sind zur Regeneration des Adsorbens teilweise Temperaturen von mehr als 350°C erforderlich. Der hierzu erforderliche Energieaufwand muss daher bewertet werden.
- Bei der Regeneration geht ein Teil des Kraftstoffs verloren, der nach der Adsorption in den Poren des Adsorbens verbleibt. Daher muss der Einfluss des Kraftstoffverlusts auf den Systemwirkungsgrad in Betracht gezogen werden.

3.3 Ionische Flüssigkeiten

Ein neues Konzept zur Entschwefelung von Mineralölfractionen ist die Flüssig/Flüssig-Extraktion mit ionischen Flüssigkeiten (ionic liquid - IL) [91]. Vorteilhaft für die Anwendung in Brennstoffzellen-APUs ist, dass das Verfahren bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck arbeitet und weder Wasserstoff noch einen Katalysator benötigt [92, S. 148].

3.3.1 Grundlagen

Ionische Flüssigkeiten bestehen ausschließlich aus Ionen und werden von herkömmlichen Salzschnmelzen dadurch abgegrenzt, dass sie bereits bei Temperaturen unter 100°C als relativ niedrigviskose Flüssigkeit vorliegen. Wichtige Eigenschaften wie Schmelzpunkt, thermische Stabilität und Löslichkeitseigenschaften der auch als „Designer Solvents“ bezeichneten Flüssigkeiten, können durch Wahl des Kations und des Anions in weiten Bereichen eingestellt werden. Weiterhin wird die destillative Produktabtrennung stark vereinfacht, weil ionische Flüssigkeiten praktisch keinen Dampfdruck haben. Daher eignen sich ionische Flüssigkeiten hervorragend als Lösungsmittel für Extraktionsprozesse [92, S. 150].

Umfangreiche Forschungen zur Extraktion mit ionischen Flüssigkeiten befassen sich mit Verfahren zur Entfernung polarer Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere zur Entschwefelung flüssiger Kraftstoffe. Dazu werden solche ionischen Flüssigkeiten eingesetzt, die eine Mischungslücke mit dem Kohlenwasserstoffgemisch und ein hohes Lösungsvermögen für organische Schwefelverbindungen haben [93, S. 317].

Zur Entschwefelung von Mitteldestillaten wird ein aus drei Teilschritten bestehender Prozess eingesetzt (vgl. Abb. 3-8). Im ersten Schritt, der Extraktion, werden der Kraftstoff und die

ionische Flüssigkeit durchmischt, so dass im Gleichgewicht ein Teil der Schwefelverbindungen aus dem Kohlenwasserstoff ohne chemische Veränderung in der ionischen Flüssigkeit gelöst wird. Als Mechanismus wird von der Bildung von Flüssigkathraten sowie von Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronen der aromatischen Schwefelverbindungen und dem Imidazolium-Ring der ionischen Flüssigkeit ausgegangen [93, S. 318]. Um den Schwefelgehalt auf den vorgegebenen Zielwert zu reduzieren, kann eine mehrstufige Extraktion erforderlich sein.

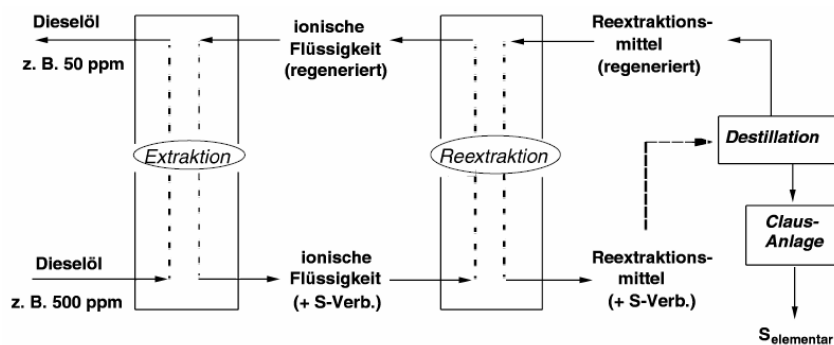


Abb. 3-8: Konzept zur Extraktion von Schwefelverbindungen aus Diesel mit ionischen Flüssigkeiten [92, S. 149]

Im zweiten Teilschritt wird die ionische Flüssigkeit regeneriert. Eine destillative Abtrennung der Schwefelverbindungen ist nicht möglich, da die Zersetzungstemperatur der untersuchten ionischen Flüssigkeit unter dem Siedepunkt der Schwefelverbindungen im Kerosin liegt. Zur Regeneration der verwendeten ionischen Flüssigkeiten kann diese stattdessen durch Reextraktion gereinigt werden. Zur Reextraktion werden Medien verwendet, die eine Mischungslücke mit der ionischen Flüssigkeit haben, aber eine hohe Löslichkeit für Schwefelverbindungen aufweisen und sehr leichtflüchtig sind. Zur Wiederverwendung des Reextraktionsmittels muss dieses im dritten Teilschritt destillativ gereinigt werden, so dass nur die extrahierten Verunreinigungen mit geringen Mengen des Kohlenwasserstoffgemischs zurück bleiben [94, S. 84 ff.].

3.3.2 Stand der Technik

Eßer hat zur Auswahl geeigneter ionischer Flüssigkeiten die Extraktion von Schwefelverbindungen aus einem Modellkraftstoff mit über 50 ionischen Flüssigkeiten untersucht. Die Kriterien dabei waren eine geringe Querlöslichkeit von Kohlenwasserstoffen in der ionischen Flüssigkeit, die industrielle Verfügbarkeit sowie ein hoher Verteilungskoeffizient K_N als Maß für die Extraktionseffizienz [94, S. 45]:

$$K_N = \frac{m_{S,IL} / m_{IL}}{m_{S,Öl} / m_{Öl}} \quad (3-7)$$

Der Verteilungskoeffizient ist als das Verhältnis des Massenanteils des Schwefels in der ionischen Flüssigkeit zu dem Massenanteil des Schwefels im Kraftstoff im Gleichgewichtszustand definiert. Vier leistungsfähige ionische Flüssigkeiten sind in Tab. 3-4 aufgeführt.

Ionische Flüssigkeit	K_N [(mg _S kg _{IL} ⁻¹)(mg _S kg _{Öl} ⁻¹) ⁻¹]	Querlöslichkeit [% (Masse)]	
		n-C ₁₂	Cyclo-C ₆
[BMIM]Cl/AlCl ₃	4,0	-	-
[BEIM][EtSO ₄]	2,0	< 1	5
[BMIM][OcSO ₄]	1,9	6,0	40,2
[EMIM][EtSO ₄]	0,8	< 1	2,5

Tab. 3-4: Verteilungskoeffizient K_N als Maß für die Extraktionseffizienz für verschiedene ionische Flüssigkeiten [94, S. 45ff.; 93, S. 317].

Den höchsten Verteilungskoeffizienten zeigte 1-n-Butyl-3-Methylimidazoliumtetrachloraluminat ([BMIM]AlCl₃). Eine hohe Korrosivität, eine geringe Hydrolysestabilität sowie Umweltschutzüberlegungen stehen jedoch der technischen Verwendung halogenhaltiger ionischer Flüssigkeiten entgegen. Ebenfalls gute Ergebnisse wurden mit 1-n-Butyl-3-Ethylimidazoliumethylsulfat [BEIM][EtSO₄] erzielt. Die Flüssigkeit wurde aufgrund mangelnder kommerzieller Verfügbarkeit und hoher Preise für die Ausgangsstoffe bisher nicht weiter untersucht [94, S. 49].

Halogenfreie Flüssigkeiten mit guter Hydrolysestabilität, die aus relativ preiswerten Grundmaterialien hergestellt werden können und viel versprechende Verteilungskoeffizienten aufweisen, sind:

- 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium-Octylsulfat ([BMIM][OcSO₄])
- 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-Ethylsulfat ([EMIM][EtSO₄]).

Batchversuche mit unterschiedlichen realen Diesel- und Heizölen ergaben jedoch bei gleichen Bedingungen nur Verteilungskoeffizienten von weniger als 0,4. Diese Abweichungen sind durch die komplexe Zusammensetzung des realen Kraftstoffs begründet, die sich nicht vollständig durch Modellfluide abbilden lässt [94, S. 99ff.]. Versuche, die im Rahmen der hier beschriebenen Arbeit am IEF-3 durchgeführt wurden, ergaben für Heizöl EL nur Verteilungskoeffizienten von weniger als 0,25 [95, S. 40ff.]. Die Ergebnisse einer mehrstufigen Entschwefelung sind in Abb. 3-9 dargestellt.

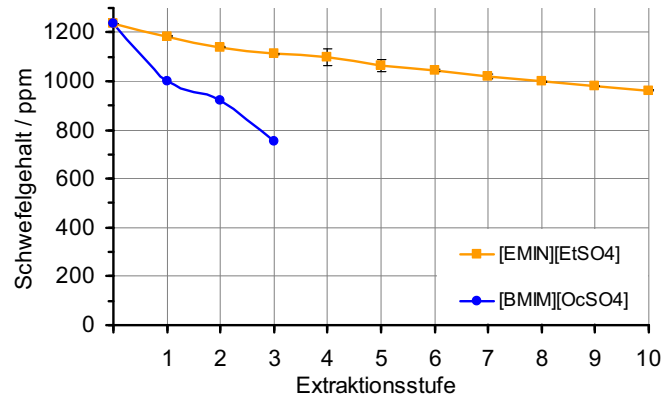


Abb. 3-9: Mehrstufige extractive Entschwefelung von Heizöl EL mit den ionischen Flüssigkeiten [EMIM][EtSO₄] und [BMIM][OcSO₄] nach [95, S. 39f.]

Mit [BMIM][OcSO₄] konnte der Schwefelgehalt in einem dreistufigen Prozess um 39 % reduziert werden. Eine noch geringere Entschwefelungsleistung wurde mit [EMIM][EtSO₄] beobachtet. Nach 9 Stufen wurde der Schwefelgehalt um nur 20 % verringert [95, S. 39f.].

Ein für die technische Umsetzung entscheidender Punkt ist die Löslichkeit von ionischer Flüssigkeit und Kraftstoff. Verbleibt nach der Phasentrennung ionische Flüssigkeit im Kraftstoff, wird die Produktqualität beeinträchtigt und der Verlust an ionischer Flüssigkeit muss neu hinzugefügt werden. In mehr als 1000 Versuchen konnte nach der Phasentrennung durch Zentrifugieren nachgewiesen werden, dass der im Kraftstoff gelöste Anteil ionischer Flüssigkeit unter der Nachweisgrenze von 1 ppm liegt [93, S. 319]. Eigene Untersuchungen ohne den Einsatz einer Zentrifuge ergaben mit [BMIM][OcSO₄] nach einer Ruhezeit von mehr als einer Stunde zur Phasentrennung, dass immer noch ionische Flüssigkeit in Dieselkraftstoff nachgewiesen werden konnte. Dies wird auf eine nicht vollständige Phasentrennung zurückgeführt. Für [EMIM][EtSO₄] konnte dagegen keine ionische Flüssigkeit im Kraftstoff nachgewiesen werden [95, S. 26ff.].

Eine deutlich höhere Löslichkeit ist für Kohlenwasserstoffe in ionischen Flüssigkeiten zu beobachten. Für reale Diesel- und Gasöle wurde eine Querlöslichkeit von bis zu 12 % (Masse) in [BMIM][OcSO₄] und bis zu 3,8 % (Masse) in [EMIM][EtSO₄] nachgewiesen [94, S. 46f.]. Die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in ionischen Flüssigkeiten hat zur Folge, dass beim Extraktionsprozess ein Teil des zu entschwefelnden Kraftstoffs verloren geht, und dass der in der ionischen Flüssigkeit gelöste Anteil des Reextraktionsmittels in den Kraftstoff übergeht.

Einen anderen Weg zur Entschwefelung mit ionischen Flüssigkeiten verfolgt Huang. Dabei wird eine ionische Flüssigkeit mit einer Cu(I) Gruppe hergestellt, die an der University of Michigan zur fest/flüssig-Adsorption verwendet wird. Diese ionische Flüssigkeit, BMImCu₂Cl₃, bindet die Schwefelverbindungen über einen π -Komplex und erreicht bessere Entschwefelungsleistungen als die von Eßer untersuchten Flüssigkeiten [96].

Ein weiterer Unterschied zu den von Eßer untersuchten Flüssigkeiten ist, dass die prozentuale Verminderung des Schwefelgehaltes bei der Extraktion von Ölen mit geringeren Schwefelgehalten zunimmt, so dass mit weniger Aufwand tiefentschwefelte Kraftstoffe hergestellt werden können. Dies wird damit begründet, dass sich diese Art der Entschwefelung wie eine Adsorption mit einer bestimmten Anzahl aktiver Zentren verhält und nicht wie eine Extraktion, die einen Gleichgewichtszustand anstrebt. Der technischen Anwendung stehen derzeit die mangelnde Verfügbarkeit der ionischen Flüssigkeit und die bisher fehlende Möglichkeit zur Regeneration der beladenen ionischen Flüssigkeit entgegen.

3.3.3 Bewertung

Die leicht zu beherrschenden Betriebsbedingungen sowohl bei der Extraktion als auch bei der Reextraktion sind ein großer Vorteil für die Entschwefelung in mobilen Brennstoffzellensystemen. Außerdem ist keine Wasserstoffzufuhr erforderlich. Während noch 1999 nur Kleinstmengen von 25 g ionischer Flüssigkeiten bezogen werden konnten, wird die Verfügbarkeit derzeit besser. Einzelne Flüssigkeiten sind heute bereits zu deutlich geringeren Preisen im Tonnenmaßstab verfügbar und toxikologisch untersucht worden, so dass sie industriell eingesetzt werden können. Ökologische und sicherheitstechnische Probleme, wie sie bei flüchtigen organischen Lösungsmitteln auftreten, sind nicht gegeben, weil das Entweichen der ionischen Flüssigkeit in die Umgebung aufgrund des nicht messbaren Dampfdruckes vermieden werden kann.

Während die ersten veröffentlichten Ergebnisse zur Entschwefelung von Modellkraftstoffen viel versprechend waren, zeigen neue Untersuchungen mit realen Kraftstoffen deutlich geringere Leistungen. Die Flüssigkeit [EMIM][EtSO₄] ist für eine technische Anwendung nicht geeignet, da der Schwefelgehalt nach 9 Entschwefelungsstufen nur um 20 % reduziert werden kann. Bei Einsatz eines mehrstufigen Entschwefelungsprozesses reicht die Entschwefelungsleistung der Flüssigkeit [BMIM][OcSO₄] zumindest für eine Vorentschwefelung aus. Zur Reduzierung des Schwefelgehaltes um 39 % ist ein dreistufiger Trennprozess erforderlich. Zusammen mit der Regeneration der ionischen Flüssigkeit ergibt sich jedoch ein hoher verfahrenstechnischer Aufwand, der die Anwendung in mobilen Systemen schwierig macht.

Die schwierige Phasentrennung nach der Extraktion steht jedoch dem mobilen Einsatz von [BMIM][OcSO₄] entgegen. Da das Zentrifugieren in mobilen Systemen zu aufwendig ist, und Erschütterungen im Betrieb die Phasentrennung weiter erschweren, scheint die Anwendung des Verfahrens derzeit nicht möglich.

Zukünftige Entwicklungen können die Anwendbarkeit jedoch deutlich verbessern. Voraussetzung ist die Entwicklung von ionischen Flüssigkeiten, die die Trennleistung der Flüssigkeit [BMIM][OcSO₄] mit den Phasentrenneigenschaften von [EMIM][EtSO₄] verbinden. Eine Verringerung des verfahrenstechnischen Aufwandes bringt die Fixierung der ionischen Flüssigkeit auf Silica-Trägerstrukturen. Erste Versuche zeigten jedoch bis heute nur geringere Verteilungskoeffizienten als das reine Trägermaterial ohne Zusatz von ionischer Flüssigkeit [94, S. 96f.].

3.4 Selektive Oxidation

Ein weiterer Weg zur Entschwefelung ist die Selektivoxidation. In einem ersten Prozessschritt werden die Schwefelverbindungen selektiv zu den entsprechenden Sulfoxiden und Sulfonen oxidiert. Die anschließende Abtrennung der Schwefelverbindungen vom behandelten Kraftstoff ist durch die höhere Polarität der oxidierten Verbindungen deutlich einfacher. Dies erfolgt meist durch die Adsorption an einem festen Adsorbens oder mit einer Extraktion, so dass häufig die Regeneration des Adsorbens, bzw. des Extraktionsmediums als zusätzlicher Prozessschritt anfällt [11, S. 452ff.]. Es gibt verschiedene Ansätze zur selektiven Oxidation der Schwefelverbindungen, von denen jedoch keiner über den Labormaßstab hinaus entwickelt ist. Dazu gehören die Oxidation mit Sauerstoffplasmen, die Photooxidation, die Oxidation mit Peroxiden sowie biologische Verfahren.

3.4.1 Plasmaentschwefelung

3.4.1.1 Grundlagen

Als Plasma werden ionisierte Gase bezeichnet, die neben neutralen Teilchen auch freie Ionen und Elektronen enthalten. Bei der selektiven Oxidation der Schwefelverbindungen mit Sauerstoffplasmen wird an einer Kraftstoffoberfläche durch eine hohe elektrische Ladung ein Sauerstoff-Niederdruckplasma erzeugt [97].

3.4.1.2 Stand der Technik

Bei einem Betriebsdruck von weniger als 100 mbar (abs) muss die Kraftstofftemperatur auf -50°C abgesenkt werden, um den Dampfdruck des Kraftstoffs abzusenken, da Reaktionen in der Gasphase reaktionshemmend wirken. Für die Reaktion sind in dem Plasma nur der atomare- und der Singulett-Sauerstoff relevant. Während atomarer Sauerstoff keine Selektivität für Schwefelverbindungen aufweist und hauptsächlich mit Kohlenwasserstoffen zu Alkoholen reagiert, ist Singulett-Sauerstoff inert gegenüber Kohlenwasserstoffen und oxidiert ausschließlich Schwefelverbindungen. Die Oxidationsprodukte sind im Ausgangsmaterial nahezu unlöslich und werden als separate Phase abgeschieden [98].

3.4.1.3 Bewertung

Für die kommerzielle Anwendung ist das Verfahren derzeit nicht geeignet. Vor einer technischen Umsetzung müssen weitere Grundlagenexperimente durchgeführt werden:

- Die Plasmaerzeugung ist so zu optimieren, dass der Anteil an molekularem Sauerstoff und damit die Teiloxidation des Kraftstoffs minimiert werden.
- Für die wirtschaftliche Nutzung des Verfahrens muss die Betriebstemperatur mindestens 20°C betragen, um auf aufwändige Kühlverfahren zu verzichten. Daher muss eine Anwendung von Normal- oder Hochdruckplasmen entwickelt werden, um für die Reaktion einen ausreichend geringen Dampfdruck des Kraftstoffs zu gewährleisten.
- Laboruntersuchungen mit realen Destillatkraftstoffen sind erforderlich, um die Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse mit Modellkraftstoffen und Rohöl auf reale Mitteldestillate abzuschätzen.

3.4.2 Photooxidation

3.4.2.1 Grundlagen

Bei der Photooxidation werden Photokatalysatoren eingesetzt, die bei Bestrahlung mit UV- oder Sonnenlicht Singulett-Sauerstoff erzeugen. Als Photokatalysator werden z.B. die Farbstoffe Rose Bengale, Methylenblau oder Fullerene in Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol oder Acetonitril eingesetzt [99, S. 8270 ff.; 100, S. 510; 101, S. 1993 ff.]. Die Oxidationsprodukte sind wiederum im Kraftstoff unlöslich und können mit der Katalysatorphase abgetrennt werden.

3.4.2.2 Stand der Technik

Untersuchungen mit Rose Bengal und polymerisierten Fullerenen zeigten mit Modellfluiden Umwandlungsgrade von bis zu 98% bei der Oxidation von Thioether und Sulfiden. Für aromatische Schwefelverbindungen wurde keine oder nur eine geringe Umwandlung beobachtet [100; 101]. Mit N-Methylquinolinium-Tetrafluorobat konnten dagegen Dibenzothiophene nahezu vollständig oxidiert werden, wobei die Reaktionszeiten zwischen 2 und vier Stunden lagen [99, S. 8270]. Bei eigenen Untersuchungen am IEF-3 mit Kerosin und Rose Bengal als Photokatalysator zeigte sich keine Selektivität für die Oxidation der Schwefelverbindungen. Es bildete sich zwar eine zweite gelartige Phase mit Oxidationsprodukten aus, ohne dass jedoch der Schwefelgehalt im Kraftstoff reduziert wurde.

3.4.2.3 Bewertung

Zur Entschwefelung durch Photooxidation liegen nur einzelne, nicht vergleichbare Grundlagenuntersuchungen mit Schwefelverbindungen in reinen Lösungsmitteln vor. Möglicherweise muss eine Mischung verschiedener Photokatalysatoren eingesetzt werden, um aliphatische und heterocyclische Schwefelverbindungen umzusetzen. Eigene Vorversuche zur Entschwefelung von Kerosin haben gezeigt, dass die Ergebnisse der vorhandenen Grundlagenuntersuchungen nicht ohne weiteres auf kommerzielle Kraftstoffe übertragbar sind. Es sind daher umfassende Grundlagenstudien mit unterschiedlichen Katalysatoren und Kraftstoffen erforderlich, bevor dieses Verfahren zu einer technischen Anwendung umgesetzt werden kann.

3.4.3 Oxidation mit Peroxyden

3.4.3.1 Grundlagen

Eine große Zahl an Untersuchungen befasst sich mit der Oxidation von Schwefelverbindungen mit Peroxyden. Meist werden zweiphasige Systeme verwendet, bei denen wässriges Wasserstoffperoxyd als Oxidans mit einem Kraftstoff durchmischt wird. Zur Beschleunigung der Reaktion können verschiedene Katalysatoren, Adsorbentien, Lösungsmittel und der Energieeintrag durch Ultraschall oder Mikrowellen eingesetzt werden [102; 103; 104; 105]. Nach der Reaktion muss die wässrige Phase abgetrennt und die oxidierten Schwefelverbindungen müssen aus dem Kraftstoff entfernt werden.

3.4.3.2 Stand der Technik

Der am weitesten entwickelte Prozess ist das Unipure ASR-2 Verfahren [106], das in Abb. 3-10 schematisch dargestellt ist.

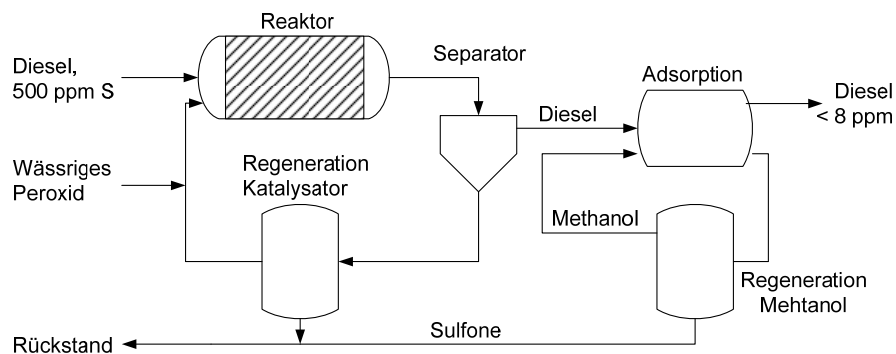


Abb. 3-10: Schematische Darstellung des Unipure Verfahrens [11, S.454]

Der bereits als Pilot-Plant realisierte Prozess basiert auf der Oxidation mit Wasserstoffperoxyd, das in wässriger Phase zugegeben wird. Die als Katalysator zugegebene Ameisensäure muss nach der Oxidation abgetrennt und aufbereitet werden. Die Oxidationsprodukte werden anschließend mit einem Aluminiumoxid-Adsorbens aus dem Kraftstoff entfernt. Das Adsorbens wird mit Methanol gereinigt, welches wiederum zur Wiederverwendung regeneriert werden muss.

3.4.3.3 Bewertung

Obwohl mit der Oxidation mit Peroxyden sehr gute Entschwefelungsleistungen erreicht werden können, spricht neben der komplexen Verfahrenstechnik insbesondere das kontinuierlich zuzuführende Oxidationsmittel gegen die Anwendung in mobilen Brennstoffzellensystemen. Ein zusätzlicher Betriebsstoff, der vom Anwender regelmäßig nachgefüllt werden muss, ist für Fahrzeuge und Flugzeuge zu vermeiden.

3.4.4 Biologische Verfahren

3.4.4.1 Grundlagen

Eine weitere Alternative zur Entschwefelung flüssiger Kraftstoffe sind biotechnologische und biokatalytische Verfahren. Grundlage sind Bakterienstämme, die kohlenstoffreiche Schwefelverbindungen in ihrem Stoffwechsel umwandeln können. Die Stämme trennen durch eine Serie enzymkatalytischer Reaktionen den Schwefel aus der Kohlenwasserstoffverbindung heraus, ohne das Kohlenstoffskelett zu verändern (Abb. 3-11).

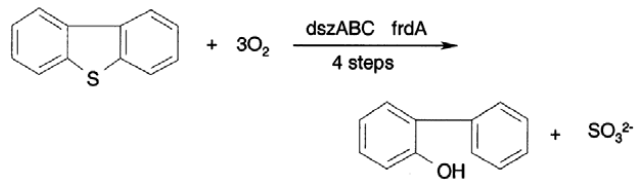


Abb. 3-11: 4-stufiger Umwandlungsprozess zur Entfernung des Schwefels aus Dibenzothiophen mit Bakterien [107]

Die Schwefelverbindungen werden dabei zunächst selektiv oxidiert, bevor die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung aufgebrochen und der Kohlenwasserstoff in das entsprechende Hydroxyphenylbenzolsulfonat umgewandelt wird. Die dabei entstehenden anorganischen Schwefelverbindungen sind in Wasser löslich und können aus dem Produkt herausgefiltert werden. Somit ist eine einfache verfahrenstechnische Abtrennung des Schwefels möglich.

3.4.4.2 Stand der Technik

Im Rahmen von Forschungsarbeiten wurde eine große Zahl von Bakterien untersucht, die nach diesem Prinzip Schwefelverbindungen aufspalten [107; 108; 109]. Bei einstufigen Versuchen zur Entschwefelung von Dieselmotorkraftstoff konnte der Schwefelgehalt zwischen 28% und 86% abgetrennt werden. Die Reaktionszeit liegt in einem Bereich zwischen 10 und mehr als 24 Stunden.

Zur Realisierung eines kontinuierlichen Prozesses werden der zu entschwefelnde Kraftstoff sowie die wässrige Lösung mit den Bakterien mit einem konstanten Volumenstrom in den mehrstufigen Reaktor mit Mischer gegeben. Als Energiezufuhr wird zusätzlich Glukose zugegeben. Ein Teil der Emulsion wird kontinuierlich in ein Settlersystem geführt, wo das entschwefelte Öl von der wässrigen, mit Schwefelverbindungen beladenen Bakterienlösung getrennt wird. Die Bakterienlösung muss in einem Regenerationsschritt aufgearbeitet werden, um die Entsorgung der verwendeten Lösung sowie die ständige Zufuhr neuer Lösung zu vermeiden [107]. Eine Vereinfachung des Prozesses kann in Zukunft durch die Fixierung der Bakterien auf Nylonfasern möglich sein, so dass die Abtrennung der Bakterien aus dem Öl entfällt [110].

3.4.4.3 Bewertung

Für die Anwendung biologischer Verfahren zur Entschwefelung von Mitteldestillaten sprechen die einfach zu beherrschenden Betriebsbedingungen. Einem Verfahren mit Rückgewinnung der Bakterienlösung müssen weder Wasserstoff noch andere Betriebsstoffe zugefügt werden. Die folgenden Punkte stehen der Anwendung in Brennstoffzellen-APUs jedoch entgegen:

- Da der Schwefelgehalt nicht in einem Schritt auf die geforderten 10 ppm abgesenkt werden kann, ist ein mehrstufiges Reaktionskonzept erforderlich. Daraus ergibt sich eine sehr aufwändige Verfahrenstechnik, da für jede Stufe eine Phasentrennung und die Regeneration der Bakterienlösung erforderlich sind. Eine Lösung könnte in Zukunft die Bindung der Bakterien auf Nylonfasern bieten. Fixierte Bakterien sind jedoch derzeit nicht verfügbar.

- Bei dem Betrieb in mobilen Brennstoffzellensystemen kann es zu unregelmäßigen Betriebsbedingungen kommen. Die Bakterien dürfen dabei jedoch keinen Schaden nehmen, da ein Austausch im Betrieb nicht möglich ist. Die zuverlässige Stabilität der Bakterienstämme in Mineralölen ist jedoch derzeit nicht gegeben.
- Die Aktivität heute bekannter Bakterienstämme ist ungenügend. Die erforderlichen Verweilzeiten würden unrealistische Reaktorgrößen ergeben.

Bei teilweise guten Leistungen für eine Grobentschwefelungsstufe ergeben sich daraus Hindernisse, die den Einsatz des Verfahrens in APU-Systemen nicht ermöglichen.

3.5 Entschwefelung mit überkritischen Fluiden

3.5.1 Grundlagen

Ein Fluid befindet sich im überkritischen Zustand, wenn sich die Eigenschaften der Flüssigphase und der Gasphase oberhalb eines bestimmten Druck- und Temperaturzustandes soweit angenähert haben, dass nur noch eine Phase existiert. Dieser kritische Punkt liegt für Wasser bei $T_c = 374^\circ\text{C}$ und $p_c = 221\text{ bar}$ [111] (siehe Abb. 3-12).

In der Nähe des kritischen Punkts ändern sich neben der Dichte auch die Viskosität und im Falle von Wasser die Dielektrizitätskonstante. Während unterkritisches Wasser unlöslich für unpolare organische Substanzen ist, kann überkritisches Wasser wie ein nichtwässriges Lösungsmittel eingesetzt werden [112]. Durch Anpassung von Druck und Temperatur können die für die Reaktion optimalen Eigenschaften des Wassers eingestellt werden.

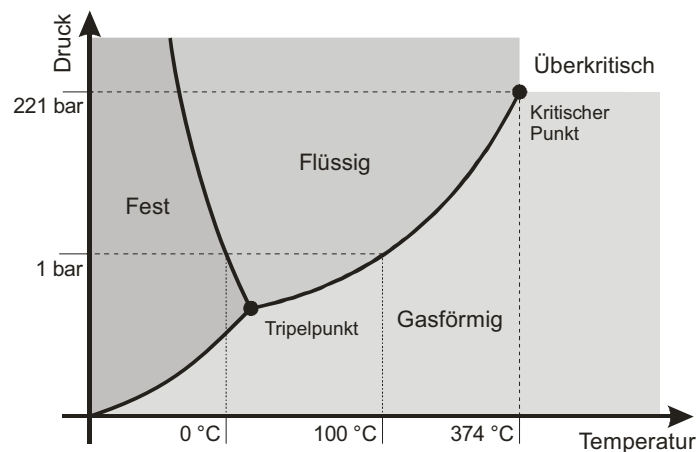


Abb. 3-12: Phasendiagramm des Wassers nach [113]

Dies ermöglicht den Einsatz des mit flüssigen Kraftstoffen mischbaren überkritischen Wassers zur Entschwefelung. Die bei hohen Temperaturen zunehmend auftretenden freien Radikale führen unter Bildung von Schwefelwasserstoff zu einer Aufspaltung der Schwefelverbindungen [114, S. 266].

3.5.2 Stand der Technik

Untersuchungen haben gezeigt, dass nur eine gute Reaktivität im Bereich der aliphatischen Verbindungen erreicht werden kann. Die stabileren heterocyclischen Verbindungen wurden dagegen nur minimal umgesetzt [115; 114, S. 265ff.]. Bessere Ergebnisse wurden erreicht, wenn zusätzlich ein CoMo-Katalysator, der üblicherweise zur hydrierenden Entschwefelung eingesetzt wird, und Wasserstoff bei 250 bar zugegeben werden. Damit konnte der Schwefelgehalt in einem Gasöl mit 8000 ppm-S, in dem Dibzothiophene die vorherrschenden Schwefelverbindungen waren, bei einer Verweilzeit von 60 min um 85% reduziert werden [114, S. 266ff.].

3.5.3 Bewertung

Da Mitteldestillate überwiegend heterocyclische, aromatische Schwefelverbindungen enthalten, die mit überkritischem Wasser nicht umgesetzt werden können, ist das einfache Verfahren für die Entschwefelung von Mitteldestillaten ungeeignet. Werden zusätzlich ein CoMo-Katalysator und Wasserstoff zugegeben, ist das Verfahren als hydrierende Entschwefelung mit überkritischem Wasser zu klassifizieren, wobei der noch höhere Betriebsdruck im Vergleich zur herkömmlichen Hydrierung weitere Effizienznachteile mit sich bringt.

Sinnvoll erscheint die Entschwefelung mit überkritischem Wasser nur in Verbindung mit einer Reformierung der Flüssigkraftstoffe, die gleichzeitig abläuft. Das Fraunhofer ICT forscht auf diesem Gebiet der Kraftstoffreformierung mit überkritischem Wasser. Die Betriebsbedingungen liegen bei der Reformierung bei ca. 450°C und 250 – 550 bar [111]. Dem Einsatz in mobilen Anwendungen stehen jedoch die Größe und das Gewicht des erforderlichen Hochdruck-Autoklaven entgegen.

3.6 Destillative Abtrennung

3.6.1 Grundlagen

Der destillativen Abtrennung liegt eine Fraktionierung zu Grunde, bei der eine leichte Kraftstofffraktion destillativ abgetrennt wird. Da die in Mitteldestillaten enthaltenen Schwefelverbindungen gewöhnlich dem oberen Siedebereich der Fraktion zuzuordnen sind, ist der Schwefelgehalt in der leichten Fraktion reduziert, während die Schwefelverbindungen im Destillationsrückstand angereichert werden. Die leichte schwefelreduzierte Fraktion kann nach der anschließenden Feinentschwefelung für das Brennstoffzellensystem verwendet werden [116]. Der hochschwefelhaltige Rückstand kann für andere Verbraucher verwendet werden. Beim Einsatz im Flugzeug oder Schiff kann der Rückstand vom Antriebsaggregat verbrannt werden, so dass das Verfahren für Brennstoffzellen-APUs geeignet ist.

3.6.2 Stand der Technik

Das von der Daimler AG patentierte Verfahren wurde von der Firma Altex Technologies Corporation und am Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) experimentell untersucht [116; 73, S. 1 ff.; 117, S. 1 ff.] (vgl. Abb. 3-13).

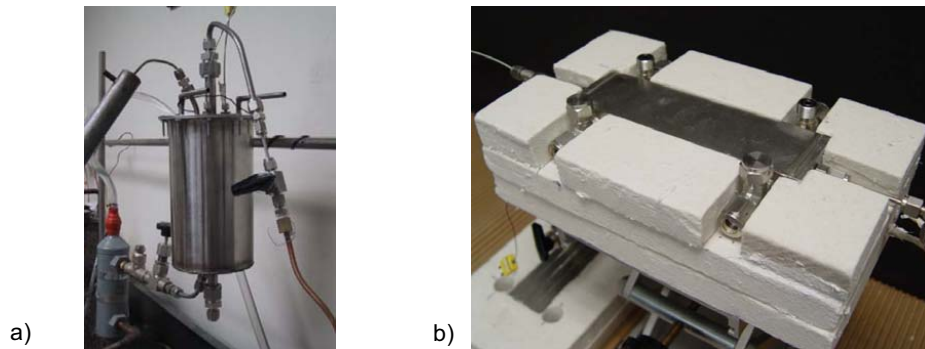


Abb. 3-13: Reaktoren zur destillativen Abtrennung a) der Firma Altex Technologies und b) des Pacific Northwest National Laboratory [117, S. 14; 118]

Der Verdampfer der Firma Altex Technologies ist für den kontinuierlichen Betrieb eines 5 kW SOFC-Brennstoffzellensystems ausgelegt und wird mit der Abwärme des SOFC-Systems bei 300°C beheizt [119]. Der Reaktor ist als herkömmlicher Behälterverdampfer mit einem Kraftstoffvolumen von 2 l konstruiert. Am PNNL wurde ein Mikrokanal-Verdampfer für den kontinuierlichen Betrieb entwickelt, der im Labormaßstab vergleichbare Ergebnisse zu einer Batchdestillation im Glaskolben zeigte [73, S. 14ff.].

Die erzielbare Reduzierung des Schwefelgehaltes in der leichten Fraktion hängt stark von der Herkunft des Mineralöles und den darin vorzufindenden Schwefelverbindungen ab. Für Kraftstoffe mit einem hohen Anteil an hochsiedenden Schwefelverbindungen ist eine stärkere Verminderung des Schwefelgehaltes zu erwarten. In Tab. 3-5 ist die experimentell bestimmte Reduzierung des Schwefelgehaltes für verschiedene Kraftstoffe und Massenanteile der leichten Fraktion dargestellt.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen eine höhere Reduktion des Schwefelgehaltes in der leichten Fraktion je geringer der Massenanteil der leichten Fraktion am Edukt ist. Darüber hinaus zeigen die experimentellen Werte für Dieselmotorkraftstoff eine bessere Leistung als für JP-8. Für die weitere Entschwefelung ist über die absolute Reduktion des Schwefelgehaltes in der leichten Fraktion hinaus von Bedeutung, dass insbesondere die hochsiedenden, niedrigreaktiven Schwefelverbindungen im Rückstand verbleiben. Abhängig vom verwendeten Verfahren kann damit eine Erleichterung der Feinentschwefelung der leichten Fraktion verbunden sein [36, S. 1118f.].

Kraftstoff	Leichte Fraktion	S-Gehalt Edukt	S-Gehalt Produkt	Reduktion S-Gehalt
	% (Masse)	ppm	ppm	% (Masse)
Altex				
JP-8	70	736	380	48
Diesel	70	325	142	56
Diesel	20	325	34	90
PNNL				
JP-8	68	1341	850	37
JP-8	50	1341	621	54
JP-8	27	1341	415	69

Tab. 3-5: Reduktion des Schwefelgehaltes für verschiedene Mitteldestillate [117; 73, S. 10]

3.6.3 Bewertung

Unter der Voraussetzung, dass im Gesamtsystem der Rückstandsstrom von einem weiteren Verbraucher verwendet werden kann, ist die destillative Abtrennung für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellensystemen ein relevantes Verfahren zur Grobentschwefelung, wenn damit die nachfolgende Entschwefelung mit weiteren Verfahren deutlich vereinfacht werden kann.

Aufgrund der hohen Temperaturen zur Verdampfung des Kraftstoffs ist die Eignung für den mobilen Einsatz bezüglich energetischer sowie sicherheitstechnischer Aspekte zu beurteilen. Zur endgültigen Bewertung ist das Verfahren zusammen mit der nachfolgenden Feinent Schwefelung zu bewerten. Dazu sind jedoch weitere Untersuchungen erforderlich. Insbesondere der Einfluss unterschiedlicher Kraftstoffe auf die zu erzielende Entschwefelungsleistung sowie die Entwicklung eines für die mobile Anwendung lageunabhängigen Verdampfers sind notwendig.

3.7 Membranprozesse

Fortschritte im Bereich der Polymerchemie ermöglichen es zunehmend, industriell eingesetzte thermische Trennverfahren durch Membranprozesse zu ersetzen. Ein wichtiger Vorteil der Membranverfahren ist der geringere Energieverbrauch aufgrund niedrigerer Betriebstemperaturen. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Membranverfahren vorgestellt und auf ihre Eignung zur Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen untersucht.

3.7.1 Grundlagen

Membranverfahren nutzen teildurchlässige Schichten, um einen Feedstrom in ein „Permeat“ und ein „Retentat“ aufzutrennen. Die charakteristischen Größen sind dabei der transmembrane Fluss $\dot{n}_k''$ und die Selektivität α_{ij} , die allgemein durch die Gleichungen 3-8 und 3-9 beschrieben werden [120].

$$\dot{n}_k = \left(\frac{\text{Permeabilität der Komponente k}}{\text{effektive Membrandicke}} \right) \cdot (\Delta p_i, \Delta \pi_i \text{ oder } \Delta c_i) \quad (3-8)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{c_i^{\text{Permeat}} / c_j^{\text{Permeat}}}{c_i^{\text{Feed}} / c_j^{\text{Feed}}} \quad (3-9)$$

Die genaue Modellierung des transmembranen Flusses sowie der Selektivität müssen je nach Membranverfahren und Stoffsystem individuell und empirisch erfolgen. Die Gleichung des transmembranen Flusses (Gl. 3.8) macht deutlich, dass die Triebkraft der Stofftrennung je nach Membrantyp aus der Differenz des Druckes Δp , des osmotischen Druckes $\Delta \pi$ oder der Konzentration Δc resultiert. Die Trennleistung der Membran beschreibt die Selektivität α_{ij} mit den Konzentrationsverhältnissen der Komponenten i und j eines binären Gemisches auf der Permeatseite gegenüber denen auf der Feedseite [120].

Um die unterschiedlichen Membrantrennverfahren zu kategorisieren, kann zunächst zwischen porösen und nichtporösen Membranen unterschieden werden.

3.7.1.1 Prozesse mit porösen Membranen

Bezüglich des Stofftransports werden poröse Membranen mit dem Porenmodell beschrieben. In Anlehnung an die Partikelfiltration wird dabei die Selektivität allein durch die Porengröße der Membran und die Partikel- oder Molekülgröße des zu trennenden Gemischs bestimmt. Die Triebkraft dieser Prozesse ist die Druckdifferenz zwischen der Feed- und der Permeatseite [121, S. 2].

Zu den Verfahren, die durch das Porenmodell beschrieben werden, gehören die Mikro- und die Ultrafiltration. Die Verfahren unterscheiden sich durch die Porengröße. Während Membranen zur Mikrofiltration durch ihre tatsächliche Porengröße charakterisiert werden, wird bei Membranen zur Ultrafiltration die Molmasse der kleinsten noch zurückgehaltenen Komponenten angegeben.

Die Abtrennung von Schwefelverbindungen aus flüssigen Kraftstoffen ist mit porösen Membranen nicht möglich. Sowohl die molaren Massen der Schwefelverbindungen als auch die der Kohlenwasserstoffe sind in flüssigen Kraftstoffen über einen weiten Bereich verteilt und unterscheiden sich nicht signifikant voneinander.

3.7.1.2 Prozesse mit nichtporösen Membranen

Die übrigen Membranverfahren werden mit dem Lösungs-Diffusionsmodell beschrieben. Das Modell beschreibt die Lösung und die Diffusion der Permeanden in einer nicht porösen, selektiven Schicht. Die trennaktive Schicht mit einer Dicke zwischen 0,3 μm und 2,5 μm wird als reale Flüssigkeit beschrieben, in der sich die permeierenden Komponenten lösen und entsprechend dem Gradienten der treibenden Kraft durch die Membran transportiert werden [121, S. 78]. Die aktive Schicht ist zur Gewährleistung einer ausreichenden mechanischen Festigkeit auf einer porösen Stützschrift aufgebracht, die nicht zur Selektivität beiträgt. Die Schicht hat eine Dicke von etwa 50 – 250 μm .

Unter der Annahme eines rein diffusiven Stofftransports und eines chemischen Gleichgewichts an den Phasengrenzen zwischen der Membran und den Fluidphasen, kann der transmembrane Stofffluss $\dot{n}_k''$ nach Gl. 3-10 dargestellt werden.

$$\dot{n}_k'' = -c_{kM} \cdot b_{d,kM} \cdot \frac{\partial \mu_{kM}}{\partial z} \quad (3-10)$$

Die Konzentration c_{kM} der Komponente k in der Membran M wird durch die Löslichkeit im gegebenen Verteilungsgleichgewicht bestimmt. Die Mobilität $b_{d,kM}$ beschreibt die von den Membraneigenschaften abhängige Beweglichkeit der Komponente k in der Membran. Der Gradient des chemischen Potentials $-\partial \mu_{kM} / \partial z$ zwischen den Phasengrenzflächen der Membran bildet die Triebkraft für den Stofftransport. Die unterschiedliche Transportgeschwindigkeit der Komponenten, und damit auch die Selektivität, wird primär durch die Löslichkeit und die Beweglichkeit in der Polymerphase bestimmt [121, S. 80].

Mit dem Lösungs-Diffusionsmodell werden die Elektrodialyse, die Umkehrosmose, die Nanofiltration sowie die Gaspermeation und die Pervaporation beschrieben:

- Die Elektrodialyse wird zur ionenselektiven Trennung eingesetzt. In einem Membran-Stack werden abwechselnd anionen- und kationenleitende Membranen angeordnet. Bedingt durch ein orthogonal zur Membran angeordnetes elektrisches Feld, das durch das Anlegen einer Spannung erzeugt wird, bewegen sich die Ionen entlang ihrer jeweiligen Triebkraft zur Anode oder Kathode. Da die Membranen nur für Anionen oder Kationen permeabel sind, können die entsprechend ionisierten Lösungen getrennt abgeführt werden. Da Schwefelverbindungen in Mineralölkraftstoffen in unpolarer Form vorliegen, kann die Elektrodialyse nicht zur Entschwefelung eingesetzt werden.
- Die Umkehrosmose wird zur Abtrennung von in Wasser gelösten Komponenten verwendet. Hauptsächlich wird sie zur Meerwasserentsalzung eingesetzt. Anwendungen zur Auftrennung rein organischer Gemische sind bisher nicht bekannt. Daher wird das Verfahren in dieser Arbeit zur Entschwefelung von Mitteldestillaten nicht weiter untersucht.
- Obwohl bei der Nanofiltration nichtporöse Lösungs-Diffusionsmembranen eingesetzt werden, wird das Trennverhalten meist mit dem Porenmodell beschrieben. Moleküle mit einer Molmasse von weniger als 300 g/mol können die Membran passieren, während größere zurückgehalten werden. Zusätzlich zeichnet sich die Nanofiltration durch eine gute Ionenselektivität aus. Da Mitteldestillate keine ionisierten Verbindungen enthalten und zum anderen die molaren Massen sowohl der Schwefelverbindungen als auch der übrigen Verbindungen kleiner als 300 g/mol sind, ist die Nanofiltration nicht zur Entschwefelung geeignet.
- Die Pervaporation unterscheidet sich von der Gaspermeation nur hinsichtlich des Aggregatzustandes des Feedstroms [122, S. 39f.]. Die Gaspermeation wird zur Trennung gasförmiger Gemische eingesetzt, während die Pervaporation zur Trennung flüssiger Feedströme dient. Aufgrund der Fokussierung auf die Entschwefelung in der Flüssigphase wird die Gaspermeation nicht näher betrachtet. Die Pervaporation wurde für die Entschwefelung von Kraftstoffen ausgewählt und ist im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

3.7.1.3 Grundlagen der Pervaporation

Die Pervaporation wird zur Auftrennung eines flüssigen Gemisches genutzt. An der permeatseitigen Phasengrenze findet ein Phasenwechsel statt, so dass die Desorption durch Verdampfung erfolgt. Entsprechend dem Lösungs-Diffusionsmodell wird die Selektivität primär dadurch erreicht, dass sich nicht alle Komponenten des Stoffgemisches gleich gut im Membranmaterial lösen. Ein zweiter Selektivitätsschritt folgt bei der Pervaporation aus der notwendigen Verdampfung der permeierenden Komponenten. Voraussetzung dafür ist, dass der permeatseitige Partialdruck der Komponente geringer als der Sattedampfdruck ist. Siedet nur ein Teil der in der Membran gelösten Komponenten am Betriebspunkt, werden die übrigen Komponenten nicht desorbiert.

Die Verdampfung hat zur Folge, dass bei der Pervaporation neben dem Stofftransport auch ein Wärmetransport zu berücksichtigen ist. Die erforderliche Verdampfungsenthalpie wird dem Feedstrom in Form von Wärme entzogen. Daher ist der Temperaturabfall des Feedstroms bei der Auslegung größerer Module zu beachten.

Die Berechnung des Permeatflusses erfolgt gemäß der Diffusionsgleichung des Lösungs-Diffusionsmodells (Gl. 3-10). Der Gradient des chemischen Potentials wird durch Gl. 3-11 ausgedrückt [121, S. 411].

$$\Delta\mu_{kM} = R \cdot T \cdot \ln \frac{x_k \cdot \gamma_k \cdot p_k^0}{y_k \cdot p_P} \quad (3-11)$$

Feedseitig wird mit der Einführung des Aktivitätskoeffizienten γ_k der Nichtidealität des Stoffgemisches Rechnung getragen wird. Permeatseitig wird darauf verzichtet, da man bei den geringen Permeatdrücken das Stoffsystem als ideal betrachten kann. Gl. 3-11 veranschaulicht, dass die Temperatur, die auch in den Sattedampfdruck p_k^0 einfließt, und der Partialdruck der Komponente k auf der Permeatseite die Haupteinflussgrößen des chemischen Potentials bei der Pervaporation sind.

Um den Partialdruck der permeierenden Komponenten auf der Permeatseite unter den Sattedampfdruck abzusenken, wird in einer technischen Anwendung in der Regel ein Vakuum angelegt (Abb. 3-14 a).

Die Vakuumpumpe dient dabei lediglich dazu, die nicht kondensierbaren Gase abzusaugen, die durch Undichtigkeiten in das System gelangen. Die eigentliche Triebkraft wird durch das Auskondensieren des Permeatstroms erreicht. Um eine hohe Triebkraft zu erreichen, das heißt einen geringen Permeatdruck, ist eine niedrige Temperatur im Kondensator erforderlich, um die Komponenten unter ihre Siedetemperatur abzukühlen. Bei Kondensattemperaturen unter Umgebungstemperatur muss dazu eine Kältemaschine eingesetzt werden [121, S. 40].

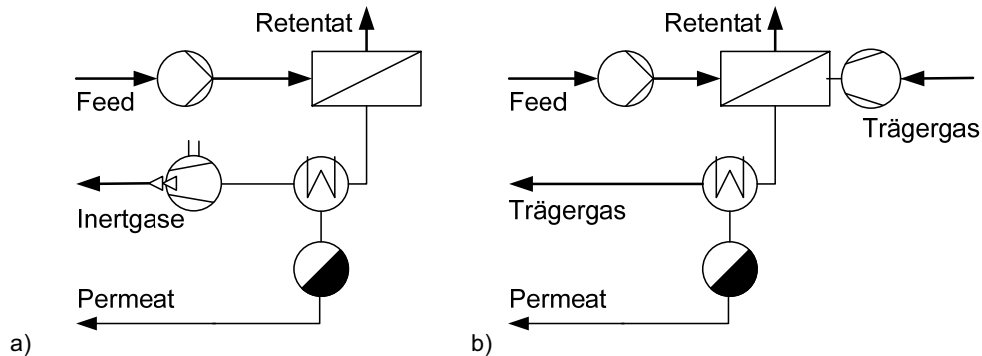


Abb. 3-14: Prinzipien der Permeatabfuhr: a) Absenkung des Partialdrucks durch das Anlegen eines Vakuums; b) Spülung der Permeatseite mit einem Spülgasstrom

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung eines Spülgases (Abb. 3-14, b). Durch die steti-ge Überströmung der permeatseitigen Membranoberfläche werden die gasförmigen Per-meanden abtransportiert und dadurch der Partialdruck der Permeanden verringert. Dies ist jedoch meist nur sinnvoll, wenn das Permeat nicht weiter genutzt wird oder gemeinsam mit dem Spülgasstrom verwendet werden kann [121, S. 405].

Die Selektivität der Pervaporation kann nur rein empirisch nach der allgemeinen Definitions-gleichung (Gl. 3-9) bestimmt werden. Da bei den experimentellen Untersuchungen der Ent-schwefelung von Kerosin nur die Änderung des Gesamtschwefelgehaltes bestimmt wird, bietet es sich an, das Stoffsystem Kerosin als binäres Gemisch zu idealisieren. Eine Kompo-nente stellt dabei die Summe aller schwefelfreien Kohlenwasserstoffe dar, die zweite Kompo-nente bilden alle schwefelhaltigen Verbindungen. Anstatt der Selektivität wird der Anrei-cherungsfaktor bezüglich des Schwefels β_S verwendet. Der Anreicherungs-faktor ist durch den Quotienten der Schwefelgehalte im Permeat $c_S^{Permeat}$ und im Feed c_S^{Feed} definiert [123, S. 17]:

$$\beta_S = \frac{c_S^{Permeat}}{c_S^{Feed}} \quad (3-12)$$

Somit ist mit der Messung des Gesamtschwefelgehaltes im zugeführten Kraftstoff und im Permeat sehr einfach eine Aussage über die Trennleistung der Membran zu treffen.

3.7.2 Stand der Technik

Die Pervaporation konnte sich bis heute im großtechnischen Einsatz nicht durchsetzen. Die einzigen industriell eingesetzten Prozesse sind die Dehydrierung organischer Lösungen so-wie erste Anwendungen zur Abtrennung von Kohlenwasserstoffen aus Wasser mit orga-nophilen Membranen. Anwendungen in der petrochemischen Industrie zum Ersatz der groß-technischen Rohödestillation sowie zur Aromaten / Aliphaten- Trennung befinden sich seit den 60er Jahren in der Entwicklung [124; 122, S. 388]. Diese Prozesse sind bis heute jedoch aufgrund zu geringer Selektivitäten nur im kleinen Maßstab wirtschaftlich wettbewerbsfähig

gegenüber den herkömmlichen Verfahren. Daher konnte die Pervaporation auf diesem Gebiet nicht über Pilotanlagen hinaus etabliert werden und die Forschungsaktivitäten in diesem Bereich wurden Mitte der 90er Jahre zurückgefahren [124, 122, S. 388].

Die Entschwefelung flüssiger Kraftstoffe durch Pervaporation wurde jedoch in den vergangenen Jahren wieder verstärkt untersucht [122, S. 388]. Da Mitteldestillate nahezu ausschließlich aromatische Schwefelverbindungen enthalten, greifen die Membranen zur Entschwefelung auf die Entwicklungen zur Aromaten/Aliphaten – Trennung zurück. Die gängigen für die Entschwefelung flüssiger Kohlenwasserstoffgemische untersuchten Membranmaterialien sind [122, S. 388]:

- Polyurea-Polyurethane
- Polyasiloxane
- Nafion
- Cellulose Triazetat
- Polyimide

Neben einer Reihe von patentierten Prozessen zur Entschwefelung von Naphthafraktionen durch die Firmen Exxon Mobil, Transionics und Marathon Oil Company, wurde nur der von W. R. Grace und Sulzer entwickelte S-Brane Prozess über den Labormaßstab hinaus erprobt [122, S. 388].

Der S-Brane Prozess zur Entschwefelung von Naphthafraktionen wurde für die Anwendung in Raffinerien entwickelt. Mit einer Polymermembran wird ein mit Schwefelverbindungen angereichertes Permeat abgetrennt, das der konventionellen hydrierenden Entschwefelung zugeführt wird. Das schwefelarme Retentat kann ohne zusätzliche Entschwefelung weiterverarbeitet werden [125, S. 1ff.]. Die in dem zugehörigen Patent veröffentlichten Versuchsergebnisse mit unterschiedlichen Membranmaterialien sind in Tab. 3-6 dargestellt.

Membran	β_s [(mg _s kg _F ⁻¹)(mg _s kg _F ⁻¹) ⁻¹]	$\dot{n}_k''$ [kg/m ² h]
Sulzer PERVAP® 1060	0,57	5,0
Polyimid I	1,44	3,3
Polyimid II	1,72	0,9
Polyurea / Urethan I	2,87	0,04
Polyurea / Urethan II	5,12	0,09

Tab. 3-6: Kennwerte von Membranen zur Entschwefelung von Naphthafraktionen bei 74-78°C und einem Permeatdruck von 4 mbar [126, S. 4ff.]

Für Naphthafraktionen, die überwiegend Thiophene enthalten, konnten mit Polyimiden nur Anreicherungsfaktoren für Schwefel von bis zu 1,72 erzielt werden. Mit einer Polyurethanmembran konnte dagegen der dreifache Anreicherungsfaktor, allerdings bei einem um 90 % reduzierten Fluss, erreicht werden [126, S. 4ff.]. Diese Ergebnisse sind nicht direkt auf Mit-

teldestillate übertragbar, da diese hauptsächlich Benzothiophene und Dibenzothiophene enthalten. Aufgrund des Siedeschnittes sind darüber hinaus höhere Arbeitstemperaturen erforderlich, um ähnliche transmembrane Flüsse zu erreichen.

Im Jahr 2003 wurde eine Demonstrationsanlage dieses Verfahrens in einer US Raffinerie in Betrieb genommen. Die Anlage soll von einer Naphthafraktion mit einem Schwefelgehalt von 500 ppm einen Retentatstrom mit nur 30 ppm Schwefel abtrennen. Der Retentatstrom soll 70% (Masse) des Feedstroms betragen. Das Permeat mit 1600 ppm Schwefel soll anschließend in einem Hydrofiner weiter entschwefelt werden [125, S. 17]. Ergebnisse aus dem Betrieb der Anlage sowie der Fortschritt der weiteren Kommerzialisierung wurden bisher nicht veröffentlicht.

Die Firma Intelligent Energy Inc. entwickelt derzeit einen Prozess zur Entschwefelung von Kerosin für Brennstoffzellen-APU-Systeme. Bei dem in Kooperation mit Boeing und W. R. Grace durchgeführten Projekt werden unterschiedliche Membranen, unter anderen auch die S-Brane Membran, eingesetzt [127]. Das Konzept sieht vor, Jet A mit 3000 ppm Schwefel mit einem 3-stufigen Pervaporationsprozess auf weniger als 100 ppm zu entschwefeln. Anschließend soll der Schwefelgehalt mit einem zusätzlichen Adsorptionsschritt weiter abgereichert werden (vgl. Abb. 3-15).

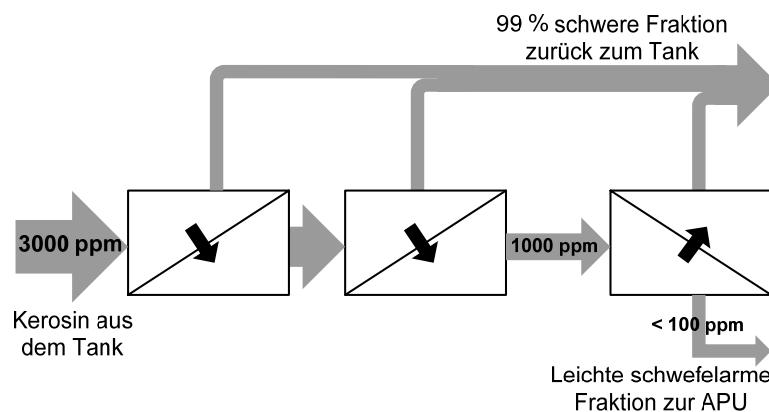


Abb. 3-15: Konzept zur Entschwefelung von Kerosin der Intelligent Energy Inc. [128]

Der mehrstufige Prozess hat zur Folge, dass nur 1 % des Eduktstromes für die APU genutzt wird und 99 % des Eduktes zurück in den Tank geleitet werden. Die beiden ersten Stufen nutzen Membranen, die den Schwefelgehalt im Permeat absenken. Das Permeat ist eine leichtsiedende Teilfraktion in der die Schwefelverbindungen überwiegend als Thiophene vorliegen. In der veröffentlichten Patentschrift werden Versuchsergebnisse zu den Membranstufen genannt. Für ein Jet A mit 1473 ppm-S erreichen die beiden ersten Stufen zusammen einen Anreicherungsfaktor von $\beta_s = 0,12$. In der dritten Stufe wird mit einer S-Brane Membran ein schwefelarmes Retentat mit einem Schwefelgehalt von 10 bis 30 ppm erzielt [128].

3.7.3 Bewertung

Die Pervaporation kann wie die destillative Abtrennung zur Auftrennung des zugeführten Kraftstoffs in eine schwefelarme Fraktion und einen hochschwefelhaltigen Rückstand eingesetzt werden. Voraussetzung ist wiederum, dass das Brennstoffzellenaggregat zusätzlich zu einer Verbrennungskraftmaschine eingesetzt wird, die den Rückstand als Kraftstoff nutzen kann.

Mit der Nutzung der Pervaporation ist im Vergleich zur destillativen Abtrennung eine Reihe von Vorteilen verbunden:

- Die Betriebstemperatur der Pervaporation liegt stets unterhalb der Siedetemperatur des zugeführten Kraftstoffs und beträgt je nach der thermischen Stabilität der eingesetzten Polymermembranen nicht mehr als 80 – 150°C. Aufgrund der geringen Betriebstemperatur kann die Abwärme des Brennstoffzellensystems als Wärmezufuhr genutzt werden. Da keine zusätzliche Energie bereitgestellt werden muss, steigt die Energieeffizienz.
- Bei industrieller Herstellung können hochkompakte Membranmodule hergestellt werden. Wickelmodule enthalten etwa 0,4 – 0,8 m² aktive Membranfläche pro Liter [122, S. 145], Hohlfasermodule, wie sie bereits für die Gaspermeation eingesetzt werden, zwischen 2 und 5 m²/l [122, S. 149]. Aufgrund der kompakten und leichten Bauweise ergibt sich eine höhere Leistungsdichte des Brennstoffzellensystems.
- Im Gegensatz zu einem Verdampfer, wie er bei der destillativen Abtrennung eingesetzt wird, kann die Pervaporation problemlos lageunabhängig betrieben werden.

Der technischen Anwendung des Verfahrens steht derzeit entgegen, dass keine Membranen zur Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen verfügbar sind. Die einzige über den Labormaßstab hinaus erprobte Membran von Grace Davison war aufgrund der Partnerschaft zwischen Grace und Intelligent Energy für Untersuchungen in der hier vorgestellten Arbeit nicht verfügbar.

Zur Bewertung des Verfahrens ist es daher erforderlich, verfügbare Membranen auf ihre Eignung für die Entschwefelung zu untersuchen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf Membranen zur Aromaten/Aliphaten Trennung, da in Mitteldestillaten fast ausschließlich aromatische Schwefelverbindungen enthalten sind. Die Zielkriterien für die Auswahl der Materialien sind eine hohe Permeabilität, eine gute Selektivität und eine gute Langzeitstabilität bei möglichst hohen Betriebstemperaturen. Anhand der Versuchsergebnisse kann anschließend beurteilt werden, ob die verfügbaren Membranen für eine technische Umsetzung ausreichen oder die Entwicklung neuer Membranen erforderlich ist.

3.8 Zusammenfassung

Da die industriell eingesetzten Entschwefelungsprozesse sehr energieintensiv und aufwändig sind, wurde in den vergangenen Jahren eine Vielzahl unterschiedlicher Ansätze zur Entschwefelung von Mitteldestillaten im Labormaßstab untersucht. Bisher konnte jedoch keines der Verfahren bis zu einer technischen Anwendung entwickelt werden. In dem vorliegenden Kapitel wurden die in der Literatur diskutierten Ansätze erläutert und im Hinblick auf die An-

wendung in Brennstoffzellen-APUs bewertet. Daraus ergeben sich vier Verfahren, die potentiell für diese Anwendung geeignet sind:

- Die destillative Abtrennung ist ein Grobentschwefelungsverfahren, das zusammen mit einem weiteren Verfahren zur Feinentschwefelung eingesetzt werden muss. Dabei wird eine leichtsiedende, schwefelreduzierte Teilfraktion des Kraftstoffs destillativ abgetrennt. Bei Einsatz in einer Brennstoffzellen APU kann der hochschwefelhaltige Rückstandsstrom zum Betrieb des Antriebsaggregates verwendet werden. Da mit diesem Verfahren vor allem die hochsiedenden aromatischen Schwefelverbindungen im Rückstand verbleiben, kann die nachfolgende Feinentschwefelung des Destillats deutlich vereinfacht werden.
- Die Pervaporation ist ein Membranverfahren, das analog zur destillativen Abtrennung zum Auftrennen des zugeführten Kraftstoffs in einen schwefelarmen Produktstrom und einen hochschwefelhaltigen Rückstandsstrom genutzt wird. Aufgrund der geringen Betriebstemperaturen von weniger als 150°C können sich gegenüber der destillativen Abtrennung Vorteile bei der Energieeffizienz ergeben. Da derzeit keine Membran zur Entschwefelung von Mitteldestillaten verfügbar ist, sind jedoch zunächst unterschiedliche Materialien auf ihre Eignung für diese Anwendung zu untersuchen oder neue Materialien zu entwickeln.
- Die adsorptive Entschwefelung bietet prinzipiell die Möglichkeit, den Kraftstoff auf den Zielwert von 10 ppm zu entschwefeln. Dafür muss jedoch ein Adsorbens mit ausreichender Kapazität für aromatische Schwefelverbindungen verfügbar sein, dass mit den im Brennstoffzellensystem verfügbaren Medien in einem integrierten Prozess an Bord regeneriert werden kann. Da bisher kein solches Adsorbens kommerziell verfügbar ist, müssen Laborversuche mit unterschiedlichen Materialien durchgeführt werden, um die Umsetzbarkeit des Prozesses zu überprüfen.
- Die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger ist eine Weiterentwicklung der industriellen, hydrierenden Entschwefelung. Der für die Reaktion benötigte Wasserstoff wird bei Drücken von bis zu 70 bar im flüssigen Kraftstoff gelöst, so dass die Kreislaufführung des Gasstroms entfällt. Daher hat auch dieses Verfahren Potential zum Einsatz in Brennstoffzellen-APUs. Da bisher nur die Entschwefelung von Dieselmotorkraftstoff und Gasöl unter Zufuhr von reinem Wasserstoff im Labormaßstab gezeigt wurde, ist der Betrieb mit dem im Brennstoffzellensystem verfügbaren Reformatgas zu untersuchen und zu prüfen, ob hochschwefelhaltiges Kerosin mit dem Verfahren auf den Zielwert von 10 ppm entschwefelt werden kann.

4 Experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab

4.1 Angewendete Analyseverfahren

4.1.1 Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes von Kraftstoffproben

Die Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes von Kraftstoffproben wurde mit einem Schwefelanalysator vom Typ TS-100 der Firma Mitsubishi nach der UV-Fluoreszenz-Methode nach ISO/DIS 20846 durchgeführt [129].

Bei diesem Verfahren wird die Kraftstoffprobe mit Argon als Trägergas zunächst in einem Verbrennungsrohr bei 1000°C vollständig oxidiert. Der in der Probe enthaltene Schwefel verbrennt vollständig zu Schwefeldioxid. Anschließend wird der Gasstrom getrocknet und mit UV-Licht bestrahlt, so dass die Schwefeldioxidmoleküle angeregt werden. Die dabei erzeugte Lumineszenz wird verstärkt und detektiert. Durch den Abgleich mit Kalibrierstandards kann aus dem Detektorsignal der Gesamtschwefelgehalt berechnet werden.

Zur Kalibrierung des Analysators wurden zertifizierte Standards aus Dimethylsulfid in Toluolmatrix der Firma A1-Envirotech eingesetzt. Damit kann die Messgenauigkeit nach DIN ISO 20846 erreicht werden, die vom Schwefelgehalt der Probe abhängt (vgl. Tab. 4-1).

Schwefelgehalt [ppm]	Wiederholpräzision (%)	
	Benzin	Gasöl
0,05	35	35
0,5	15	15
50	3	3
1000	2	2
10000	5	5

Tab. 4-1: Messgenauigkeit der Gesamtschwefelanalyse mit dem Schwefelanalysator Mitsubishi TS-100

4.1.2 Analyse einzelner Schwefelverbindungen in Kraftstoffproben

Um einzelne Schwefelverbindungen in Kraftstoffproben zu bestimmen, wird eine schwefelselektive Gaschromatographie eingesetzt. Für die am Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth durchgeführten Analysen wurde ein Gaschromatograph vom Typ CP3800 der Firma Varian mit einem gepulsten schwefelselektiven flammenphotometrischen Detektor (PFPD) eingesetzt. Die Analyse erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 19739. Das Verfahren basiert auf einem brennbaren Gasstrom, der nicht ausreicht, um eine kontinuierliche Flamme zu erzeugen [130]. Dieser wird durch eine externe gepulste Zündquelle entzündet und erlischt nach dem Verbrennen. Dabei wird mit einer für jedes Element charakteristischen Zeitverzögerung eine Strahlung emittiert. Da die zu den Schwefelverbindungen

gehörige Strahlung später detektiert wird als die der Kohlenwasserstoffe, kann mit Bandpass Filtern das Schwefelsignal isoliert und beobachtet werden [131].

Die Quantifizierung der Schwefelverbindungen kann aus der Peakfläche des Schwefelsignals berechnet werden, die sich aus dem Schwefelsignal ergibt. Der Gehalt einer Schwefelkomponente ist dabei proportional zur Wurzel der Peakfläche A . Da der Photomultiplier des verwendeten PFPD-Detektors deutlichen Alterserscheinungen unterliegt, wurde auf eine Kalibrierung des PFPD-GCs verzichtet. Zur absoluten Quantifizierung des Gehaltes einer Schwefelverbindung $c_{s,i}$ wurden stattdessen die chromatographischen Daten mit dem nach der UV-Fluoreszenzmethode bestimmten Gesamtschwefelgehalt $c_{s,ges}$ verrechnet [94, S. 40f.]:

$$c_{s,i} = \frac{\sqrt{A_i}}{\sum_j \sqrt{A_j}} \cdot c_{s,ges} \quad (4-1)$$

Da Mineralölfractionen eine große Zahl an unterschiedlichen Schwefelverbindungen enthalten, wurden die Peakflächen gruppiert und anhand von Schwefelstandards zugeordnet (vgl. Tab. 4-2).

Gruppenbezeichnung	Erklärung	Verwendeter Standard
C3-Thiophen	Trimethyl-Thiophene	2,3,5-Trimethylthiophen
Benzothiophen	Benzothiophen	Benzothiophen
C1-Benzothiophen	Methyl-Benzothiophene	2-Methyl-Benzothiophen
C2-Benzothiophen	Dimethyl-Benzothiophene	2,3-Dimethyl-Benzothiophen
C3-Benzothiophen	Trimethyl-Benzothiophene	2,3,7-Trimethyl-Benzothiophen
Dibenzothiophen	Dibenzothiophen	Dibenzothiophen

Tab. 4-2: Zuordnung der Peakflächen zu Gruppen von Schwefelverbindungen

4.1.3 Weitere Analyseverfahren

Weitere Analyseverfahren wurden zur Bestimmung des Aromatengehaltes, der Dichte sowie zur Aufnahme der Siedekurve von Kraftstoffproben eingesetzt. Die Analysen wurden bei der Firma SGS Germany GmbH unter Anwendung der in Tab. 4-3 aufgeführten Normen durchgeführt.

Analyseverfahren	Angewandte Norm
Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffgruppen in Mitteldestillaten	DIN EN 12916
Dichtebestimmung von Flüssigkeiten mit einem digitalen Dichtemessgerät	ASTM D 4052
Standardmethode zur Destillation von Mineralölprodukten bei Umgebungsdruck	ASTM D 86

Tab. 4-3: Eingesetzte Analyseverfahren mit der jeweils angewandten Norm

4.2 Fehlerrechnung

Um Aussagen über die Zuverlässigkeit der Versuchsergebnisse treffen zu können, ist die Präzision der Ergebnisse zu bewerten. Daher werden die Ergebnisse der Laborversuche in dieser Arbeit zusammen mit den zugehörigen 95 % - Konfidenzintervallen angegeben. Diese geben einen Bereich an, in dem der reale Wert mit einer Wahrscheinlichkeit von $1-\alpha = 95\%$ liegt. Das Konfidenzintervall wird wie folgt berechnet [133]:

- Sofern möglich wurden die durchgeführten Versuche - oder zumindest ein Versuch einer Messreihe – mindestens dreimal wiederholt.
- Der geschätzte Erwartungswert $\bar{x}$ des zu bestimmenden Parameters wird als arithmetisches Mittel der n gemessenen Stichproben x_i berechnet:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4-2)$$

- Unter der Annahme einer normalverteilten Streuung der Messwerte ergeben sich die Grenzen des $1-\alpha$ Konfidenzintervalls bei unbekanntem Erwartungswert μ und unbekannter Varianz σ^2 zu

$$\left[\bar{x} - t\left(1 - \frac{\alpha}{2}, n-1\right) \frac{s}{\sqrt{n}} ; \bar{x} + t\left(1 - \frac{\alpha}{2}, n-1\right) \frac{s}{\sqrt{n}} \right] \quad (4-3)$$

mit $s^2 = \frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2$: korrigierte Stichprobenvarianz

$$t\left(1 - \frac{\alpha}{2}, n-1\right): \quad 1 - \frac{\alpha}{2} \text{ Quantil der t-Verteilung mit } n-1 \text{ Freiheitsgraden}$$

- Das bestimmte Intervall überdeckt den wahren Parameter μ also mit einer Wahrscheinlichkeit von $1-\alpha$. Für diese Arbeit wurde 95 % als ausreichend genau angenommen.

Die so ermittelten 95 % - Konfidenzintervalle werden in den abgebildeten Diagrammen als Fehlerbalken angegeben, so dass damit die Signifikanz der Ergebnisse beurteilt werden kann.

4.3 Charakterisierung der eingesetzten Kraftstoffe

Für die experimentellen Untersuchungen wurden fünf unterschiedliche Kerosinkraftstoffe und zwei Heizöle verwendet. Als Kerosinkraftstoffe wurden zwei marktübliche Jet-A1 Kraftstoffe der Firma Total Deutschland GmbH mit Schwefelgehalten von 564 ppm und 712 ppm verwendet. Die Kraftstoffe wurden am Flughafen Aachen Merzbrück erworben.

Obwohl der Schwefelgrenzwert nach DEF STAN 91-91 für Jet A-1 bei 3000 ppm liegt, ist in Deutschland nur Jet A-1 mit deutlich unter 1000 ppm verfügbar. Kerosin aus den üblicherweise verwendeten Rohölen enthält meist bereits vor der Entschwefelung nur 700 ppm Schwefel [132, S. 1]. Eine Gelegenheit, Kerosin mit einem Schwefelgehalt über 1000 ppm zu beschaffen, bot sich nur durch spezielle Entnahmen aus Raffinerieprozessen, die hochschwefelhaltiges Rohöl aus Russland verarbeiten, das über die Druschba-Pipeline nach Deutschland gefördert wird. Für die Versuche konnten so drei Kerosinfraktionen aus diesem Öl mit einem Schwefelgehalt zwischen 1412 ppm und 1675 ppm beschafft werden. Diese Kraftstoffe wurden in der Total Deutschland Raffinerie Mitteldeutschland in Spargau vor der hydrierenden Entschwefelung entnommen.

Die relevanten Stoffdaten der verwendeten Kerosinkraftstoffe sind in Tab. 4-4 aufgeführt.

Stoffdaten	Einheit	Jet A-1 A	Jet A-1 B	Kerosin A	Kerosin B	Kerosin C
Bezugsdatum		25.11.2005	3.7.2007	3.11.2006	15.1.2007	17.7.2007
Dichte	kg / m ³	809,0	800,6	800,5	799,7	802,5
Aromatengehalt	% (Masse)	21,8	20,2	19,8	20,0	20,7
Schwefelgehalt						
C2+C3- Thiophene	ppm	151	182	741	623	612
Benzothiophen	ppm	9	12	40	36	36
C1-Benzothiophen	ppm	103	150	499	405	453
C2-Benzothiophen	ppm	110	188	345	291	459
C3-Benzothiophen	ppm	185	177	41	56	115
Dibenzothiophene	ppm	7	3	-	-	-
Summe	ppm	564	712	1666	1412	1675
Siedeverlauf						
Siedeanfang	°C	148,3	150,0	170,5	169,1	170,9
10 % (Vol.)	°C	169,9	173,3	180,3	180,2	182,6
30 % (Vol.)	°C	185,7	187,4	187,2	186,6	190,1
50 % (Vol.)	°C	200,9	201,6	195,6	194,8	198,8
70 % (Vol.)	°C	218,9	218,6	206,1	205,3	210,9
Siedeendpunkt	°C	268,8	266,2	238,1	235,1	242,2
Verlust	% (Vol.)	0,4	0,8	1,1	1,5	1,7
Rückstand	% (Vol.)	0,5	1,8	1,0	1,8	1,5

Tab. 4-4: Stoffdaten der verwendeten Kerosinkraftstoffe

4.3 Charakterisierung der eingesetzten Kraftstoffe

Die anteilige Zusammensetzung der Schwefelverbindungen und der Siedebereich der Kraftstoffe Jet A-1 A und Jet A-1 B unterscheiden sich nur geringfügig. Der Anteil der Thiophene beträgt 27% bzw. 26%. Daneben verbleiben verschiedene alkylierte Benzothiophene und weniger als 1,3 % Dibenzothiophene. Die drei hochschwefelhaltigen Kerosinfraktionen unterscheiden sich voneinander ebenfalls nur marginal. Im Gegensatz zu den Jet A-1 Proben ist der Siedebereich der Kerosinfraktionen mit 169 – 242°C jedoch enger begrenzt. Daneben ist der Anteil der alkylierten Thiophene mit 37 % - 44 % deutlich höher. Der Anteil dreifach alkylierter Benzothiophene ist dagegen geringer und Dibenzothiophene sind nicht enthalten.

Da kein Kerosin mit mehr als 1675 ppm verfügbar ist, wurden Kerosinkraftstoffe mit einem Schwefelgehalt von 2000 ppm und 3000 ppm aus Kerosin B bzw. Jet A-1 A hergestellt, indem Schwefelverbindungen zu Kerosin B und Jet A-1 A zugegeben wurden. Die genaue Zusammensetzung der Schwefelverbindungen in diesen Mischungen ist in Tab. 4-5 dargestellt.

Schwefelgehalt	Einheit	Kerosin B- 2000	Jet A-1 A- 3000
Schwefelgehalt			
C2 + C3- Thiophene	ppm	595	363
Benzothiophen	ppm	39	299
C1-Benzothiophen	ppm	527	728
C2-Benzothiophen	ppm	479	723
C3-Benzothiophen	ppm	387	901
Dibenzothiophene	ppm	-	6
Summe	ppm	2025	3031

Tab. 4-5: Anteile der Schwefelverbindungen in den auf 2000 ppm und 3000 ppm dotierten Kerosin-B und Jet A-1 A Proben

Bei dem Kraftstoff Jet A-1 A-3000 wurden nur geringe Mengen Thiophene und ein großer Anteil der weniger reaktiven mehrfach alkylierten Benzothiophene zugegeben, so dass der Kraftstoff hohe Anforderungen an die Entschwefelung stellt.

Als weiterer Kraftstoff wurde Heizöl EL in zwei unterschiedlichen Qualitäten für die Untersuchungen eingesetzt: Das Heizöl in Standardqualität enthält 1390 ppm, das schwefelarme Heizöl dagegen nur 86 ppm Schwefel. Die Kraftstoffe wurden ohne Additive von der Shell Raffinerie in Köln-Godorf bezogen und mit einem Additiv zur Gewährleistung der Lagerstabilität der Firma Octel versetzt. Der Kraftstoff unterscheidet sich von Schiffsdieselskraftstoff für Binnenschiffe nur durch die dem Heizöl zugegebenen Markier- und Rotfarbstoffe. Die relevanten Stoffeigenschaften der Heizöle sind in Tab. 4-6 dargestellt.

4 Experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab

Stoffdaten	Einheit	Heizöl EL standard	Heizöl EL schwefelarm
Bezugsdatum		19.9.2005	19.9.2005
Dichte	kg / m ³	846,7	844,8
Aromatengehalt	% (Masse)	30,9	28,6
Schwefelgehalt			
C2 + C3- Thiophene	ppm	10	-
Benzothiophen	ppm	1	-
C1-Benzothiophen	ppm	29	1
C2-Benzothiophen	ppm	29	2
C3-Benzothiophen	ppm	143	2
Dibenzothiophen	ppm	26	3
C1-Dibenzothiophene	ppm	170	13
C2-Dibenzothiophene	ppm	214	21
C3-Dibenzothiophene	ppm	258	31
C4-Dibenzothiophene	ppm	172	12
C5-Dibenzothiophene	ppm	336	2
Summe	ppm	1390	86
Siedeverlauf			
Siedeanfang	°C	164,5	172,1
10 % (Vol.)	°C	184,3	222,1
30 % (Vol.)	°C	214,9	252,2
50 % (Vol.)	°C	270,3	278,7
70 % (Vol.)	°C	320,7	305,4
Siedeendpunkt	°C	375,7	376,2
Verlust	% (Vol.)	7,1	1,9
Rückstand	% (Vol.)	1,3	1,6

Tab. 4-6: Stoffdaten der Heizöl EL Proben

Die Analyse der Schwefelkomponenten im Heizöl EL zeigte einen deutlichen Unterschied zu den Kerosinkraftstoffen. Während Kerosine fast ausschließlich Thiophene und Benzothiophene und maximal 6 ppm Dibenzothiophene enthalten, beinhaltet Heizöl EL überwiegend alkylierte Dibenzothiophene. Neben dem höheren Siedebereich ist dies ausschlaggebend dafür, dass die experimentellen Ergebnisse zur Entschwefelung von Kerosin nicht auf die Entschwefelung höhersiedender Mitteldestillate übertragen werden können.

Da ab dem 1.1.2008 ein Grenzwert für den Schwefelgehalt in Heizöl EL von 1000 ppm gilt, wurden die beiden Heizöle für die Laborversuche so gemischt, dass der Versuchskraftstoff 1000 ppm Schwefel enthielt.

4.4 Destillative Abtrennung

Zur detaillierten Analyse der destillativen Abtrennung wurde für die fünf verwendeten Kerosinqualitäten und die zwei Heizöl EL Kraftstoffe eine fraktionierte Destillation durchgeführt. Neben dem Siedeverlauf, der nach der Standard Methode zur Destillation von Mineralölprodukten bei Umgebungsdruck (ASTM D86) bestimmt wurde, wurde der Gesamtschwefelgehalt und für die Kerosinkraftstoffe auch die Zusammensetzung der Schwefelverbindungen in den einzelnen Fraktionen bestimmt. Damit kann der Effekt der destillativen Abtrennung in Bezug auf den Gesamtschwefelgehalt sowie in Bezug auf die Reduzierung der unterschiedlichen Schwefelverbindungsgruppen quantifiziert werden. In Abb. 4-2 ist die Verteilung der Schwefelverbindungen in Abhängigkeit vom Destillatanteil für zwei Jet A-1 Proben mit nahezu identischem Siedeverlauf dargestellt, die vom Flugplatz Aachen-Merzbrück bezogen wurden.

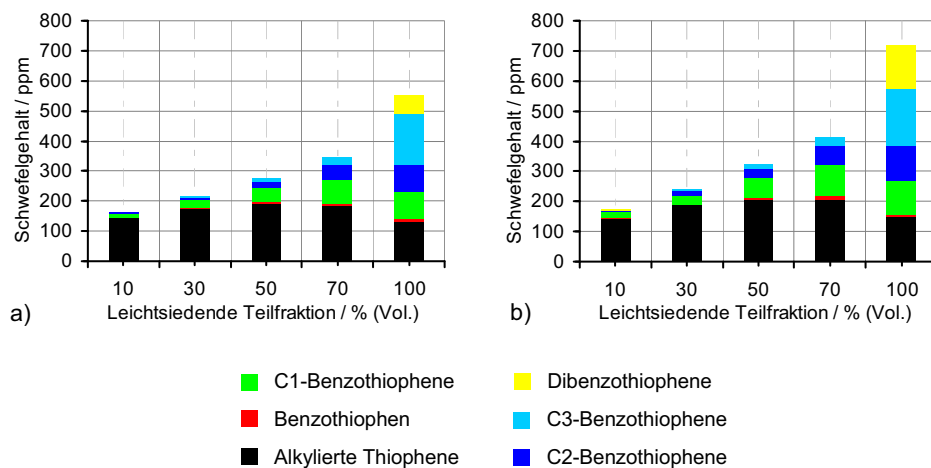


Abb. 4-1: Verteilung der Schwefelverbindungen in der leichtsiedenden Teilfraktion in Abhängigkeit vom Destillatanteil für die Kraftstoffe a) Jet A-1 A, b) Jet A-1 B

Der Kraftstoff Jet A-1 A (Abb. 4-1 a) wurde für die Laborversuche zur Membranentschwefelung und die Versuche zur adsorptiven Entschwefelung eingesetzt. Im Rahmen der Laborversuche wurde der Gesamtschwefelgehalt des Kraftstoffs durch die Messung von 64 Proben auf 564 ppm bestimmt. Das 95 %-Konfidenzintervall hat eine Breite von $\pm 1,84$ ppm. Bei der dargestellten Analyse der Schwefeleinzelkomponenten, wurde der Schwefelgehalt für die angegebenen Destillatanteile aus der Summe der Schwefelgehalte der entsprechenden Einzelfractionen berechnet. Für einen Destillatanteil von eins ergab sich dabei ein Gesamtschwefelgehalt von 552 ppm. Mit einem Anteil von 65 % (Masse) waren darin Benzothiophene die überwiegenden Schwefelkomponenten. Daneben enthielt der Kraftstoff alkylierte Thiophene (24 % (Masse)) und Dibenzothiophene (11 % (Masse)). Die Analyse der Schwefelverbindungen in den Destillatfraktionen zeigte insbesondere, dass die höhersiedenden Schwefelverbindungen im Rückstand verbleiben: Die untersuchten Destillatanteile mit $w_D \leq 07$ enthielten keine Dibenzothiophene und einen geringeren Anteil Benzothiophene.

Damit stieg der Anteil der alkylierten Thiophene für geringere Destillatanteile an. Er betrug bereits 70 % (Masse) für $w_D = 0,5$ und 81 % (Masse) für $w_D = 0,3$. Der Gesamtschwefelgehalt war für $w_D = 0,5$ gegenüber $w_D = 1$ um 50 % und für $w_D = 0,3$ um 61 % reduziert.

Der Kraftstoff Jet A-1 B (Abb. 4-1 b) enthielt insgesamt 712 ppm Schwefel und einen höheren Anteil Dibenzothiophene (20 % (Masse)). Die in den leichtsiedenden Teilfraktionen enthaltenen Schwefelverbindungen unterschieden sich nicht wesentlich von denen des Kraftstoffs Jet A-1 A. Der Anteil der alkylierten Thiophene lag mit 65 % (Masse) für $w_D = 0,5$ und 77 % für $w_D = 0,3$ jedoch um 5 bzw. 4 Prozentpunkte niedriger. Auch die Reduzierung des Gesamtschwefelgehaltes unterschied nur gering von den Werten für Jet A-1 A ab. Die Verringerung des Schwefelgehaltes war mit 55 % für $w_D = 0,5$ und 66 % für $w_D = 0,3$ um jeweils 5 Prozentpunkte größer als für Jet A-1.

Nachfolgend wurden drei hochschwefelhaltige Kerosinfraktionen aus der Totalraffinerie in Spargau untersucht, da kein Jet A-1 mit einem höheren Schwefelgehalt beschafft werden konnte. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 4-2 dargestellt.

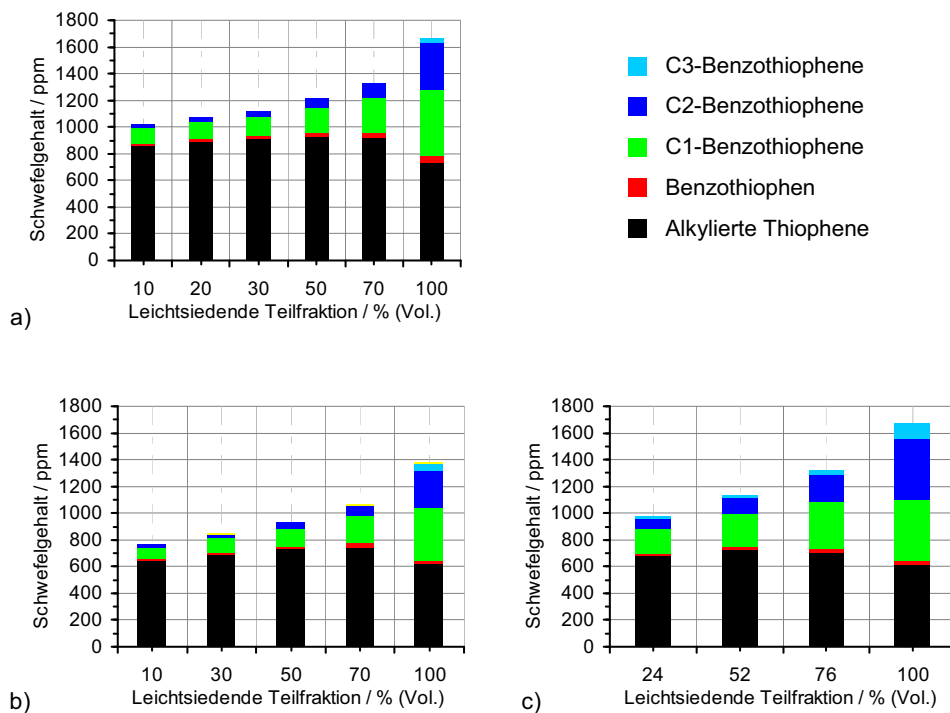


Abb. 4-2: Verteilung der Schwefelverbindungen in der leichtsiedenden Teilfraktion in Abhängigkeit vom Destillatanteil für die Kraftstoffe a) Kerosin A, b) Kerosin B und c) Kerosin C

Die drei untersuchten Kerosinfraktionen unterschieden sich untereinander im Siedeverlauf nur gering. Im Vergleich zu den untersuchten Jet A-1 Kraftstoffen war der Siedeschnitt jedoch stärker eingegrenzt (siehe Tab. 4-4). Der Siedebereich der Kerosinfraktionen lag zwischen 169°C und 242°C, während der Siedebereich der untersuchten Jet A-1 Kraftstoffe zwischen 148°C und 269°C lag. Die Kerosinfraktionen enthielt keine Dibenzothiophene und im Vergleich zu Jet A-1 A und Jet A-1 B einen höheren Anteil alkylierter Thiophene (37 – 45 % (Masse)), was auf den niedrigeren Siedeendpunkt zurückgeführt werden kann. Um die anteiligen Gehalte der Schwefelverbindungen in den Kraftstoffen vergleichen zu können, wurden die Werte für Kerosin C für $w_D = 0,3$ und $w_D = 0,5$ linear interpoliert. In den leichtsiedenden Teilfraktionen der Kerosine betrug der Anteil alkylierter Thiophene 69 – 82 % (Masse) für $w_D = 0,3$ und 65 – 79 % (Masse) für $w_D = 0,5$. Der Anteil alkylierter Thiophene in den Jet A-1 Proben lag ebenfalls innerhalb dieser Bereiche.

Der Gesamtschwefelgehalt wurde für die Kerosinfraktionen jedoch prozentual weniger stark reduziert als für die Jet A-1 Proben. Für $w_D = 0,3$ ergab sich eine Reduktion des Schwefelgehaltes um 33 – 40 % und für $w_D = 0,5$ eine von 27 – 33 %. Dies kann mit dem höheren Anteil alkylierter Thiophene in den Kerosinfraktionen begründet werden, da diese Verbindungen aufgrund der niedrigen Siedetemperatur kaum mit dem Siederückstand abgetrennt werden. Obwohl der Schwefelgehalt für Kraftstoffe mit einem hohen Gehalt alkylierter Thiophene nur um 27 – 40 % abgesenkt werden konnte, kann die destillative Abtrennung dennoch sinnvoll sein, wenn das zur weiteren Entschwefelung eingesetzte Adsorbens eine höhere Adsorptionskapazität für Thiophene als für Benzothiophene hat.

Weitere Versuche zur destillativen Abtrennung wurden mit den verwendeten Heizöl EL Kraftstoffen durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 4-3 dargestellt.

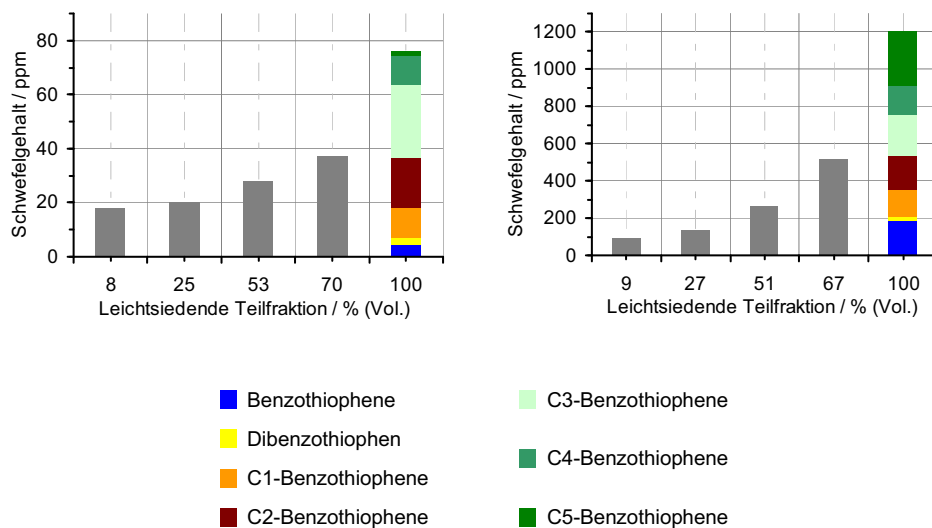


Abb. 4-3: Verteilung der Schwefelverbindungen in der leichtsiedenden Teilfraktion in Abhängigkeit vom Destillatanteil für die Kraftstoffe a) Heizöl EL, schwefelarm b) Heizöl EL, standard

Die Schwefelverbindungen im Heizöl EL unterschieden sich grundsätzlich von denen im Kerosin. Da der Siedebereich der Heizöle bis 376°C reichte, enthielten die untersuchten Heizöle zwischen 85 % (Masse) und 94 % (Masse) Dibenzothiophene. Die Bestimmung der Schwefelverbindungen in den Teilfraktionen wurde nicht durchgeführt.

Der Gesamtschwefelgehalt wurde durch die destillative Abtrennung mit einem Destillatanteil von $w_D = 0,5$ für die Standardqualität um 78 % reduziert und für das schwefelarme Öl um 65 %. Für einen Destillatanteil von $w_D = 0,3$ ergab sich eine Reduktion des Schwefelgehaltes für die Standardqualität um 88 % und für das schwefelarme Qualität um 73 %. Somit ergab sich für Heizöl EL eine deutlich stärkere Absenkung des Schwefelgehaltes durch destillative Abtrennung als für Kerosin, so dass das Verfahren zur Vorentschwefelung von Heizöl EL sinnvoll zu sein scheint.

4.5 Entschwefelung durch Pervaporation

Beim Einsatz von Membranen zur Entschwefelung durch Pervaporation werden zwei Konzepte unterschieden. Die eine Möglichkeit zur Vorentschwefelung des Kraftstoffs ist die Abtrennung eines Permeatstroms mit reduziertem Schwefelgehalt. Analog zur destillativen Abtrennung wird der Kraftstoff bei der Pervaporation fraktioniert. Die Abtrennung beruht darauf, dass die leichtsiedenden Verbindungen einen höheren Dampfdruck haben und damit bevorzugt auf der Permeatseite der Membran verdampfen. Das Permeat ist eine leichtsiedende Teilfraktion des zugeführten Kraftstoffs und enthält aufgrund der Siedeverteilung der Schwefelverbindungen einen geringeren Schwefelgehalt als der ursprüngliche Kraftstoff. Die Zielkriterien zur Auswahl einer geeigneten Membran sind ein minimaler Anreicherungsfaktor und ein hoher transmembraner Fluss. In diesem Fall ergibt sich die maximale Schwefelreduktion im Permeat bei minimal notwendiger Membranfläche.

Die zweite Möglichkeit zur Nutzung der Entschwefelung durch Pervaporation ist die Anreicherung des Schwefelgehaltes im Permeat. Dazu werden aromaten-selektive Membranen eingesetzt, d.h. Materialien, in denen bevorzugt aromatische Verbindungen gelöst werden können. Bei ausreichendem Dampfdruck werden diese folglich im Permeat angereichert. Da Mitteldestillate nahezu ausschließlich aromatische Schwefelverbindungen enthalten, kann eine aromaten-selektive Membrane zur Anreicherung des Schwefelgehalts im Permeat genutzt werden. Die Betriebstemperaturen müssen jedoch hoch genug sein, damit der Dampfdruck der hochsiedenden Schwefelverbindungen zur Verdampfung auf der Permeatseite der Membran ausreicht. Für diesen Anwendungsfall sind entsprechend ein maximaler Anreicherungsfaktor und wiederum ein maximaler transmembraner Fluss die Zielgrößen zum Vergleich der unterschiedlichen Membranen.

Um geeignete Membranmaterialien für die Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen auszuwählen und die notwendigen Daten zur Auslegung einer Pilotanlage zu ermitteln, wurde ein Teststand zur Durchführung von Laborversuchen mit fünf unterschiedlichen Membranen aufgebaut.

4.5.1 Versuchsaufbau

Die Versuche zum Vergleich unterschiedlicher Membranen sowie zur Charakterisierung der Trenneigenschaften wurden in Anlehnung an die Vorgehensweise des Instituts für Organi-

sche Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität Düsseldorf durchgeführt. In Abb. 4-4 ist der eingesetzte Versuchsaufbau dargestellt.

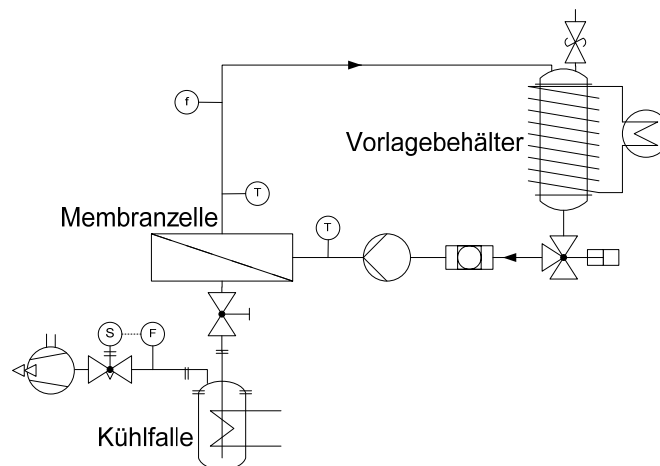


Abb. 4-4: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Entschwefelung durch Pervaporation

In der Membranzelle wurde eine kreisförmige Membran mit einer aktiven Membranfläche von $37,3 \text{ cm}^2$ mit Kraftstoff überströmt. Der Kraftstoff wurde aus einem beheizten Pufferbehälter mit einem Volumenstrom zwischen 5 ml/min und 752 ml/min durch die Membranzelle gefördert. Entsprechend der Geometrie der Membranzelle resultiert daraus eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit über der Membran zwischen $0,075 \text{ cm/s}$ und $11,6 \text{ cm/s}$. Zur Gewährleistung einer konstanten Membrantemperatur waren die Kraftstoffzuführung sowie die Membranzellen elektrisch beheizt, so dass die am Ein- und Austritt der Membranzelle gemessene Medientemperatur zwischen 20°C und 140°C eingestellt werden konnte. Permeatseitig wurde die Membranzelle über eine Kühlfalle mit einer Vakuumpumpe mit Druckregelung verbunden. Damit war die Abfuhr des Permeats bei konstanten Bedingungen gewährleistet. Zur Kühlung der Kühlfalle wurde flüssiger Stickstoff eingesetzt, so dass die vollständige Kondensation des Permeats gewährleistet war.

4.5.2 Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Versuche wurden neue Membranen zunächst konditioniert. Dazu wurden die Membranen bei Betriebstemperatur mindestens 8 h mit dem eingesetzten Kraftstoff überströmt und blieben anschließend mindestens 12 h in Kontakt mit dem Kraftstoff. Damit war gewährleistet, dass die Quellung der Membran abgeschlossen war und sich ein konstanter transmembraner Fluss einstellte.

Zu Beginn eines Versuchs wurde die Membran zunächst permeatseitig auf den Betriebsdruck evakuiert. Anschließend wurde die Membran feedseitig mit Kraftstoff überströmt, während der Kraftstoff sowie die Membranzelle auf Betriebstemperatur erhitzt wurden. In regelmäßigen Abständen wurde die Permeatmenge entnommen, bis sich ein stationärer Zustand

einstellte. Die Versuche wurden mit dem Kraftstoff Jet A-1 A und einer leichten, schwefelreduzierten Teilfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A durchgeführt. Die leichte Teilfraktion wurde zur Untersuchung einer zweiten Membranentschwefelungsstufe eingesetzt, die entweder der destillativen Abtrennung oder der ersten Membranstufe nachgeschaltet werden kann.

4.5.3 Screening von Membranen zur Entschwefelung des Kraftstoffs Jet A-1 A

Zur Auswahl von geeigneten Membranen wurden fünf Materialien auf ihre Trenneigenschaften hin untersucht. Für die Studie wurden sowohl neuentwickelte Membranen verwendet, die sich im Forschungsstadium oder in der Phase der Markteinführung befinden, als auch Membranen, die bereits kommerziell verfügbar sind. Die eingesetzten Membranen sind in Tab. 4-7 aufgeführt.

Bezeichnung	Hersteller	Typ
M-1	Sulzer Chemtech	Pervap 1060
M-2	vertraulich	vertraulich
M-3	vertraulich	Polyurethan/PAN-Komposit
M-4	Universität Düsseldorf	6-FDA-4MPD/DABA unvernetzt
M-5	Universität Düsseldorf	6-FDA-4MPD/DABA 9:1 Butandiol

Tab. 4-7: Im Rahmen der Vergleichsstudie zur Reduzierung des Schwefelgehaltes im Permeat untersuchte Membranen.

Die Membran M-1 wird von Sulzer Chemtech kommerziell als Membran zur Pervaporation vertrieben, wobei die chemische Zusammensetzung nicht bekannt ist. Die Haupteinsatzgebiete sind die Dehydrierung von Lösungsmitteln sowie die Abtrennung von Methanol und Ethanol. Die Membran M-2 wurde zur Anreicherung von Aromaten aus Kohlenwasserstoffgemischen entwickelt. Wiederum unterliegt die Zusammensetzung der Membran der Geheimhaltung. Die Polyurethan/PAN-Kompositmembran (M-3) wurde in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebene aromaten selektive Membran zur Entschwefelung von Naphtafraktionen hergestellt [126; 134]. Neben dieser sind auch die am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität Düsseldorf entwickelten Polyimidmembranen derzeit im Forschungsstadium [135]. Die Polyimidmembranen M-4 und M-5 sind aus derselben Grundstruktur aufgebaut und unterscheiden sich durch die Vernetzung. Bei vernetzten Membranen werden die Polymerketten der Grundstruktur mit einem anderen Polymer verbunden, so dass die Quellung der Membran eingeschränkt wird. Bei hohen Aromatengehalten ist dies erforderlich, um eine Beschädigung der Membran durch ein zu starkes Quellen zu verhindern. Im Betrieb hat die Vernetzung einen geringeren transmembranen Fluss zur Folge. In Abhängigkeit vom zur Vernetzung eingesetzten Polymer kann daraus jedoch auch eine leicht gesteigerte Selektivität resultieren.

Während die Membranen M-1, M-2 und M-3 als Kompositmembranen vorlagen, wurden die Membranen M-4 und M-5 von Hand gegossen, so dass die aktive Schicht eine Stärke von etwa 35 µm hatte, die im Einzelfall genau zu bestimmen war. Um die transmembranen Flüsse der verschiedenen Membranen vergleichen zu können, wurde für die Auswertung der

Fluss der Membranen M-4 und M-5 auf eine für Kompositmembranen typische Schichtdicke von $1,5\ \mu\text{m}$ umgerechnet und in den Abbildungen dargestellt.

Für die Vergleichsversuche wurden zunächst die Membranen M-1 bis M-4 mit dem Kraftstoff Jet A-1 A untersucht. Die Versuche wurden in Anlehnung an Hersteller- und Literaturangaben bei unterschiedlichen Temperaturen, Permeatdrücken und Überströmgeschwindigkeiten durchgeführt. Die detaillierten Versuchsparmeter und Ergebnisse der einzelnen Experimente sind dem Anhang (Kap. 9.2.1) zu entnehmen. Zur Übersicht der Entschwefelungsleistungen sind in Abb. 4-5 die Anreicherungsfaktoren in Abhängigkeit vom transmembranen Fluss für die verschiedenen Membranen dargestellt.

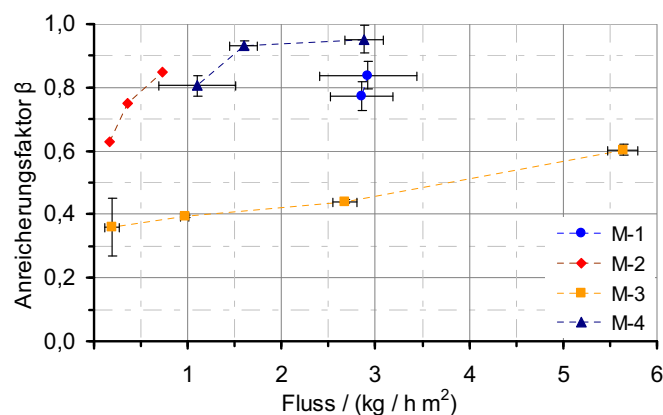


Abb. 4-5: Leistungsdaten der untersuchten Membranen mit dem Kraftstoff Jet A-1 A (bzw. Jet A-1 B für M-4) bei $T_{\text{Permeat}} = -196^\circ\text{C}$; Die detaillierten Versuchsparmeter sind dem Anhang (Kap. 9.2.1) zu entnehmen [136; 154; 123]

Mit der Membran M-1, die industriell zur Pervaporation eingesetzt wird, ergab sich eine Schwefelabreicherung im Permeat gegenüber dem zugeführten Kraftstoff um 16 bis 23%. Die Reduktion des Schwefelgehaltes war damit deutlich geringer als bei der destillativen Abtrennung, die für Jet A-1 A eine Abreicherung um 61 % für einen Destillatanteil von $w_D=0,3$ ermöglichte.

Auch mit der aromatsensitiven Membran M-2 wurde der Schwefelgehalt im Permeat abgereichert. Aufgrund des eingesetzten Polymers darf die Betriebstemperatur der Membran einen Grenzwert von 110°C nicht überschreiten. Da aber die Schwefelverbindungen überproportional im hochsiedenden Bereich des Kerosins enthalten waren, reichte diese Temperatur offensichtlich nicht aus, um eine Anreicherung des Schwefelgehalts im Permeat zu erreichen. Die Versuche zeigten eine maximale Abreicherung des Schwefelgehalts im Permeat um 37 %. In diesem Fall betrug der transmembrane Fluss jedoch nur $0,16\ \text{kg/m}^2\text{h}$. Für eine technische Anwendung der Membran ist die damit erforderliche große Membranfläche nachteilig.

Die Ergebnisse mit der ebenso zur Aromatanreicherung konzipierten Membran M-4 bestätigen den Effekt, dass der geringe Dampfdruck der hochsiedenden Schwefelverbindungen

der Aromatanreicherung im Permeat entgegen wirkt. Die Membran M-4 kann bei Temperaturen von bis zu etwa 160°C eingesetzt werden. Da Kerosin bei etwa 150°C zu sieden beginnt, wurde die Betriebstemperatur aus Sicherheitsgründen auf 140°C begrenzt. Wird die Betriebstemperatur auf bis zu 140°C angehoben, steigen sowohl der transmembrane Fluss als auch der Anreicherungsfaktor an. Die beobachteten Anreicherungsfaktoren reichen von 0,81 bis zu 1,05. Folglich ist die Membran nicht zur Entschwefelung von Kerosin geeignet. Da mit der Membran M-5 nur geringe Abweichungen von der Entschwefelungsleistung der Membran M-4 erwartet werden, wurden sie nicht mit Jet A-1 A untersucht.

Obwohl die Membran M-3 gemäß einem Patent als aromaten selektive Membran definiert ist, ergaben die Versuche Anreicherungsfaktoren zwischen $\beta = 0,36$ und $\beta = 0,6$. Für die Betriebspunkte mit Anreicherungsfaktoren von mehr als 0,4 betrug der transmembrane Fluss mehr als 1 kg/h m² und erreicht bei einem Anreicherungsfaktor von 0,6 bis zu 5,64 kg/h m². Zur Abreicherung des Schwefelgehaltes im Permeat zeigte die Membran damit die weitaus besten Ergebnisse. Im Vergleich mit der destillativen Abtrennung konnte mit der Membran M-3 etwa die gleiche Verringerung des Schwefelgehaltes erreicht werden, wie für eine destillativ abgetrennte Fraktion mit einem Destillatanteil von $w_D = 0,3$. Der Schwefelgehalt im Permeat bestand zu 72 % aus niedrig siedenden alkylierten Thiophenen, während diese 81 % der Schwefelverbindungen in der Destillatfraktion ausmachten.

Im Folgenden wird die Membran M-3 detailliert charakterisiert, um die technische Umsetzbarkeit zu überprüfen und die Auslegungsdaten für eine Pilotanlage zu ermitteln.

4.5.4 Charakterisierung der Membran M-3 zur Abreicherung des Schwefelgehaltes im Permeat

Um die technische Anwendbarkeit der Membran M-3 zu überprüfen und um eine Pilotanlage auszulegen, wurden die folgenden Parameter untersucht:

- Zur Bestimmung des optimalen Betriebspunktes wurden die Betriebstemperatur, der Permeatdruck sowie der feedseitige Volumenstrom variiert.
- Für eine technische Anwendung darf die Temperatur zur Kondensation des Permeatstroms nicht unter der Umgebungstemperatur liegen. Daher wurden Versuche zum Einfluss der Kondensationstemperatur durchgeführt.
- Die Dauerhaltbarkeit der Membran muss für den technischen Einsatz gewährleistet sein. Daher wurde die Stabilität der Membran im Betrieb mit Kerosin untersucht.

Die Optimierung wurde mit dem Kraftstoff Jet A-1 A durchgeführt. Zur Übertragung der Ergebnisse auf hochschwefelhaltiges Kerosin wurden anschließend Vergleichsversuche mit Kerosin C durchgeführt. Abschließend wurde überprüft, ob Ergebnisse der Versuche auf die Entschwefelung von Heizöl EL übertragen werden können. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden im Folgenden beschrieben.

4.5.4.1 Optimierung der Betriebsparameter

Bei den Screening-Versuchen verschiedener Membranen wurden die Membranen mit einem Volumenstrom von mindestens 150 ml/min überströmt. Dies entspricht einer mittleren Überströmgeschwindigkeit von mehr als 2,31 cm/s. In technischen Wickelmodulen kann die

Strömungsgeschwindigkeit wesentlich geringer sein (siehe Kap. 5.2.3). Für kleine Volumenströme, kann der Gradient der Schwefelkonzentration in der Grenzschicht jedoch nicht vernachlässigt werden. Daher wurde untersucht, inwiefern sich die unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten auf die Leistung der Membran auswirken (siehe Abb. 4-6).

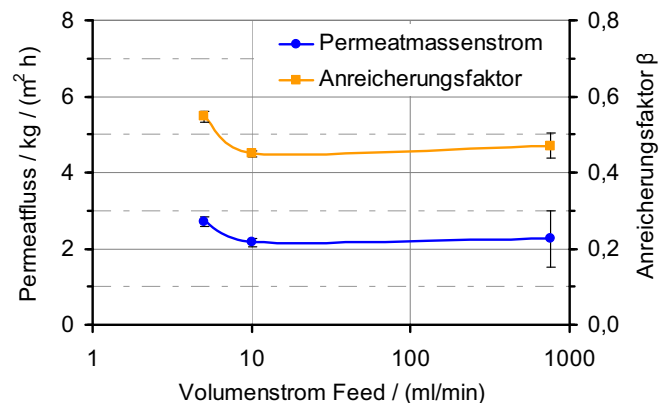


Abb. 4-6: Einfluss des Feedvolumenstroms auf den Permeatfluss und den Anreicherungsfaktor bei $T_{\text{Feed}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Permeat}} = -196^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Permeat}} = 5 \text{ mbar}$

Die Versuche ergaben, dass sich die Strömungsgeschwindigkeit des Feedstroms im Bereich zwischen 10 ml/min und 752 ml/min nicht signifikant auf die Trennleistung der Membran auswirkt. Dies entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,15 cm/s bis 11,6 cm/s. Für die Übertragung der Ergebnisse bei Laborbedingungen auf die technische Anwendung muss die Überströmungsgeschwindigkeit für diesen Bereich folglich nicht berücksichtigt werden. Für einen Volumenstrom von 5 ml/min stiegen der Anreicherungsfaktor und der Permeatmassenstrom dagegen signifikant an, so dass detaillierte Untersuchungen erforderlich sind, sofern die technische Auslegung eines Membranmoduls Strömungsgeschwindigkeiten von weniger als 0,15 cm/s vorsieht.

Zur Optimierung der Feedtemperatur T_{Feed} und des Permeatdruckes p_{Permeat} wurden zunächst Vorversuche nach der Einfaktormethode durchgeführt. Für den relevanten Betriebsbereich wurde anschließend ein 2-stufiger faktorieller Versuchsplan aufgestellt. In Abb. 4-7 ist der Verlauf des Permeatmassenstroms sowie der Anreicherungsfaktor in Abhängigkeit von der Feedtemperatur für einen Permeatdruck von 2 mbar dargestellt.

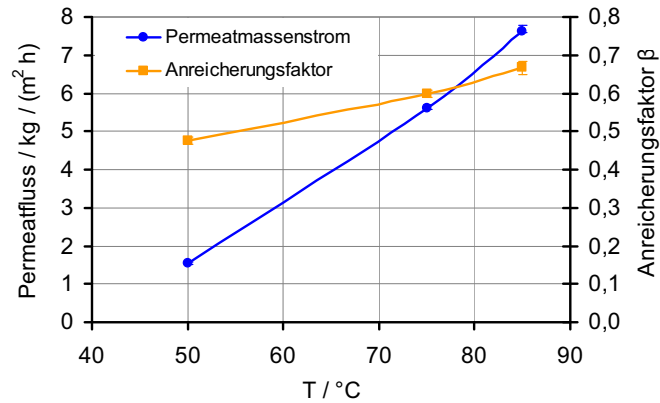


Abb. 4-7: Einfluss der Membrantemperatur auf den Permeatfluss und den Anreicherungs-faktor bei $T_{\text{Permeat}} = -196^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Permeat}} = 2 \text{ mbar}$, $\dot{V}_{\text{Feed}} = 460 \text{ ml/min}$ nach [123]

Sowohl der transmembrane Fluss als auch der Anreicherungs-faktor stiegen mit der Betriebstemperatur näherungsweise linear an. Während der Anreicherungs-faktor bei 85°C gegenüber einem Betriebspunkt bei 50°C um 37,5 % anstieg, ergab sich bei 85°C der 4,9-fache transmembrane Fluss. Dies kann mit dem steigenden Dampfdruck begründet werden, der bewirkt, dass auch höhersiedende Komponenten auf der Permeatseite verdampfen. Ein entgegengesetzter Verlauf ergab sich, wenn der Permeatdruck angehoben wird (siehe Abb. 4-8).

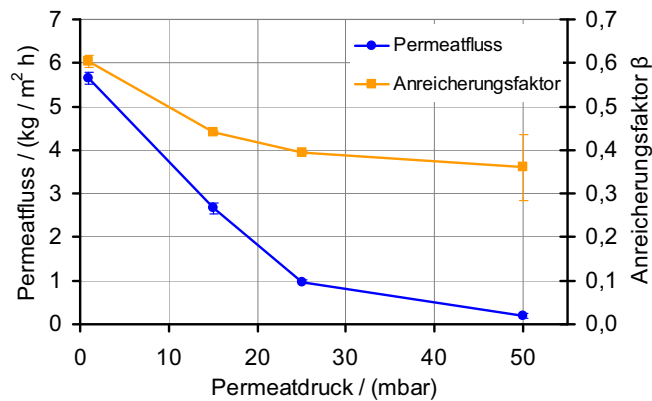


Abb. 4-8: Einfluss des Permeatdrucks auf den Permeatfluss und den Anreicherungs-faktor bei $T_{\text{Feed}} = 75^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Permeat}} = -196^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}_{\text{Feed}} = 460 \text{ ml/min}$ nach [123]

Sowohl der Permeatfluss als auch der Anreicherungs-faktor fielen degressiv mit steigendem Permeatdruck. Wurde Druck von 1 mbar auf 25 mbar angehoben, sank der transmembrane Fluss von $5,64 \text{ kg/h m}^2$ auf $0,97 \text{ kg/h m}^2$. Der Anreicherungs-faktor fiel dabei um 27 %. Bei

einem Permeatdruck von 50 mbar wurde der Fluss um weitere 80 % reduziert und betrug nur noch $0,19 \text{ kg/h m}^2$. Der Anreicherungsfaktor wurde dagegen nur um weitere 10 % verringert.

Um den technischen Aufwand zur Vakuumerzeugung gering zu halten, sollte der Permeatdruck mindestens 25 mbar, besser jedoch 50 mbar betragen. Ebenso sollte die Kondensatortemperatur nicht unter der Umgebungstemperatur liegen. Diese Rahmenbedingungen haben tendenziell geringe transmembrane Flüsse zur Folge. Daher ist die Betriebstemperatur zu maximieren, um einen für die technische Anwendung ausreichenden transmembranen Fluss zu gewährleisten. Da die Temperatur des eingesetzten Polymers auf maximal 85°C begrenzt ist, kann der relevante Temperaturbereich auf $74 - 86^\circ\text{C}$ festgelegt werden.

Für diesen Temperaturbereich wurde ein 2-stufiger, faktorieller Versuchsplan durchgeführt. Als Druckstufen wurden 2 mbar und 51 mbar ausgewählt. Vom Grundniveau aus, das bei einer Feedtemperatur von 74°C und einem Permeatdruck von 2 mbar festgelegt wurde, ergaben sich gemäß den Vorversuchen ein positiver Haupteffekt für die Feedtemperatur und ein negativer für den Permeatdruck (Tab. 4-8). Die Versuchsergebnisse, die Berechnung der Haupteffekte, der Wechselwirkungen und der Regressionspolynome sowie die Konfidenzintervalle sind im Anhang (Kap.9.2.3) erläutert.

Effekt	Fluss / (kg/h m^2)	Anreicherungsfaktor β
Haupteffekt T_{Feed}	1,425	0,073
Haupteffekt p_{Permeat}	-6,215	-0,257
Wechselwirkung	-0,765	-0,013

Tab. 4-8: Haupteffekte und Wechselwirkungen der Feedtemperatur und des Permeatdruckes in Bezug auf den Anreicherungsfaktor und den transmembranen Fluss bei $\dot{V}_{\text{Feed}} = 460 \text{ ml/min}$.

Der Haupteffekt des Permeatdruckes war in Bezug auf den transmembranen Fluss 4,4-mal und in Bezug auf den Anreicherungsfaktor 3,5-mal größer als der Haupteffekt der Feedtemperatur. Aus den 95 %-Konfidenzintervallen folgt, dass nur der Haupteffekt der Feedtemperatur auf den Anreicherungsfaktor nicht signifikant ist. Für die Wechselwirkungen des Permeatdruckes und der Feedtemperatur ergab sich in Bezug auf den transmembranen Fluss eine Signifikanz, während die Wechselwirkung in Bezug auf den Anreicherungsfaktor nicht signifikant war. Daraus folgt, dass der Einfluss der Feedtemperatur und des Permeatdruckes auf den transmembranen Fluss bei der Auslegung des Membranmoduls nicht unabhängig voneinander betrachtet werden dürfen. Für den untersuchten Parameterbereich ergeben sich aus den signifikanten Effekten die folgenden Regressionspolynome für den transmembranen Fluss $\dot{n}''$ und den Anreicherungsfaktor β (siehe Anhang Kap. 9.2.3):

$$\dot{n}'' = 3,63 + 0,119 (T_{\text{Feed}} - 80) - 0,127 (p_{\text{Permeat}} - 26,5) - \frac{(T_{\text{Feed}} - 80)(p_{\text{Permeat}} - 26,5)}{384,3} \quad (4-4)$$

$$\beta = 0,518 - \frac{p_{\text{Perm}} - 26,5}{190,7} \quad (4-5)$$

4.5.4.2 Variation der Permeattemperatur

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde die Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff auf -196°C gekühlt, um die vollständige Kondensation des Permeatstroms zu gewährleisten. Für die technische Anwendung ist die Kühlung mit flüssigem Stickstoff jedoch ungeeignet. Daher wurde untersucht, ob bei Umgebungstemperatur eine ausreichende Kondensation möglich ist. Bei einem Permeatdruck von 15 mbar wurde dazu ein Versuch mit Wasserkühlung des Permeats bei 20°C durchgeführt (siehe Abb. 4-9).

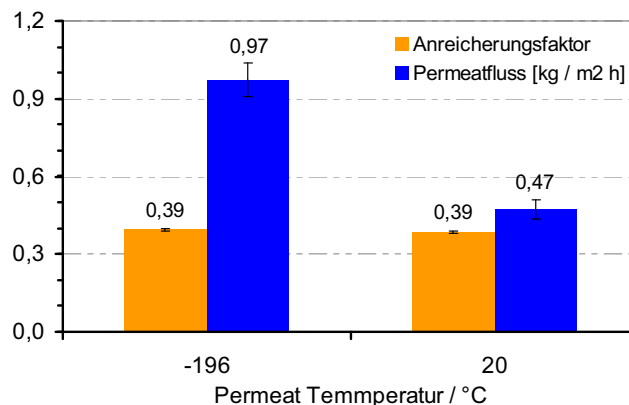


Abb. 4-9: Einfluss der permeatseitigen Kondensationstemperatur auf den transmembranen Fluss und den Anreicherungs faktor bei $T_{\text{Feed}} = 70^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Permeat}} = 15 \text{ mbar}$, $\dot{V}_{\text{Feed}} = 460 \text{ ml/min}$ nach [123]

Während der Effekt der Kondensationstemperatur auf den Anreicherungs faktor nicht signifikant war, verringerte sich der transmembrane Fluss bei 20°C gegenüber der Kühlung mit Stickstoff um 51 %. Für die technische Anwendung folgt daraus, dass die aktive Membranfläche bei einer Permeattemperatur von 20°C im Vergleich zu den Laborbedingungen etwa verdoppelt werden muss.

Darüber hinaus wurde beobachtet, dass bei 20°C nicht der vollständige Fluss auskondensiert werden konnte. Zwischen 3,5 % (Masse) und 4 % (Masse) des Permeats verließen die Kühlfalle im gasförmigen Zustand und wurden erst in einem nachgelagerten, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kondensator verflüssigt. Da der Dampfdruck von n-Okтан, der leichtesten in Kerosin enthaltenen Komponente, bei einer Temperatur von 20°C bei 14 mbar liegt, folgt daraus, dass ein größerer Abstand zwischen dem Dampfdruck und dem Permeatdruck erforderlich ist. Daher sollte der Permeatdruck für technische Anwendungen mit einer Kondensationstemperatur von 20°C mindestens 25 mbar betragen, um Verluste bei der Kondensation zu vermeiden.

4.5.4.3 Einfluss der Kerosinqualität

Zur Übertragung der Ergebnisse aus der Parametervariation mit Jet A-1 A auf hochschwefelhaltige Kerosine wurde ein Vergleichsversuch mit Kerosin C, das 1675 ppm Schwefel ent-

hält, durchgeführt (siehe Tab. 4-9). Während kein signifikanter Unterschied des transmembranen Flusses erkennbar war, ergab sich für Kerosin C ein um 42 % höherer Anreicherungsfaktor.

Effekt	Fluss (kg/h m ²)	95 % Konfidenzintervall	Anreicherungsfaktor β	95 % Konfidenzintervall
Jet A-1 A	2,37	0,19	0,484	0,016
Kerosin C	2,00	0,34	0,685	0,008

Tab. 4-9: Einfluss der Kerosinqualität auf den transmembranen Fluss und den Anreicherungsfaktor bei $T_{\text{Feed}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{Permeat}} = -196^\circ\text{C}$, $p_{\text{Perm}} = 5 \text{ mbar}$, $\dot{V}_{\text{Feed}} = 769 \text{ ml/min}$

Dies kann auf den größeren Anteil niedrigsiedender Thiophene im Kerosin C zurückgeführt werden, die aufgrund des im Vergleich zu Benzothiophenen höheren Dampfdrucks bevorzugt durch die Membran permeieren.

4.5.4.4 Entschwefelung von Heizöl EL

Um zu überprüfen, ob das Verfahren auch zur Vorentschwefelung von Heizöl EL geeignet ist, wurde die Entschwefelungsleistung mit Jet A-1 A und Heizöl EL verglichen (siehe Tab. 4-10). Dazu wurden schwefelarmes Heizöl EL und Heizöl EL der Standardqualität so gemischt, dass der Kraftstoff 1030 ppm enthielt.

Effekt	Fluss (kg/h m ²)	95 % Konfidenzintervall	Anreicherungsfaktor β	95 % Konfidenzintervall
Jet A-1 A	1,08	0,12	0,50	0,009
Heizöl EL	0,38	0,10	0,81	0,026

Tab. 4-10: Vergleich der Entschwefelungsleistung für Heizöl EL mit 1030 ppm Schwefel und Jet A-1 A bei $T_{\text{Feed}} = 60^\circ\text{C}$, $T_{\text{Permeat}} = -196^\circ\text{C}$, $p_{\text{Perm}} = 5 \text{ mbar}$, $\dot{V}_{\text{Feed}} = 717 - 745 \text{ ml/min}$

Für Heizöl EL ergab sich gegenüber Jet A-1 A ein um 65 % reduzierter Fluss. Der Schwefelgehalt im Permeat war für Heizöl EL gegenüber dem zugeführten Kraftstoff nur um 19 % reduziert. Da mit der destillativen Abtrennung eine Verringerung des Schwefelgehaltes im Destillatanteil von mehr als 70 % möglich war, ist die Anwendung der Membran zur Entschwefelung von Heizöl EL nicht sinnvoll.

4.5.4.5 Dauerhaltbarkeit

Während des Versuchsbetriebs wurde deutlich, dass die Membran bei den gegebenen Versuchsbedingungen nicht dauerhaft ist. Nach der Konditionierung konnten über mehrere Tage Messungen mit einer Membran durchgeführt werden, bevor dann Alterungseffekte sichtbar wurden. Die Alterung wurde anhand stark ansteigender Standardabweichungen des Anreicherungsfaktors und des Permeatflusses deutlich. Während die relative Standardabweichung

chung des Anreicherungsfaktors und des Flusses bei neu konditionierten Membranen kleiner als 5 % waren, stieg sie bei gealterten Membranen innerhalb eines Versuchs auf mehr als 15 % an. Als Ursache dafür wurde unstabiler Permeatfluss identifiziert. Bei geringen permeatseitigen Druckänderungen, z.B. bei der Entnahme der Probe, war ein schwallartiger Austritt von flüssigem Permeat zu beobachten.

Zur Ermittlung der Ursache der Membranalterung wurden REM Aufnahmen der Membran in unterschiedlichen Alterungszuständen aufgenommen. In Abb. 4-10 sind die Aufnahmen einer unbenutzten Membran und einer Membran nach 25 Versuchstagen gegenübergestellt.

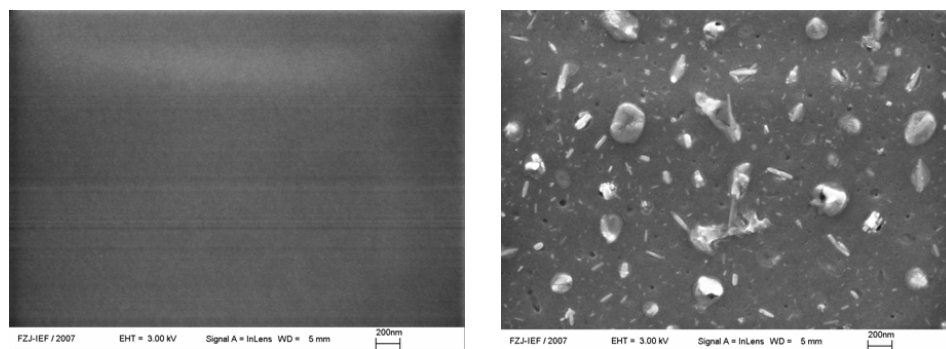


Abb. 4-10: REM-Aufnahmen der Membran M-3; links: Neuzustand; rechts: nach ca. 150 Betriebsstunden bei einer Betriebstemperatur zwischen 50°C und 85°C

Die Oberfläche der unbenutzten Membran war eben und porenfrei. Auf der gealterten Membran war dagegen eine Vielzahl angelagerter Partikel und Mikroporen mit einer Größe von etwa 60 nm zu erkennen. Die Porentiefe reichte durch die gesamte aktive Membranschicht. Daraus ergibt sich eine mögliche Erklärung der instabilen Versuchsergebnisse mit gealterten Membranen: Bei der Änderung des permeatseitigen Druckes tritt Kerosin direkt durch die Poren, ohne durch die aktive Membranschicht zu diffundieren. Damit können die plötzlichen schwallartigen Permeatmengen sowie die Instabilität der Ergebnisse erklärt werden.

Um den Alterungseffekt systematisch zu untersuchen, wurden 4 Membranproben bei Temperaturen von 20°C, 50°C, 75°C und 90°C und Umgebungsdruck über eine Dauer von 4 Tagen in Jet A-1 A eingelegt. Der detaillierte Alterungsverlauf ist im Anhang (Kap. 9.2.4) dokumentiert. Die REM Aufnahmen der Membranproben nach 4 Tagen machten die Temperaturabhängigkeit der Veränderungen an der Membran deutlich. Während bei Raumtemperatur keine Veränderung an der Membranoberfläche festgestellt wurde, nahmen die Anzahl und die Größe der an der Membranoberfläche angelagerten Partikel mit der Temperatur zu. Eine energiedispersive Röntgenspektroskopie ergab, dass die Partikel auf allen Proben schwefelhaltig waren. Neben den Poren wurden mit steigender Temperatur zunehmend Oberflächendefekte von etwa 45 µm Größe beobachtet, die jedoch nicht die aktive Membranschicht durchdrungen hatten. Offensichtlich ist für die Entstehung von durchgehenden Defekten das Anlegen von Unterdruck verantwortlich. Für die technische Anwendbarkeit wäre also die Membrantemperatur zur Erzielung einer hohen Lebensdauer zu minimieren,

was jedoch im Gegensatz zu den Ergebnissen aus den Versuchen zur Optimierung der Betriebsbedingungen steht.

4.5.5 Screening von Membranen zu Anreicherung des Schwefelgehalts im Permeat

Die Ergebnisse der Versuche zur Entschwefelung von Jet A-1 durch Pervaporation zeigten, dass aufgrund des großen Anteils der hochsiedenden Schwefelverbindungen mit aromaten-selektiven Membranen keine ausreichende Anreicherung des Schwefelgehaltes im Permeat erreicht werden kann. Als Einsatzmöglichkeit kann jedoch eine aromaten-selektive Membran zur weiteren Entschwefelung des Permeats der Membran M-3 genutzt werden. Das Permeat der Membran M-3 enthielt vorwiegend alkylierte Thiophene, die aufgrund des höheren Dampfdrucks bereits bei geringeren Temperaturen durch die Membran permeieren. Da keine ausreichenden Permeatmengen der Membran M-3 für Versuche zur Verfügung standen, wurden Vorversuche mit einer leichtsiedenden Teilfraktion des Kraftstoffs Jet A-1-A durchgeführt, die mittels einer Fraktionierung durch destillative Abtrennung hergestellt wurde. Zur Übersicht sind die Versuchsergebnisse in Abb. 4-11 zusammengestellt.

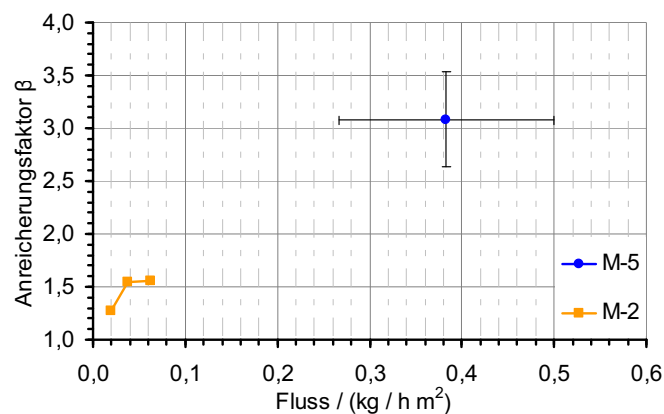


Abb. 4-11: Leistungsdaten der Membranen M-2 und M-5 mit leichtsiedenden Fraktionen des Kraftstoffs Jet A-1 A bei $T_{\text{Permeat}} = -196^{\circ}\text{C}$; Die detaillierten Versuchsparameter sind dem Anhang (Kap. 9.2.2) zu entnehmen [136, 123]

Mit der Membran M-2, die bei einem Permeatdruck von 1 mbar mit bis zu 110°C betrieben werden konnte, wurde für eine 20 % (Vol.) Destillatfraktion ein Anreicherungs faktor von maximal 1,56 erzielt. Der transmembrane Fluss lag jedoch bei den untersuchten Betriebspunkten unter $0,062 \text{ kg/h m}^2$ [136, S. 30ff.]. Bessere Ergebnisse konnten mit der Membran M-5 für eine 50 % (Vol.) Fraktion erzielt werden. Die Versuche wurden bei einem Permeatdruck von im Mittel 4 mbar und einer Temperatur von 134°C durchgeführt. Mit dieser Membran konnte ein Anreicherungs faktor von 3,084 erreicht werden, während der Fluss unter der Annahme einer Schichtdicke von $1,5 \mu\text{m}$ mit $0,38 \text{ kg/h m}^2$ immer noch deutlich unter den Werten für die erste Membranstufe mit der Membran M-3 lag.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Membran M-5 Potential zur weiteren Entschwefelung einer niedrig siedenden Teilfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 hat, in der alkylierte Thiophene die überwiegenden Schwefelverbindungen sind. Es ist offensichtlich, dass der höhere Dampfdruck der enthaltenen Schwefelverbindungen im Gegensatz zur Anwendung mit Jet A-1 zu einem höheren Anreicherungsfaktor führt. Um die Voraussetzungen für eine technische Umsetzung der Polyimidmembranen zu erfüllen, müssen die folgenden Arbeiten durchgeführt werden:

- Es sind unterschiedliche Polyimidmembranen zu untersuchen, die sich hauptsächlich durch die Vernetzung unterscheiden, um die Trennleistung zu optimieren.
- Aufgrund der gezeigten Abhängigkeit der Trennleistung von den im Kraftstoff enthaltenen Schwefelverbindungen ist die Trennleistung in Abhängigkeit von den relevanten Schwefelverbindungen zu bestimmen.

Diese Arbeiten werden derzeit in einer Forschungskooperation am Institut für organische Chemie und makromolekulare Chemie der Universität Düsseldorf durchgeführt und sind nicht Teil dieser Arbeit. Anschließend muss die ausgewählte Membran für umfassende Parameterstudien zur Optimierung der Betriebsparameter mit einer geringen und konstanten Stärke der aktiven Schicht hergestellt werden. Dies ist erforderlich, um ausreichende Permeatströme und damit praktikable, kürzere Versuchsdauern zu erreichen.

4.6 Adsorption

Während die destillative Abtrennung und die Pervaporation nur zur Vorentschwefelung geeignet sind, kann die Adsorption zur Entschwefelung von Kraftstoffen auf die zum Betrieb des Reformers geforderten 10 ppm eingesetzt werden. Voraussetzung ist eine ausreichende Adsorptionskapazität und die Möglichkeit, die Regeneration des Adsorbens in den kontinuierlichen Prozess zu integrieren. Zur Auswahl eines geeigneten Adsorbens wurden 10 Adsorbentien im Labormaßstab untersucht. Zielgrößen waren die Adsorptionskapazität sowie der Nachweis der Regenerierbarkeit. Für das favorisierte Adsorbens wurden anschließend die Betriebsbedingungen optimiert und Versuche zur Skalierung des Prozesses für die Auslegung einer Pilotanlage durchgeführt. Der experimentelle Aufbau, die Versuchsdurchführung sowie die Ergebnisse der Untersuchungen werden im Folgenden ausführlich beschrieben.

4.6.1 Versuchsaufbau

Die Versuche zum Vergleich unterschiedlicher Adsorbentien sowie zur Optimierung der Betriebsparameter wurden in Anlehnung an Velu [36, S. 1116ff.] mit Festbettadsorbern mit einem Volumen von 3,82 ml durchgeführt. Die genauen Abmessungen des Adsorbers sind in Tab. 4-11 aufgeführt.

Abgesehen von den Skalierungsversuchen wurden sämtliche Versuche im Labormaßstab mit identischen Reaktorabmessungen durchgeführt. Dagegen wurden bei den Versuchen zur Skalierung des Prozesses die Abmessungen des Reaktors sowie die Partikelgröße variiert, um den Einfluss dieser Größen für die Auslegung einer Pilotanlage zu quantifizieren.

Die radiale Partikelzahl, das Verhältnis aus dem Innendurchmesser des Adsorbers und dem mittleren Partikeldurchmesser, ist abhängig vom verwendeten Adsorbens und beträgt bei

allen Versuchen mindestens 10. In diesem Fall können Randeﬀekte vernachlässigt werden, die durch weniger dicht gepackte Randzonen verursacht werden. Um die Bildung von Kanälen zu vermeiden und eine gleichmäßige Anströmung der Schüttung zu gewährleisten, wird der Reaktor von unten nach oben durchströmt [66, S. 165].

Abmessungen			
Volumen	V_R	3,82	ml
Innendurchmesser	d_R	4,93	mm
Länge	l_R	200	mm
mittlere Partikelgröße	d_p	< 500	μm
Geometrieverhältnisse			
Längenverhältnis	l_R/d_R	40,57	
Radiale Partikelzahl	d_R/d_p	> 10	
Axiale Partikelzahl	l_R/d_p	> 400	

Tab. 4-11: Abmessungen und Geometrie des für Laboruntersuchungen eingesetzten Festbettadsorbers

Zur Fixierung des Adsorbens im Festbettadsorber wurden in Abhängigkeit von der Partikelgröße des Adsorbens Filter oder Drahtgitter eingesetzt. Um zu verhindern, dass Adsorbenspartikel in das Totvolumen der Filterkörper gelangen, wurden diese mit schwefelfreiem und säuregereinigtem Quarzsand befüllt. Jeweils zwei der Festbettadsorber wurden in dem Versuchsaufbau zur Adsorption parallel untersucht (siehe Abb. 4-12).

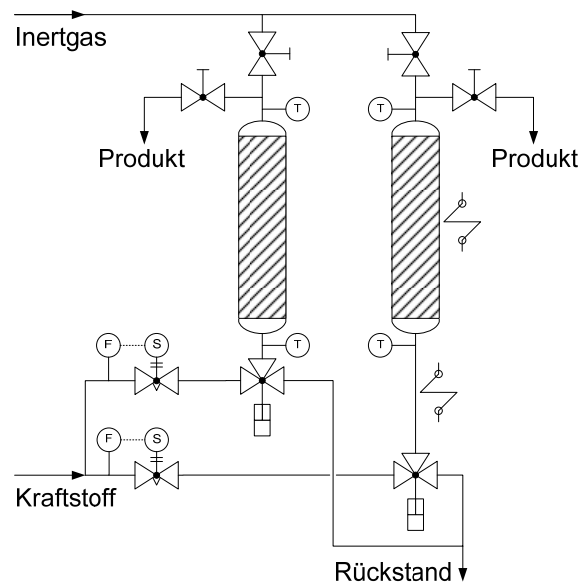


Abb. 4-12: Prinzipskizze des Versuchsaufbaus zur adsorptiven Entschwefelung

Der Teststand verfügte über eine Inertisierung, um sicherzustellen, dass reduzierte Adsorbentien vor dem Beginn des Versuchs nicht mit Luftsauerstoff in Kontakt kommen konnte. Der Kraftstoff wurde durch Massendurchflussregler dosiert zugeführt, um eine konstante Raumgeschwindigkeit zu gewährleisten. Die Temperatur im Adsorber konnte zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Kraftstoffs eingestellt werden. Dazu wurden der zugeführte Kraftstoff und der Reaktor elektrisch beheizt. Die Temperatur des Kraftstoffs wurde am Ein- und Austritt des Reaktors gemessen und aufgezeichnet. Das aus dem Reaktor austretende Produkt wurde zur Aufnahme der Durchbruchkurve in Messzylindern aufgefangen.

Zur Regeneration des Adsorbens wurde der Festbettreaktor in einem separaten Rohrofen bei einem definierten Temperaturprogramm mit einem Gasstrom unterschiedlicher Zusammensetzung im Gegenstrom durchströmt. Die Temperatur wurde wiederum im Medium an beiden Enden des Reaktors gemessen.

4.6.2 Versuchsdurchführung

Vor der Verwendung musste das Adsorbens zunächst aktiviert werden. Abhängig vom verwendeten Adsorbens musste die Schüttung dazu getrocknet, reduziert und / oder oxidiert werden. Dazu wurde der Reaktor im Rohrofen auf eine vorgegebene Temperatur erhitzt und von einem Gas oder einem Gasgemisch durchströmt. Die Regeneration wurde analog zur Aktivierung durchgeführt, wobei zu Beginn Kraftstoffrückstände im Reaktor enthalten waren. Diese verdampften oder verbrannten während des Erhitzens. Die Kraftstoffdämpfe wurden zur Quantifizierung und zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in einem Kondensatabscheider aufgefangen.

Neben der einstufigen Aktivierung erforderten insbesondere Adsorbentien auf Nickel-Basis eine Abfolge mehrer Temperaturstufen mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen:

- Zunächst wurden die Kraftstoffrückstände und die leichtflüchtigen Schwefelverbindungen verdampft. Wird bei Nutzung eines sauerstoffhaltigen Gases die Selbstentzündungstemperatur des Kraftstoffs erreicht, erfolgte die weitere Regeneration durch das Oxidieren der Siederückstände und der hochsiedenden Schwefelverbindungen.
- Anschließend mussten einige Adsorbentien mit einem Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff reduziert werden. Die charakteristischen Größen des Aktivierungs- bzw. Regenerationsprozesses sind die Temperaturgradienten, die Haltetemperatur, die Haltezeit sowie der Gasstrom und dessen Zusammensetzung. Die Haltetemperatur wurde als Mitteltemperatur der Eintritts- und der Austrittstemperatur des Gasstroms errechnet.

Die Quantifizierung des Gasstroms erfolgte über die Raumgeschwindigkeit (GHSV = Gas Hourly Space Velocity), die den Gasstrom $\dot{V}_{Gas}$ mit dem Volumen der Adsorbenschüttung V_{Ads} ins Verhältnis setzt:

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{Gas}}{V_{Ads}} \quad (4-6)$$

Zur Durchführung der Adsorption wurde der Reaktor im Adsorptionsteststand montiert. Bei Verwendung eines reduzierten oder hydrophilen Adsorbens wurde der Reaktor währenddessen kontinuierlich mit Inertgas durchströmt, um die Oxidation des Adsorbens bzw. die Aufnahme von Feuchtigkeit zu verhindern. Die charakteristischen Größen des Adsorptionsprozesses sind die Adsorptionstemperatur und die Strömungsgeschwindigkeit des Kraftstoffs, die wiederum in Form der Raumgeschwindigkeit, der LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) angegeben wurde. Diese ist analog zur GHSV als das Verhältnis des Flüssigkeitsstroms $\dot{V}_{\text{Kraftstoff}}$ zum Volumen des Adsorbens V_{Ads} definiert:

$$LHSV = \frac{\dot{V}_{\text{Kraftstoff}}}{V_{\text{Ads}}} \quad (4-7)$$

Neben den in Tab. 4-4 aufgeführten Kraftstoffen wurden die Adsorptionsversuche mit destillativ abgetrennten leichtsiedenden Teilfraktionen dieser Kraftstoffe durchgeführt. Da die Destillatfraktionen im Labormaßstab in Mengen von ca. 3 l hergestellt wurden, variiert der Schwefelgehalt der Fraktionen in Abhängigkeit von der Charge. Daher wird der Schwefelgehalt des jeweils eingesetzten Kraftstoffs für die Versuche im Folgenden einzeln angegeben und die Adsorptionskapazität auf Basis dieser Werte berechnet.

Zur Quantifizierung der Entschwefelungsleistung wurde der Schwefelgehalt des am Reaktor austretenden Produkts als Durchbruchskurve aufgenommen. Daraus konnte anschließend der kumulierte Schwefelgehalt im gesamten ausgetretenen Kraftstoffvolumen berechnet werden. Da die verfügbaren Analyseverfahren nicht die kontinuierliche Messung des Schwefelgehaltes in einem Kraftstoffstrom ermöglichen, wurde das Produkt in zeitlich diskreten Abständen zu einer Probe mit dem Volumen V_i gesammelt. Der Schwefelgehalt der Probe entspricht dabei näherungsweise dem Schwefelgehalt, den das Produkt nach dem halben Probenvolumen $V_i/2$ erreicht (siehe Abb. 4-13).

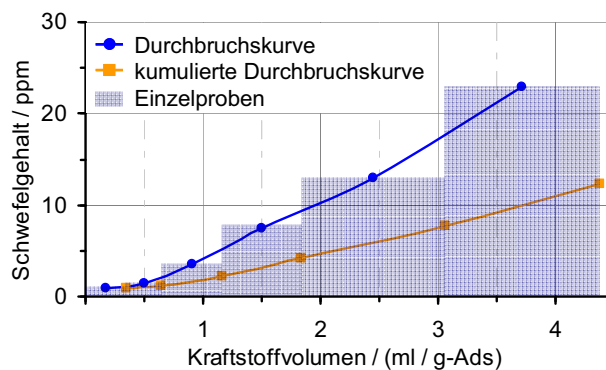


Abb. 4-13: Ermittlung der Durchbruchskurve und des kumulierten Schwefelgehaltes aus zeitlich diskreten Probenmengen

Die kontinuierlich ansteigende Durchbruchskurve ergibt sich folglich aus dem Schwefelgehalt der Proben c_s und dem mittleren, kumulierten Produktvolumen $\bar{V}_{m,i}$ mit

$$\bar{V}_{m,i} = \frac{1}{m_{Ads}} \left(\sum_{j=1}^{i-1} V_{j-1} + \frac{V_i}{2} \right). \quad (4-8)$$

Um die Durchbruchskurven unterschiedlicher Adsorbentien zu vergleichen, werden die auf-gefangenen Probenvolumina auf die Adsorbensmasse m_{Ads} im Reaktor bezogen.

Neben der Durchbruchskurve, die den momentanen Schwefelgehalt des Produktes in Abhängigkeit von dem aus dem Reaktor ausgetretenen Produktvolumen wiedergibt, ist der Verlauf der durchschnittlichen Schwefelkonzentration im gesammelten Produkt $V_{k,i}$ ein weiteres Vergleichskriterium. Der kumulierte Schwefelgehalt $c_{sk,i}$ berechnet sich zu

$$c_{sk,i} = \frac{\sum_{j=1}^i V_j \cdot c_j}{\sum_{j=1}^i V_j} \quad (4-9)$$

$$\text{mit } V_{k,i} = \frac{1}{m_{Ads}} \sum V_i.$$

Der kumulierte Schwefelgehalt gibt den durchschnittlichen Schwefelgehalt im kumulierten Produktvolumen wieder, der für die Anwendung im Brennstoffzellensystem maximal 10 ppm betragen darf. Daher wurden in dieser Arbeit die Ergebnisse der durchgeführten Laborversuche als Verlauf des kumulierten Schwefelgehaltes, der so genannten kumulierten Durchbruchskurve, dargestellt (siehe Abb. 4-13).

Daraus können anschließend das Durchbruchsvolumen $v_{S,10}$ und die Durchbruchskapazität $w_{S,10}$ berechnet werden. Das Durchbruchsvolumen entspricht dem Kraftstoffvolumen, das mit einem Gramm Adsorbens auf 10 ppm entschwefelt werden kann. Die Durchbruchskapazität gibt für diesen Fall die Beladung des Adsorbens mit Schwefel in mg Schwefel pro g Adsorbens wieder.

4.6.3 Screening von Entschwefelungsadsorbentien mit dem Kraftstoff Jet A-1 A

Zur Auswahl von für die Zielanwendung geeigneten Adsorbentien wurden 10 Materialien auf ihre Adsorptionskapazität und Regenerierbarkeit hin untersucht. Für die Studie wurden sowohl neuentwickelte Adsorbentien verwendet, die sich im Forschungsstadium oder in der Phase der Markteinführung befinden, als auch Adsorbentien, die bereits kommerziell verfügbar sind. Die eingesetzten Adsorbentien sind in Tab. 4-12 aufgeführt.

Bezeichnung	Hersteller	Typ
A-1	W. R. Grace	SP562-10814
A-2	W. R. Grace	SP562-10347
A-3	W. R. Grace	SP563-10802
A-4	vertraulich	vertraulich
A-5	vertraulich	vertraulich
A-6	vertraulich	vertraulich
A-7	vertraulich	vertraulich
A-8	vertraulich	vertraulich
A-9	ACA Berlin	Cu(I)-Y
A-10	vertraulich	vertraulich

Tab. 4-12: Im Rahmen der Vergleichsstudie zur Flüssigphasenentschwefelung untersuchte Adsorbentien

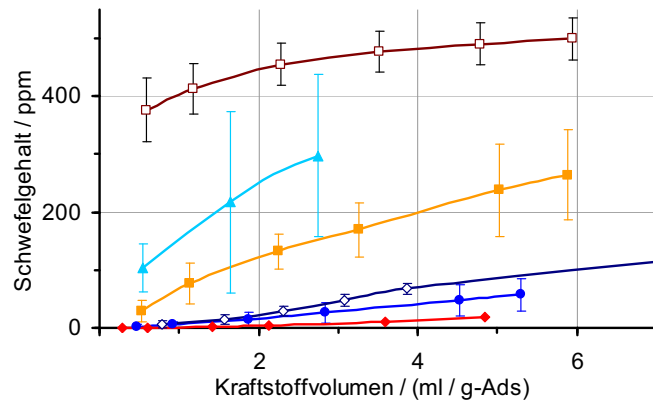
Die Zeolithen A-1 und A-2 sowie das Silicagel A-3 werden von der Firma W. R. Grace kommerziell zur Entschwefelung von Flüssigkeiten eingesetzt, wobei der Fokus auf der Abtrennung von Schwefelwasserstoff, Mercaptanen und Sulfiden liegt. Erfahrungswerte zur Entschwefelung von Kraftstoffen mit aromatischen Schwefelverbindungen liegen bei W. R. Grace nicht vor [62]. Für dasselbe Anwendungsfeld wird das Adsorbens A-4 vertrieben. Als Weiterentwicklung des Adsorbens A-4 stand zusätzlich das Adsorbens A-5 zur Verfügung.

Die Adsorbentien A-6 bis A-10 müssen im Gegensatz zu A-1 bis A-5 vor der Adsorption reduziert werden. Südchemie bietet kommerziell das Adsorbens A-6 zur Entschwefelung von Kraftstoffen auch für aromatische Schwefelverbindungen an. Der Hersteller gibt an, dass das Nickel enthaltende Adsorbens vermutlich nicht regenerierbar ist. Die Adsorbentien A-7 und A-8 sind Neuentwicklungen im Forschungsstadium, die Zink und Kupfer (A-7), bzw. Nickel (A-8) enthalten. Der an der University of Michigan entwickelte Cu(I)-Y Zeolith wurde für Vergleichsversuche am ACA Berlin gemäß dem von Yang patentierten Verfahren hergestellt [137]. Zusätzlich stand ein weiteres neuartiges kommerziell eingesetztes Adsorbens A-10 zur Verfügung.

In einer Vorstudie wurden zunächst Batch-Versuche zur Bestimmung der Adsorptionskapazität der Adsorbentien A-1 bis A-5 durchgeführt. Die Adsorbentien wurden bei unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Jet A-1 A im Rundkolben über 7 Stunden gerührt. Durch Parametervariation in Form eines 2-stufigen faktoriellen Versuchsplans wurden die Adsorptionsisothermen für 20°C und 120°C bestimmt. Während die Regenerierbarkeit aller fünf Adsorbentien nachgewiesen werden konnte, wurden die Adsorbentien A-1, A-2 aufgrund der geringen Adsorptionskapazität aus der weiteren Untersuchung ausgeschlossen [138]. Die Adsorbentien A-3 und A-5 zeigten bei Raumtemperatur die höchsten Adsorptionskapazitäten.

Zur weiteren Auswahl wurde der Verlauf des kumulierten Schwefelgehaltes im Produkt für die Adsorbentien A-3 und A-5 bis A-9 mit dem Kraftstoff Jet A-1 A ermittelt. Dazu wurden die Adsorbentien mehrfach regeneriert und zur Adsorption eingesetzt. Die Versuche wurden

wiederholt, bis sich eine stabile Adsorptionskapazität einstellte. Die in Abb. 4-14 dargestellten kumulierten Durchbruchkurven mit den entsprechenden 95 %-Konfidenzintervallen werden aus den Mittelwerten der Ergebnisse der Versuche nach vollendeter Stabilisierung bestimmt. Die Anzahl der Adsorptionszyklen, die dem dargestellten Verlauf zu Grunde liegen ist angegeben.



							
Adsorbens		A-3	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
Zyklen		3	3	7	3	4	5
$C_{S,0}$	ppm	563	563	563	563	563	563
$v_{S,10}$	ml / g	< 0,1	1,37	2,25	< 0,1	0,85	< 0,1
$w_{S,10}$	mg / g	< 0,1	0,61	1,01	< 0,1	0,38	< 0,1

Abb. 4-14: Verlauf des kumulierten Schwefelgehaltes im Produkt der sechs untersuchten Adsorbentien für den Kraftstoff Jet A-1 A

Die Parameter zur Konditionierung, zur Regeneration und zur Adsorption wurden der Literatur zu den einzelnen Adsorbentien entnommen oder in Absprache mit dem Hersteller gewählt. Da der Kraftstoff bei 148°C zu sieden beginnt, wurde die Adsorptionstemperatur aus Sicherheitsgründen auf 120°C begrenzt. Die detaillierten Versuchsbedingungen für die einzelnen Adsorbentien sind im Anhang (Kap. 9.3.1) aufgeführt.

Von den untersuchten Adsorbentien zeigten nur die Adsorbentien A-5, A-6 und A-8 nennenswerte Kapazitäten zur Entschwefelung von Jet A-1. Die höchste Adsorptionskapazität wurde mit dem auf Ni-Basis hergestellten Adsorbens A-6 erzielt. Zur Regeneration wurde das Adsorbens mit Luftsauerstoff oxidiert und anschließend mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Stickstoff reduziert. Die Versuche zeigten jedoch, dass das Adsorbens A-6 auch bei Zugabe von reinem Wasserstoff zur Reduzierung der aktiven Ni-Zentren nicht regenerierbar ist. Nach sieben Adsorptionszyklen betrug die Kapazität 31 % weniger als im Neuzustand. In Abb. 4-14 ist daher nicht der über die Anzahl der Versuche gemittelte Verlauf des kumulierten Schwefelgehaltes abgebildet, sondern der des zweiten Adsorptionszyklusses, für den die

höchste Adsorptionskapazität erzielt wurde. Die Abnahme der Adsorptionskapazität nach mehrmaligem Regenerieren konnte mit einem zweiten Versuchsreaktor bestätigt werden [63, S. 75ff.].

Mit dem Adsorbens A-5 konnten 1,37 ml Kraftstoff mit einem Gramm Adsorbens auf den Zielwert von 10 ppm entschwefelt werden. Dies entspricht einer Adsorptionskapazität $w_{S,10}$ von 0,61 mg/g. Das Adsorbens konnte oxidativ mit Umgebungsluft bei einer Temperatur zwischen 400°C und 500°C regeneriert werden und es war kein anschließender Reduktionsschritt erforderlich. Für eine technische Anwendung müssen in diesem Fall folglich keine zusätzlichen Medien zur Verfügung gestellt werden.

Das Adsorbens A-8, das wie A-6 Nickel enthält, konnte durch eine oxidative Behandlung mit anschließender Reduzierung regeneriert werden. Zur Reduktion wurde ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Stickstoff eingesetzt. Die Adsorptionskapazität des Adsorbens war jedoch um 38 % geringer als die des Adsorbens A-5. Darüber hinaus wirkt sich mit dem Adsorbens A-8 der zusätzliche Reduktionsschritt bei der Auslegung eines Mehrbettadsorbers mit integrierter Regeneration negativ auf die Größe des Adsorbers und den apparativen Aufwand aus.

Die übrigen untersuchten Adsorbentien, darunter auch der Cu(I)-Y-Zeolith, zeigten keine nennenswerte Kapazität zur Entschwefelung von Kerosin. Daher wird von den untersuchten Materialien das Adsorbens A-5 favorisiert. Dennoch ergab die Prozessanalyse, dass die Kapazität des Adsorbens für eine technische Anwendung nicht ausreicht (siehe Kap. 5.1.3.1). Daher wird im Folgenden untersucht, ob sich eine höhere Adsorptionskapazität ergibt, wenn der Adsorption vorentschwefelter Kraftstoff zugeführt wird.

4.6.4 Adsorptionskapazität für vorentschwefelte Teilfraktionen

Die Vorentschwefelung erfolgt, indem nur eine niedrigsiedende Teilfraktion des zugeführten Kraftstoffs, die mit dem Verfahren der destillativen Abtrennung erzeugt wurde, für das Brennstoffzellensystem verwendet wird. Um die Auswirkungen der Vorentschwefelung auf den Adsorptionsprozess zu quantifizieren, wurde mit drei destillativ abgetrennten, niedrigsiedenden Teilfraktionen die Durchbruchskurve für das Adsorbens A-5 ermittelt. Die Teilfraktionen entsprachen 30 % (Vol.), 50 % (Vol.) bzw. 70 % (Vol.) des zugeführten Jet A-1 A. Die Versuche wurden jeweils mit unbenutzten Adsorbensschüttungen durchgeführt, die zuvor 3 h mit getrockneter Luft bei 350°C konditioniert wurden. Zusätzlich wurde mit der 30 % (Vol.) Fraktion eine Regeneration und ein zweiter Adsorptionszyklus durchgeführt, da der erste Versuch zu früh abgebrochen wurde, um das Durchbruchsvolumen für einen Schwefelgehalt von 10 ppm zu bestimmen. Die detaillierten Versuchsbedingungen sind im Anhang (Kap 9.3.2) aufgeführt. Die kumulierten Durchbruchskurven für die verschiedenen Fraktionen sind in Abb. 4-15 im Vergleich zur kumulierten Durchbruchskurve für Jet A-1 A dargestellt.

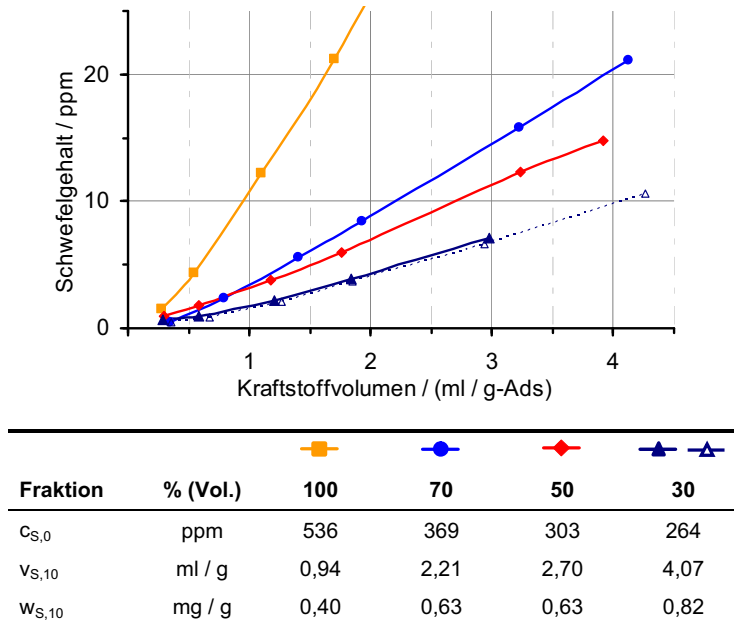


Abb. 4-15: Vergleich der kumulierten Durchbruchskurve von Jet A1-A mit denen für niedrigsiedende Teilfraktionen des Kraftstoffs. $T_{\text{Ads}} = T_U$, $LHSV = 0,8 \text{ h}^{-1}$ nach [139]

Wie bereits in Kap. 4.4 erläutert, sinkt der Schwefelgehalt in der Teilfraktion mit dem Destillatanteil ab. Erwartungsgemäß führte der geringere Schwefelgehalt im Destillat zu höheren Durchbruchsvolumen bei der Adsorption. Wurde für die Adsorption eine Destillatfraktion eingesetzt, die 30 % (Vol.) des ursprünglichen Kraftstoffs entspricht, stieg das Durchbruchsvolumen um den Faktor 4,3. Aber auch die Durchbruchskapazität stieg an. Für die 30 % (Vol.)-Fraktion ergab sich im Vergleich zu Jet A-1 die doppelte Adsorptionskapazität, während die Kapazität für die 50 % (Vol.)- und die 70 % (Vol.)-Fraktionen um 58% höher lag als für Jet A-1.

Die Zunahme der Adsorptionskapazität mit sinkendem Schwefelgehalt im zugeführten Kraftstoff steht im Widerspruch zu einfachen Adsorptionsmodellen, die eine mit der Konzentration des Adsorpt sinkende Kapazität beschreiben. Die Erklärung hierfür liegt in der Zusammensetzung der unterschiedlichen Fraktionen. Die Untersuchungen zur destillativen Abtrennung zeigten, dass der Gehalt an alkylierten Benzothiophenen in den niedrigsiedenden Fraktionen deutlich geringer ist, während der Gehalt an Thiophen nicht reduziert ist. Mit einem Adsorbens, das für Thiophene eine deutlich höhere Adsorptionskapazität hat als für Benzothiophene, ergibt sich folglich mit niedrigsiedenden Fraktionen eine höhere Adsorptionskapazität. Somit ist der Einsatz einer Vorentschwefelung sinnvoll, da die Halbierung des Schwefelgehaltes im Kraftstoff zu einer überproportionalen Reduzierung der benötigten Adsorbensmasse um 77 % führt.

Die weiteren Versuche zur Entwicklung des adsorptiven Entschwefelungsprozesses wurden mit einer 50 % (Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A durchgeführt. Die Wahl des optimalen Destillatanteils wird im Rahmen der Verfahrensanalyse in Kapitel 5.1.3 festgelegt.

4.6.5 Screening von Entschwefelungsadsorbentien für eine leichte 50% Jet A-1 A Teilfraktion

Die Versuche zur adsorptiven Entschwefelung der Destillatfraktionen haben gezeigt, dass die destillative Vorentschwefelung eine geeignete Maßnahme ist, um die adsorptive Entschwefelung auf ein Niveau von 10 ppm technisch zu realisieren. Um zu überprüfen, ob das Adsorbens A-5 auch für die Entschwefelung der Destillatfraktion das optimale Adsorbens ist, wurde in der nächsten Messreihe die Adsorptionskapazität verschiedener Adsorbentien zur Entschwefelung einer 50% (Vol.)-Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A verglichen. Dazu wurden die Adsorbentien untersucht, die für Jet A-1 A eine nennenswerte Adsorptionskapazität zeigten, und zusätzlich die Adsorbentien A-4 und A-10, für die noch keine Versuche zur Durchbruchkapazität durchgeführt wurden. Die genauen Versuchsbedingungen für die einzelnen Adsorbentien sind dem Anhang (Kap. 9.3.3) zu entnehmen. Der Verlauf der kumulierten Durchbruchkurven ist in Abb. 4-16 dargestellt.

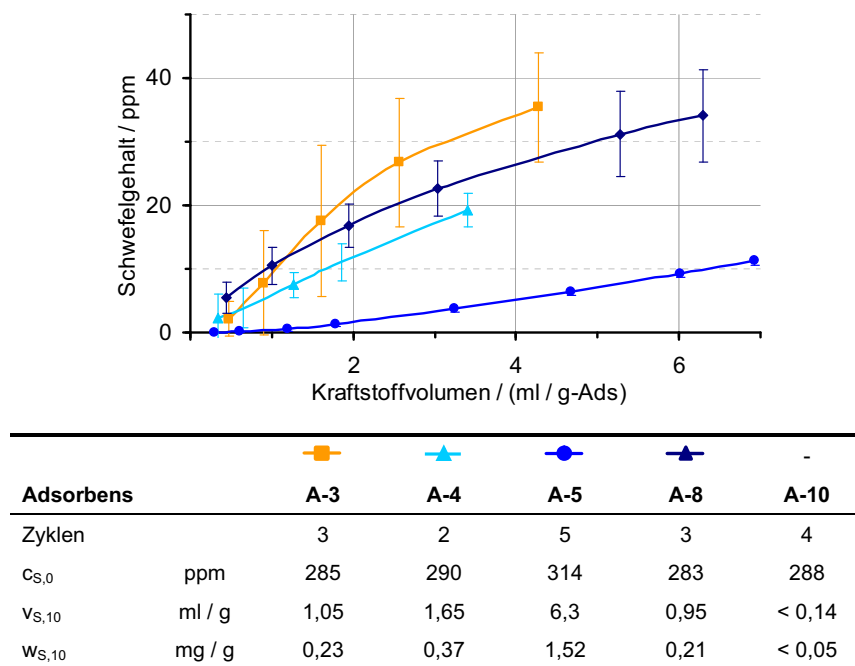


Abb. 4-16: Verlauf des kumulierten Schwefelgehaltes im Produkt der sechs untersuchten Adsorbentien für eine destillativ abgetrennte 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A; Aufgrund der geringen Adsorptionkapazität ist die Durchbruchkurve für A-10 nicht abgebildet.

Wie in Kap. 4.6.3 wurden die dargestellten kumulierten Durchbruchskurven und die 95 %-Konfidenzintervalle aus den Mittelwerten der Versuche nach der Stabilisierung ermittelt. Da bei den Versuchen mit dem Adsorbens A-10 bereits die erste Probe des Produktes mehr als 30 ppm Schwefel enthielt, wurde das Adsorbens nicht weiter betrachtet und der Verlauf des Schwefelgehaltes nicht in der Abbildung dargestellt.

Die höchste Adsorptionskapazität von 1,52 mg/g wurde mit dem Adsorbens A-5 erzielt. Die Adsorptionskapazität der übrigen Adsorbentien war um mehr als 76 % geringer, so dass die Verwendung des Adsorbens A-5 favorisiert wird. Für die Auslegung des Adsorptionsprozesses mit diesem Material werden dessen Entschwefelungseigenschaften, die im Rahmen einer Diplomarbeit ermittelt wurden [139], im Folgenden detailliert charakterisiert.

4.6.6 Charakterisierung der Entschwefelungsleistung in Abhängigkeit von den Adsorptionsparametern für das Adsorbens A-5

Für einen Adsorptionsprozess mit integrierter Regeneration wird die Kapazität des Adsorbens w_s durch die Parameter der Adsorption und die Vollständigkeit der Desorption beschrieben. Zur Charakterisierung der Entschwefelungsleistung waren daher sowohl die Parameter der Adsorption als auch der Regeneration zu untersuchen. Die Versuche dazu wurden mit einer Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A mit einem Destillatanteil von 50 % (Vol.) durchgeführt.

Der Adsorptionsprozess wird durch die Raumgeschwindigkeit (LHSV) und die Temperatur T_{Ads} des Mediums charakterisiert. Der Einfluss dieser Größen wurde mit einer Versuchsreihe ermittelt, die auf einem zweistufigen faktoriellen Versuchsplan basiert, wie in Abb. 4-17 a) dargestellt.

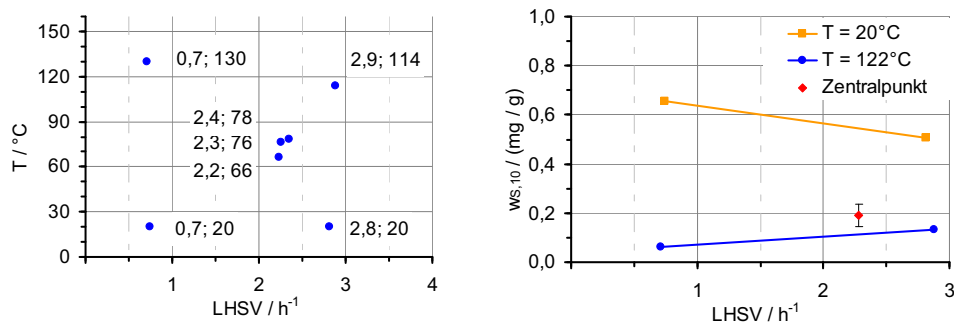


Abb. 4-17: a) Versuchsplan zur Bestimmung des Einflusses der Adsorptionstemperatur und der LHSV auf die Adsorptionskapazität; b) Adsorptionskapazität in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur und der LHSV

Die Temperatur wurde zwischen Raumtemperatur und 120 °C variiert und die LHSV zwischen 0,73 h⁻¹ und 2,85 h⁻¹. Die Versuche wurden jeweils einmal mit neu befüllten und konditionierten Adsorbensschüttungen durchgeführt. Zur Abschätzung des experimentellen Feh-

lers wurde zusätzlich die Adsorptionskapazität für einen Zentralpunkt zu Beginn, nach der Hälfte der Versuche und nach dem Abschluss der Versuchsreihe ermittelt. Daraus wurde anschließend das 95 %-Konfidenzintervall bestimmt (siehe Abb. 4-17 b).

Mit den Versuchsergebnissen der Parametervariation, die in Abb. 4-17 b) dargestellt sind, konnten die Haupteffekte der Temperatur und der LHSV sowie die Wechselwirkung beider Parameter bestimmt werden, die in Tab. 4-13 aufgeführt sind. Die Versuchsergebnisse sowie die Berechnung der Haupteffekte, der Wechselwirkungen und der Regressionspolynome sind im Anhang (Kap. 9.3.4) erläutert.

Effekt	$w_{S,10}$ / (mg/g)
Haupteffekt T_{Ads}	-0,486
Haupteffekt LHSV	-0,040
Wechselwirkung	0,109

Tab. 4-13: Haupteffekte und Wechselwirkungen der Temperatur und der LHSV bei der Adsorption auf die Adsorptionskapazität.

Die Temperatur war der dominante Haupteffekt bei der Adsorption, der den Haupteffekt der LHSV um eine Größenordnung übersteigt. Mit dem 95 %-Konfidenzintervall des Zentralpunktes, das eine Breite von $\pm 0,046$ hat, folgt, dass der Effekt der LHSV unterhalb des Signifikanzniveaus lag. Dies resultiert daraus, dass die Adsorptionskapazität bei einer Temperatur von 20°C zwar signifikant mit steigender LHSV reduziert wurde, bei 122°C jedoch mit zunehmender LHSV geringfügig anstieg. Dem Einfluss der LHSV bei 20°C wird daher durch die signifikante Wechselwirkung aus Temperatur und LHSV Rechnung getragen. Diese Abhängigkeiten werden durch das folgende Regressionspolynom wiedergegeben:

$$w_S = 0,34 - \frac{T_{Ads} - 71}{209,88} + \frac{(T_{Ads} - 71)(LHSV - 1,785)}{996,81} \quad (4-10)$$

Für die Auslegung der Adsorption ist die Minimierung der Adsorptionstemperatur entsprechend den Effekten auf die Adsorptionskapazität gegenüber der Minimierung der Raumgeschwindigkeit zu priorisieren. Bei einer LHSV von $0,73 \text{ h}^{-1}$ resultierte das Anheben der Adsorptionstemperatur von Raumtemperatur auf 120°C zum Beispiel in einer Abnahme der Adsorptionskapazität um 71 %. Zusätzlich durchgeführte Versuche ergaben, dass bereits ein Anheben der Temperatur von Raumtemperatur auf 33°C zu einer Verringerung der Adsorptionskapazität um 15 % führt. Für technische Anwendungen sollte die Adsorptionstemperatur daher möglichst nicht über Raumtemperatur liegen.

4.6.7 Charakterisierung der Entschwefelungsleistung in Abhängigkeit der Regenerationsparametern für das Adsorbens A-5

Der Regenerationsprozess wird durch die Temperatur T_{Reg} , die Haltezeit der Regenerationstemperatur t_H , die Raumgeschwindigkeit des Gasstroms (GHSV) sowie durch die Zusammensetzung des Gasstroms beeinflusst. Zur Untersuchung der Einflussparameter wurde

jeweils ein Parameter variiert, während die übrigen konstant gehalten wurden. Ein typisches Regenerationsprofil ist zur Veranschaulichung der Einflussgrößen in Abb. 4-18 dargestellt.

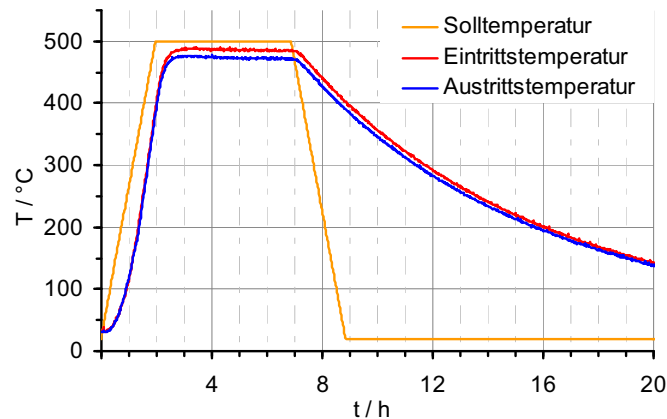


Abb. 4-18: Regeneration des Adsorbens A-5 mit typischen Regenerationsbedingungen

Zunächst wurde der Adsorber unter Durchströmung mit Luft bei einer GHSV von 655 h^{-1} erhitzt bis die Gastemperatur am Reaktoreintritt die Regenerationstemperatur erreicht. Dafür musste die Solltemperatur des Ofens etwa 15 K höher gewählt werden als die Gaseintrittstemperatur. Die Gasaustrittstemperatur lag etwa 12 K unter der Eintrittstemperatur. Dieser Zustand wurde über eine Dauer von 3 h konstant gehalten, bevor der Ofen abgeschaltet wurde und der Reaktor abkühlte.

Die Vorversuche ergaben, dass die Adsorptionskapazität während der ersten Adsorptions-Regenerationszyklen anstieg. Daher waren mehrere Regenerationszyklen nötig, bis sich eine stabile Adsorptionskapazität einstellte. Daher wurde jeder Versuch so oft wiederholt, dass nach der Stabilisierung mindestens drei Zyklen durchgeführt wurden. Die im Folgenden dargestellten kumulierten Durchbruchkurven sind aus den Mittelwerten der Ergebnisse der Versuche nach vollendeter Stabilisierung gebildet. Die Anzahl der nach der Stabilisierung zur Bildung der Mittelwerte herangezogenen Versuchszyklen ist jeweils angegeben.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde das Adsorbens A-5 mit Umgebungsluft regeneriert. Vorteilhaft wäre jedoch, das Adsorbens mit dem Abgas des Brennstoffzellensystems zu regenerieren, das am Austritt aus dem Katalytbrenner nur ca. 0,5 % Sauerstoff enthält. In diesem Fall kann ausgeschlossen werden, dass es während der Regeneration zusammen mit den Kerosinrückständen zu einer Explosion kommt. Somit müsste der Reaktor nicht explosionsdruckfest ausgelegt werden, was Kosten- und Gewichtsvorteile mit sich bringt. Im Folgenden werden die Untersuchungen zum Einfluss des Sauerstoffgehaltes im Gasstrom auf die Regeneration beschrieben. Dazu wurde die kumulierte Durchbruchkurve für die Regeneration mit Luft mit der für die Regeneration mit dem Abgas am Austritt des Katalytbrenners für ein System mit einer PEMFC verglichen (siehe Abb. 4-19). Die Zusammensetzung des Abgasstroms ist in Tab. 4-20 aufgeführt.

Gas	Konzentration / % (Vol.)
Sauerstoff	0,5
Stickstoff	72,8
Kohlendioxid	26,7

Tab. 4-14: Zusammensetzung des Abgasstromes des Katalytbrenner, das zur Regeneration des Adsorbens A-5 eingesetzt wurde (siehe Abb. 4-19)

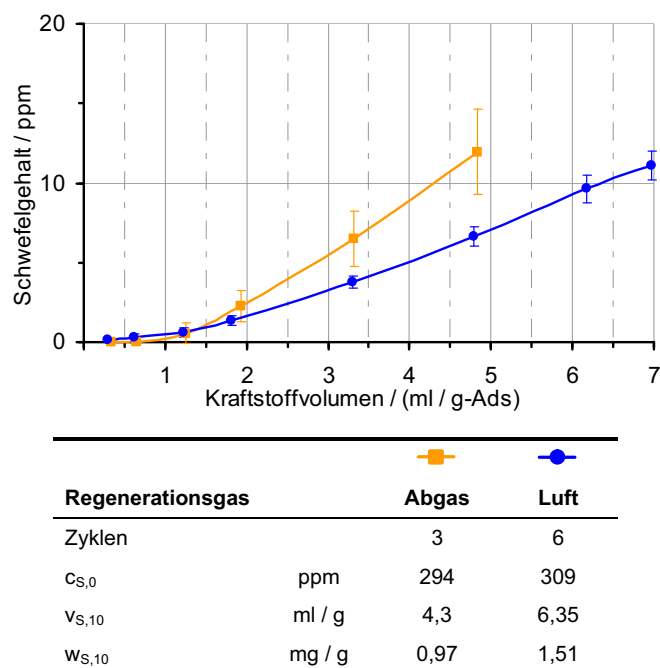


Abb. 4-19: Einfluss der Gaszusammensetzung auf die kumulierte Durchbruchkurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{\text{Ads}}=20^{\circ}\text{C}$, $\text{LHSV} = 1$, $T_{\text{Reg}}=500^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV} = 655 \text{ h}^{-1}$, $t_{\text{H}} = 3 \text{ h}$

Bei der Regeneration mit dem Abgasstrom ergab sich gegenüber der Regeneration mit Umgebungsluft eine um 36 % reduzierte Adsorptionskapazität. Dies macht deutlich, dass es zur Regeneration des Adsorbens nicht ausreicht die Kerosin- und Schwefelrückstände in den Poren des Adsorbens zu verdampfen und mit einem Inertgasstrom auszutragen. Zur vollständigen Regeneration ist zusätzlich die Oxidation der Siederückstände notwendig, die bei der Regeneration mit Umgebungsluft oberhalb der Selbstentzündungstemperatur erfolgt. Die Selbstentzündungstemperatur liegt für Kerosin bei etwa 210°C [140]. Für die weitere Auslegung wurde daher die Regeneration mit Umgebungsluft weiterverfolgt und der Festbettadsorber explosionsdruckfest ausgelegt. Der Explosionsdruck beträgt für Kerosin 8,4 bar [141].

Als nächstes wurde der Einfluss der Regenerationstemperatur T_{Reg} auf die Adsorptionskapazität bestimmt. Dazu wurde diese im Bereich zwischen 350°C und 500°C variiert, während die übrigen Parameter konstant gehalten wurden (siehe Abb. 4-20).

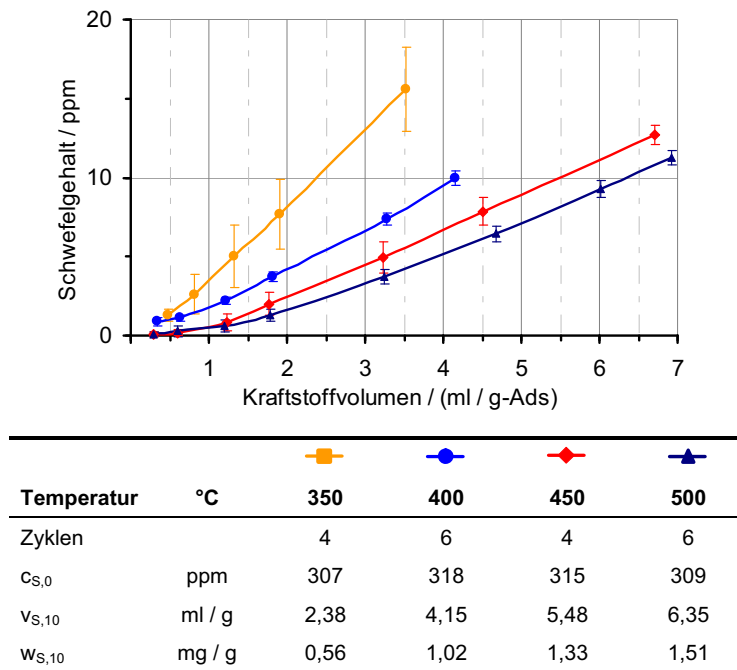


Abb. 4-20: Einfluss der Regenerationstemperatur T_{Reg} auf die kumulierte Durchbruchskurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{\text{Ads}}=20^\circ\text{C}$, LHSV = 1, GHSV = 655 h^{-1} , $t_H=3\text{ h}$

Bei einer Regenerationstemperatur von 350°C stellte sich nach dem zweiten Zyklus eine für die drei folgenden Zyklen stabile Adsorptionskapazität von 0,56 mg/g ein. Die zugehörige kumulierte Durchbruchskurve ist in Abb. 4-20 dargestellt. In den folgenden sieben Adsorptionszyklen nahm die Adsorptionskapazität stetig um insgesamt 23 % ab. Durch eine anschließende Regeneration bei 400°C konnte die Adsorptionskapazität wieder vollständig hergestellt werden. Für Regenerationstemperaturen von 400 – 500°C konnte innerhalb von bis zu sechs aufeinander folgenden Zyklen keine Verringerung der Adsorptionskapazität festgestellt werden. Die Adsorptionskapazität stieg mit der Regenerationstemperatur an. Bei 500°C wurde eine Kapazität von 1,51 mg/g festgestellt. Für Temperaturen von 450°C bzw. 400°C wurden um 10 % bzw. 32 % geringere Kapazitäten festgestellt.

Da die Regeneration bei 350°C nicht vollständig erfolgt und die Adsorptionskapazität abnahm, ist für technische Anwendungen eine Regenerationstemperatur von mindestens 400°C erforderlich. Größere Regenerationstemperaturen als 500°C sind aufgrund von Sintereffekten und den erforderlichen hochtemperaturfesten Anlagenbauteilen nicht sinnvoll.

Anschließend wurden die Auswirkungen der Raumgeschwindigkeit des Gasstroms (GHSV) auf die Adsorptionskapazität untersucht. Dazu wurde die GHSV im Bereich von 100 h^{-1} bis 655 h^{-1} variiert (siehe Abb. 4-21).

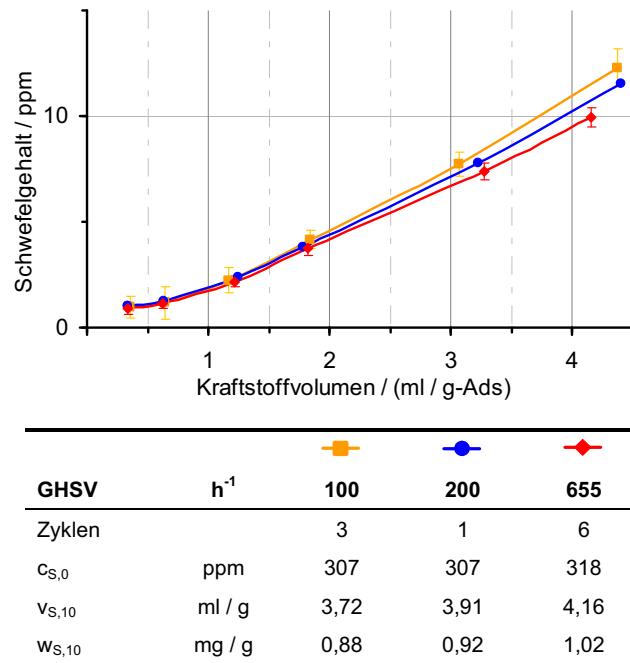


Abb. 4-21: Einfluss der GHSV auf die kumulierte Durchbruchskurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{\text{Ads}}=20^\circ\text{C}$, $\text{LHSV} = 1$, $T_{\text{Reg}} = 400^\circ\text{C}$, $t_{\text{H}} = 3 \text{ h}$

Die Adsorptionskapazität $w_{S,10}$ stieg mit der GHSV signifikant an. Für eine GHSV von 655 h^{-1} ergab sich eine Adsorptionskapazität von $1,02 \text{ mg/g}$. Wurde die GHSV auf 200 h^{-1} bzw. 100 h^{-1} reduziert, verringerte sich die Adsorptionskapazität um 10 % bzw. 14%. Für die technische Anwendung ist daher die geringere Adsorptionskapazität gegenüber dem verringerten Energieaufwand zum Erhitzen des kleineren Gasstroms abzuwägen.

Der letzte untersuchte Regenerationsparameter war die Haltezeit der Regenerationstemperatur. Im Standardzustand wurde die Temperatur nach dem Erreichen der Solltemperatur über drei Stunden konstant gehalten. Zur Bestimmung des Einflusses der Haltezeit t_{H} auf die Adsorptionskapazität wurden Versuche mit Haltezeiten zwischen 1 h und 3 h durchgeführt. Für diese Versuche mit einer Haltezeit von 1 h und 1,5 h wurde der Reaktor sofort aus dem Ofen entnommen, nachdem die Haltezeit erreicht war. So wurde der Reaktor in wenigen Minuten abgekühlt, während der Reaktor bei den übrigen Versuchen gemäß Abb. 4-18 über mehrere Stunden zum Abkühlen im Ofen verblieb. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 4-22 abgebildet.

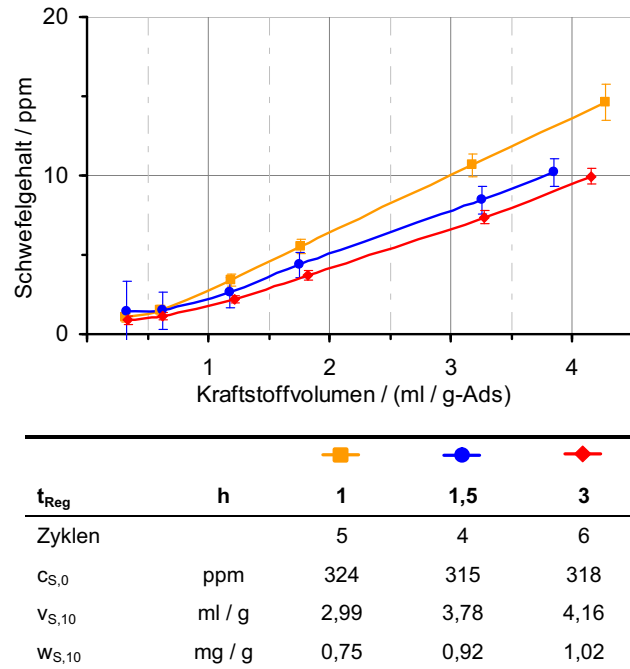


Abb. 4-22: Einfluss der Haltezeit t_H auf die kumulierte Durchbruchskurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{\text{Ads}}=20^\circ\text{C}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, $T_{\text{Reg}}=400^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 655 \text{ h}^{-1}$

Die Versuchsergebnisse zeigten eine mit der Haltezeit ansteigende Adsorptionskapazität. Wurde die Haltezeit von 3 h auf 1,5 h reduziert, verringerte sich die Adsorptionskapazität um 10 % und bei einer Haltezeit von nur 1 h um 26 %. Dies lässt den Schluss zu, dass die Regeneration nach 1,5 noch nicht abgeschlossen ist. Versuche mit einer Haltezeit von mehr als drei Stunden wurden nicht durchgeführt, da die Verfahrensanalyse ergeben hat, dass die damit benötigten großen Adsorbensmengen nicht sinnvoll sind (siehe Kap- 5.1.3).

4.6.8 Versuche zur Skalierung des Prozesses mit dem Adsorbens A-5

Für die Auslegung von Adsorbent für technische Anwendungen mussten die Auswirkungen der Partikelgröße sowie die des Durchmessers und der Länge der Adsorbentsschüttung auf die Adsorptionskapazität untersucht werden. Darüberhinaus sind der Druckverlust in der Adsorbentsschüttung, die Lebensdauer des Adsorbents und der Ölrückstand, der nach der Adsorption in den Poren des Adsorbents verbleibt für die Prozessauslegung relevant. Die Ergebnisse der Laborversuche zur Bestimmung dieser Größen sind im Folgenden dargestellt.

Der Einfluss des Durchmessers der Adsorbentsschüttung d_R auf die Adsorptionskapazität ist in Abb. 4-23 abgebildet.

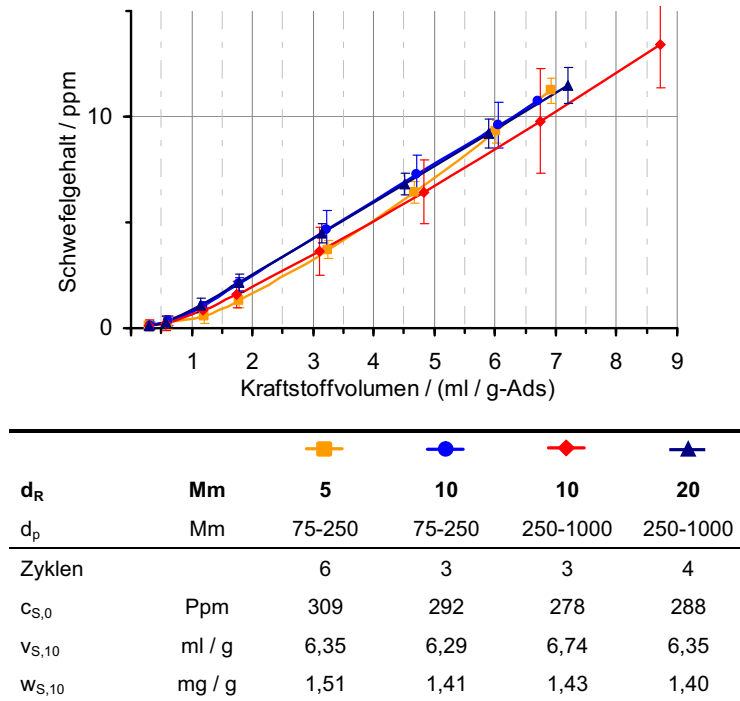


Abb. 4-23: Einfluss der Reaktordurchmessers d_R auf die kumulierte Durchbruchkurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{Ads}=20^\circ\text{C}$, $LHSV = 1 \text{ h}^{-1}$, $T_{Reg} = 500^\circ\text{C}$, $GHSV = 655 \text{ h}^{-1}$, $t_H = 3 \text{ h}$

Die Versuche wurden mit zwei unterschiedlichen Partikelgrößen durchgeführt. Mit einer Partikelgröße von 75 – 250 μm , die auch für die bisherigen Versuche eingesetzt wurde, konnte gezeigt werden, dass eine Vergrößerung des Reaktordurchmessers von 5 mm auf 10 mm keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorptionskapazität hat. Die Unterschiede der kumulierten Durchbruchkurven waren geringer als die zugehörigen 95 %-Konfidenzintervalle. Anschließend wurde mit einer Partikelgröße von 250 – 1000 μm nachgewiesen, dass auch eine weitere Vergrößerung des Durchmessers von 10 mm auf 20 mm keine signifikante Änderung der Adsorptionskapazität zur Folge hat.

Als nächstes wurde die Schütthöhe des Adsorbens, also die Länge des Festbettreaktors l_R variiert. Für Schütthöhen zwischen 150 mm und 650 mm sind die Versuchsergebnisse in Abb. 4-24 dargestellt.

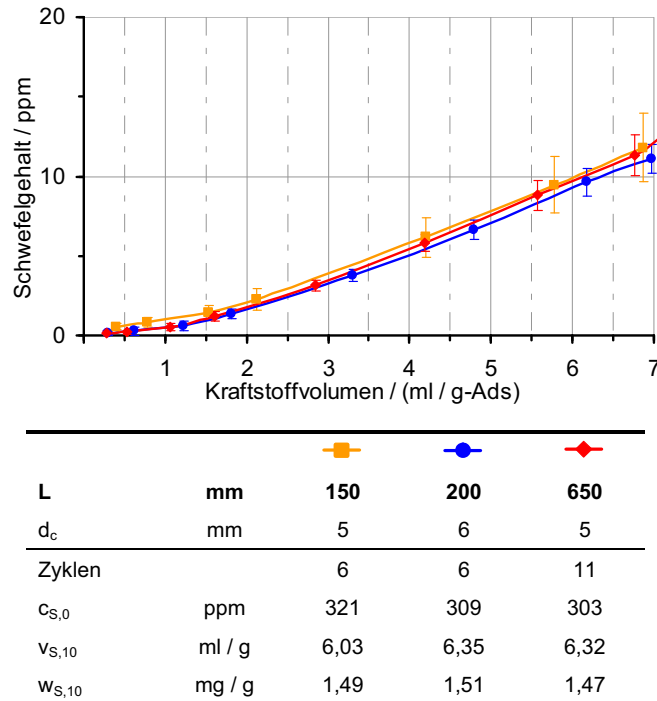


Abb. 4-24: Einfluss der Schüttungshöhe l_R auf die kumulierte Durchbruchkurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{Ads}=20^\circ\text{C}$, $LHSV = 1 \text{ h}^{-1}$, $T_{Reg}=500^\circ\text{C}$, $GHSV = 655 \text{ h}^{-1}$, $t_H=3 \text{ h}$

Die Versuchsergebnisse zeigten, dass ebenfalls die Schütthöhe im untersuchten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die kumulierte Durchbruchkurve und damit auf die Adsorptionskapazität hat. Für den untersuchten Bereich ist die Schütthöhe für die Auslegung folglich nicht von Bedeutung.

Zuletzt wurde der Einfluss der Partikelgröße auf die Adsorptionskapazität untersucht. Kleinere Partikelgrößen haben kürzere Diffusionswege der Schwefelmoleküle zu den aktiven Flächen des Adsorbens und damit eine schnellere Kinetik zur Folge. Die Partikelgröße des gelieferten Adsorbens wurde vom Hersteller als 7x14 Tyler Mesh angegeben. Dies entspricht einer Größe von $1190 - 2830 \mu\text{m}$. Für die bisher dargestellten Versuchsergebnisse wurden die Partikel durch Mörsern und Sieben auf $75 - 250 \mu\text{m}$ zerkleinert. Neben diesen beiden Partikelgrößenbereichen wurden zwei Zwischengrößen experimentell untersucht, um den optimalen Kompromiss aus Adsorptionskapazität und Druckverlust in der Adsorbensschüttung zu wählen. Die Ergebnisse der Laborversuche sind in Abb. 4-25 dargestellt. Die Versuche wurden mit einem Durchmesser d_R der Schüttung von 10 mm durchgeführt.

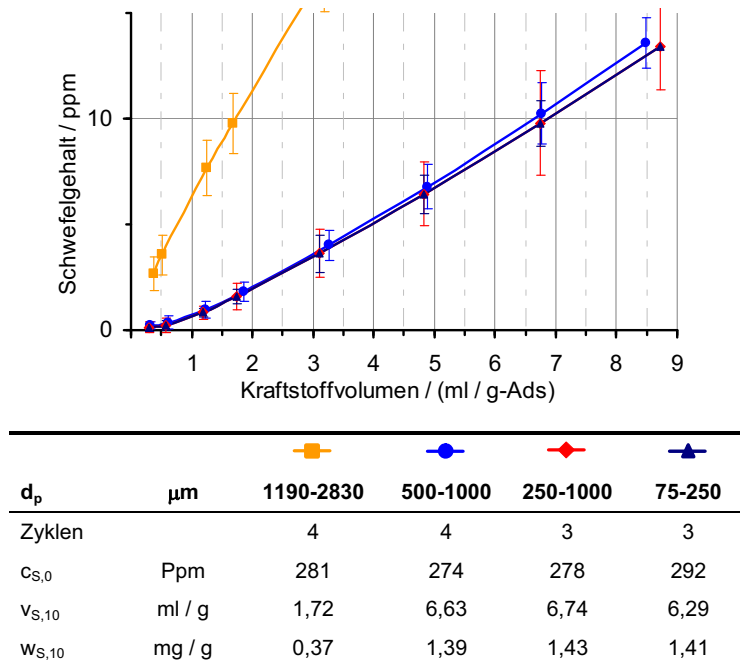


Abb. 4-25: Einfluss der Partikelgröße d_p auf die kumulierte Durchbruchskurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{\text{Ads}}=20^\circ\text{C}$, $\text{LHSV} = 1$, $T_{\text{Reg}}=500^\circ\text{C}$, $\text{GHSV} = 655 \text{ h}^{-1}$, $t_H=3 \text{ h}$

Für die drei zerkleinerten Partikelgrößenbereiche mit einer Partikelgröße von nicht mehr als $1000 \mu\text{m}$ wurde kein signifikanter Unterschied in der Adsorptionskapazität festgestellt. Für die vom Hersteller gelieferte Partikelgröße war die Adsorptionskapazität jedoch um mehr als 72 % geringer als für die zerkleinerten Partikel. Für die technische Anwendung ist daher das Zerkleinern der Partikel erforderlich.

4.6.9 Entschwefelung von hochschwefelhaltigem Kerosin mit dem Adsorbens A-5

Da nur geringe Mengen hochschwefelhaltiges Kerosin für die Laborversuche verfügbar waren, wurden abschließend Vergleichsversuche mit einer destillativ abgetrennten 30 % (Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Kerosin B durchgeführt. Die Destillatfraktion hatte einen Schwefelgehalt von 932 ppm. Die kumulierte Durchbruchskurve für diesen Kraftstoff ist in Abb. 4-26 im Vergleich zu der für eine 50 % (Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A dargestellt, die für die bisherigen Versuche eingesetzt wurde.

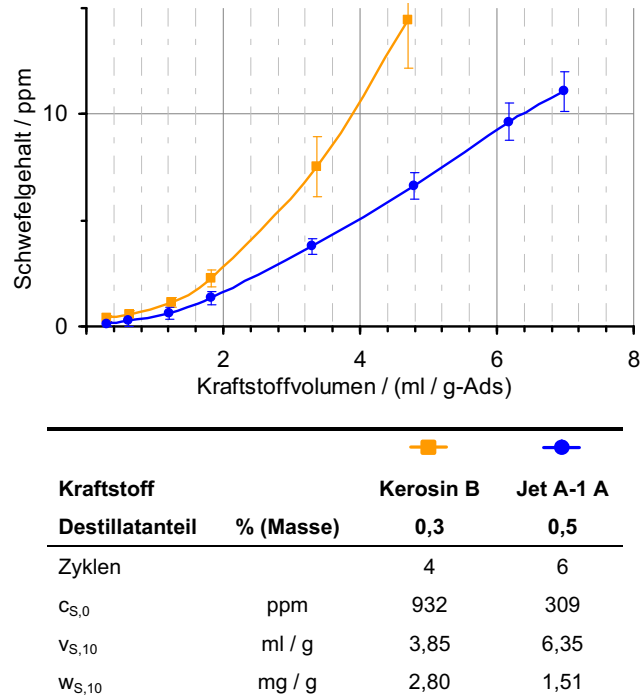


Abb. 4-26: Einfluss des Schwefelgehaltes im Kraftstoff $c_{S,0}$ auf die kumulierte Durchbruchskurve bei $T_{\text{Ads}}=20^{\circ}\text{C}$, $\text{LHSV} = 1$, $T_{\text{Reg}} = 500^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV} = 655 \text{ h}^{-1}$, $t_{\text{H}} = 3 \text{ h}$

Die Versuchsergebnisse zeigten für hochschwefelhaltiges Kerosin erwartungsgemäß ein geringeres Durchbruchsvolumen, während die Adsorptionskapazität aufgrund der höheren Schwefelkonzentration im Kraftstoff ansteigt. Im Gegensatz zu der 50 % (Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A ergibt sich eine um 87 % höhere Adsorptionskapazität. Die in Kap. 4.6.4 mit neu konditionierten Reaktoren durchgeführten Vergleichsuntersuchungen mit unterschiedlichen Destillatanteilen ergaben, dass die Adsorptionskapazität für eine 30 % (Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A nur um 30 % größer ist als für die 50 % (Vol.) Fraktion. Dieser Effekt wurde darauf zurückgeführt, dass die 30 % (Vol.) Fraktion einen höheren Anteil leichtsiedender Thiophene enthält.

Da in den 30 % (Vol.) Fraktionen beider Kraftstoffe die Thiophene 81,1% (Masse) bzw. 81,5 % (Masse) der gesamten Schwefelverbindungen ausmachten, ist die höhere Adsorptionskapazität für Kerosin B auf den höheren absoluten Schwefelgehalt zurückzuführen. Dieser führt zu einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes und damit zu einer höheren Adsorptionskapazität.

4.6.10 Entschwefelung von Heizöl EL mit dem Adsorbens A-5

Um zu überprüfen, ob die für Jet A-1 ermittelten Auslegungsdaten für den Adsorptionsprozess auf Heizöl EL übertragen werden können, wurden Vergleichsversuche mit schwefelar-

mem Heizöl EL, einer destillativ abgetrennten 30 %(Vol.) Fraktion des Heizöl EL mit Standardqualität und der für die bisherigen Versuche verwendeten 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A durchgeführt (siehe Abb. 4-27). Die Versuche wurden mit jeweils neuen, unbenutzten Reaktoren untersucht, die vorher mit Luft bei 400°C konditioniert wurden.

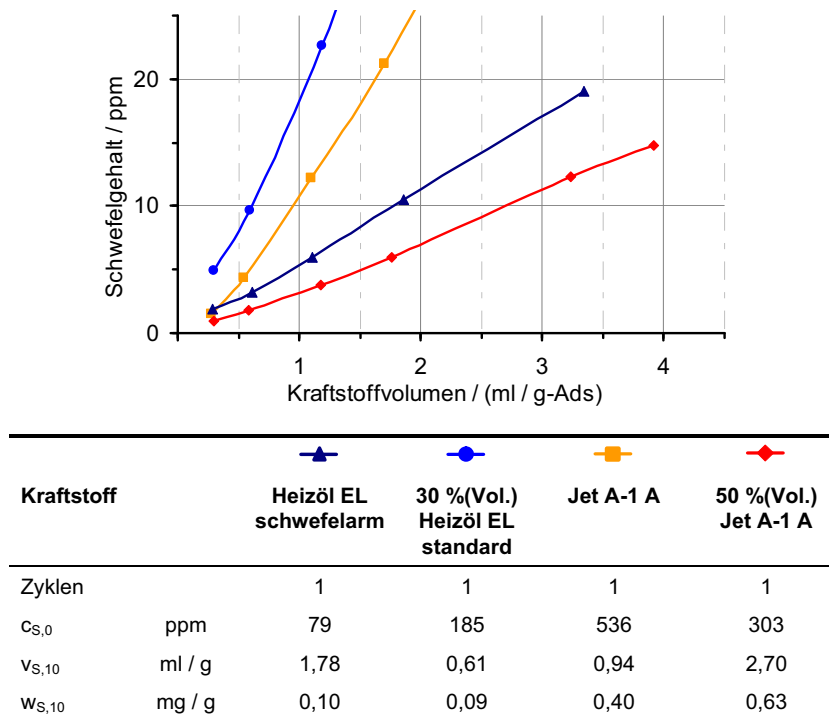


Abb. 4-27: Vergleich der kumulierten Durchbruchskurve für Heizöl EL, Standard, Heizöl EL, schwefelarm und Jet A.-1 bei $T_{\text{Ads}}=20^{\circ}\text{C}$, $\text{LHSV} = 1$, $T_{\text{Reg}}= 400^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV} = 655 \text{ h}^{-1}$, $t_{\text{H}}= 3\text{h}$

Die Versuchsergebnisse zeigten deutlich, dass für Heizöl EL im Vergleich zu Kerosin nur ein Bruchteil der Adsorptionskapazität erreicht wird. Die Kapazität für schwefelarmes Heizöl EL mit 79 ppm Schwefel war mit 0,10 mg/g um 75 % geringer als für Jet A-1 A und um 84 % geringer als für die 50 %(Vol.) Destillatfraktion von Jet A-1 A. Auch für eine 30 %(Vol.) Destillatfraktion von Heizöl EL, Standard ergab sich mit 0,09 mg/g eine noch geringere Adsorptionskapazität als für schwefelarmes Heizöl EL.

Bereits die Adsorptionsversuche mit unterschiedlichen Destillatanteilen des Kraftstoffs Jet A-1 A haben gezeigt, dass das Adsorbens A-5 eine höhere Adsorptionskapazität für leichtsiedende Thiophene als für Benzothiophene hat. Im Heizöl EL überwiegen jedoch hochsiedende, wenig reaktive Dibenzothiophene. Der große Unterschied der Adsorptionskapazität zwischen Heizöl EL und Jet A-1 ist daher auf die enthaltenen Schwefelverbindungen zurückzuführen.

4.6.11 Experimentelle Untersuchung weiterer Auslegungsparameter

Weitere Größen, die für die Auslegung und Bewertung des Adsorptionsprozesses experimentell ermittelt werden mussten, sind

- der Druckverlust in der Adsorbensschüttung,
- die nach der Adsorption in den Poren des Adsorbens verbleibende Kraftstoffmenge und
- die Lebensdauer einer Adsorbensschüttung.

Der Druckverlust in der Adsorbensschüttung ist abhängig von den folgenden Größen:

- Der Partikelgröße,
- der Schütthöhe,
- der Strömungsgeschwindigkeit und
- der temperaturabhängigen Viskosität.

Der Druckverlust lag für den Standard-Festbettadsorber mit einer Partikelgröße von 75 – 250 μm , der für die Screening Versuche eingesetzt wurde, bei einer LHSV von 655 h^{-1} in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 18 mbar und 291 mbar. Da mit Partikelgrößen von bis zu 1 mm keine Reduzierung der Adsorptionskapazität festgestellt wurde, kann für technische Anwendungen eine Partikelgröße von 250 – 1000 μm eingesetzt werden. Für diese Partikelgröße ergaben sich die in Tab. 4-15 dargestellten Druckverluste.

T	Δp	95% Konfidenzintervall
$^{\circ}\text{C}$	mbar	mbar
20	12,0	$\pm 0,9$
500	47,7	$\pm 6,2$

Tab. 4-15: Druckverluste in der Adsorbensschüttung in Abhängigkeit von der Temperatur für $d_p=250 - 1000 \mu\text{m}$, $l_R=200 \text{ mm}$, $\text{GHSV} = 655 \text{ h}^{-1}$.

Die angegebenen Druckverluste beziehen sich auf den Aufheizvorgang während der Regeneration. Während der Haltezeit der Regenerationstemperatur fiel der Druckverlust um bis zu 14 % auf 41 mbar, was auf das Verdampfen des restlichen Kraftstoffs in der Schüttung zurückgeführt werden kann. Für Reaktoren mit größerer Schütthöhe geht diese linear in den Druckverlust ein. Der Durchmesser der Schüttung ist für den Druckverlust unbedeutend [142].

Die Kraftstoffmenge, die nach der Adsorption im Reaktor verblieb, wurde durch Wiegen des Reaktors gemessen. Wird die Kraftstoffmasse auf das Adsorbensgewicht bezogen, ergibt sich die Kraftstoffbeladung nach der Adsorption x_{Ads} (siehe Tab. 4-16).

	Einheit	Wert	95 % Konfidenzintervall
x_{Ads}	$\text{g}_{\text{Öl}} / \text{g}_{\text{Ads}}$	0,73	0,02
$x_{\text{Ausgeblasen}}$	$\text{g}_{\text{Öl}} / \text{g}_{\text{Ads}}$	0,35	0,03
x_{Verlust}	$\text{g}_{\text{Öl}} / \text{g}_{\text{Ads}}$	0,20	0,04

Tab. 4-16: Beladung des Adsorbens mit Kraftstoff nach der Adsorption, nach Ausblasen des Kraftstoffs mit einem Inertgas sowie der Kraftstoffverlust

Nach der Adsorption verblieben 0,73 g Kraftstoff pro g Adsorbens in den Adsorbensporen. Bevor der Reaktor erhitzt wurde, wurde daher ein Gasstrom durch den Reaktor geleitet, um das Kerosin aus dem Reaktor zu entfernen. Danach verblieb noch eine Restbeladung $x_{\text{Ausgeblasen}}$ von 0,35 $\text{g}_{\text{Öl}}/\text{g}_{\text{Ads}}$ im Reaktor. Während dem Aufheizen verdampfte der verbliebene Kraftstoff zunächst und konnte am Austritt des Reaktors aus dem Gasstrom auskondensiert werden. Wird die Selbstentzündungstemperatur des Kraftstoffs erreicht, verbrennt der übrige Kraftstoff und geht damit verloren. Der auf die Adsorbensmasse bezogene Kraftstoffverlust betrug 0,2 $\text{g}_{\text{Öl}}/\text{g}_{\text{Ads}}$.

Die Lebensdauer des Adsorbens ist durch Sintereffekte und Ablagerungen im Adsorbens begrenzt und kann durch die Anzahl der Regenerationszyklen quantifiziert werden. Während der Laborversuche wurde ein Reaktor über 16 Zyklen bei konstanten Betriebsbedingungen mit einer Regenerationstemperatur von 500°C betrieben. Während dieser Versuche wurden keine Degradationseffekte festgestellt. Ein weiterer Reaktor wurde zunächst 18 Zyklen mit einer Regenerationstemperatur von 400°C und anschließend 13 Zyklen mit einer Regenerationstemperatur von 450 – 500°C betrieben, ohne dass eine negative Veränderung der Durchbruchskurve auftrat. Die daraus resultierende Lebensdauer ergibt sich im Rahmen der Prozesslauslegung in Abhängigkeit von der Reaktorgröße und der Anzahl der Adsorbenschüttungen.

4.7 Hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger

Die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger wurde für Dieselmotorkraftstoffe bereits am Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth im Rahmen einer Doktorarbeit untersucht. Bei dieser Arbeit wurde zur Hydrierung ausschließlich reiner Wasserstoff zugegeben. Da für die Anwendung in Brennstoffzellen APU-Systemen nur Reformatgas verfügbar ist und in dieser Arbeit vorrangig mit Kerosin betriebene Luftfahrtanwendungen betrachtet werden, waren zusätzliche Versuche erforderlich. Für die Versuche wird ein von Air Liquide hergestelltes Kalibriergas eingesetzt, dessen Zusammensetzung der des Reformatgases am Austritt aus dem Shiftreaktor WGS-3 des IEF-3 im getrockneten Zustand entspricht (vgl. Tab. 4-17).

Gas	Konzentration / % (Vol.)
Wasserstoff	41,0
Stickstoff	38,0
Kohlendioxid	20,0
Kohlenmonoxid	1,0

Tab. 4-17: Zusammensetzung des für die Versuche zur hydrierenden Entschwefelung eingesetzten Reformatgases

Ziel der Versuche war es nachzuweisen, dass der Prozess für die Entschwefelung von Kerosin mit Reformatgas geeignet ist. Anschließend wurden die Parameter für die Auslegung einer Pilotanlage ermittelt.

4.7.1 Versuchsaufbau

Die Versuche zur hydrierenden Entschwefelung wurden im Auftrag des IEF-3 am Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth durchgeführt. Die Versuche wurden mit einem bereits bestehenden Teststand durchgeführt (siehe Abb. 4-28).

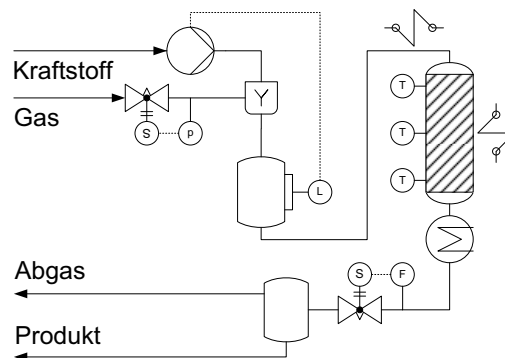


Abb. 4-28: Fließbild der Teststandes zur hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger

Zunächst wurde der Kraftstoff mit dem wasserstoffhaltigen Gasstrom durchmischt und in den Vorsättiger gefördert. Während der Füllstand des Kraftstoffs im Vorsättiger durch die geregelte Zufuhr des Kraftstoffs konstant gehalten wurde, erfolgte die Regelung des Betriebsdrucks p_S durch die Gaszufuhr. Während der Verweilzeit im Vorsättiger wurde das wasserstoffhaltige Gas im flüssigen Kraftstoff gelöst. Die gelöste Gasmenge lag stets unterhalb der Sättigung. In der Laboranlage wird der Vorsättiger nicht beheizt. Anschließend wurde der mit wasserstoffreichem Gas angereicherte Kraftstoffstrom auf die Reaktortemperatur T_R erhitzt und dem Reaktor zugeführt. Der Festbettreaktor hatte eine aktive Länge von 500 mm und enthielt bei einem Innendurchmesser von 4 mm ein Katalysatorvolumen von 12,56 ml. Um eine konstante Reaktionstemperatur zu gewährleisten, wurde der Reaktor mit drei Thermoelementen und einer geregelten elektrischen Beheizung versehen. Der austretende Produkt-

strom wurde vor dem Auffangbehälter gekühlt und entspannt, so dass der überschüssige Gasstrom ausgaste.

Der eingesetzte CoMo-Katalysator wird von Südchemie kommerziell vertrieben. Der Katalysator mit der Typbezeichnung C20-06-05 wird industriell für die konventionelle hydrierende Entschwefelung von Mitteldestillaten eingesetzt. Die Stoffdaten des Katalysatormaterials sind in Tab. 4-18 aufgeführt.

Stoffdaten	Einheit	Wert
Zusammensetzung		
CoO	% (Masse)	3,0 – 5,0
MoO ₃	% (Masse)	13,0 – 21,0
Al ₂ O ₃ / SiO ₂	%(Masse)	74,0 – 94,0
Partikelgröße	mm	1,3 x 5
Schüttdichte	kg/m ³	838-871

Tab. 4-18: Charakteristische Stoffdaten des CoMo-Katalysators C20-06-05 [37, S. 47]

Der aktivierte Katalysator besteht aus den Metallen Cobalt und Molybdän, die auf Aluminiumoxid/Siliziumoxid als Träger aufgebracht sind. Mit der Schüttdichte von 838 - 871 kg/m³ ergab sich eine Katalysatormasse im Reaktor zwischen 5,26 und 5,47 g.

4.7.2 Versuchsdurchführung

Da der Katalysator in oxidiert Form ausgeliefert wird, musste er zunächst durch einen Aktivierungsschritt in die sulfidische Form gebracht werden. Dazu wurde ein mit Dimethylsulfid angereicherter Feedstrom durch die Katalysatorschüttung geleitet. Die Aktivierungsschritte sind in Tab. 4-19 dargestellt.

Schritt	S-Konzentration / mol/l	Dauer / h
1	0,4	9
2	1,9	2
3	0,0	10

Tab. 4-19: Schritte zur Aktivierung des Katalysators C20-6-05 [37, S. 48]

Die Aktivierung erfolgte bei 340°C und einem Druck von 40 bar. Der Volumenstrom betrug 100 ml/h. Während die ersten beiden Schritte der Aktivierung des Katalysators dienen, wurde im dritten Schritt das Dimethylsulfid aus der Katalysatorschüttung herausgespült.

Nach der Aktivierung des Katalysators wurde zunächst die Löslichkeit von Reformat im Kerosin in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Anschließend wurden die folgenden charakteristischen Parameter der hydrierenden Entschwefelung variiert, um deren Einfluss auf die Entschwefelungsleistung zu bestimmen:

- Die Zusammensetzung des zugeführten Gasstroms
- Der Schwefelgehalt des zugeführten Kraftstoffs
- Die Temperatur und der Druck im Vorsättiger und im Reaktor
- Die Verweilzeit des Kraftstoffs im Reaktor

Zur Durchführung der Versuche wurde der Reaktor bei einer vorgegebenen Parametereinstellung mit dem Versuchskraftstoff durchströmt. In regelmäßigen Abständen wurden Proben zur Analyse der Produktqualität entnommen. Vor Bestimmung des Schwefelgehaltes in einer Probe wurde diese 12 h mit Umgebungsluft in Kontakt gebracht, damit der im Kraftstoff gelöste Schwefelwasserstoff entweichen konnte. Um dies zu überprüfen, wurden Stichproben gaschromatographisch untersucht, um sicherzustellen, dass der gesamte Schwefelwasserstoff ausgegast ist. Die einzelnen Versuche wurden durchgeführt, bis sich ein stationärer Betriebszustand einstellte. Die kürzeste Versuchszeit betrug 99,5 h.

4.7.3 Gaslöslichkeit von Reformatgas in Kerosin

Für die Festlegung des Betriebsdrucks sowie der Vorsättigertemperatur muss die Löslichkeit des eingesetzten Gasgemischs im flüssigen Kraftstoff bekannt sein. Während die Löslichkeit von Wasserstoff in Gasöl und einzelnen Kohlenwasserstoffverbindungen bereits experimentell untersucht wurde [55], musste die in Kap. 3.1.1 berechnete Löslichkeit von Reformatgas in Kerosin experimentell überprüft werden. Die Zusammensetzung des eingesetzten synthetischen Reformatgases ist in Tab. 4-17 dargestellt.

Zur Bestimmung der Löslichkeit kann aus dem Vorsättigerbehälter während des Betriebs mit einer Spritze eine Probe entnommen werden. Nach dem Abkühlen des Kraftstoffs entsteht bei Umgebungsdruck eine Gasphase, aus deren Volumen die Löslichkeit bei den Betriebsbedingungen im Vorsättiger berechnet wird. Die so bestimmte Löslichkeit des Reformatgases in Kerosin ist in Abb. 4-29 dargestellt.

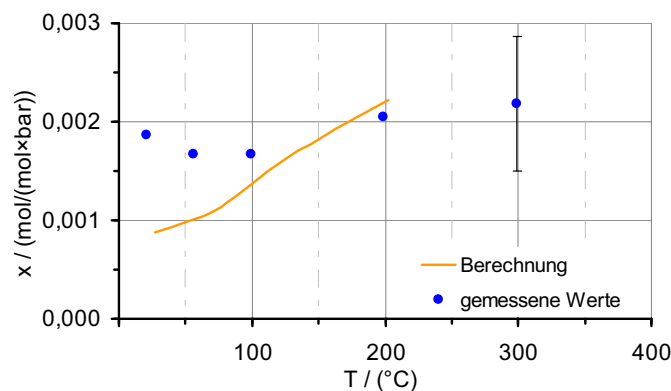


Abb. 4-29: Löslichkeit von Reformatgas in Kerosin im Sättigungszustand in Abhängigkeit von der Temperatur (gemessene Werte nach [143], MPCP GmbH)

Die Löslichkeit von Reformatgas in Kerosin und Heizöl EL kann mit der in Kap. 6 beschriebenen Pilotanlage während des Betriebs bei den jeweiligen Betriebsbedingungen gemessen werden. Um jedoch schon für die Laborversuche abzuschätzen, ob die Berechnungen zur Reformatlöslichkeit plausibel sind, konnte auf Messungen der MPPH GmbH zurückgegriffen werden [143]. Die Versuche wurden in einem geschlossenen Behälter durchgeführt. Der Druck betrug etwa 25 bar bei 21°C und stieg während des Erhitzens auf bis zu 300°C auf etwa 49 bar an. Der Verlauf der Reformatlöslichkeit stieg mit der Temperatur deutlich geringer an als die berechneten Werte, für dieselben Zustandswerte. Während die berechneten Werte im Temperaturbereich zwischen 100°C und 200°C im Konfidenzintervall der experimentellen Ergebnisse lagen, zeigten die Versuchswerte einen geringeren Anstieg mit der Temperatur und eine höhere Löslichkeit bei Temperaturen unter 100°C. Um zu entscheiden, ob die Beheizung des Vorsättigers für eine technische Anwendung sinnvoll ist, müssen daher weitere Versuche zur genauen Bestimmung der Reformatlöslichkeit mit der Pilotanlage durchgeführt werden.

4.7.4 Entschwefelung mit Wasserstoff und Reformatgas

Da in dem APU-System kein reiner Wasserstoff zur Verfügung steht, muss Reformatgas zur Hydrierung eingesetzt werden. Daraus resultiert ein deutlich höherer Gesamtbetriebsdruck im Reformatbetrieb, um einen unveränderten Wasserstoffpartialdruck zu gewährleisten. Experimentell war zu untersuchen, ob bei gleichem Wasserstoffpartialdruck ein Einfluss der übrigen Reformatgaskomponenten N_2 , CO_2 und CO auf den Schwefelgehalt im Produkt festzustellen ist. In Abb. 4-30 ist das Ergebnis eines Vergleichsversuchs mit reinem Wasserstoff und mit Reformat dargestellt. Die Versuche wurden mit dem Versuchskraftstoff Kerosin B-2000 durchgeführt.

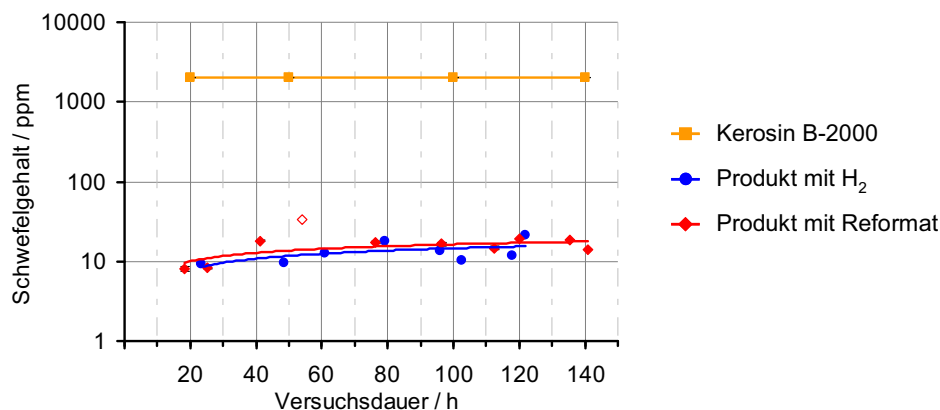


Abb. 4-30: Entschwefelung des Kraftstoffs Kerosin B-2000 mit Wasserstoff und Reformatgas bei $T = 390^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 30 \text{ bar}$; $p_{\text{Ref}} = 70 \text{ bar}$, $LHSV = 0,7 \text{ h}^{-1}$

Die Betriebsdrücke wurden mit 30 bar im Wasserstoffbetrieb und 70 bar im Reformatbetrieb so gewählt, dass in beiden in Fällen genügend Wasserstoff zur vollständigen Umsetzung der

Schwefelverbindungen im Kraftstoff gelöst war. Nach einer Versuchsdauer von jeweils etwa 40 Betriebsstunden stellte sich, abgesehen von einem Ausfall der Versuchsanlage nach 54 h im Reformatbetrieb, ein stabiler Betriebszustand ein. Während der Schwefelgehalt im Kraftstoff Kerosin B-2000 im Wasserstoffbetrieb von 2025 ppm im Mittel auf 14,5 ppm reduziert werden konnte, lag der mittlere Schwefelgehalt im Reformatbetrieb bei 16,8 ppm. Die Breiten der 95 % - Konfidenzintervalle betrugen $\pm 4,4$ ppm, bzw. $\pm 2,0$ ppm. Somit lag die Differenz von 2,3 ppm im Rahmen der Wiederholpräzision der Versuche. Folglich zeigen die Ergebnisse, dass bei entsprechend höherem Gesamtdruck im System die Verwendung von Reformatgas keinen signifikanten Einfluss auf die Schwefelkonzentration im Produkt hat. Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden daher ausschließlich mit Reformatgas durchgeführt.

4.7.5 Entschwefelung von unterschiedlichen Kerosinqualitäten

Der typische Schwefelgehalt von Jet A-1 liegt in Europa deutlich unter 1000 ppm. Dennoch muss der Entschwefelungsprozess in der Lage sein einen Kraftstoff mit 3000 ppm Schwefel auf maximal 10 ppm zu entschwefeln. Daher wurde in der folgenden Versuchsreihe der Einfluss des Gesamtschwefelgehaltes im zugeführten Kraftstoff auf den Schwefelgehalt im Produkt untersucht. Dazu wurden vier Kerosinqualitäten mit Schwefelgehalten zwischen 712 ppm und 3031 ppm eingesetzt. Die Versuche wurden bei identischen Versuchsbedingungen mit einem Reformatdruck von 70 bar durchgeführt, so dass für alle Kerosinqualitäten ausreichend Wasserstoff zum Umsatz der Schwefelverbindungen vorhanden ist. In Abb. 4-31 ist der Schwefelgehalt im Produkt in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im eingesetzten Kerosin dargestellt.

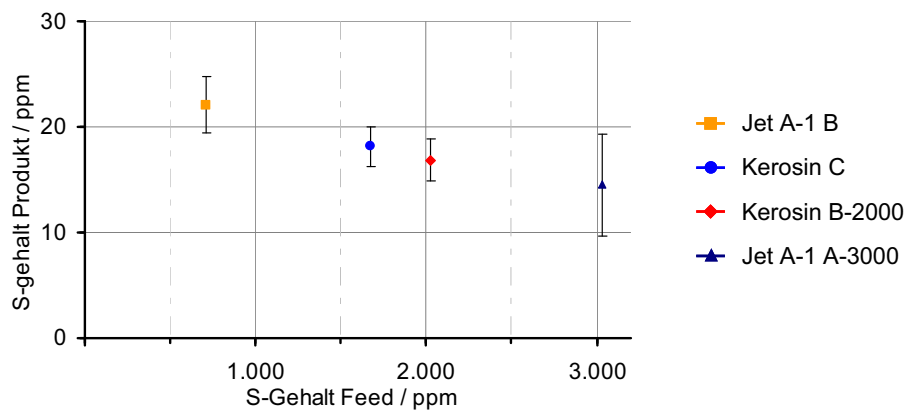


Abb. 4-31: Abhängigkeit des Schwefelgehaltes im Produkt als Funktion des Schwefelgehaltes im Kerosin bei $T = 390^{\circ}\text{C}$; $p_{\text{Ref}} = 70$ bar, $\text{LHSV} = 0,7 \text{ h}^{-1}$

Bei Betrachtung der 95%-Konfidenzintervalle lag der Schwefelgehalt bei den gegebenen Versuchsbedingungen für alle Kerosinqualitäten unter 25 ppm und über 9,7 ppm. Entgegen der Erwartung war der Schwefelgehalt im Produkt für Jet A-1 B am höchsten, obwohl der

Schwefelgehalt im Feedkraftstoff am geringsten war. Dies kann nur damit begründet werden, dass dieser Versuch mit Jet A-1 B nach dem Abschluss der übrigen Versuche mit einer neuen Katalysatorschüttung durchgeführt wurde. Für die übrigen Kraftstoffe war die Abweichung des Produktschwefelgehalts zwischen den Versuchen geringer als die Bandbreite der Konfidenzintervalle, so dass keine signifikante Abhängigkeit zwischen dem Schwefelgehalt im Feedkraftstoff und dem Schwefelgehalt im Produkt erkennbar ist. Dies kann jedoch nicht für geringere Drücke verallgemeinert werden, da die gelöste Wasserstoffmenge mit dem Druck abnimmt. Reicht der gelöste Wasserstoff bei einem geringeren Druck für die Umsetzung hoher Schwefelgehalte nicht mehr aus, ist eine Abhängigkeit des Schwefelgehaltes im Produkt vom Schwefelgehalt im zugeführten Kraftstoff zu erwarten.

4.7.6 Einfluss von Temperatur und Druck auf die Entschwefelung

Zur Optimierung des Betriebsbereichs wurde ein zweistufiger faktorieller Versuchsplan für die Temperatur T_R und Druck p_R im Reaktor durchgeführt. Zur Überprüfung der Stabilität des Katalysators über der Laufzeit der Versuche, wurde der erste Betriebspunkt nach dem Abschluss der Versuchsreihe noch einmal vermessen. Das Ergebnis der Wiederholung ist, dass sich der Schwefelgehalt im Produkt nach einer Betriebszeit von mehr als 1500 h nicht signifikant verändert hat. In Abb. 4-32 a) ist der faktorielle Versuchsplan mit Betriebspunkten dargestellt. Die Temperatur- und Druckgrenzen wurden aufgrund von Erfahrungswerten aus Literaturdaten ermittelt [37, S. 54ff; 61, S. 1483ff.]. Die Versuche wurden mit dem Kraftstoff Kerosin C mit 1675 ppm Schwefel durchgeführt, da kein Kerosin mit höherem Schwefelgehalt verfügbar war. Alle Versuche dieser Meßreihe wurden mit einer LHSV von $0,7\text{h}^{-1}$ durchgeführt.

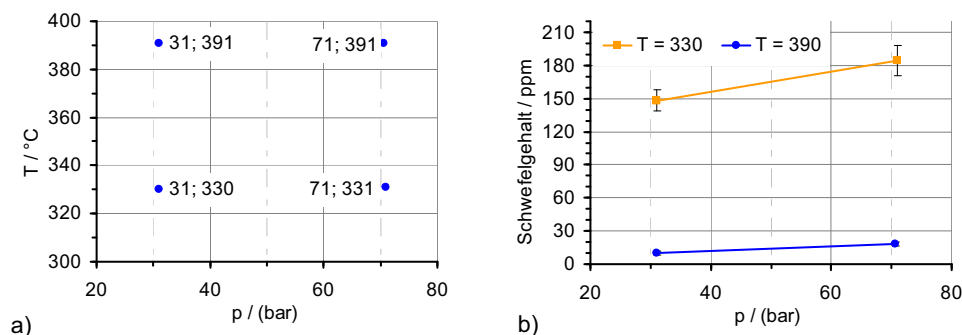


Abb. 4-32: a) Versuchsplan zu Bestimmung des Temperatur- und Druckeinflusses im Reaktor auf den Schwefelgehalt im Produkt; b) Schwefelgehalt im Produkt in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck im Reaktor bei LHSV = $0,7\text{h}^{-1}$

Aus den in Abb. 4-32 b) dargestellten Ergebnissen der Parametervariation konnten die Haupteffekte und die Wechselwirkung der Temperatur und des Druckes im Reaktor bestimmt werden. Vom Basiszustand aus, der bei einer Temperatur von 330°C und einem Druck von 31 bar festgelegt wurde, ergaben sich die Haupteffekte und die Wechselwirkungen gemäß Tab. 4-20. Die Versuchsergebnisse; die Berechnung der Haupteffekte, der Wechselwirkun-

gen und der Regressionspolynome sowie die Konfidenzintervalle sind im Anhang (Kap. 9.4.1) erläutert.

Effekt	S-Gehalt / ppm
Haupteffekt T	-152
Haupteffekt p	22
Wechselwirkung	-14

Tab. 4-20: Haupteffekte und Wechselwirkungen der Temperatur und des Druckes im Reaktor auf den Schwefelgehalt im Produkt bei $LHSV = 0,7 \text{ h}^{-1}$

Der Haupteffekt der Temperatur war der dominante Effekt. Wird die Temperatur von 330°C auf 390°C angehoben, folgte daraus eine Verringerung des Schwefelgehaltes im Produkt um 304 ppm. Damit war der Einfluss der Temperatur 6,9-mal größer als der Haupteffekt des Druckes und 10,9-mal größer als die Wechselwirkung beider Parameter. Da die Betrachtung der 95 %-Konfidenzintervalle ergab, dass sämtliche Effekte signifikant sind, muss die Wechselwirkung für die Bildung des Regressionspolynoms berücksichtigt werden. Für die Auslegung des Entschwefelungsmoduls sollten daher der Temperatur- und der Druckeinfluss nicht unabhängig voneinander betrachtet werden.

Zur Berücksichtigung der Wechselwirkung ergibt sich für den untersuchten Parameterbereich das folgende Regressionspolynom für den Schwefelgehalt im Produkt $c_{S, \text{Produkt}}$:

$$c_{S, \text{Produkt}} = 90 - 2,533 (T_R - 361) + 0,55 (p_R - 51) - 0,0117 (T_R - 361)(p_R - 51) \quad (4-11)$$

Für den optimalen Auslegungspunkt folgt daraus, dass die Temperatur maximiert und der Druck minimiert werden sollte. Die maximale Temperatur ist jedoch begrenzt, da das Risiko der Verkokung des Katalysators mit steigender Temperatur zunimmt und ein Überschreiten der kritischen Temperatur, die bei etwa 411°C liegt [14, S. 24], unbedingt zu vermeiden ist. Für Betriebstemperaturen von mehr als 390°C ist daher ein Dauerversuch erforderlich, um zu überprüfen, ob die Lebensdauer für den jeweiligen Anwendungsfall ausreicht. Zur Optimierung des Reaktordruckes wurde ein zusätzlicher Versuch bei $p_R = 20$ bar mit einer Temperatur von 390°C und einer LHSV von $0,7 \text{ h}^{-1}$ durchgeführt. Dabei wurde der Katalysator jedoch zerstört. Eine mögliche Ursache ist, dass es aufgrund eines zu geringen Wasserstoffpartialdrucks zur Verkokung des Katalysators gekommen ist.

Für die Auslegung der Pilotanlage wird zunächst eine Reaktortemperatur von 390°C gewählt. Die Wahl des Betriebsdruckes erfolgt in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Kraftstoff. Wie die Versuche gezeigt haben, reicht ein Druck von 30 bar für Schwefelgehalte bis 1675 ppm aus. Um zu verhindern, dass der Katalysator Schaden nimmt, wird der Druck für geringere Schwefelgehalte nicht unter 30 bar abgesenkt. Für einen Schwefelgehalt von 3000 ppm haben die Versuche gezeigt, dass ein Druck von 70 bar ausreichend ist.

4.7.7 Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Entschwefelung

Die Verweilzeit des Kraftstoffs im Reaktor beeinflusst den Schwefelgehalt im Produkt und die Baugröße des Reaktors. Daher wurden anschließend Versuche zur Optimierung der LHSV durchgeführt (siehe Abb. 4-33).

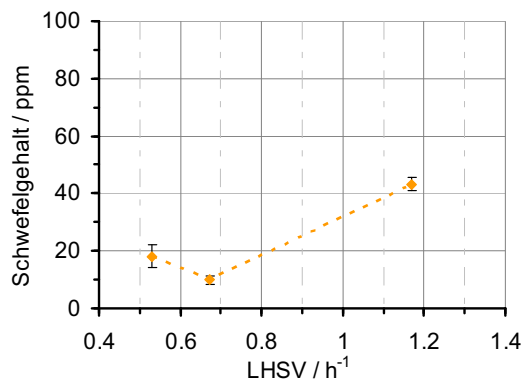


Abb. 4-33: Abhängigkeit der Entschwefelung von der Raumgeschwindigkeit bei $T = 390^{\circ}\text{C}$, $p = 30 \text{ bar}$ mit Kerosin C;

Bei der kleinsten mit der Versuchsanlage erreichbaren LHSV von $0,5 \text{ h}^{-1}$ lag der Schwefelgehalt im Produkt bei $18 \pm 4 \text{ ppm}$. Entgegen der Erwartung ergab sich für eine LHSV von $0,7 \text{ h}^{-1}$ einer geringeren Schwefelgehalt von nur $10 \pm 1,5 \text{ ppm}$. Dies kann jedoch damit begründet werden, dass die Versuche bei einer LHSV von $0,5 \text{ h}^{-1}$ und $1,2 \text{ h}^{-1}$ mit einer neuen Katalysatorschüttung durchgeführt wurden. Für eine LHSV von $1,2 \text{ h}^{-1}$ betrug der Schwefelgehalt $43 \pm 2 \text{ ppm}$.

Folglich besteht mit dem untersuchten Katalysator kein Potential, die LHSV zu erhöhen und damit die Baugröße zu verringern, wenn ein Schwefelgehalt von 10 ppm im Produkt erreicht werden soll.

4.7.8 Entschwefelung von Heizöl EL

Nach dem Abschluss der Versuche mit Kerosin wurde ein weiterer Versuch zur Entschwefelung von Heizöl EL durchgeführt. Als Versuchskraftstoff wurden die Kraftstoffe Heizöl EL-Standard und Heizöl EL- Schwefelarm so gemischt, dass der Versuchskraftstoff 1000 ppm Schwefel enthielt. Von diesem Kraftstoff wurde für die Versuche zur hydrierenden Entschwefelung destillativ eine leichtsiedende 60% Teilfraktion mit 500 ppm Schwefel abgetrennt. Der Rotfarbstoff verblieb dabei in der Rückstandsfraktion. Mit diesem Kraftstoff zeigte sich eine stetige Degradation der Produktqualität (siehe Abb. 4-34).

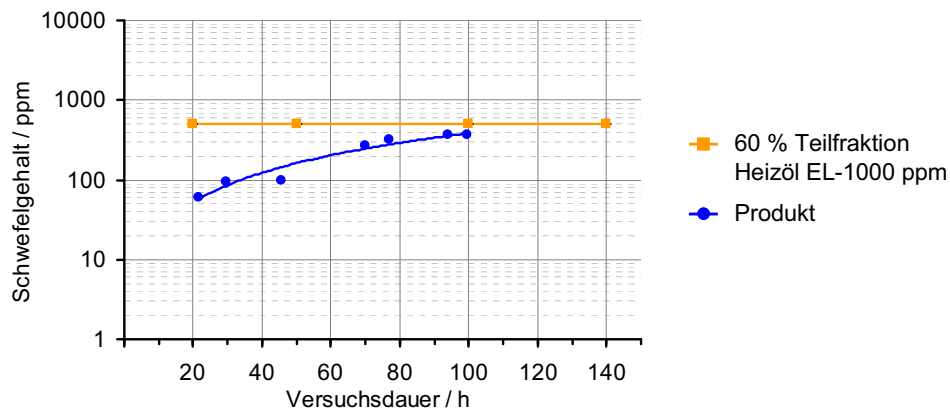


Abb. 4-34: Schwefelgehalt im Produkt als Funktion der Laufzeit mit Heizöl EL als Kraftstoff

Nachdem die Kraftstoffzufuhr von Kerosin auf die Heizölfraction umgestellt wurde, stellte sich nach 22 h ein Schwefelgehalt von 60 ppm im Produkt ein. Nach 100 h betrug der Schwefelgehalt im Produkt bereits 371 ppm. Zusätzlich zeigte sich eine Schwarzfärbung des Produkts. Um zu untersuchen, ob die Schädigung des Katalysators reversibel ist, wurde der Teststand nach dem Ende des Versuchs 24 weitere Stunden mit Kerosin A betrieben. Dabei stieg der Schwefelgehalt im Produkt auf 676 ppm an.

Daraus folgt, dass durch den Betrieb mit der Heizölfraction eine irreversible Deaktivierung des Katalysators erfolgte. Somit ist der Prozess bei den gegebenen Bedingungen für Heizöl EL nicht geeignet. In früheren Versuchen wurde am Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik dagegen die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger mit Gasöl über eine Dauer von 2000 h mit stabiler Entschwefelungsleistung durchgeführt [61, S. 1483ff.]. Mögliche Ursachen für die Degradation des Katalysators mit Heizöl EL, das sich nur durch den Zusatz von Additiven und Markierstoffen von Gasöl unterscheidet, sind:

- nicht bekannte Additive im Kraftstoff,
- das zugesetzte Additiv zur Lagerstabilität,
- Rückstände der Markier- und Rotfarbstoffe.

Zur Ermittlung der genauen Degradationsursache sind weitere umfassende Versuche zum Einfluss verschiedener Additive und Markierstoffe im Heizöl erforderlich. Auch Versuche mit unterschiedlichen Katalysatoren können zum stabilen Betrieb der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger mit Heizöl EL beitragen.

4.8 Zusammenfassung

Um nachzuweisen, ob Kerosin und Heizöl mit den in Kapitel 3 ausgewählten Verfahren auf den Zielwert von 10 ppm entschwefelt werden können, und um Daten zur Auslegung von Pilotanlagen zu erhalten, wurden die Verfahren experimentell im Labormaßstab untersucht.

Zur Bestimmung der Entschwefelungsleistung der destillativen Abtrennung wurden fünf Kerosine und 2 Heizöle destillativ fraktioniert. Anschließend wurden in jeder Fraktion die Schwefelverbindungen identifiziert und ihre Konzentration bestimmt, so dass damit der Gehalt der relevanten Schwefelverbindungen in Abhängigkeit vom Destillatanteil und von der Kraftstoffqualität angegeben werden kann. Die Versuche ergaben für einen Destillatanteil von 0,3 in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Kerosin eine Verringerung des Schwefelgehaltes um 33 – 66 %. Für das untersuchte Heizöl EL ergab sich eine Verringerung des Schwefelgehaltes um 88 %. Da insbesondere hochsiedende Schwefelverbindungen im Rückstand verbleiben, ergibt sich für Kraftstoffe mit einem hohen Anteil leichtsiedender Schwefelkomponenten eine geringere Abreicherung des Schwefelgehaltes im Destillat.

Bei der Untersuchung verschiedener Pervaporationsmembranen wurden zunächst Versuche mit Jet A-1 durchgeführt. Versuche zum Einsatz von aromatenselektiven Membranen mit dem Ziel den Schwefelgehalt im Permeat anzureichern, führten nicht zum Erfolg. Alle untersuchten Membranen führten zu einem schwefelreduzierten Permeat. Mit einer Polyurethan Membran konnte der Schwefelgehalt im Permeat jedoch je nach eingesetzter Kerosinqualität um 40 % – 64 % abgesenkt werden, so dass der Prozess als Alternative zur destillativen Abtrennung genutzt werden könnte. Für Heizöl EL konnte der Schwefelgehalt im Permeat nur um 19 % reduziert werden. Da die Lebensdauer des Membranmaterials bei Betriebstemperatur zwischen 60°C und 85°C weniger als 150 h betrug, ist weitere Forschungsarbeit erforderlich, um die Dauerhaltbarkeit des Membranmaterials auf die geforderte Betriebszeit zu steigern.

Pervaporationsversuche mit einer durch destillative Abtrennung hergestellten leichten Kerosinfraktion erfüllten dagegen die Erwartung, ein hochschwefelhaltiges Permeat zu erzielen. Mit einer vernetzten Polyimidmembran konnte ein mit Schwefelverbindungen angereicherter Permeatstrom abgetrennt werden, dessen Schwefelgehalt dreimal höher lag, als der der zugeführten Kraftstofffraktion. Dies kann damit begründet werden, dass die leichte Destillatfraktion einen höheren Anteil an alkylierten Thiophenen enthält als der Ausgangskraftstoff Jet A-1, die aufgrund des größeren Dampfdrucks bevorzugt durch die Membran permeieren. Mit Heizöl EL wurden keine Versuche mit dieser Membran durchgeführt, da der Dampfdruck der enthaltenen Dibenzothiophene noch geringer ist als der der im Jet A-1 vorkommenden Benzothiophene.

Zur Analyse der adsorptiven Entschwefelung wurden zehn unterschiedliche Adsorbentien experimentell auf Ihre Kapazität zur Entschwefelung von Jet A-1 untersucht. Mit sieben davon wurde keine nennenswerte Kapazität erreicht. Zwei der übrigen Adsorbentien waren nicht bzw. nur mit reinem Wasserstoff regenerierbar, so dass sie nicht zum Einsatz in Brennstoffzellen-APUs geeignet sind. Ein weiteres Adsorbens, das mit einem heißen Luftstrom regeneriert werden kann, zeigte eine Kapazität, die zu gering für technische Anwendungen ist. Eine ausreichende Kapazität konnte mit diesem Adsorbens jedoch zur Entschwefelung von einer durch destillative Abtrennung erzeugten Kerosinfraktion nachgewiesen werden.

4 Experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab

Versuche mit einer Destillatfraktion aus Heizöl EL haben jedoch ergeben, dass die Kapazität des Adsorbens zur Entschwefelung von Heizöl EL zu gering ist.

Für die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger konnte nachgewiesen werden, dass die Entschwefelungsleistung durch den Betrieb mit Reformatgas mit einem Wasserstoffgehalt von 41 % gegenüber der Zugabe von reinem Wasserstoff nicht signifikant verringert wird. Kerosin mit 3031 ppm Schwefel konnte bei einem Druck von 70 bar und einer Temperatur von 390°C auf weniger als 20 ppm entschwefelt werden. Beträgt der Schwefelgehalt im Kerosin 1675 ppm kann der Druck ohne signifikante Auswirkungen auf 30 bar reduziert werden. Der Zielwert von 10 ppm Schwefel im Produkt konnte jedoch nicht sicher erreicht werden. Bei Versuchen mit Heizöl EL wurde der Katalysator innerhalb von 100 h nahezu vollständig deaktiviert.

5 Verfahrensanalyse und Bewertung

Die Laborversuche haben gezeigt, dass Kerosin mit den im Labormaßstab untersuchten Verfahren auf den Zielwert von 10 ppm entschwefelt werden kann, wobei zum Teil die Kombination von zwei Verfahren erforderlich ist. Es ergeben sich drei mögliche Prozesse:

- Destillative Abtrennung und Adsorption
- Pervaporation und Adsorption
- Hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger

Im Gegensatz zur destillativen Abtrennung und der Pervaporation ist die Adsorption prinzipiell geeignet, Kraftstoffe auf den Zielwert von 10 ppm zu entschwefeln. Da die Adsorptionskapazität der verfügbaren Adsorbentien zur Entschwefelung von Jet A-1 jedoch zu gering für die technische Anwendung ist, muss der Adsorption ein Grobentschwefelungsverfahren vorgeschaltet werden. Die Laborversuche haben gezeigt, dass sich bei der Kopplung der Adsorption mit der destillativen Abtrennung oder der Pervaporation viel versprechende Entschwefelungsprozesse ergeben.

Mit dem dritten möglichen Verfahren, der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger, kann der Schwefelgehalt von Jet A-1 mit bis zu 3000 ppm in einem Schritt auf weniger als 20 ppm im Produkt reduziert werden. Die Kombination mit einem zusätzlichen Grobentschwefelungsverfahren ist nicht erforderlich. Es müssen jedoch Möglichkeiten zur Optimierung aufgezeigt werden, den Schwefelgehalt im Produkt zuverlässig auf den Zielwert von 10 ppm zu reduzieren.

Die technische Anwendbarkeit der Verfahren ist damit jedoch nicht abschließend geklärt. Dazu sind die Zielgrößen

- Energieaufwand,
- Baugröße,
- zugeführter Kraftstoffstrom und
- Dauerhaltbarkeit

zu bewerten. Im Folgenden wird daher die Auslegung eines APU-Systems mit einer Leistung von 5 kW_{el} für die drei potentiell geeigneten Prozesse beschrieben und im Hinblick auf die genannten Kriterien untersucht. Wie bei den Laborversuchen wird dies zunächst mit Kerosin durchgeführt und dann geprüft, ob die Ergebnisse auf die Entschwefelung von Heizöl EL übertragbar sind.

Zur Auslegung wurden die folgenden Annahmen getroffen:

- Die erforderlichen Systemkomponenten wie Pumpen, Verdichter, usw. stehen in der benötigten Leistungsklasse zur Verfügung und werden mit der elektrischen Energie der Brennstoffzelle betrieben.

- Die Wirkungsgrade der Systemkomponenten werden wie folgt abgeschätzt: Für eine Mikrozahnringpumpe der Firma HNP Mikrosysteme GmbH mit einer Förderleistung von 1,35 kg/h Kerosin ergibt sich ein elektrischer Wirkungsgrad von etwa $\eta_{\text{Pumpe}} = 15 \%$ [144]. Der Wirkungsgrad eines Seitenkanalverdichters zur Förderung von bis zu 10 m³/h Luft wird mit $\eta_{\text{Gebläse}} = 20 \%$ angenommen. Außerdem wird ein Kleinstverdichter zur Kompression des Reformatgases für den Hydrofiner mit Vorsättiger benötigt, der 7 – 20 l/h Reformatgas auf einen Druck von bis zu 70 bar komprimiert. Aufgrund der sehr geringen Größe des Verdichters wird der isentrope Wirkungsgrad mit 0,5 abgeschätzt. Mit den Verlusten des Elektromotors resultiert daraus ein Wirkungsgrad von etwa $\eta_{\text{Verdichter}} = 0,45 \%$ [145].
- Die bei mehr als 150°C aufzubringenden Wärmemengen werden aus der elektrischen Energie der Brennstoffzelle erzeugt.
- Als Wärmetauscher werden Gegenstromwärmetauscher vorgesehen. Die Energieverluste in den Wärmetauschern werden unter der Annahme erfasst, dass die Temperatur des wärmeaufnehmenden Mediums am Austritt um $\Delta T = 50\text{K}$ unter der Eintrittstemperatur des wärmeabgebenden Mediums liegt.
- Der Betrieb des Systems erfolgt bei Umgebungsdruck und einer Temperatur von 20°C.

5.1 Prozess 1: Destillative Abtrennung und Adsorption

In Kap. 4.6 wurde experimentell nachgewiesen, dass eine leichtsiedende Jet A-1 Fraktion, die mit dem Verfahren der destillativen Abtrennung hergestellt wird, mit dem Adsorbens A-5 auf 10 ppm entschwefelt werden kann. Das Adsorbens kann bei einer hohen Temperatur (400 – 500°C) mit Luft regeneriert werden, so dass eine Anwendung in Brennstoffzellen-APUs möglich scheint. In Abb. 5-1 wird der Prozess anhand eines schematischen Prozessfließbildes veranschaulicht.

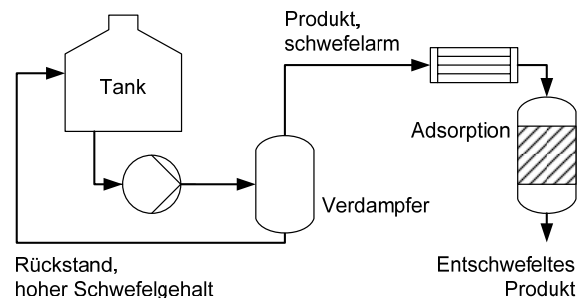


Abb. 5-1: Schematische Darstellung der Entschwefelung mit destillativer Abtrennung einer leichtsiedenden Teilfraktion, die anschließend adsorptiv auf den Zielwert von 10 ppm-S entschwefelt wird

Der Kraftstoff wird zunächst in einem Verdampfer in eine schwefelarme Destillatfraktion und einen Rückstand aufgeteilt. Die Destillatfraktion wird anschließend adsorptiv auf 10 ppm entschwefelt. Das Verfahren ist nur sinnvoll anwendbar, sofern auch der Rückstand Verwendung findet. Für APU Systeme in Flugzeugen oder Schiffen kann der Rückstand als Kraftstoff für die zum Antrieb eingesetzte Verbrennungskraftmaschine verwendet werden.

Im Folgenden werden zunächst die Auslegung der destillativen Abtrennung und der Adsorption unabhängig voneinander diskutiert. Die Optimierung der Betriebsparameter und die Bewertung hinsichtlich der Zielgrößen erfolgt anschließend für den Gesamtprozess.

Die Laborversuche zur Charakterisierung der beiden Verfahren wurden mit dem Kraftstoff Jet A-1 A mit 563 ppm-S durchgeführt. Hochschwefelhaltige Kerosinfraktionen mit Schwefelgehalten zwischen 1412 ppm und 1675 ppm lagen nur in geringen Mengen vor, so dass damit anschließend nur eine geringe Anzahl von Versuchen zur Übertragung der Ergebnisse auf die Entschwefelung von hochschwefelhaltigem Kerosin durchgeführt werden konnte. Daher wird der Prozess zunächst für Jet A-1 A mit 563 ppm-S ausgelegt. Darauf aufbauend wird die Auslegung anhand der Versuche mit hochschwefelhaltigem Kerosin auf Schwefelgehalte bis 1675 übertragen, bevor abschließend theoretische Betrachtungen für einen Kraftstoff mit 3000 ppm Schwefel durchgeführt werden.

5.1.1 Destillative Abtrennung

5.1.1.1 Prozessauslegung

Für den Betrieb in mobilen Brennstoffzellensystemen muss die destillative Abtrennung auch bei Neigung der Anlage möglich sein. Daher erfolgt die Verdampfung in einem Durchlaufverdampfer mit einem Zyklon zur Trennung der flüssigen und der gasförmigen Phase. Als Durchlaufverdampfer wird eine Rohrwendel mit einem Volumen von 0,8 l eingesetzt. Um eine homogene Temperaturverteilung zu erreichen, ist die Rohrwendel in Aluminium eingegossen. Der von der Firma AP Miniplant GmbH für eine Pilotanlage ausgelegte Verdampfer hat einen Durchmesser von 240 mm und eine Länge von 500 mm.

5.1.1.2 Energetische Betrachtung

Der erforderliche Energieaufwand zur Abtrennung der leichtsiedenden Teilfraktion des zugeführten Kraftstoffs hängt vom Anteil des Destillats am zugeführten Kraftstoff ab. Der optimale Destillatanteil kann nur in einer gemeinsamen Betrachtung mit dem Adsorptionsprozess im nächsten Abschnitt festgelegt werden. Daher wird der Energiebedarf zunächst in Abhängigkeit vom Destillatanteil ermittelt.

Zur Verdampfung des Destillatanteils muss der zugeführte Kraftstoff zunächst erhitzt werden. Das dampfförmige Produkt, sowie der flüssige Rückstand müssen anschließend zur weiteren Entschwefelung wieder auskondensiert und abgekühlt werden. Es bietet sich daher an, den zugeführten Kraftstoff mit den Produktströmen vorzuwärmen. Die daraus entstehenden energetischen Vorteile sind gegenüber dem zusätzlichen apparativen Aufwand abzuwägen. Die möglichen Anordnungen der Wärmetauscher sind in Abb. 5-2 dargestellt.

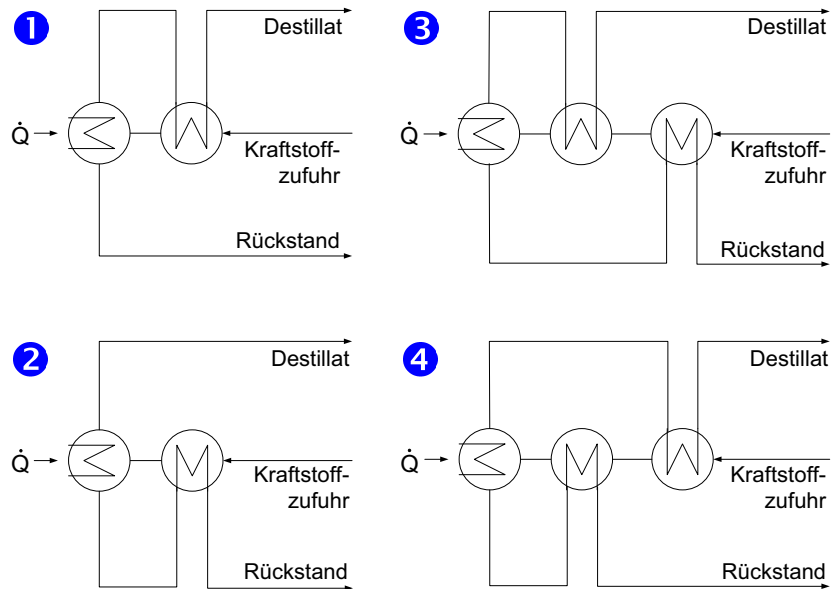


Abb. 5-2: Mögliche Anordnungen von Wärmetauschern zur Wärmerückgewinnung aus dem Destillat- und dem Rückstandsstrom

Der Energieaufwand für die destillative Abtrennung sowie die Potentiale zur Wärmerückgewinnung wurden mit dem Programm Pro/2 modelliert. Da Mitteldestillate aus mehreren Tausend unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen bestehen, wird der Berechnung ein Modellkraftstoff zu Grunde gelegt. Dieser setzt sich aus 25 Kohlenwasserstoffverbindungen zusammen und spiegelt mit einem Siedebereich zwischen 137°C und 326°C eine leichte Dieselfraktion wieder [146]. Der Kraftstoff ist mit den relevanten Stoffdaten der Einzelverbindungen hinterlegt. Dazu gehören der Siedepunkt sowie die temperaturabhängigen Werte für die Wärmekapazität und die Verdampfungsenthalpie. In Abhängigkeit von der Anordnung der Wärmetauscher kann daraus der Energieaufwand zur Verdampfung des Destillates sowie die Auswirkung der Wärmerückgewinnung in den Wärmetauschern berechnet werden.

Zusätzlich sind die Wärmeverluste im Verdampfer zu berücksichtigen. Dazu wird angenommen, dass der Verdampfer mit einem mikroporösen Dämmstoff der Firma Microtherm mit einer Wandstärke von $b_{iso} = 2,5$ cm ummantelt wird. Die Verlustwärme ergibt sich aus der Oberfläche des Verdampfers A_V , der Differenz aus der Wandtemperatur T_{Wand} und der Umgebungstemperatur T_U sowie dem Wärmedurchgangskoeffizienten k der Isolierung:

$$\dot{Q}_{Verlust} = k \cdot A \cdot (T_{Wand} - T_U) \quad (5-1)$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient ergibt sich für die zylinderförmige Geometrie zu

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_A} + \frac{d}{2} \frac{1}{\lambda_{iso}} \ln \frac{d + 2b_{iso}}{d} + \frac{1}{\alpha_L} \frac{d}{d + 2b_{iso}} \quad (5-2)$$

mit d : Durchmesser des Verdampfers

$\alpha_A \gg 1 \text{ W/m}^2 \text{ K}$: Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen der Wand und der Isolierung wird als sehr groß angenommen,

$\alpha_L = 6,5 \text{ W/m}^2 \text{ K}$: Wärmeübergangskoeffizient zwischen Isolierung und Luft nach DIN EN ISO 6949 [147].

$\lambda_{iso} = 0,02 \text{ W/mK}$: Wärmeleitfähigkeit der Isolierung [148].

Zusammen mit den Energieaufwendungen zur Verdampfung und der Berücksichtigung der Wärmetauscherkonfiguration ergibt sich mit der Verlustwärme der Verlauf der insgesamt aufzubringenden Wärmemenge in Abhängigkeit vom Destillatanteil (siehe Abb. 5-3)

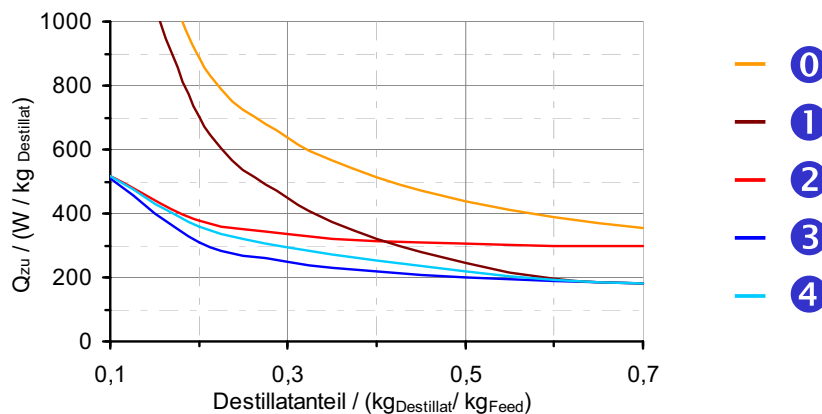


Abb. 5-3: Energieaufwand zur destillativen Abtrennung einer leichten Teilfraktion für einen Modelldieselmotorkraftstoff in Abhängigkeit vom Destillatanteil und der Anordnung der eingesetzten Wärmetauscher zur Wärmerückgewinnung

Bevor der Destillatanteil verdampft wird, muss der vollständige zugeführte Kraftstoff auf die erforderliche Siedetemperatur erhitzt werden. Um die für den Reformier erforderliche Destillatmenge zu erzielen steigt die Kraftstoffmenge, die der destillativen Abtrennung zugeführt werden muss, mit sinkendem Destillatmassenanteil x_D gemäß der Funktion $1/x_D$. Der erforderliche Energiebedarf nimmt entsprechend zu. Ohne den Einsatz eines Wärmetauschers zur Wärmerückgewinnung (Konfiguration 0) beträgt der zuzuführende Wärmestrom 637 W für $x_D = 0,3$ und bereits 1638 W für $x_D = 0,1$. Insbesondere bei geringen Destillatmassenanteilen kann die notwendige Wärmezufuhr durch den Einsatz von Wärmetauschern zur Wärmerückgewinnung stark reduziert werden. Die höchste Absenkung des Energiebedarfs ist möglich, wenn der Feedstrom mit zwei Wärmetauschern zunächst mit dem Rückstand und anschließend mit dem Destillatstrom vorgewärmt wird (3). Die umgekehrte Anordnung der Wärmetauscher ist nicht sinnvoll, da bei identischem apparativem Aufwand eine niedrigere Temperatur des Feedstroms erreicht wird (4). Wird nur ein Wärmetauscher eingesetzt, um

den apparativen Aufwand klein zu halten, ist dieser für $x_D < 0,42$ im Rückstandsstrom (2) anzuordnen und für $x_D > 0,42$ im Destillatsstrom (1).

Werden zwei Wärmetauscher eingesetzt, beträgt die Energieersparnis gegenüber dem Einsatz eines Wärmetauschers bis zu 31 % bei $x_D = 0,42$. Da der Destillatanteil vor der adsorptiven Entschwefelung mit dem Adsorbens A-4 ohnehin kondensiert und auf 20°C abgekühlt werden muss, ist für Permeatanteile bis $x_D = 0,5$ der Einsatz von zwei Wärmetauschern sinnvoll. Daher wird zunächst der energetisch optimale Fall 3 für die weitere Betrachtung ausgewählt.

5.1.2 Adsorption

5.1.2.1 Prozessauslegung

Die Adsorptionskapazität w_s ist ein maßgeblicher Wert für die Auslegung der adsorptiven Entschwefelung. Wie die experimentellen Untersuchungen gezeigt haben, hängt die Adsorptionskapazität sowohl von den Betriebsbedingungen der Adsorption als auch von den Regenerationsbedingungen ab. Zur Auslegung der adsorptiven Entschwefelung sind diese Zusammenhänge mathematisch zu beschreiben. Da die eingesetzten Kraftstoffe aus einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen bestehen und die Zusammensetzung zusätzlich von der jeweiligen Charge abhängt, kann dies nur empirisch auf Basis der in Kap.4.6 experimentell ermittelten Abhängigkeiten erfolgen. Dazu wird der Einfluss der einzelnen Faktoren auf die Adsorptionskapazität ausgehend von der Kapazität bei festgelegten Standardbedingungen $w_{s,0}$ durch Ausgleichsfunktionen $f_i(i)$ ausgedrückt:

$$w_s = w_{s,0} \cdot \prod_i f_i(i). \quad (5-3)$$

Die Einflussfaktoren sowie die jeweiligen Standardwerte sind in Tab. 5-1 aufgeführt.

Parameter		Einheit	Standardwert	Parameterbereich	
				Min.	Max.
Adsorption					
Kraftstoff, Destillatanteil	w _D	% (Masse)	50	30	100
Kraftstoff, Gesamtschwe- felgehalt	c _S	ppm	300	264	932
Temperatur	T _{Ads}	°C	20	20	130
Raumgeschwindigkeit	LHSV	h ⁻¹	1	0,70	2,85
Regeneration					
Temperatur	T _{Reg}	°C	400	400	500
Raumgeschwindigkeit	GHSV	h ⁻¹	655	100	655
Haltezeit der	t _H	h	3	1	3
Regenerationstemperatur					
Geometrie					
Durchmesser Reaktor	d _R	mm	5	5	20
Länge Reaktor	l _R	mm	200	150	650
Durchmesser Partikel	d _P	µm	75 - 250	75 - 250	1190 - 2830

Tab. 5-1: Einflussparameter zur Bestimmung der Adsorptionskapazität des Adsorbens A-4 für den Kraftstoff Jet A-1

Die Festlegung der Standardbedingungen erfolgte in Anlehnung an die Ergebnisse der Laborversuche mit dem Adsorbens A-5. Die Ermittlung der Ausgleichsfunktionen aus den einzelnen Einflussfaktoren wird im Folgenden erläutert. Zunächst werden die Ausgleichsfunktionen der Adsorptionsparameter bestimmt. Dazu gehören die LHSV und die Adsorptionstemperatur. Der Einfluss des eingesetzten Kraftstoffs hängt vom Gesamtschwefelgehalt und vom anteiligen Gehalt der unterschiedlichen Schwefelverbindungen ab.

- $f_{w_D}(w_D)$: Aufgrund der komplexen Kohlenwasserstoffmatrix und der großen Anzahl unterschiedlicher Schwefelverbindungen im Kraftstoff, kann die Adsorptionskapazität nicht in Abhängigkeit vom Gehalt einzelner Schwefelverbindungen ermittelt werden. Versuche mit leichtsiedenden Jet A-1 Teilfraktionen zeigten jedoch eine Abhängigkeit der Adsorptionskapazität vom Siedepunkt der enthaltenen Schwefelverbindungen. Da die Siedegrenzen von Jet A-1 und die der enthaltenen Schwefelverbindungen nur begrenzt voneinander abweichen, kann die Abhängigkeit der Adsorptionskapazität von den enthaltenen Schwefelverbindungen über den Destillatanteil angenähert werden. Auf Basis der Laborversuche ergibt sich eine nicht stetige Ausgleichsfunktion für die diskreten, untersuchten Destillatanteile:

$$f_{w_D}(w_D) = \begin{cases} 0,63; & w_D = 1,0 \\ 1; & w_D = 0,7 \\ 1; & w_D = 0,5 \\ 1,3; & w_D = 0,3 \end{cases} \quad (5-4)$$

- $f_{c_S}(c_S)$: Gemäß dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand steigt die Beladung des Adsorbens mit steigender Gesamtschwefelkonzentration c_S im Kraftstoff an. Da neben dem standardmäßig eingesetzten Kraftstoff Jet A-1 A nur eine geringe Menge hochschwefelhaltiges Kerosin beschafft werden konnte, wurde dieser Effekt nur für einen Destillatanteil von 0,3 in einer Versuchsreihe untersucht (Kap. 4.6.9). Die Stützpunkte bilden die experimentell bestimmte Adsorptionskapazität für eine 30 % (Masse) Fraktion des Kraftstoffs Kerosin B mit 1412 ppm-S und für die 30 % (Masse) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A mit 264 ppm-S. Die Adsorptionskapazität für die 30 % (Masse) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A wird dabei mit dem Ausgleichsfaktor $f_{w_D}(w_D = 0,3)$ aus Versuchsergebnissen mit einer 50 % (Masse) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A bei identischen Versuchsbedingungen bestimmt. Der Effekt wird durch eine lineare Ausgleichsfunktion wiedergegeben, die nur für einen Destillatanteil von 0,3 angewendet werden kann (Gl. 5-5).

$$f_{c_S}(c_S) = 6,0651 \cdot 10^{-4} \cdot c_S + 1,1399 \quad (5-5)$$

- $f_{t_{Ads}}(t_{Ads})$: Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Adsorptionskapazität mit steigender Adsorptionstemperatur einbricht und nur bei Raumtemperatur eine technische Anwendung möglich ist. Bei einer Temperatur von 33°C ist die Kapazität gegenüber der Kapazität bei Raumtemperatur bereits um 15 % verringert. Bei 122°C beträgt der Kapazitätsverlust 71 %. Die Adsorptionstemperatur wird daher auf 20°C festgelegt, so dass eine Ausgleichsfunktion entfällt.
- $f_{LHSV}(LHSV)$: Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit wurde zusammen mit dem Einfluss der Temperatur in Kap. 4.6.6 für einen Bereich der LHSV von 0,7 - 2,85 h⁻¹ bestimmt. Unter Annahme einer festgelegten Temperatur von 20°C kann auf Basis des Regressionspolynoms (Gl. 4-10) für den Standardzustand eine lineare Ausgleichsfunktion für die LHSV ermittelt werden:

$$f_{LHSV}(LHSV) = -11,126 \cdot LHSV + 111,79. \quad (5-6)$$

Die Auswirkungen der Regenerationsparameter auf die Adsorptionskapazität werden durch die Regenerationstemperatur, die Raumgeschwindigkeit des durchströmenden Gases sowie die Dauer der Desorption bestimmt. Dieser Zusammenhang kann mit dem unterschiedlichen Grad der Desorption begründet werden. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse können die Zusammenhänge durch Polynome zweiten Grades beschrieben werden:

$$f_{T_{Reg}}(T_{Reg}) = -0,0024 T_{Reg}^2 + 2,64 T_{Reg} - 572 \quad (5-7)$$

$$f_{GHSV}(GHSV) = -3 \cdot 10^{-5} GHSV^2 + 0,0497 GHSV + 81,351 \quad (5-8)$$

$$f_{t_H}(t_H) = -6,5228 t_H^2 + 38,013 t_H + 45 \quad (5-9)$$

Auch die Geometrie des Reaktors beeinflusst die Adsorptionskapazität. Die relevanten Faktoren sind der Durchmesser und die Länge des Adsorbers sowie der mittlere Partikeldurchmesser des Adsorbens:

- $f_{l_R}(l_R)$: Für eine komplexe Mehrkomponentenadsorption sollte die Reaktorlänge zur Vorausberechnung der Adsorption unverändert bleiben [149]. Die Reaktorlänge wird daher auf Basis der Vorversuche festgelegt, die für Schütthöhen zwischen 200 mm und 650 mm keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorptionskapazität zeigen. Daher, und um für die relevanten Reaktordurchmesser ein typisches Verhältnis der Reaktorlänge zum Durchmesser zwischen 2:1 und 4:1 zu erhalten [64, S. 314], wird für die Auslegung eine Reaktorlänge von 300 mm gewählt, so dass in diesem Fall die Ausgleichsfunktion entfällt.
- $f_{d_R}(d_R)$: Da die Länge der Adsorbensschüttung festgelegt ist, ergibt sich der Durchmesser der Schüttung aus der erforderlichen Adsorbensmasse. Da experimentell kein signifikanter Einfluss des Reaktordurchmessers auf die Adsorptionskapazität festgestellt wurde, kann die Ausgleichsfunktion entfallen.
- $f_{d_p}(d_p)$: Auch der Einfluss des mittleren Partikeldurchmessers ist in dem ausgewählten Bereich bis zu 1 mm nicht signifikant, so dass in diesem Fall der Ausgleichsfaktor wiederum entfällt (vgl. Kap. 4.6.8).

Mit den beschriebenen Abhängigkeiten kann die Berechnung der Adsorptionskapazität gemäß Gleichung (5-3) erfolgen. Für die Auslegung des Adsorptionsprozesses sind zusätzlich die in Tab. 5-2 aufgeführten Eingangsdaten zu definieren.

Parameter		Einheit	Auslegungswert
Massenstrom Produkt	$\dot{m}_{\text{Prod}}$	kg / h	1,35
Anzahl der Adsorbensschüttungen	n_{Sch}		≥ 2
Dauer der Regeneration	t_{Reg}	h	$t_{\text{Leeren}} + t_{\text{Heiz}} + t_{\text{H}} + t_{\text{Kühl}}$
Dauer Entleeren	t_{leeren}	h	0,1
Aufheizdauer	t_{Heiz}	h	folgt aus Simulation
Haltezeit	t_{H}	h	1,5 – 3
Abkühldauer	$t_{\text{Kühl}}$	h	1

Tab. 5-2: Eingangsparameter zur Auslegung des Adsorptionsprozesses

Neben dem geforderten Produktmassenstrom ist die Anzahl der eingesetzten Adsorbensschüttungen n_{Sch} von Bedeutung. Der einfachste Prozess besteht aus zwei Schüttungen, die abwechselnd regeneriert werden, so dass ein kontinuierlicher Produktstrom möglich ist. Mit einer höheren Schüttungszahl, von denen jeweils eine zur Adsorption und die übrigen zur Regeneration eingesetzt werden, ergibt sich eine geringere erforderliche Durchbruchzeit t_D der einzelnen Schüttungen und damit eine höhere Ausnutzung des Adsorbens:

$$t_D = t_{\text{Reg}} \cdot \frac{1}{n_{\text{sch}} - 1} \quad (5-10)$$

Eine weitere Möglichkeit ist, mehrere Adsorptionsschüttungen in Reihe zu schalten. Ein Adsorber, für den die Durchbruchbelastung bereits erreicht ist, kann zur Vorentschwefelung vorgeschaltet werden, um so die Ausnutzung des Adsorbens zu steigern.

Eine große Anzahl von Schüttungen ist jedoch mit einem höheren apparativen Aufwand verbunden. Im Folgenden wird der Prozess zunächst für zwei Adsorbensschüttungen ausgelegt. Anschließend werden die Auswirkungen zusätzlicher Schüttungen in Kap. 5.1.3.2 diskutiert.

Die benötigte Zeit zur Regeneration t_{Reg} kann in vier Phasen unterteilt werden. Zunächst wird das Kerosin im Reaktor mit einem Gasstrom herausgespült (t_{Leeren}), wobei eine Restbelastung des Adsorbens mit Kraftstoff unvermeidbar ist. Anschließend wird die Schüttung auf die Regenerationstemperatur erhitzt (t_{Heiz}). In der hier beschriebenen Auslegung ist die Schüttung dazu mit einer elektrischen Heizung versehen. Die Dauer und der Energieaufwand, um die Schüttung aufzuheizen, werden mit Matlab Simulink modelliert und in Kap. 5.1.2.2 näher erläutert. Nach der Desorption muss der Reaktor wieder auf Umgebungstemperatur gekühlt werden ($t_{\text{Kühl}}$), da die Adsorptionskapazität bei höheren Temperaturen deutlich abnimmt. Dazu ist der Reaktor mit einer Rohrwendel versehen, die zum Kühlen des Reaktors mit einem Kühlmedium durchströmt wird.

Mit der Adsorptionskapazität w_s und den definierten Eingangsgrößen können die Zielgrößen zur Beurteilung des Prozesses bestimmt werden. Die notwendige Adsorbensmasse m_{Ads} ergibt sich zu

$$m_{\text{Ads}} = \frac{c_{S,1} - c_{S,0}}{w_s} \cdot \dot{m}_{\text{Prod}} \cdot t_D \cdot n_{\text{Sch}} \quad (5-11)$$

mit $c_{S,1}$ = Schwefelkonzentration im zugeführten Kraftstoff

$c_{S,0}$ = Schwefelgehalt im Produkt

Nach der Adsorption wird dann ein Teil des Kraftstoffs im Adsorber mit einem Gas ausgeblasen. Ein weiterer Teil verdampft während des Erhitzens des Adsorbers aus den Poren des Adsorbens und wird am Austritt auskondensiert. Das Kondensat enthält deutlich mehr Schwefel als der zugeführte Kraftstoff. Daher wird es mit dem Rückstand der destillativen Abtrennung zu der Verbrennungskraftmaschine geleitet. Die auf die Produktmenge bezogene Rückstandsmenge ε_R ergibt sich zu

$$\varepsilon_R = x_R \cdot \frac{c_{S,0} - c_{S,1}}{w_s} \quad (5-12)$$

mit x_R : während der Regeneration zurückgewonnene Kraftstoffmenge in $g_{\text{Kraftstoff}} / g_{\text{Adsorbens}}$.

Analog kann die Kraftstoffmenge bestimmt werden, die nicht zurückgewonnen werden kann und während der Regeneration in der Adsorbensschüttung verbrennt:

$$\varepsilon_{\text{Verlust}} = x_{\text{Verlust}} \cdot \frac{c_{S,0} - c_{S,1}}{w_s} \quad (5-13)$$

mit x_{Verlust} : Kraftstoffverlust während der Regeneration in $g_{\text{Kraftstoff}} / g_{\text{Adsorbens}}$.

Die Berechnung der erforderlichen Adsorbensmenge hängt von der Regenerationsdauer und damit von der Zeit zum Aufheizen des Reaktors ab. Diese wird zusammen mit der energetischen Bewertung des Prozesses bestimmt.

5.1.2.2 Energetische Betrachtung

Zur Berechnung des Energiebedarfs der adsorptiven Entschwefelung wird der Prozess in vier Phasen unterteilt und jeweils die erforderliche Wärmemenge und die Energie zum Betrieb von elektrisch angetriebenen Systemkomponenten bestimmt. Diese werden unter Berücksichtigung der Schüttungszahl n_{Sch} über die Dauer eines Adsorptionszyklusses zu einem mittleren Energieaufwand umgerechnet.

1.) Während der Adsorption ist lediglich die Energie P_{Ads} zur Förderung des Kraftstoffs gegen den Druckverlust in der Adsorbensschüttung aufzubringen. Für die aufzubringende Pumpenleistung gilt:

$$P_{\text{Ads}} = \frac{m_{\text{Kraftstoff}}}{\rho_{\text{Kraftstoff}}} \cdot \Delta p \cdot \frac{1}{\eta_{\text{Pumpe}}} \quad (5-14)$$

Für die ausgewählte Reaktorgeometrie ergibt sich in der Adsorbensschüttung ein Druckverlust Δp von weniger als 30 mbar.

2.) Anschließend wird der Reaktor entleert. Dazu wird mit einem Gebläse ein Luftstrom durch die Adsorbensschüttung geleitet. Der Druckverlust in dem zu Beginn noch mit Kerosin gefüllten Reaktor wird mit dem Maximaldruck des Gebläses von $p_{\text{Leeren}} = 400$ mbar abgeschätzt. Der Luftstrom ergibt sich aus dem Schüttungsvolumen und der GHSV. Bei der Berechnung der Gebläseleistung P_{Leeren} muss die Druckabhängigkeit der Dichte berücksichtigt werden. Es gilt für die Leistung des Gebläses:

$$P_{\text{Leeren}} = p_U \cdot \dot{m}_{\text{Luft}} \cdot \ln \frac{p_{\text{Leeren}}}{p_U} \cdot \frac{1}{\eta_{\text{Gebläse}}} \quad (5-15)$$

3.) In der dritten Phase wird der Festbettreaktor auf die Regenerationstemperatur erhitzt und dabei mit einem Luftstrom durchströmt. Das Erhitzen des Adsorbers ist ein instationärer Prozess. Die Wärmezufuhr erfolgt über den zugeführten Luftstrom, der auf die Regenerationstemperatur T_{Reg} vorgeheizt wird und durch die elektrische Beheizung des Reaktors. Zur Bestimmung des erforderlichen Energieaufwands wurden die Temperaturverläufe in axialer Richtung im Adsorber mit Matlab Simulink in Abhängigkeit von der Heizdauer modelliert. Dazu wurde der Reaktor in axialer Richtung in sechs Teilstücke unterteilt, die jeweils aus Isolierung, der metallenen Reaktorwand und dem Adsorbens aufgebaut sind. In den Elementen der Teilstücke herrscht jeweils eine homogene Temperatur. Die zur Berechnung der Temperaturen betrachteten Wärmeübergänge sind in Abb. 5-4 dargestellt.

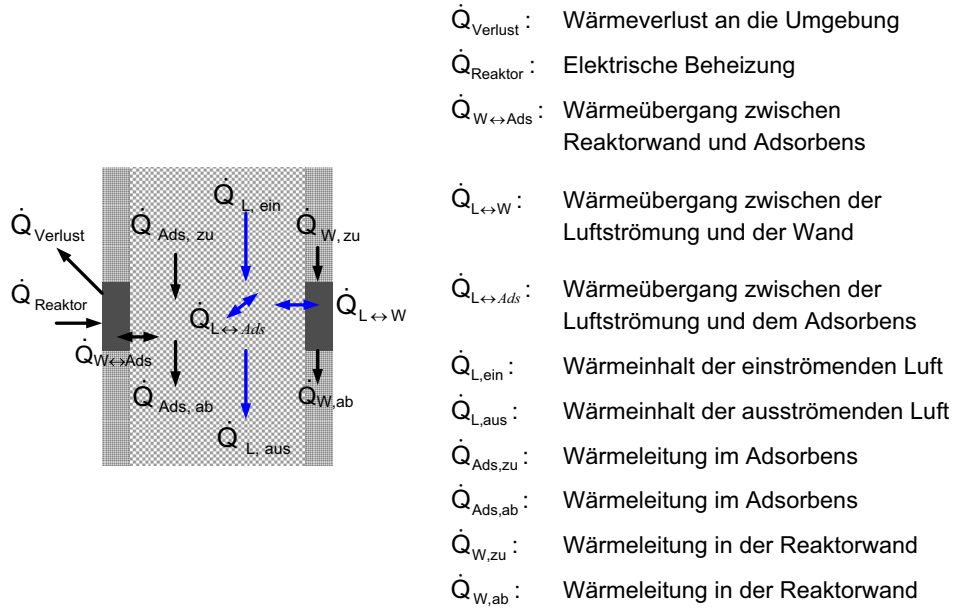


Abb. 5-4: Schema der betrachteten Wärmeübergänge in einem Teilstück des Adsorbers

Die detaillierte Bestimmung der einzelnen Wärmeübergänge wurde im Rahmen einer Studienarbeit erarbeitet [132, S. 30ff.].

Die Temperaturverläufe der aus einem Teilstück austretenden Luft T_L , der Wandtemperatur T_W sowie der Adsorbenstemperatur T_{Ads} ergeben sich aus den folgenden Differentialgleichungen:

$$\left(m_{\text{Ads}} \cdot c_{p, \text{Ads}}\right) \cdot \frac{dT_{\text{Ads}}}{dt} = \dot{Q}_{L \leftrightarrow \text{Ads}} + \dot{Q}_{W \leftrightarrow \text{Ads}} + \dot{Q}_{\text{Leitung, Ads, zu}} - \dot{Q}_{\text{Leitung, Ads, ab}} \quad (5-16)$$

$$\rho_W \cdot V_W \cdot c_{p, W} \cdot \frac{dT_W}{dt} = \dot{Q}_{L \leftrightarrow W} - \dot{Q}_{W \leftrightarrow \text{Ads}} + \dot{Q}_{\text{Reaktor}} - \dot{Q}_{\text{Verlust}} + \dot{Q}_{\text{Leitung, W, zu}} - \dot{Q}_{\text{Leitung, W, ab}} \quad (5-17)$$

$$\rho_L \cdot V_L \cdot c_{p, L} \cdot \frac{dT_L}{dt} = -\dot{Q}_{L \leftrightarrow W} - \dot{Q}_{L \leftrightarrow \text{Ads}} + \dot{Q}_{\text{Ein}} - \dot{Q}_{\text{Aus}} \quad (5-18)$$

Die aufzuwendenden Wärmeströme ergeben sich aus der Energiebilanz um eine Adsorptionsschüttung (siehe Abb. 5-5).

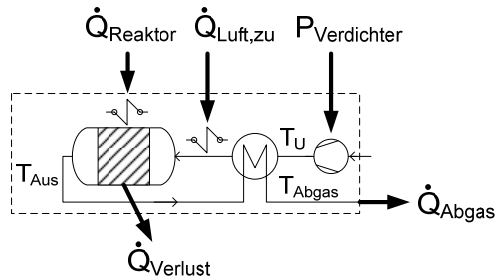


Abb. 5-5: Energiebilanz um eine Adsorbensschüttung

Die Wärmeenergie, die erforderlich ist, um den zugeführten Luftstrom nach der Vorwärmung mit dem Abgas auf T_{Reg} zu erhitzen, ergibt sich zu

$$\dot{Q}_{\text{Luft,zu}}(T_{\text{Aus}}) = \dot{m}_{\text{Luft}} \cdot c_{p,L} \cdot (T_{\text{Reg}} - (T_{\text{Aus}} - 50 \text{ K})) \quad (5-19)$$

Die elektrische Beheizung der Adsorbensschüttung hat eine Leistung von $Q_{\text{Reaktor}} = 1 \text{ kW}$. Zu Beginn kann die gesamte Heizleistung aufgebracht werden, bis die Obergrenze der Heiztemperatur $T_{\text{Max}} = 550^\circ\text{C}$ erreicht ist. Damit die Auslegungstemperatur des Reaktors nicht überschritten wird, darf T_{Max} nicht überschritten werden. Daher wird die Heizleistung anschließend durch den Wärmeübergang in die Adsorbensschüttung begrenzt:

$$\dot{Q}_{\text{Reaktor}} = \min \left\{ P_{\text{Reaktor}}; \frac{2\pi \cdot l_{\text{Teilstück}} \cdot \lambda_W}{\ln \frac{d_R + b}{d_R}} (T_{\text{Max}} - T_w) \right\} \quad (5-20)$$

mit l = Länge des Reaktorteilstücks

λ_W = Wärmeleitfähigkeit der Reaktorwand

b = Wandstärke des Reaktors

Die Verdichterleistung $P_{\text{Verdichter}}$ zur Förderung des Luftstroms durch die Adsorbensschüttung errechnet sich mit einem Druckverlust von 50 mbar in der Schüttung analog zu Gl. 5-15. Zusätzlich muss der Energieaufwand erfasst werden, der aus dem Kraftstoffverlust während der Adsorption resultiert. Die verlorene Kraftstoffmenge wird durch die elektrische Energie angegeben, die aus dem Kraftstoff mit der APU erzeugt werden könnte:

$$\dot{Q}_{\text{Kraftstoffverlust}} = \varepsilon_{\text{Verlust}} \cdot P_{\text{el,APU}} \quad (5-21)$$

4.) Wenn die Regenerationstemperatur erreicht ist, muss die Temperatur während der Haltezeit t_H konstant sein. Die Schüttung wird dabei weiterhin von einem Luftstrom mit der vorgegebenen LHSV durchströmt. Neben den über die Isolierung abgegebenen Wärmeverlusten $\dot{Q}_{\text{Verlust}}$ muss dem Prozess der mit dem Luftstrom am Austritt abgegebene Wärme-

strom $\dot{Q}_{Abgas}$ wieder zugeführt werden (siehe Abb. 5-5). Die zuzuführende Energie wird durch den Rekuperator reduziert und ergibt sich zu

$$\dot{Q}_{zu} = \underbrace{m_L \cdot c p_L \cdot (T_{aus} - T_U)}_{\dot{Q}_{Luft, zu}} + \underbrace{k \cdot A \cdot (T_{Reg} - T_U)}_{\dot{Q}_{Verlust}} \quad (5-22)$$

Zusätzlich muss wiederum die unveränderte Verdichterleistung $P_{Verdichter}$ aufgebracht werden.

5.) Anschließend wird der Reaktor wieder auf die Adsorptionstemperatur abgekühlt. Unter der Annahme, dass ein Kühlmedium ohne Energieaufwand zur Verfügung steht, ist lediglich die unveränderte Verdichterleistung zum Durchströmen des Reaktors anzunehmen.

5.1.3 Analyse des Gesamtprozesses für Kerosin

Die destillative Abtrennung und die Adsorption können nicht getrennt bewertet werden, da der Energieaufwand der destillativen Abtrennung von der Kraftstoffmenge abhängt, die der Adsorption abhängig vom Betriebspunkt zugeführt werden muss. Zur Festlegung der optimalen Betriebsparameter wird daher der Gesamtprozess im Hinblick auf die Zielgrößen untersucht. Dazu werden zunächst die in Kap. 5.1.2 festgelegten Einflussparameter auf die Adsorptionskapazität bewertet. Die Analyse erfolgt zunächst für den experimentell untersuchten Kraftstoff Jet A-1. Ausgehend vom in Tab. 5-1 festgelegten Referenzzustand wird jeweils ein einzelner Parameter variiert. Danach kann mit der Ermittlung der vorteilhaftesten Schüttungsanzahl der optimale Betriebspunkt festgelegt werden.

5.1.3.1 Einflussparameter auf die Adsorptionskapazität

Zu Beginn werden die optimalen Regenerationsparameter ausgewählt. Dazu wird zunächst die Auslegung für die unterschiedlichen Regenerationstemperaturen untersucht. Das Anheben der Regenerationstemperatur vom Standardwert von 400°C hat verschiedene, zum Teil gegenläufige Auswirkungen:

- Primär steigt die Adsorptionskapazität w_s beim Anheben der Temperatur, was eine geringere Adsorbensmasse m_{Ads} zur Folge hat (Gl. 5-11)
- Aufgrund der höheren Regenerationstemperatur ergeben sich längere Zeiten zum Aufheizen und Abkühlen der Schüttungen und damit eine erhöhte Regenerationsdauer t_{Reg} . Daraus folgt nach Gl. 5-11, dass die Adsorbensmasse steigt.
- Die Veränderung der Adsorbensmasse, und damit auch des Schüttungsvolumens, hat Auswirkungen auf die LHSV, die sich wiederum auf die Adsorptionskapazität auswirkt.
- Der Kraftstoffverlust sinkt gemäß Gl. 5-13 bei Erhöhung der Adsorptionskapazität ab.

Zur Bestimmung der summierten Auswirkungen werden die Einflussfaktoren gemäß den in Kapitel 5.1.2.1 ermittelten Zusammenhängen beschrieben. Für die Variation der Regenerationstemperatur ergeben sich aus der Simulation die in Abb. 5-6. dargestellten Ergebnisse.

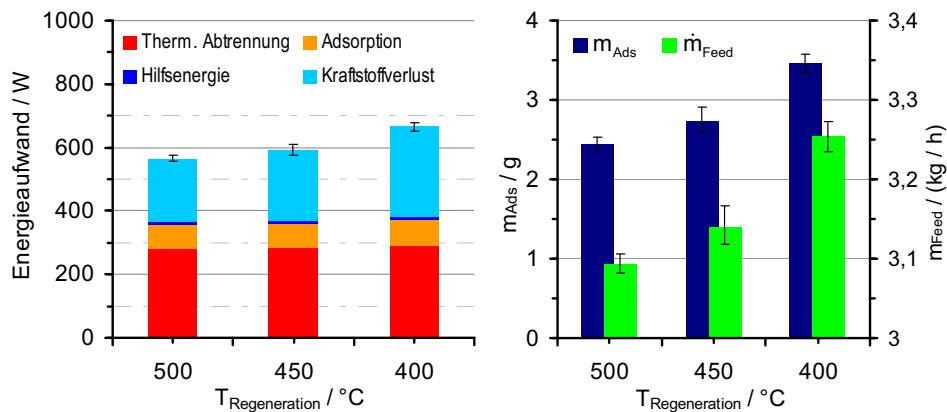


Abb. 5-6: Einfluss der Regenerationstemperatur auf den Energieaufwand, die benötigte Adsorbensmenge sowie den Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption

Der Energieaufwand wird in vier Anteile aufgeteilt:

- den Wärmestrom, der zur destillativen Abtrennung zugeführt werden muss. Für den im Standardzustand angenommenen Destillatanteil $w_D = 0,5$ muss die Wärmeenergie bei einer Temperatur von 201°C zugeführt werden;
- den Wärmestrom, den der Adsorptionsprozess zur Regeneration bei der gewählten Regenerationstemperatur erfordert;
- die Hilfsenergie, die zum Betrieb der elektrischen Systemkomponenten zur Förderung der Fluidströme benötigt wird;
- eine dem „Kraftstoffverlust“ entsprechende Energie. Während der Regeneration des Adsorbens geht ein Teil des Kraftstoffs verloren, der nach der Adsorption in den Poren des Adsorbens verbleibt. Dieser wird in die elektrische Leistung umgerechnet, die mit der Brennstoffzellen APU aus der Kraftstoffmenge erzeugt werden könnte.

Die dargestellten 95%-Konfidenzintervalle beziehen sich auf den summierten Energiebedarf und sind aus den Konfidenzintervallen der Laborversuche zur Adsorption aus Kap. 4.6 abgeleitet. Dazu wurden der Einfluss des Fehlers der Adsorptionskapazität auf den Energiebedarf, die benötigte Adsorbensmenge und den Feedmassenstrom durch eine Parametervariation der Simulationsrechnung bestimmt. Auch der Einfluss des Fehlers auf den Energiebedarf der destillativen Abtrennung, die an den Feedstrom gekoppelt ist, wurde dabei berücksichtigt.

Der in Abb. 5-6 dargestellte Energieaufwand wird durch die destillative Abtrennung dominiert, die bei 500°C 52 % des Gesamtaufwands ausmacht. Mit einem Anteil von 33 % ist der Aufwand durch den Kraftstoffverlust während der Regeneration ebenfalls bedeutend, während der restliche Aufwand der Adsorption zusammen mit der elektrischen Hilfsenergie für

Pumpen und Verdichter nur 15 % beträgt. Bei einer geringeren Regenerationstemperatur steigt der Energieaufwand an. Der Gesamtaufwand ist bei 450°C um 5 % und bei 400°C um 17% größer als bei 500°C. Die Ursache ist, dass geringere Regenerationstemperaturen zu reduzierten Adsorptionskapazitäten führen. Dieser Effekt wird nur zum Teil durch die aufgeführten Sekundäreffekte kompensiert werden. Gegenüber einer Regenerationstemperatur von 500°C ist die Adsorptionskapazität bei einer Regenerationstemperatur von 400°C um 32 % reduziert. Dies hat weiterhin zur Folge, dass die erforderliche Adsorbensmasse und der zuzuführende Kraftstoffmassenstrom um 41 % bzw. 5 % ansteigen. Der Entschwefelung muss je nach Betriebstemperatur ein Kraftstoffstrom zwischen 3,09 und 3,25 kg/h zugeführt werden. Davon werden 1,35 kg/h als entschwefeltes Produkt an die Brennstoffzelle geleitet, während der Rest als Rückstand zurückgeleitet werden muss oder während der Regeneration verloren geht. Der Kraftstoffverlust beträgt 0,05 – 0,08 kg/h.

Mit Blick auf die Baugröße, den Energiebedarf sowie die Minimierung des Rückstandsstroms wird als Optimum eine Regenerationstemperatur von 500°C gewählt. Allerdings muss für jeden speziellen technischen Anwendungsfall abgewogen werden, ob der Aufwand wirtschaftlich ist, die Anlage aus hochtemperaturfesten Komponenten zu bauen. Daher kann es durchaus sinnvoll sein, eine Temperatur von 450°C als Kompromiss zu wählen.

Für die Variation der GHSV während der Regeneration ergibt sich für den Standardzustand mit einer Regenerationstemperatur von 400°C der in Abb. 5-7 abgebildete Verlauf der Zielgrößen. Da für eine GHSV von 200 h⁻¹ nur ein Versuch durchgeführt wurde, werden die Konfidenzintervalle nur für eine GHSV von 655 h⁻¹ und 100 h⁻¹ dargestellt.

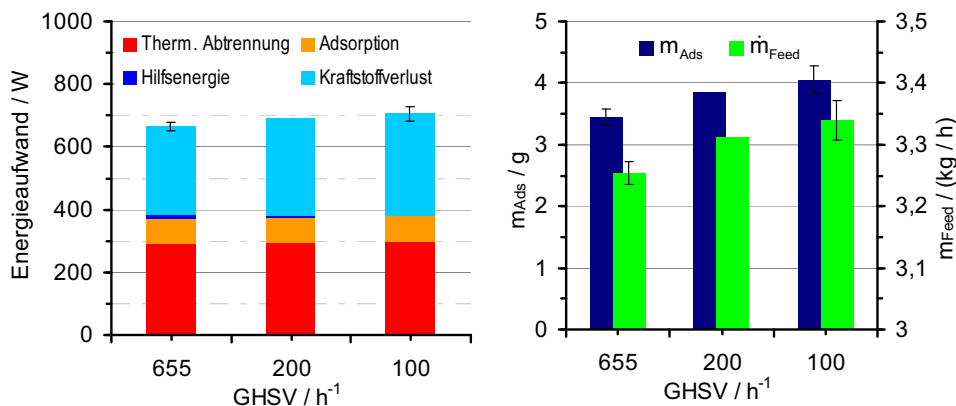


Abb. 5-7: Einfluss der Raumgeschwindigkeit des Luftstroms zur Regeneration auf den Energieaufwand, die benötigte Adsorbensmenge sowie den Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption

Der Energieaufwand, die Adsorbensmasse und die zuzuführende Kraftstoffmenge steigen mit sinkender GHSV leicht an. Die Parametervariation zeigt, dass der Effekt der verringerten Adsorptionskapazität gegenüber dem verminderten Energieaufwand zur Erwärmung und

Kompression des Gasstroms überwiegt. Die Ergebnisse machen deutlich, dass eine Verringerung der GHSV unter den Standardwert von 655 h^{-1} nicht sinnvoll ist.

Ein weniger eindeutiger Verlauf der Zielgrößen ergibt sich für das Absenken der Haltezeit der Regenerationstemperatur t_H (Abb. 5-8). Für die Haltezeit von 2 h entfällt die Angabe des Konfidenzintervalls, da für diesen Betriebspunkt keine experimentellen Ergebnisse vorliegen und die Adsorptionskapazität auf den in Kap. 5.1.2.1 abgeleiteten Ausgleichsfunktionen beruht.

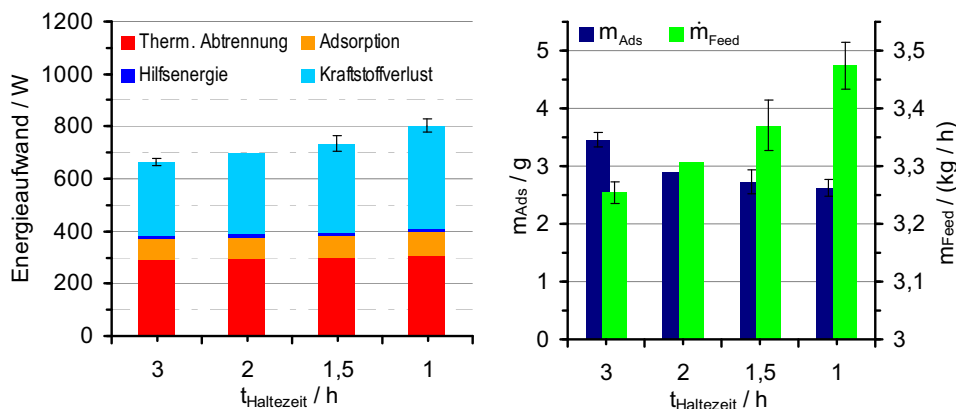


Abb. 5-8: Einfluss der Haltezeit der Regenerationstemperatur auf den Energieaufwand, die benötigte Adsorbensmenge sowie den Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption

Die Reduzierung der Haltezeit unter den Standardwert von 3 h hat einen leichten Anstieg des Energieaufwands von 4,5% bei $t_H = 2 \text{ h}$, 10,4 % bei $t_H = 1,5 \text{ h}$ und 20,9 % bei $t_H = 1 \text{ h}$ zur Folge. Dies ist durch eine unvollständigere Desorption begründet. Der zuzuführende Kraftstoffstrom nimmt um 1,6 %, 3,5 %, bzw. 6,8 % zu. Dagegen nimmt die erforderliche Adsorbensmenge um 15,9 %, 21,1 % bzw. 24,1 % ab, da die Verringerung der Haltezeit eine kürzere Regenerationszeit zur Folge hat. Da der Energieverbrauch und der zuzuführende Kraftstoffstrom mit sinkender Haltezeit progressiv steigen, die Adsorbensmenge jedoch degressiv sinkt, wird im Folgenden eine Haltezeit von 2 h als Kompromiss ausgewählt.

Nach der Untersuchung der Regenerationsparameter werden im Folgenden die Adsorptionsbedingungen optimiert. Die Optimierung der LHSV entfällt, da sich die LHSV aus der Festlegung der übrigen Eingangsgrößen ergibt und daher in den übrigen Parametervariationen bereits enthalten ist. Da die Adsorptionstemperatur bereits auf 20°C festgelegt wurde, verbleibt die Untersuchung des Destillatanteils. Der Einfluss des Gesamtschwefelgehaltes erfolgt abschließend nach der Festlegung des optimalen Betriebspunktes für Jet A-1 A. Der Einfluss des Destillatanteils ist in Abb. 5-9 dargestellt. Da nur die Versuche zur Bestimmung der Adsorptionskapazität bei einem Destillatanteil $w_D = 0,5$ mehrfach wiederholt durchgeführt wurden, kann für die übrigen Werte kein Konfidenzintervall angegeben werden.

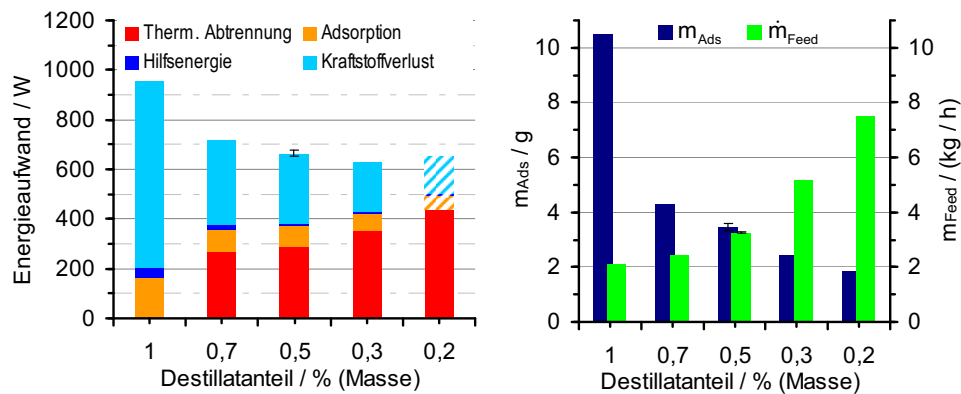


Abb. 5-9: Einfluss des Destillatanteils auf den Energieaufwand, die benötigte Adsorbensmenge sowie den Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption

Die Variation des Destillatanteils verdeutlicht, dass der Kraftstoffverlust und die destillative Abtrennung ausschlaggebend für den Energieaufwand sind. Aufgrund der geringen Adsorptionskapazität zur Entschwefelung von Jet A-1 ohne vorgeschaltete destillative Abtrennung beträgt der Energieaufwand zur adsorptiven Entschwefelung 951 W, wovon 79 % vom Kraftstoffverlust während der Regeneration ausgehen. Die erforderliche Adsorbensmasse ist um den Faktor 4,3 höher als für einen Destillatanteil von $w_D = 0,3$. Diese Ergebnisse unterstreichen, dass es vorteilhaft ist, die adsorptive Entschwefelung mit dem Adsorbens A-4 zusammen mit einer destillativen Abtrennung einzusetzen.

Mit sinkendem Destillatanteil nimmt der Kraftstoffverlust stark ab, während der Anteil zur destillativen Abtrennung ansteigt. Da keine Adsorptionsversuche mit einem Destillatanteil von 0,2 vorliegen, wurde die Adsorptionskapazität für $w_D = 0,2$ extrapoliert. Die extrapolierten Werte sind in der Grafik schraffiert dargestellt. Der minimale Energieaufwand wird bei einem Destillatanteil von 0,3 erreicht. Auch die erforderliche Adsorbensmasse wird mit sinkendem Destillatanteil wesentlich verringert. Der zuzuführende Kraftstoffstrom nimmt dagegen kontinuierlich zu. Für einen Destillatanteil von 0,2 muss ein Kraftstoffstrom von etwa 7,5 kg/h zugeführt werden, um einen entschwefelten Produktstrom von 1,35 kg/h für die Brennstoffzellen-APU zu erzeugen.

Für eine technische Anwendung ist ein Destillatanteil von 0,3 zu bevorzugen, da damit der Energieaufwand minimiert ist und nur eine Adsorbensmasse von 2423 g erforderlich ist. Liegt die Priorität bei der Auslegung jedoch auf einem geringen Rückstandsanteil, so ist ein Destillatanteil von 0,5 oder 0,7 zu wählen. Für einen Destillatanteil von 0,7 steigt der Energieaufwand zwar um 14 % an, der zuzuführende Kraftstoffstrom wird jedoch gegenüber $w_D = 0,3$ um 53 % reduziert.

5.1.3.2 Festlegung des optimalen Betriebspunktes

Eine Option zur Verringerung der benötigten Adsorbensmasse kann die bessere Ausnutzung des Adsorbens durch eine größere Anzahl von Schüttungen sein. Die Auswirkungen die sich daraus ergeben, sind in Abb. 5-10 dargestellt.

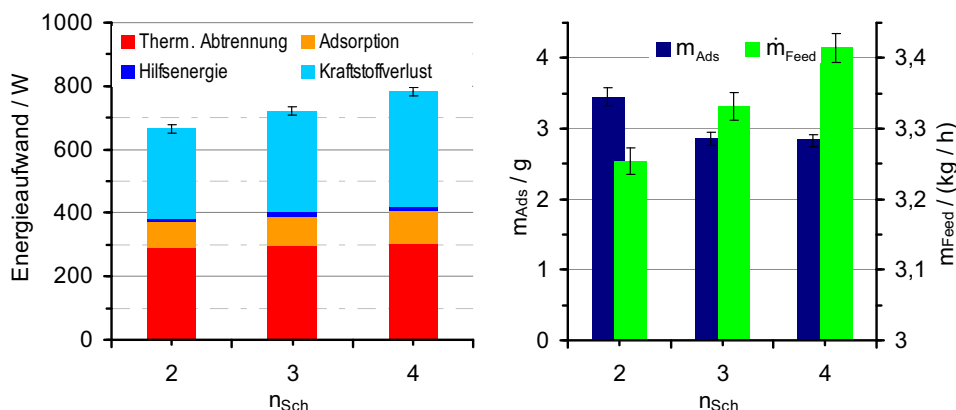


Abb. 5-10: Einfluss der Anzahl der Adsorbenschüttungen auf den Energieaufwand, die benötigte Adsorbensmenge sowie den Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption

Wird eine dritte Schüttung eingesetzt kann die Adsorbensmasse um 17 % reduziert werden. Dies kann damit begründet werden, dass das Adsorbens aufgrund der geringeren Durchbruchzeit des einzelnen Reaktors häufiger zur Adsorption genutzt wird. Die Reduktion der Baugröße wird jedoch durch den zusätzlichen apparativen Aufwand eines dritten Reaktors mit den entsprechenden Systemkomponenten wie Heizung, Wärmetauscher und Isolierung kompensiert. Wird die Anzahl der Schüttungen weiter gesteigert, überwiegt die Verringerung der Adsorptionskapazität aufgrund der höheren LHSV in den kleineren Reaktoren, so dass die erforderliche Adsorbensmasse ansteigt. Auch energetisch ist die Nutzung einer größeren Schüttungszahl nicht sinnvoll, so dass sich der Einsatz von zwei Adsorbenschüttungen als Optimum herauskristallisiert.

Damit ergeben sich zusammenfassend die in Tab. 5-3 aufgeführten Betriebsparameter für den optimalen Betriebspunkt.

Parameter		Einheit	Optimaler Wert
Adsorption			
Kraftstoff, Destillatanteil	w_D	% (Masse)	30
Temperatur	T_{Ads}	°C	20°C
Regeneration			
Temperatur	T_{Reg}	°C	500
Raumgeschwindigkeit	GHSV	h^{-1}	655
Haltezeit der Regenerationstemperatur	t_H	H	2
Geometrie			
Länge Reaktor	l_R	Mm	300
Durchmesser Partikel	d_P	μm	75 - 1000
Anzahl der Schüttungen	n_{Sch}		2

Tab. 5-3: Parameter zur Festlegung des optimalen Betriebspunktes zur destillativen Abtrennung und Adsorption

5.1.3.3 Entschwefelung unterschiedlicher Kerosinqualitäten

Auf Basis der in Kap. 5.1.2.1 abgeleiteten Ausgleichsfunktionen soll abschließend die Auslegung des Prozesses im optimierten Betriebspunkt für die unterschiedlichen Schwefelgehalte im Kraftstoff erfolgen. Der maximale Schwefelgehalt im Kraftstoff ist ein entscheidendes Kriterium für die Größe der Adsorber. Zur Quantifizierung der Auswirkungen des Gesamtschwefelgehaltes wurden zusätzlich Laborversuche mit Kerosin B mit 1412 ppm-S durchgeführt. Der Destillatanteil für diese Versuche betrug $w_D = 0,3$. Da kein Kerosin mit 3000 ppm-S beschafft werden konnte, wurden die Werte für die Adsorptionskapazität und die Reduktion des Schwefelgehaltes durch destillative Abtrennung aus den vorhandenen Versuchsergebnissen extrapoliert. Die Ergebnisse für die verschiedenen Kraftstoffe im optimalen Betriebspunkt sind in Abb. 5-11 abgebildet. Die Werte, die auf extrapolierten Daten basieren, sind schraffiert dargestellt.

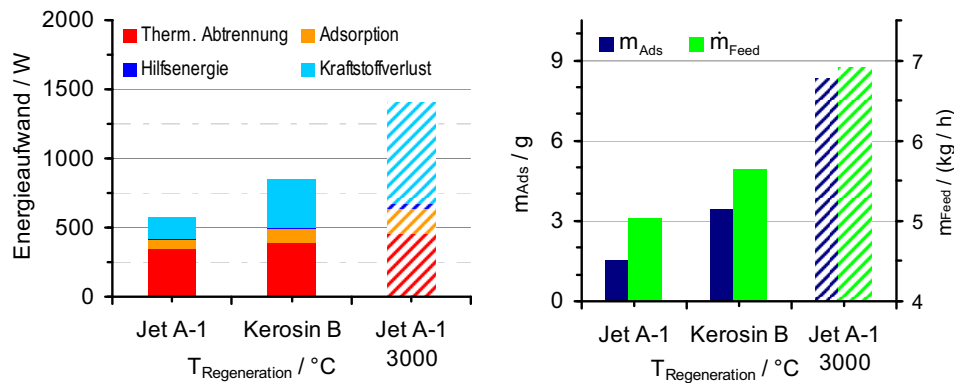


Abb. 5-11: Energieaufwand, benötigte Adsorbensmenge sowie zuzuführender Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption im optimalen Betriebspunkt bei Betrieb mit unterschiedlichen Kerosinqualitäten

Während für den Kraftstoff Jet A-1 A mit 563 ppm-S nur 1,51 kg Adsorbens ausreichen, sind zur Entschwefelung von Kerosin B mit 1412 ppm-S bereits 3,44 kg erforderlich. Für den maximalen Schwefelgehalt von 3000 ppm sind mehr als 8,3 kg Adsorbens nötig. Der Energieaufwand steigt zur Entschwefelung von Kerosin mit 3000 ppm-S gegenüber Jet A-1 A um 142 % an. Außerdem müssen 6,9 kg Kraftstoff pro Stunde zugeführt werden, um einen entschwefelten Produktstrom von 1,35 kg/h zu erzeugen.

5.1.4 Bewertung der destillativen Abtrennung mit Adsorption für Kerosin

Da es nicht absehbar ist, dass der Grenzwert für den Schwefelgehalt in Kerosin in absehbarer Zeit unter 3000 ppm abgesenkt wird, muss der Entschwefelungsprozess für diesen Grenzwert ausgelegt werden. Daraus ergeben sich für die Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption die folgenden Schlussfolgerungen:

- Mit der Schüttdichte des Adsorbens von 832 kg/m³ ergibt sich ein Gesamtschüttungsvolumen von 9,98 l. Zusammen mit dem Verdampfer zur destillativen Abtrennung (22,4 l) beträgt das Volumen 32,38 l. Unter Berücksichtigung zusätzlicher notwendiger Systemkomponenten und der Isolierung wird das Volumen der gesamten Entschwefelung auf den dreifachen Wert von 97,14 l abgeschätzt.
- Unter der Annahme, dass der Energieaufwand zur Entschwefelung mit elektrischer Energie der Brennstoffzellen APU gedeckt wird, sinkt der Systemwirkungsgrad der APU um 8,8 Prozentpunkte, wenn ein Kerosin mit 3000 ppm-S entschwefelt wird.
- Kerosin enthält nur in Ausnahmefällen mehr als 1000 ppm Schwefel [16]. Daher ist die Entschwefelung zwar für 3000 ppm-S auszulegen, während in der Regel jedoch Kerosin mit deutlich weniger Schwefel eingesetzt wird. In diesem Fall ist der Adsorber überdimensioniert und es ergibt sich eine längere Durchbruchzeit und eine geringere Regenerati-

onsfrequenz. Zusätzlich ist die LHSV in dem überdimensionierten Reaktor deutlich niedriger, was eine höhere Adsorptionskapazität zur Folge hat.

- Wird der für 3000 ppm-S ausgelegte Adsorber beispielsweise mit Jet A-1 A betrieben, ergibt sich ein Energieaufwand von nur 502 W, der sogar 13,5 % niedriger ist als der Wert eines für Jet A-1 A ausgelegten Adsorbers. In diesem Fall ergibt sich durch die Entschwefelung nur eine Wirkungsgradeinbuße der APU um 3,1 Prozentpunkte. Die Auslegung des Adsorbers für hohe Schwefelgehalte wirkt sich also lediglich negativ auf die Reaktorgröße aus. Nur in dem seltenen Fall, dass hochschwefelhaltiger Kraftstoff eingesetzt wird, kommt es zu einer zusätzlichen Verringerung des Systemwirkungsgrades.
- Die Langzeitstabilität wurde bisher für bis zu 31 Adsorptionszyklen untersucht. Dabei wurden keinerlei signifikante Degradationseffekte sichtbar, so dass von einer deutlich höheren Zyklenzahl ausgegangen werden kann. Für den Betrieb mit Kerosin mit 3000 ppm-S entsprechen 31 Adsorptionszyklen einer Lebensdauer von 228 h. Bei der Entschwefelung von Jet A-1 A entspricht dies aufgrund der längeren Durchbruchzeit einer Lebensdauer von 1428 h.
- Die zuzuführende Kraftstoffmenge hängt nur geringfügig vom Schwefelgehalt ab. Der Produktstrom beträgt in jedem Fall mehr als 19,5 % des zugeführten Kraftstoffs.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Prozess zwar grundsätzlich zum Einsatz in Brennstoffzellen-APUs geeignet ist, die Leistungsfähigkeit des Systems jedoch durch den hohen Energieaufwand und das große Bauvolumen deutlich beeinträchtigt wird.

Es deutet sich jedoch an, dass die Leistungsdichte und die Energieeffizienz durch weiteren Entwicklungsaufwand verbessert werden könnten:

- Neue Adsorbentien zur Entschwefelung flüssiger Kraftstoffe mit Kapazitäten von mehr als 5 mg-S/g, die im Rahmen des „Advanced Fuel Cell Program“ des U.S. Office of Naval Research entwickelt werden, sollen in den kommenden Jahren kommerzialisiert werden.
- Vorversuche haben gezeigt, dass die Reihenschaltung von Adsorbensschüttungen eine deutlich höhere Ausnutzung des Adsorbens erlaubt. Dies erfordert den Einsatz eines Rotorsorbers, womit eine anspruchsvolle Konstruktion zum Verschalten mehrerer Reaktoren bei bis zu 500°C verbunden ist.

5.1.5 Bewertung der destillativen Abtrennung mit Adsorption für Heizöl EL

Es wurden Laborversuche zur adsorptiven Entschwefelung von Heizöl EL mit schwefelarmem Heizöl mit 86 ppm-S und mit Heizöl EL Standard mit 1000 ppm Schwefel durchgeführt. Das schwefelarme Heizöl EL wurde ohne vorgeschaltete destillative Abtrennung adsorptiv entschwefelt. Von dem Heizöl EL mit 1000 ppm-S wurde mit dem Verfahren der destillativen Abtrennung vor der Adsorption eine leichte Teilfraktion mit einem Destillatanteil von 0,3 und einem Schwefelgehalt von 185 ppm abgetrennt. Die Ergebnisse für die Auslegung des Entschwefelungsprozesses sind in Abb. 5-12 dargestellt.

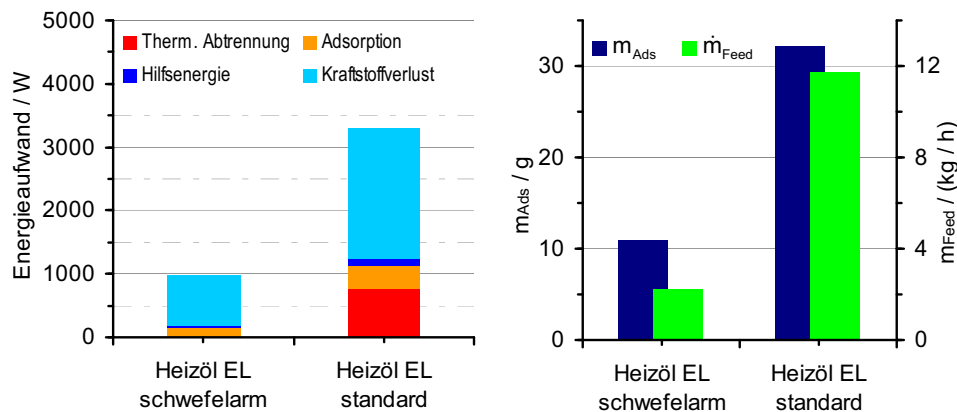


Abb. 5-12: Energieaufwand, Adsorbensmenge sowie der Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption von Heizöl EL

Aufgrund der geringen Adsorptionskapazität von 0,1 mg/g ergibt sich bereits für das schwefelarme Heizöl EL ein Energiebedarf von 986 W und eine Adsorbensmenge von 10,9 kg. Der Wirkungsgrad des APU-Systems wird durch die Entschwefelung um 6,1 Prozentpunkte reduziert. Folglich ist die Entschwefelung zwar technisch machbar, bringt jedoch erhebliche Nachteile für das APU-System mit sich. Die Entschwefelung der Standard Heizöl EL Qualität mit 1000 ppm Schwefel erscheint jedoch technisch nicht sinnvoll. Da die Adsorptionskapazität mit diesem Kraftstoff nur 0,09 mg/g beträgt, ist eine Adsorbensmasse von mehr als 30 kg erforderlich und der Energieaufwand führt zu einer Verringerung des Systemwirkungsgrades um mehr als 20 Prozentpunkte.

5.2 Prozess 2: Pervaporation und Adsorption

Die Pervaporation kann als Alternative zur destillativen Abtrennung eingesetzt werden, um eine schwefelarme Teilfraktion aus dem zugeführten Kraftstoff abzutrennen. Da der Schwefelgehalt im Produktstrom der Pervaporation deutlich mehr als 10 ppm Schwefel enthält, muss wiederum eine Adsorption zur weiteren Entschwefelung eingesetzt werden, so dass sich das in Abb. 5-13 dargestellte Prozessschema ergibt.

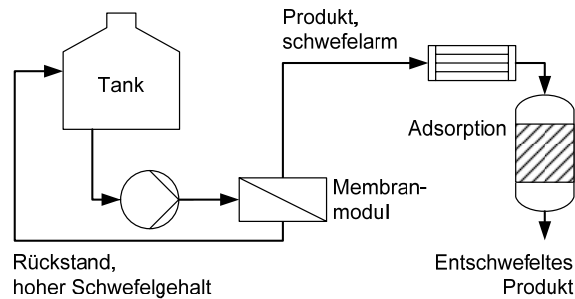


Abb. 5-13: Schematische Darstellung zur Entschwefelung durch Pervaporation und Adsorption

Da wie bei der destillativen Abtrennung ein hochschwefelhaltiger Rückstandsstrom abgeführt wird, kann auch die Pervaporation nur in einem APU-System eingesetzt werden, wenn der Rückstandsstrom von der Antriebsmaschine genutzt werden kann.

Um zu beurteilen, ob die Pervaporation dem Verfahren der destillativen Abtrennung zur Grobentschwefelung überlegen ist, wird im Folgenden auch die Pervaporation für eine Brennstoffzellen-APU mit einer Leistung von 5 kW_{el} ausgelegt und der Gesamtprozess einschließlich der Adsorption anschließend diskutiert und bewertet.

5.2.1 Prozessauslegung Pervaporation

Aufbauend auf den Literaturstudien (siehe Kap. 3.7) wurden Laborversuche mit unterschiedlichen Membranen durchgeführt. Dabei wurden zwei gegensätzliche Phänomene beobachtet:

- Mit der Membran M-3 und dem Kraftstoff Jet A-1 kann ein schwefelarmes Permeat abgetrennt werden. Dabei verbleiben ähnlich der destillativen Abtrennung die hochsiedenden Schwefelverbindungen im Rückstand (Abb. 5-14 a). Das auskondensierte Permeat wird anschließend mit der adsorptiven Entschwefelung auf den Zielwert von 10 ppm-S entschwefelt.
- Bei Versuchen mit der Membran M-5 und einer leichten 50 % (Masse) Teilfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A als Feedkraftstoff wurde dagegen eine Anreicherung des Schwefelgehaltes im Permeat beobachtet. Dies kann, wie in Abb. 5-14 b abgebildet, in einem zweistufigen Pervaporationsprozess genutzt werden, um das Permeat aus der ersten Membranstufe, die dem einstufigen Prozess entspricht, weiter zu entschwefeln. Da die Membran M-5 aromaten선택적 ist, werden nicht nur schwefelhaltige aromatische Verbindungen im Permeat aufkonzentriert. Folglich ist im Retentatstrom, der anschließend adsorptiv weiter entschwefelt wird, neben dem Schwefelgehalt auch der Aromatengehalt verringert.

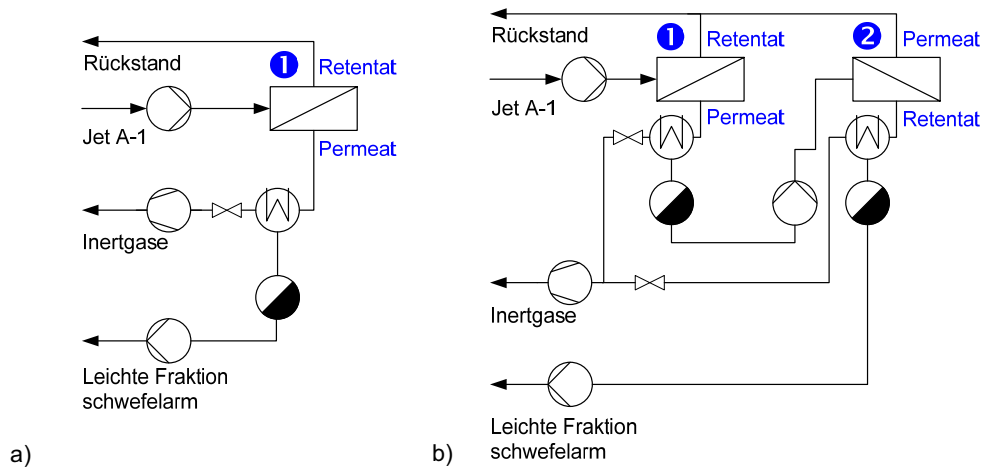


Abb. 5-14: Ein- und zweistufiges Konzept zur Entschwefelung durch Pervaporation

5.2.1.1 Einstufige Pervaporation

Der für die Membran M-3 gewählte Betriebspunkt ist durch die in Tab. 5-4 aufgeführten Parameter charakterisiert.

Parameter		Einheit	Auslegungswert
Mittlere Feedtemperatur	$\bar{T}_{Feed}$	°C	75
Feeddruck	p_{Feed}	°bar	< 100 mbar
Kondensattemperatur	T_{Kond}	°C	20°C
Permeatdruck	$p_{Permeat}$	mbar (abs.)	25 mbar
Strömungsgeschwindigkeit	v_{Feed}	cm/s	0,15 – 11,6
Schwefelgehalt im Kraftstoff	$c_{s,Feed}$	h ⁻¹	563 / 1675
Fluss	$\dot{n}''$	kg/m ² h	0,47 / 0,77
Anreicherungsfaktor	β		0,39 / 0,52

Tab. 5-4: Parameter zur Bestimmung des Betriebspunktes der Membran M-3

Die folgenden Überlegungen haben zu der Festlegung der Parameter geführt:

- Es ist vorteilhaft, die Feedtemperatur möglichst hoch zu wählen, um die Triebkraft und damit den Permeatfluss zu maximieren. Da die Laborversuche zeigten, dass die Lebensdauer mit steigender Temperatur stark reduziert wurde, sollte die mittlere Feedtemperatur im Membranmodul allerdings 75°C nicht überschreiten.
- Der Feeddruck ergibt sich aus dem Druckverlust im Membranmodul, der vom Design des Membranmoduls abhängt und in der Regel 100 mbar nicht überschreitet.

- Für eine technische Anwendung sind Kondensattemperaturen unterhalb der Raumtemperatur mit hohem Kühlaufwand verbunden. Daher wird der Prozess zunächst für eine Permeattemperatur von 20°C ausgelegt. Der Dampfdruck der in Kerosin enthaltenen Komponenten beträgt bei 20°C weniger als 14 mbar, so dass zum Auskondensieren ein Permeatdruck höher als 14 mbar erforderlich ist. Wird eine noch höhere Kondensattemperatur gefordert, ist der Permeatdruck entsprechend dem Dampfdruck ebenso anzuheben. Die Ergebnisse der Laborversuche zeigten, dass der transmembrane Fluss bei einer Kondensattemperatur von 20°C um 52 % geringer war als bei der Kühlung mit flüssigem N₂, was durch eine Verringerung der treibenden Kräfte begründet werden kann. Der Anreicherungsfaktor zeigte jedoch keine signifikante Abhängigkeit von der Permeattemperatur.
- Um den apparativen und energetischen Aufwand zur Erzeugung des Vakuums zu begrenzen, ist der Permeatdruck zu maximieren. Da sich der transmembrane Fluss mit steigendem Permeatdruck verminderte, wird als ein Kompromiss dieser gegenläufigen Anforderungen ein Permeatdruck von 25 mbar gewählt.
- Die Überströmgeschwindigkeit der Membran ergibt sich aus dem Design des Membranmoduls. Für Überströmgeschwindigkeiten zwischen 0,15 cm/s und 11,6 cm/s zeigten, dass der Trennprozess nicht signifikant unterschiedlich war.
- Wie die Versuche zur Adsorption wurden die Pervaporationsversuche zur Charakterisierung der Trenneigenschaften mit dem Kraftstoff Jet A-1 A durchgeführt. Zur Übertragung der Ergebnisse auf höhere Schwefelgehalte wurden Versuche mit dem Kraftstoff Kerosin C durchgeführt. Somit erfolgt die Auslegung der ersten Membranstufe für 563 ppm-S und 1675 ppm-S. Eine Auslegung für einen Kraftstoff mit 3000 ppm wird auf Basis einer Extrapolation der Leistungsdaten abgeschätzt.
- Für den Kraftstoff Jet A-1 betrug der Anreicherungsfaktor im ausgewählten Betriebspunkt $\beta = 0,39$. Da im direkten Vergleich mit dem hochschwefelhaltigen Kraftstoff ein um den Faktor 1,42 höherer Anreicherungsfaktor festgestellt wurde, wird für Kerosin C ein Wert von $\beta = 0,55$ angenommen (siehe Kap. 4.5.4.3).
- Der transmembrane Fluss wurde bei einer Kondensationstemperatur von 20°C gegenüber dem mit Stickstoffkühlung durchgeführten Laborversuch um 51 % reduziert, so dass sich ein Wert von $\dot{n}'' = 0,47 \text{ kg/m}^2\text{h}$ für Jet A-1 A ergab (siehe Abb. 4-9). Für Kerosin C wurde keine signifikante Änderung des transmembranen Flusses festgestellt (siehe Tab. 4-9). Damit ergibt sich in Abhängigkeit von der benötigten Permeatmenge die erforderliche aktive Membranfläche zu $2,13 \text{ m}^2$ je Kilogramm Permeat.

Für die technische Anwendung bietet sich ein Hohlfasermodule an, das die höchste Packungsdichte mit $2 - 5 \text{ m}^2/\text{l}$ ermöglicht. Wird der Mantelraum als Permeatseite genutzt, ergibt sich außerdem gegenüber Wickelmodulen ein deutlich geringerer Druckverlust auf der Permeatseite. Dies ist für Systeme mit niedrigen Permeatdrücken unter 100 mbar ein wichtiges Kriterium [150]. Unter der Annahme einer Packungsdichte von $3,5 \text{ m}^2/\text{l}$ ergibt sich ein Volumen des Hohlfasermoduls von $0,61 \text{ l}$ je Kilogramm Permeat. Die Überströmgeschwindigkeit resultiert aus der durchströmten Querschnittsfläche. Diese ergibt sich aus dem jeweiligen Moduldurchmesser und dem Querschnittsanteil der Hohlfasern, der auf etwa 25 % abgeschätzt wird [150]. Die Berechnung der Überströmgeschwindigkeit muss bei der Betrachtung des Gesamtsystems erfolgen, da sie von der benötigten Permeatmenge abhängt.

Bei der Pervaporation muss das Permeat an der Membranoberfläche verdampft werden. Die dazu aufzubringende Verdampfungsenthalpie wird dem zugeführten Kraftstoff entzogen. Bei der Prozessauslegung muss daher die Wärmebilanz in Betracht gezogen werden. Die Temperaturdifferenz ΔT , um die das Permeat und das Retentat gegenüber dem Feedstrom abkühlen, berechnet sich aus der Verdampfungsenthalpie des Permeats:

$$\Delta T = \frac{\dot{m}_{\text{Permeat}} \cdot r(T)}{\dot{m}_{\text{Feed}} \cdot c_p(T)} \quad (5-23)$$

Mit den Stoffwerten für Jet A-1 (siehe Anhang, Kap. 9.5) ergibt sich die mittlere Temperaturdifferenz in Abhängigkeit vom Verhältnis $\dot{m}_{\text{Permeat}} / \dot{m}_{\text{Feed}}$ wie in Abb. 5-15 dargestellt.

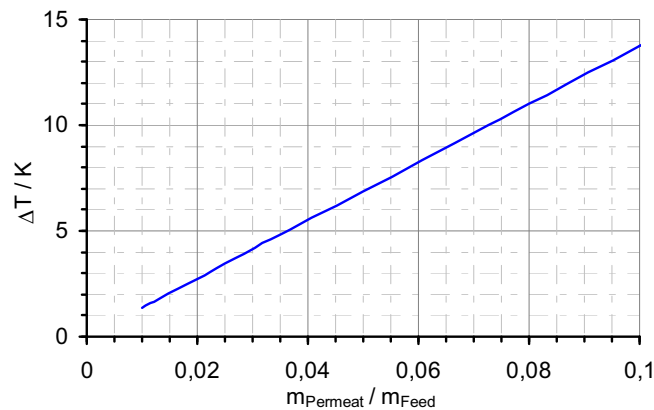


Abb. 5-15: Temperaturdifferenz ΔT zwischen zugeführtem Kraftstoff und dem Produkt- und Retentatstrom für Jet A-1

Die Laborversuche haben gezeigt, dass eine Verminderung der Feedtemperatur von 80°C auf 70°C mit einer Verringerung des Flusses um 26 % (Masse) und des Anreicherungsfaktors um 9 % verbunden war. Um größere Abweichungen vom Auslegungspunkt zu vermeiden, wurde die maximale Temperaturdifferenz für die Modulauslegung auf 10 K begrenzt.

Das Verhältnis $\dot{m}_{\text{Permeat}} / \dot{m}_{\text{Feed}}$ darf damit maximal 0,073 betragen. Auf einen Permeatstrom von 1 kg / h bezogen ergibt sich dann ein zuzuführender Feedstrom von 13,77 kg / h, der auf die Betriebstemperatur erwärmt werden muss (Abb. 5-16 a). Der Feedstrom $\dot{m}_{\text{Feed}}$ ist dabei als der in das Membranmodul eintretende Massenstrom definiert. Dieser ist vom zugeführten Kraftstoffstrom $\dot{m}_{\text{zu}}$ zu unterscheiden, der dem Modul von außen zugeführt wird. Es gilt damit $\dot{m}_{\text{Feed}} = \dot{m}_{\text{zu}} + \dot{m}_{\text{Kreislauf}}$. Um die zuzuführende Kraftstoffmenge zu reduzieren und ähnlich der destillativen Abtrennung einen Permeatanteil $\dot{m}_{\text{Permeat}} / \dot{m}_{\text{zu}}$ von 33 % (Masse) zu erreichen, ist eine Kreislaufführung des Kraftstoffs erforderlich, wie in Abb. 5-16 b gezeigt.

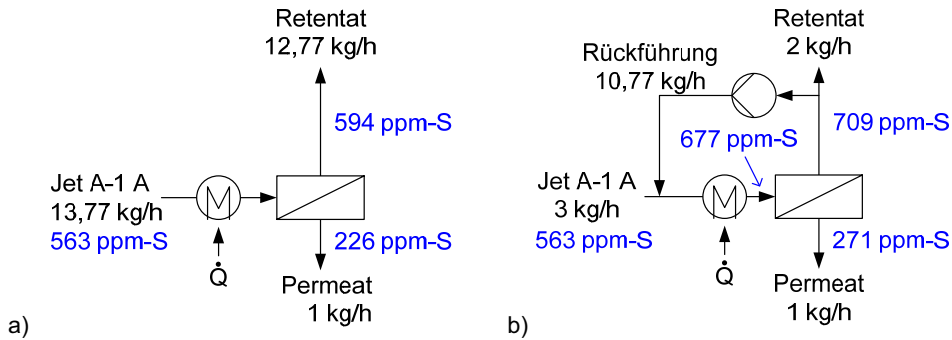


Abb. 5-16: Massenströme und Schwefelgehalte in einem Membranmodul ohne und mit Kreislaufführung des zugeführten Kraftstoffes zur Erzielung eines Permeatstroms von 1 kg/h

Neben einem geringeren zuzuführenden Kraftstoffstrom wirkt sich die Kreislaufführung auch auf den Schwefelgehalt im Permeat aus. Dieser ergibt sich aus der Schwefelbilanz um das Membranmodul (Gl. 5-24) und dem Anreicherungsfaktor (Gl. 5-25).

$$\dot{m}_{zu} \cdot c_{S,zu} = \dot{m}_{Retentat} \cdot c_{S,Retentat} + \dot{m}_{Permeat} \cdot c_{S,Permeat} \quad (5-24)$$

$$c_{S,Permeat} = \beta \cdot \bar{c}_{S,Modul} \quad (5-25)$$

Die für den Laborversuch getroffene Annahme, dass der Schwefelgehalt im Kraftstoff während der Überströmung der sehr kleinen Membranfläche konstant ist, gilt für die Auslegung des Moduls nicht. Da der Schwefelgehalt im Retentat jedoch nur um 5,5 % bzw. 4,7 % höher ist als der im Feedstrom, kann der feedseitige Schwefelgehalt innerhalb des Membranmoduls linearisiert werden und der Anreicherungsfaktor auf den mittleren Schwefelgehalt $\bar{c}_{S,Modul}$ bezogen werden.

Für den Fall ohne Kreislaufführung unterscheidet sich der Schwefelgehalt im Retentat nur um 5,5 % von dem im zugeführten Kraftstoff. In diesem Fall kann der Anreicherungsfaktor als unabhängig vom Schwefelgehalt im Kraftstoff angenommen werden. Im Fall mit Kreislaufführung permeiert jedoch ein Drittel des zugeführten Kraftstoffs durch die Membran, so dass sich die feedseitige Kraftstoffzusammensetzung im Membranmodul insofern von der im zugeführten Kraftstoff unterscheidet, als dass ein geringerer Anteil leicht permeierender Komponenten enthalten ist. Dieser Effekt wurde wie folgt im Labormaßstab untersucht: Über mehrere Tage wurden mehr als 20 % des Feedvolumens als Permeat abgetrennt. Obwohl der Schwefelgehalt im Feed um mehr als 15 % anstieg, war keine signifikante Änderung des Anreicherungsfaktors messbar, so dass dieser Effekt für die in Abb. 5-16 b dargestellte Prozessführung vernachlässigt werden kann.

Damit ergibt sich mit den Gleichungen 5-24 und 5-25 für die Auslegung insgesamt mit Jet A-1 A eine Verminderung des Schwefelgehaltes um 60 % ohne Kreislaufführung und um 52 % mit Kreislaufführung. Für Kerosin C beträgt die Reduzierung des Schwefelgehaltes

47 % ohne Kreislaufführung und 39 % mit Kreislaufführung. Die geringere Verminderung des Schwefelgehaltes für Kerosin C kann durch den höheren Anteil niedrig siedender Thiophene begründet werden, die bevorzugt durch die Membran permeieren.

5.2.1.2 Zweistufige Pervaporation

Mit der Membran M-5 wurden keine detaillierten Laborversuche zur Optimierung des Betriebspunktes durchgeführt, so dass eine experimentell untermauerte Auslegung des Membranmoduls nicht möglich war. Um dennoch abzuschätzen, ob eine solche Membranstufe sinnvoll eingesetzt werden kann, sind eine Reihe von Annahmen zu treffen:

- Da der Laborversuch mit einer Kondensattemperatur von -196°C betrieben wurde, wird für den Betrieb bei 20°C wie für die Membran M-4 eine Reduktion des transmembranen Flusses um 52 % angenommen.
- Während die Laborversuche mit handgegossenen Membranen durchgeführt wurden, wird für die Auslegung eine Dicke der trennaktiven Schicht von $1,5\text{ }\mu\text{m}$ angenommen.
- Es stand nicht genügend Permeat der ersten Membranstufe zur Durchführung von Versuchen mit der Membran M-5 zur Verfügung. Daher muss auf die Versuchsergebnisse mit einer destillativ abgetrennten leichtsiedenden 50 % (Masse) Teilfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A zurückgegriffen werden. Da das Permeat der ersten Membranstufe jedoch einen größeren Anteil niedrig siedender Thiophene enthält, die bevorzugt durch die Membran permeieren, ist dies eine konservative Annahme. Für den Betrieb mit dem Permeat der ersten Stufe ist tendenziell mit einem höheren Fluss und einem höheren Anreicherungs-faktor zu rechnen.

Basierend auf den Bedingungen, die im Labormaßstab eingestellt waren und den getroffenen Annahmen, ergeben sich die in Tab. 5-5 aufgeführten Betriebsparameter.

Parameter		Einheit	Auslegungswert
Mittlere Feedtemperatur	$\bar{T}_{Feed}$	$^{\circ}\text{C}$	135
Feeddruck	p_{Feed}	$^{\circ}\text{bar}$	< 100 mbar
Kondensattemperatur	T_{Kond}	$^{\circ}\text{C}$	20
Permeatdruck	$p_{Permeat}$	mbar (abs.)	4 mbar
Fluss	$\dot{n}''$	$\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$	0,38
Anreicherungs-faktor	β		3,084

Tab. 5-5: Betriebsparameter der zweiten Membranstufe

Wie für die erste Membranstufe soll die feedseitige Temperaturdifferenz zwischen dem Ein- und Austritt aus dem Membranmodul maximal $\Delta T = 10\text{ K}$ betragen. Daher muss $\dot{m}_{Permeat} / \dot{m}_{Feed}$ wiederum 0,073 betragen. Da die zweite Membranstufe zur Erzeugung eines schwefelreichen Permeats eingesetzt wird, folgt daraus die Notwendigkeit einer Kreislaufführung. Ohne Kreislaufführung ergäbe sich für $\dot{m}_{Permeat} / \dot{m}_{Feed} = 0,073$ nur eine marginale Minderung des Schwefelgehaltes im Retentat. Für die Auslegung wird ein Verhältnis von $\dot{m}_{Zu} / \dot{m}_{Retentat} = 2$ gewählt. In Abb. 5-17 sind die Massenströme und Schwefelgehalte für die

zweite Membranstufe beispielhaft für ein Kerosin mit 3000 ppm dargestellt, das in der ersten Membranstufe auf 1800 ppm entschwefelt wurde.

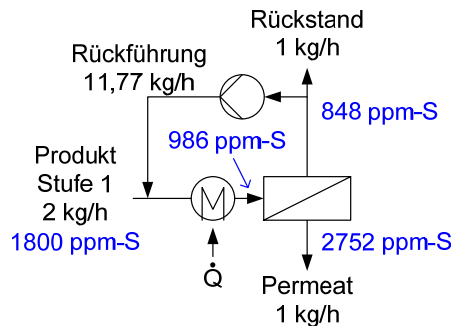


Abb. 5-17: Massenströme und Schwefelgehalte in der zweiten Membranstufe für ein vorentschwefeltes Permeat der ersten Membranstufe mit 1800 ppm Schwefel

Mit dem Anreicherungsfaktor $\beta = 3,084$ ergibt sich für diese Auslegung eine Verminderung des Schwefelgehaltes gegenüber dem zugeführten Kraftstoff um 53 % auf 848 ppm-S. Die Berechnung der Schwefelgehalte beinhaltet hier wiederum die Annahme, dass der Anreicherungsfaktor unabhängig vom Schwefelgehalt im Kraftstoff angesehen werden kann. Für die exakte Auslegung ist dies für diesen Anwendungsfall jedoch empirisch zu überprüfen, da der Schwefelgehalt im Rückstand um 53 % geringer ist als der im zugeführten Kraftstoff.

5.2.2 Energetische Bewertung

Der Energieaufwand der Pervaporation setzt sich aus der Leistung der Pumparbeit, der Wärmemenge zum Aufheizen des Kraftstoffs und dem Wärmeverlust an die Umgebung zusammen. Abgesehen von den An- und Abfahrvorgängen, die hier nicht berücksichtigt werden, ist der Prozess stationär.

Die Berechnung der Pumpenleistung erfolgt analog zu den Berechnungen zur adsorptiven Entschwefelung. Dabei werden die Pumpen zur Zufuhr von Kraftstoff, zur Kreislaufführung und zur Komprimierung des flüssigen Kondensats auf Umgebungsdruck berücksichtigt.

Die Leistung der Vakuumpumpe, die zur Entfernung nicht kondensierbarer Gase aus dem Permeatraum erforderlich ist, kann auf Basis der Undichtigkeit des Vakuumraums berechnet werden. Der Permeatraum entspricht in einem Hohlfasermodule etwa 35 % des Gesamtvolumens [150]. Dafür ergibt sich aufgrund von Undichtigkeiten ein Leckluftstrom von 4,0 l/h [151]. Für eine Drehschieberpumpe vom Typ S1,5 der Firma Leybold Oerlikon, mit einer Motorleistung von 80 W ergibt sich daraus eine Laufzeit von 8,28 s/h und damit eine durchschnittliche Leistung von nur 0,184 W [152].

Der größte Energieaufwand wird zum Aufwärmen des Kraftstoffs vor dem Eintritt in das Membranmodul benötigt. Zum einen muss der im Kreislauf geförderte Kraftstoff, der beim Überströmen der Membran um $\Delta T = 10$ K abkühlt, wieder auf die Eintrittstemperatur erwärmt

werden. Zum anderen muss der neu zugeführte Kraftstoff von Umgebungstemperatur auf die Eintrittstemperatur erhitzt werden.

$$\dot{Q}_{Feed} = \dot{m}_{Kreislau} \cdot c_{p, Kerosin} \cdot \Delta T + \dot{m}_{zu} \cdot c_{p, Kerosin} \cdot \left(\left(\bar{T}_{Feed} + \frac{\Delta T}{2} \right) - T_U \right) \quad (5-26)$$

Da die Membran im Vergleich zur Umgebung eine erhöhte Temperatur aufweist, müssen die Wärmeverluste ausgeglichen werden. Diese berechnen sich zu:

$$\dot{Q}_{Verlust} = k \cdot A \cdot (T_r - T_U) \quad (5-27)$$

Dabei wird das Membranmodul wiederum mit einer Microtherm-Isolierung mit einer Dicke von 25 mm ummantelt, so dass sich der Wärmedurchgangskoeffizient k und die Oberfläche analog zur destillativen Abtrennung ergeben (siehe Kap. 5.1.1.2).

5.2.3 Analyse des Gesamtprozesses für Kerosin

Da bisher keine ausreichenden Permeatmengen zur Durchführung von Adsorptionsversuchen hergestellt werden konnten, ist die Adsorptionskapazität auf Basis der Werte für leichte Teilfraktionen der destillativen Abtrennung abzuschätzen. Die höchste Kapazität wurde experimentell für einen Destillatanteil von $w_D = 0,3$ erzielt. Da die enthaltenen Schwefelverbindungen denen im Permeat der Membran M-4 am ehesten entsprechen, wird für das Permeat dieselbe Adsorptionskapazität angenommen. Aufgrund des höheren Thiophenanteils im Permeat ist tendenziell jedoch eher mit einer höheren Kapazität zu rechnen.

Die Wahl des optimalen Betriebspunktes der Adsorption ist analog zum ersten Prozess abhängig von der Pervaporation. Die beiden Verfahren sind genau wie die destillative Abtrennung und die Adsorption über die Kraftstoffmenge, die der Adsorption zugeführt werden muss, verknüpft. Aufgrund dieser identischen Abhängigkeit ergibt sich folglich derselbe Betriebspunkt der Adsorption (siehe Kap. 5.1.35.1.3.2). Für diesen Betriebspunkt werden die Zielgrößen für den Prozess aus Pervaporation und Adsorption mit unterschiedlichen Schwefelgehalten im Folgenden dargestellt. Dabei muss unterschieden werden, ob die erste Stufe mit oder ohne Kreislaufführung ausgeführt wird.

Die Laborversuche zur Charakterisierung der Entschwefelung durch Pervaporation wurden wie die Adsorptionsversuche mit dem Kraftstoff Jet A-1 A durchgeführt und anschließend wurde der Einfluss höherer Schwefelgehalte mit Kerosin C ermittelt. Für Kerosin mit 3000 ppm-S müssen die Entschwefelungsleistung der Pervaporation und die Adsorptionskapazität wiederum extrapoliert werden. Die abgeschätzten Größen sind schraffiert dargestellt.

5.2.3.1 Ausführung der ersten Membranstufe mit Kreislaufführung

In Abb. 5-18 ist der Verlauf der Zielgrößen für den Fall, dass die erste Pervaporationsstufe mit Kreislaufführung ausgeführt wird in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Kraftstoff für den optimierten Betriebspunkt dargestellt.

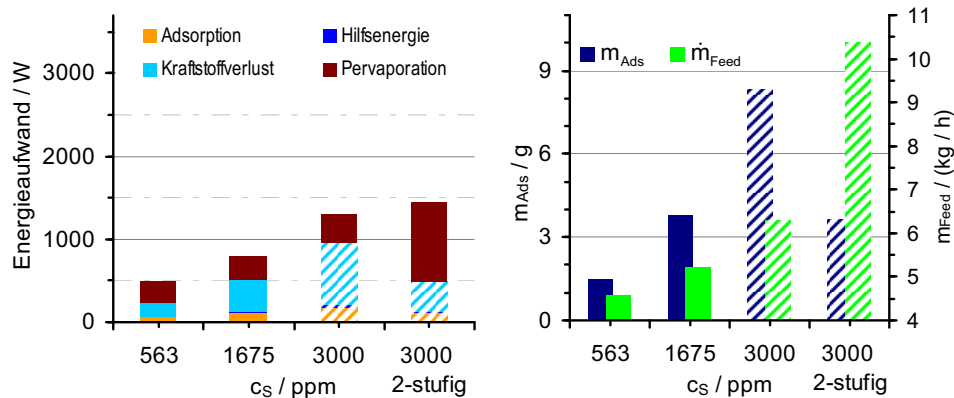


Abb. 5-18: Energieaufwand, Adsorbensmenge sowie der Feedstrom bei der Entschwefelung von Kerosin durch Pervaporation und Adsorption mit Kreislaufführung

In Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Kerosin ergibt sich für den einstufigen Prozess ein ähnlicher Verlauf des Energiebedarfs wie bei dem Prozess mit destillativer Abtrennung. Wird der Prozess für die Kraftstoffe Jet A-1 A bzw. Kerosin C ausgelegt, ergibt sich basierend auf den Ergebnissen der Laborversuche ein um jeweils 6,5 % geringer Gesamtenergieaufwand als für den Prozess mit destillativer Abtrennung. Die erforderliche Adsorbensmenge und der zuzuführende Kraftstoffstrom unterscheiden sich nur unwesentlich vom Prozess mit destillativer Abtrennung. Für Schwefelgehalte von 3000 ppm-S liegen die Vorteile der Pervaporation gegenüber dem ersten Prozess mit jeweils weniger als 10 % im Bereich der Ungenauigkeit der Abschätzung und sind damit als nicht signifikant zu betrachten.

Der Energieaufwand der Pervaporation unterscheidet sich von dem der destillativen Abtrennung in einem wesentlichen Punkt. Bei der destillativen Abtrennung ist eine Reduzierung des Destillatanteils unter 30 % aufgrund des hohen Wärmebedarfs zur Erhitzung des Kraftstoffs nicht sinnvoll. Bei der Pervaporation ergibt sich aus der Betriebstemperatur von 80°C, bzw. 135°C eine andere Situation, da die zuzuführende Wärmeenergie aus den Abwärmeströmen der APU gewonnen werden kann. Bei der Verwendung einer HT-PEFC kann z.B. die Abwärme des Stacks verwendet werden. Sofern genügend Abwärme vorhanden ist, ist die für die Pervaporation aufzubringende Wärmemenge daher für den Gesamtwirkungsgrad der APU nicht relevant.

Wird der zweistufige Membranprozess eingesetzt, vermindert sich die Adsorbensmenge um 56 %, da der Schwefelgehalt am Eintritt der Adsorption geringer ist. Während sich für die zweistufige Pervaporation ein um 11 % höherer Gesamtenergieaufwand ergibt, steigt der Anteil der Wärmezufuhr, die durch Abwärme erfolgen kann, deutlich an. Sofern genügend Abwärme zur Verfügung steht, sinkt der wirkungsgradrelevante Energieaufwand gegenüber dem einstufigen Prozess um 48 %. Im Gegenzug steigt der zuzuführende Kraftstoffstrom um 65 % an. Der Grund dafür ist, dass mit der zweiten Pervaporationsstufe ein zusätzlicher Rückstandsstrom entsteht.

5.2.3.2 Ausführung der ersten Membranstufe ohne Kreislaufführung

Wenn die Pervaporation ohne Kreislaufführung ausgeführt wird, ist eine mehr als doppelt so große Wärmezufuhr für die Pervaporation nötig, da die 13,77-fache Menge des Produktstroms vor dem Eintritt in das Membranmodul auf die Betriebstemperatur erwärmt werden muss (siehe Abb. 5-19). Steht genügend Abwärme zur Verfügung, wirkt sich dies jedoch nicht auf den Systemwirkungsgrad, sondern nur auf die Wärmeübertragerflächen aus, die dadurch größer werden.

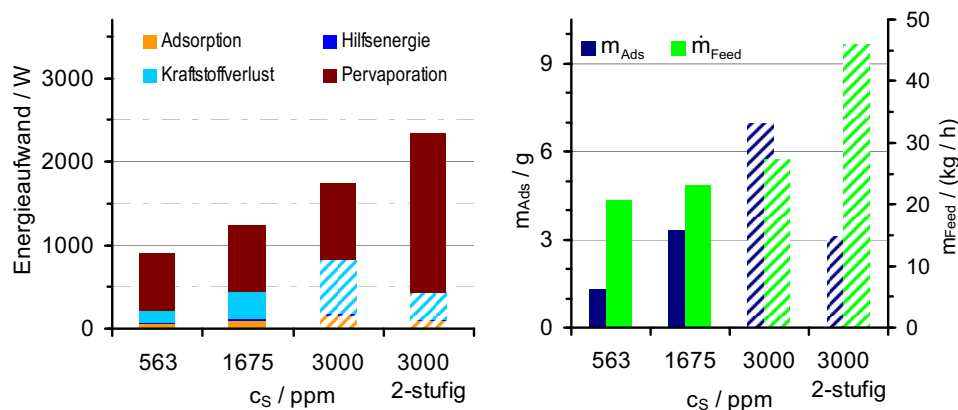


Abb. 5-19: Energieaufwand, Adsorbensmenge sowie der Feedstrom bei der Entschwefelung von Kerosin durch Pervaporation und Adsorption ohne Kreislaufführung

Da der Schwefelgehalt im Produkt der Pervaporation ohne Kreislaufführung geringer ist, wie in Kap. 5.2 erläutert, ergibt sich beispielsweise für Kerosin C eine um 13 % geringere Adsorbensmenge und ein um 11 % verminderter Energieaufwand für die Adsorption. Die zuzuführende Kraftstoffmenge steigt ohne Kreislaufführung jedoch um den Faktor 4,4 an. Dies ist entsprechend auch mit der 2-fachen zuzuführenden Wärmemenge für die Pervaporation verbunden.

5.2.4 Bewertung des Gesamtprozesses für Kerosin

Wie für den ersten Prozess muss für die technische Anwendung derzeit die Auslegung für einen Schwefelgehalt von 3000 ppm erfolgen. Diese wird im Folgenden bezüglich der Zielgrößen diskutiert:

- Die Baugröße der gesamten Entschwefelung wird analog zum ersten Prozess unter Berücksichtigung der Systemkomponenten mit dem dreifachen Behältervolumen der Grob- und der Feinentschwefelung abgeschätzt (Tab. 5-6).

Volumen	Bauvolumen Hohlfasermodule	Volumen Adsorbens	Volumen Gesamt
Einheit	l	l	l
Einstufig mit Kreislaufführung	1,26	10,00	33,78
Zweistufig, mit Kreislaufführung		4,38	23,28
Stufe 1	2,09		
Stufe 2	1,29		
Einstufig ohne Kreislaufführung	1,21	8,36	28,71
Zweistufig ohne Kreislaufführung		3,75	21,09
Stufe 1	2,03		
Stufe 2	1,25		

Tab. 5-6: Bauvolumen der Entschwefelung durch Pervaporation und Adsorption, ausgelegt für Kerosin mit 3000 ppm-S

Die Abschätzung der Baugröße für die unterschiedlichen Verfahrenskonzepte zeigt, dass die zweistufige Pervaporation gegenüber dem einstufigen Verfahren aufgrund der Reduzierung der benötigten Adsorbensmenge und trotz des zusätzlichen Hohlfasermoduls vorteilhaft ist. Auch die Ausführung ohne Kreislaufführung erfordert ein geringeres Bauvolumen, weil eine geringere Adsorbensmenge nötig ist.

- Je nach Ausführung ist für die Pervaporation ein Wärmestrom zwischen 256 W und 1909 W aufzubringen. Die Wärmezufuhr erfolgt bei einer Temperatur von 75°C für die erste Membranstufe und bei 135°C für die zweite Membranstufe. Daher kann die aufzubringende Energie durch die Abwärme der APU gedeckt werden, so dass nur der übrige Aufwand - die Hilfsenergie und der Aufwand zur Adsorption - wirkungsgradrelevant sind.

Wird nur der wirkungsgradrelevante Energieaufwand bewertet, ergibt sich durch die zweistufige Ausführung ein um 48 % (mit Kreislaufführung) bzw. um 47% (ohne Kreislaufführung) reduzierter Energieaufwand. Durch die Ausführung ohne Kreislaufführung kann der relevante Energieaufwand um 13 % (1-stufig) bzw. 12 % (2-stufig) gesenkt werden.

- Die Ausführung der Pervaporation ohne Kreislaufführung in der ersten Membranstufe hat zur Folge, dass der Entschwefelung 27 kg (1-stufig) bzw. 46 kg (2-stufig) Kraftstoff pro Stunde zugeführt werden müssen, um einen Produktstrom von 1,35 kg/h zu erzeugen. Durch die Kreislaufführung kann die Kraftstoffzufuhr auf 6,3 kg/h bzw. 10,4 kg/h reduziert werden.

Auch der Einsatz des zweistufigen Prozesses hat zur Folge, dass ein höherer Kraftstoffstrom zugeführt werden muss, da in der zweiten Stufe ein zusätzlicher Rückstandsstrom anfällt. Der Anstieg beträgt 65 % für den Prozess mit Kreislaufführung und 68 % ohne Kreislaufführung.

- Die Laborversuche haben gezeigt, dass die Membran M-4 nach weniger als 150 Betriebsstunden unbrauchbar ist. Die Dauerhaltbarkeit ist daher unzureichend und steht der technischen Anwendung derzeit noch entgegen. Aus diesem Grund ist weitere Entwicklungsarbeit mit dem Ziel einer ausreichenden Dauerhaltbarkeit erforderlich.

Das Membrankonzept ohne Kreislaufführung ist aufgrund der sehr großen Volumenströme nur dann vorteilhaft, wenn die Entschwefelung direkt in die Kraftstoffzufuhr des Antriebsaggregates integriert wird und kein zusätzlicher Aufwand zum Transport der großen Kraftstoffmengen entsteht. In diesem Fall kann die APU jedoch nur während des Betriebs des Antriebsaggregates eingesetzt werden. Zusätzlich muss eine ausreichend große Abwärmemenge von bis zu 1909 W zur Verfügung stehen.

Wesentlich einfacher ist daher die Anwendung des Prozesses mit Kreislaufführung, die bei geringen Einbußen bezüglich des Energieaufwands und der Baugröße die destillative Abtrennung direkt ersetzen kann. Für den Verfahrensvergleich wird daher die zweistufige Pervaporation mit Kreislaufführung herangezogen. Für diesen Prozess beträgt die Wirkungsgradeinbuße der APU beim Betrieb mit Kerosin mit 3000 ppm-S 3,1%. Wird die für 3000 ppm ausgelegte Entschwefelung mit Jet A-1 A, mit einen für Europa typischen Schwefelgehalt betrieben, beträgt die Wirkungsgradeinbuße nur 0,7 Prozentpunkte. Dies gilt jedoch nur dann, wenn eine Abwärmemenge von 947 W für Jet A-1 mit 3000 ppm Schwefel und 853 W für Jet A-1 A zur Verfügung steht. Darüberhinaus beträgt der Rückstandsanteil 84 %(Masse) für Jet A-1 A und 87 %(Masse) für Jet A-1 mit 3000 ppm Schwefel.

5.2.5 Bewertung des Gesamtprozesses für Heizöl EL

Bei den Laborversuchen mit der Membran M-4 konnte für Heizöl EL mit 1000 ppm Schwefel nur eine Verringerung des Schwefelgehaltes im Permeat um 19 % erreicht werden. Mit der destillativen Abtrennung kann der Schwefelgehalt dagegen um 81,5 % reduziert werden, so dass die Anwendung der Pervaporation zur Entschwefelung von Heizöl EL mit der Membran M-4 nicht sinnvoll ist. Mit den übrigen Membranen wurde die Entschwefelung von Heizöl EL bisher nicht untersucht, da ohnehin kein Adsorbens mit ausreichender Kapazität zur weiteren Entschwefelung des Permeatstroms des Kraftstoffs Heizöl EL zur Verfügung steht, wie in Kapitel 5.1.4 erläutert. Auch mit einer geeigneten Membran ist der Gesamtprozess daher nicht anwendbar.

5.3 Prozess 3: Hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger

5.3.1 Prozessauslegung

Bei der Auslegung der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättigung für eine Brennstoffzellen-APU mit einer Leistung von 5 kW_{el} wird der in Kap. 3.1 beschriebene Prozess, wie in Abb. 5-20 dargestellt, um eine Abtrennung der Gasphase hinter dem Austritt des Reaktors erweitert (3). Zusätzlich wird eine Wärmerückgewinnung in den Reaktor integriert (2).

Da der Kraftstoff im Reaktor mit einer Temperatur von mehr 350°C vorliegen muss und zur Abtrennung der Gasphase wieder abgekühlt wird, bietet es sich an, den zugeführten Kraftstoff mit dem aus dem Reaktor austretenden Produkt vorzuwärmen. Aufgrund der geringen Volumenströme von jeweils 1,67 l/h an flüssigem Kraftstoff bietet sich dazu ein Mikrowärmetauscher an, der in die Isolierung des Reaktors integriert wird (2).

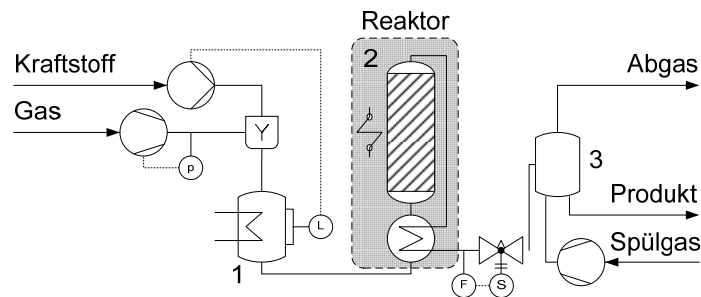


Abb. 5-20: Prozessschema der hydrierenden Entschwefelung

Am Austritt des Reaktors muss das im Kraftstoff gelöste H_2S -haltige Gas wieder abgetrennt werden. Dazu wird der Kraftstoff zunächst abgekühlt und entspannt, so dass sich eine separate Gasphase bildet. Um den Ausgasungsprozess zu beschleunigen, wird der Kraftstoff im Separatorbehälter (3) mit einem Gasstrom durchspült.

Die Auswahl des Betriebspunktes erfolgt auf Basis der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen. Die Laborversuche haben gezeigt, dass ein Schwefelgehalt von weniger als 20 ppm im Produkt erreicht wird. Um zuverlässig den Zielwert von 10 ppm zu erreichen ist jedoch eine weitere Optimierung des Prozesses erforderlich. Daher liegt der Fokus bei der Wahl der Parameter für die Auslegung auf der Minimierung des Schwefelgehaltes im Produkt und nicht auf der Minimierung des Energieaufwandes. Für die Auswahl des Betriebspunktes sind die in Tab. 5-7 aufgeführten Parameter von Bedeutung.

Parameter		Einheit	Auslegungswert
Vorsättiger			
Temperatur	T_{VS}	$^{\circ}C$	127 $^{\circ}C$
Druck	p_{VS}	bar	30-70
Reaktor			
Temperatur	T_{HDS}	$^{\circ}C$	390 $^{\circ}C$
Druck	p_{HDS}	bar	identisch mit p_{VS}
Raumgeschwindigkeit	LHSV	h^{-1}	0,7
Kraftstoff, Gesamtschwefelgehalt	$c_{S,1}$	ppm	< 3000 ppm

Tab. 5-7: Parameter zur Bestimmung eines Betriebspunktes der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger für Jet A-1

- Während die Laborversuche mit einer Vorsättigertemperatur von 20 $^{\circ}C$ durchgeführt wurden, kann durch eine höhere Vorsättigertemperatur der Betriebsdruck verringert werden, um die gleiche Reformatmenge im Kraftstoff zu lösen. Damit dies keine nachteiligen Auswirkungen auf die Energiebilanz hat, wird die Temperatur im Vorsättiger so gewählt, dass

die Abwärme des Brennstoffzellensystems zur Beheizung des Vorsättigers ausreicht und diese somit genutzt werden kann. Bei Nutzung der Abwärme des HT-PEFC Stacks, der bei 180°C arbeitet, kann eine Vorsättigertemperatur von mindestens 130°C erreicht werden.

- Der erforderliche Betriebsdruck ist vom Schwefelgehalt im Kraftstoff abhängig. Die experimentellen Untersuchungen haben bestätigt, dass am Austritt des Reaktors ein Wasserstoffpartialdruck von 10 bar ausreicht. Damit folgt aus der Modellrechnung zur Gaslöslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur im Vorsättiger und dem Schwefelgehalt im Kraftstoff der in Abb. 5-21 dargestellte Verlauf des erforderlichen Betriebsdruckes.

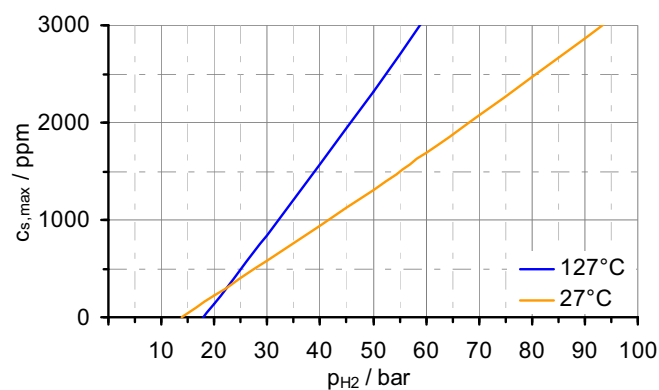


Abb. 5-21: Zusammenhang zwischen dem Betriebsdruck und dem Schwefelgehalt in Jet A-1 für die vollständige Umsetzung der Schwefelverbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur im Vorsättiger

Bei einer Vorsättigertemperatur von 127°C ist für ein Jet A-1 mit einem in Europa typischen Schwefelgehalt von 550 ppm nur ein Betriebsdruck von 25,5 bar erforderlich. Enthält das Kerosin 3000 ppm Schwefel muss ein Betriebsdruck von 59 bar aufgebracht werden. Damit liegen die Drücke 11 % bzw. 37 % unter dem Wert, der bei einer Vorsättigertemperatur von 27°C erforderlich ist.

- Die Versuche haben gezeigt, dass die Reaktionstemperatur einen starken Einfluss auf den Schwefelgehalt im Produkt hat. Mit steigender Temperatur wird ein geringerer Schwefelgehalt im Produkt erzielt. Um eine Verkokung des Katalysators zu vermeiden wird als Maximalwert die Temperatur von 390°C für die Prozessauslegung ausgewählt.
- Die Festlegung der LHSV wirkt sich direkt auf die Baugröße und das Gewicht des Reaktors aus. Da ein größerer Reaktor ein größeres zu beheizendes Volumen und damit auch größere Wärmeverluste bedingt, wirkt sich dies indirekt auf den Energiebedarf des Prozesses aus. Zur Minimierung des Schwefelgehaltes im Produkt wurde auf Basis der Laborversuche eine LHSV von 0,7 h⁻¹ ausgewählt. Allerdings scheint dieser Parameter Potential zur weiteren Prozessoptimierung zu bieten.
- Die Auslegung erfolgt auf Basis der Laborversuche für ein Jet A-1 mit bis zu 3000 ppm Schwefel, so dass der Auslegungsdruck 70 bar beträgt. Wird jedoch ein Kerosin mit ei-

nem geringeren Schwefelgehalt eingesetzt, kann der Betriebsdruck reduziert werden. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass für Kerosin mit 1675 ppm Schwefel ein Betriebsdruck von 30 bar ausreicht. Dies deckt sich mit den berechneten Werten zur Reformatlöslichkeit bei einer Vorsättigertemperatur von 127°C, wie Abb. 5-21 zeigt.

Für eine Brennstoffzellen-APU mit einer Leistung von 5 kW_{el} ergeben sich daraus die in Tab. 5-8 aufgelisteten Auslegungsparameter für die hydrierende Entschwefelung.

Parameter	Einheit	Auslegungswert
Reaktor		
Schüttungsvolumen	cm ³	2383
Durchmesser	mm	60
Länge	mm	843
Wandstärke	mm	5
Volumenströme		
Kraftstoff	ml / h	1669
Reformat		
500 ppm	l _N /h	7,76
3000 ppm	l _N /h	19,29
Spülgas	l _N /h	< 500

Tab. 5-8: Auslegungsparameter für die hydrierende Entschwefelung für eine Brennstoffzellen-APU mit einer Leistung von 5 kW_{el}

Bisher wurden keine Versuche zum Einfluss der Reaktorgeometrie durchgeführt, so dass hier weiteres Potential zur Optimierung des Prozesses besteht. Für die Prozessauslegung wird ein Durchmesser der Katalysatorschüttung von 60 mm gewählt. Die Länge des Reaktors ergibt sich aus der festgelegten LHSV von 0,7 h⁻¹ zu 843 mm. Der zuzuführende Reformatstrom ergibt sich für den vorgegeben Kraftstoffstrom aus der in Kap. 3.1.1 berechneten Gaslöslichkeit.

5.3.2 Energetische Betrachtung

Der Energiebedarf für die hydrierende Entschwefelung ergibt sich aus

- der Druckerhöhung des Kraftstoffs auf den Betriebsdruck,
- der Verdichtung des Reformatstroms auf den Betriebsdruck,
- der Wärmezufuhr zum Erhitzen des zugeführten Kraftstoffs,
- dem Ausgleich der Wärmeverluste des Reaktors an die Umgebung,
- und der Leistung des Spülgebläses.

Wenn man An- und Abfahrvorgänge außer Betracht lässt, kann der Prozess als stationär betrachtet werden. Da der Energiebedarf in diesem Fall konstant ist, kann die Leistung der einzelnen Anteile direkt berechnet werden.

Die Leistung der Pumpe zur Kompression des Kraftstoffs $P_{\text{Kraftstoff}}$ auf den Betriebsdruck p_{HDS} berechnet sich zu

$$P_{\text{Kraftstoff}} = \frac{\dot{m}_{\text{Kraftstoff}}}{\rho_{\text{Kraftstoff}}} \cdot (p_{\text{HDS}} - p_U) \cdot \frac{1}{\eta_{\text{Pumpe}}} \quad (5-28)$$

Dabei wird der Kraftstoff als inkompressibel angenommen. Dies ist zulässig, da sich die Dichte bei einer Druckdifferenz von 40 bar nur um 0,5% verändert. Bei der Verdichtung des gasförmigen Reformats auf den Betriebsdruck muss die Druckabhängigkeit der Dichte berücksichtigt werden. Es gilt für die Leistung des Reformatverdichters P_{Reformat} :

$$P_{\text{Reformat}} = p_U \cdot \dot{m}_{\text{Reformat}} \cdot \ln \frac{p_{\text{HDS}}}{p_n} \cdot \frac{1}{\eta_{\text{Verdichter}}} \quad (5-29)$$

Analog wird die Spülluftgebläseleistung $P_{\text{Spülgas}}$ berechnet (Gl. 5-27). Der Druckverlust im Separator wird mit 30 mbar angenommen.

$$P_{\text{Spülgas}} = p_U \cdot \dot{m}_{\text{Spülgas}} \cdot \ln \frac{p_2}{p_U} \cdot \frac{1}{\eta_{\text{Gebläse}}} \quad (5-30)$$

Der zugeführte Kraftstoff mit dem darin gelösten Reformat muss vor dem Eintritt in den Reaktor auf die Reaktionstemperatur T_{HDS} erhitzt werden. Ein Großteil der dazu aufzubringen- den Energie wird aus dem Produktstrom zurückgewonnen, so dass nur die Wirkungsgradverluste des Wärmetauschers und die Wärmeverluste des Reaktors durch externe Energiezufuhr ausgeglichen werden müssen. Wie für die bereits berechneten Wärmetauscher wird wiederum eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 50 \text{ K}$ zwischen der Austrittstemperatur des Produktes und der Eintrittstemperatur des zugeführten Kraftstoffs angenommen. Folglich ergibt sich für den stationären Betrieb die erforderliche Wärmezufuhr $\dot{Q}_{\text{zu}}$ zu:

$$\dot{Q}_{\text{zu}} = \dot{m}_{\text{Kerosin}} \cdot c_{p,\text{Kerosin}} \cdot \Delta T + \dot{Q}_{\text{Verlust}} \quad (5-31)$$

Dabei wird die Wärmekapazität als linear in Abhängigkeit von Temperatur und Druck angenommen. Da für Kerosin keine Werte für die Wärmekapazität in diesem hohen Druckbereich verfügbar sind, wird auf Daten für Dodekan zurückgegriffen [153]. Die Verlustleistung $\dot{Q}_{\text{Verlust}}$ ergibt sich, wie bereits bei der Adsorption, zu:

$$\dot{Q}_{\text{Verlust}} = k \cdot A_{\text{Reaktor}} \cdot (T_{\text{Reaktor}} - T_U) \quad (5-32)$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient k und die Oberfläche des Reaktors A_{Reaktor} werden dabei analog dem Adsorptionsprozess berechnet. Insgesamt ergibt sich somit die Bedarfsleistung für die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger aus der Summe der einzelnen Anteile.

Bei der Berechnung wurden die folgenden Vereinfachungen getroffen:

- An- und Abfahrvorgänge wurden nicht berücksichtigt,
- der flüssige Kraftstoff wird als inkompressible Flüssigkeit angenommen,
- die Wärmekapazität wird im gegebenen Temperaturbereich linear interpoliert,
- der Vorsättiger wird energetisch nicht berücksichtigt, weil nur Abwärme des Prozesses zur Erwärmung des Kraftstoffs zugeführt wird,
- die bei der exothermen katalytischen Reaktion im Festbettreaktor freiwerdende Wärme wird vernachlässigt.

Für die zuvor festgelegten Auslegungsparameter ergibt sich der in Tab. 5-9 aufgeführte Energieaufwand für die hydrierenden Entschwefelung.

Komponente	Leistung	Leistung
	Jet A-1, 563 ppm-S W	Jet A-1, 3000 ppm-S W
Pumpe Kerosin	7,7	18,1
Verdichter Reformat	7,0	22,1
Verdichter Spülgas	11,9	11,9
Verluste Rekuperator	63	63
Wärmeverluste Reaktor	46,4	46,4
Verbrauch Reformatgas	4,0	10,0
Summe	140,0	171,5

Tab. 5-9: Energieaufwand zur hydrierenden Entschwefelung für die Entschwefelung von Jet A-1 mit 563 ppm-S und 3000 ppm-S auf einen Produktschwefelgehalt von 10 ppm

Der summierte Energieaufwand für die hydrierende Entschwefelung beträgt für Kerosin mit einem typischen Schwefelgehalt von 563 ppm 140 W. Wird ein hochschwefelhaltiges Kerosin mit 3000 ppm Schwefel eingesetzt, muss der Betriebsdruck im Reaktor angehoben werden. Daraus resultiert eine Erhöhung des Energieaufwandes auf 171,5 W.

Die erforderliche Wärmezufuhr beträgt unabhängig vom Schwefelgehalt im eingesetzten Kraftstoff 109,4 W. Die Hilfsenergien zum Antrieb der Pumpe, des Verdichters und des Gebläses sowie der Reformatgasumsatz steigen dagegen mit dem Schwefelgehalt im Kraftstoff an.

5.3.3 Bewertung des Prozesses für Jet A-1

Bezüglich der Zielgrößen Energieaufwand, Bauvolumen und Lebensdauer wird die Bewertung der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger wie folgt vorgenommen:

- Die Baugröße der Entschwefelungseinheit wird wiederum mit dem 3-fachen Behältervolumen abgeschätzt. Für ein Volumen des Vorsättigers und des Separators von jeweils 1 l folgt für das Gesamtsystem ein Volumen von 13,2 l.

- Obwohl die hydrierende Entschwefelung hohe Betriebstemperaturen und –drücke erfordert, ergibt sich ein relativ geringer Energieaufwand. Für Kerosin mit 3000 ppm-S führt die Entschwefelung zu einer Verringerung des Systemwirkungsgrades der Brennstoffzellen-APU um einen Prozentpunkt. Wird Jet A-1 mit einem in der EU typischen Schwefelgehalt eingesetzt, ergibt sich eine Verringerung des Wirkungsgrades der APU um 0,85 Prozentpunkte.
- Während der Laborversuche wurde der Katalysator mehr als 2000 h bei unterschiedlichen Betriebsparametern verwendet. Während die Farbe des Produktes über die Laufzeit dunkler wurde, war kein Anstieg des Schwefelgehaltes im Kraftstoff festzustellen.

Vor der technischen Anwendung des Prozesses müssen die folgenden Aspekte noch näher untersucht werden:

- Die H₂S-Abtrennung durch Spülen des Kraftstoffs mit einem Inertgas konnte im Labormaßstab nicht untersucht werden. Daher muss mit dem Betrieb der in Kap. 6 beschriebenen Pilotanlage der Nachweis über die ausreichende Reinigung des Kraftstoffs erbracht werden.
- Das im Kraftstoff gelöste, H₂S-haltige Gas wird im Separator abgetrennt und mit einem Inertgas verdünnt. Im Rahmen der Systemintegration muss die Entsorgung des Gasstroms, der maximal 500 l_N/h beträgt, geklärt werden.
- Der Prozess ist so zu optimieren, dass der Schwefelgehalt im Produkt nicht mehr als 10 ppm beträgt. Ansatzpunkte dazu sind die Optimierung der LHSV und der Reaktorgeometrie sowie die Untersuchung unterschiedlicher Katalysatoren. Insbesondere Nickel-Katalysatoren versprechen eine bessere Entschwefelungsleistung [118]

Aus den aufgeführten Punkten folgt, dass die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger vom derzeitigen Stand der Entwicklungen aus mit einem überschaubaren Aufwand zur Prozessoptimierung für eine technische Anwendung geeignet ist.

5.3.4 Bewertung des Prozesses für Heizöl EL

In der Literatur wird die Entschwefelung einer Gasölfraction mit dem Verfahren der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger beschrieben [61, S. 1483ff.]. Die Versuche haben gezeigt, dass die Entschwefelung der im Gasöl enthaltenen Dibenzothiophene deutlich größere Verweilzeiten als die Umwandlung von Benzothiophenen erfordert [37, S. 58ff.].

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Laborversuchen zur Entschwefelung einer leichten 30 % (Masse) Teilfraktion des Kraftstoffs Heizöl EL wurde der Katalysator innerhalb kurzer Zeit zerstört. Eine mögliche Ursache für die Beschädigung des Katalysators können Additive oder die Farb- und Markierstoffe sein, die dem Heizöl zugegeben werden. Um bewerten zu können, ob die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger für die Entschwefelung von Heizöl EL geeignet ist, muss daher zunächst eine Untersuchung zu der Wirkung unterschiedlicher Additive auf die Katalysatoren zur hydrierenden Entschwefelung durchgeführt werden.

5.4 Zusammenfassung

Die technische Umsetzbarkeit der drei untersuchten Prozesse wurde anhand der Kriterien Energieaufwand, Baugröße, zuzuführender Kraftstoffstrom und Lebensdauer beurteilt. Die Ergebnisse der Verfahrensanalyse für Kerosin sind in Tab. 5-10 zusammengestellt.

Verfahren	S-Gehalt	Bauvolumen	zugeführter Kraftstoffstrom	Lebensdauer	Verminderung Wirkungsgrad
	ppm	L	kg/h	H	%-Punkte
HDS mit Vorsättiger	550	13,2	1,35	> 2000	0,9
	3000		1,35	> 2000	1,0
Pervaporation + Adsorption	550	23,3	8,66	< 150	0,7
	3000		10,37	< 150	3,1
Therm. Abtrennung + Adsorption	550	95,2	4,9	> 1428	3,1
	3000		6,9	> 228	8,8

Tab. 5-10: Zusammenstellung der betrachteten Zielgrößen für die untersuchten Entschwefelungsprozesse für den Kraftstoff Jet A-1 mit etwa 550 ppm-S und 3000 ppm-S. Die Verminderung des Wirkungsgrades bezieht sich auf den Systemwirkungsgrad der APU

Die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger zeigt in Bezug Zielgrößen die besten Werte. Darüber hinaus sind mit dem Verfahren die folgenden Vorteile verbunden:

- Da der Prozess kontinuierlich abläuft, entfällt eine aufwändige Prozesssteuerung wie sie bei der adsorptiven Entschwefelung erforderlich ist.
- Aufgrund der einstufigen Entschwefelung von Kraftstoffen mit bis zu 3000 ppm-S ergibt sich eine einfache Prozessführung.
- Der Prozess basiert auf der bewährten Technologie der hydrierenden Entschwefelung, so dass auf industriell bewährte Katalysatoren zurückgegriffen werden kann.
- Der bei der destillativen Abtrennung und der Pervaporation anfallende Rückstandsstrom entfällt, so dass das Brennstoffzellensystem unabhängig vom Antriebsaggregat ist.

Vor einer technischen Anwendung ist jedoch die Eignung der vorgesehenen Abtrennung des Schwefelwasserstoffs durch das Spülen des Kraftstoffs mit einem Inertgas experimentell zu bestätigen. Außerdem ist die Optimierung des Prozesses zur Steigerung der Entschwefelungsleistung erforderlich, damit der Schwefelgehalt im Produkt von derzeit bis zu 20 ppm auf geforderte 10 ppm-S reduziert werden kann.

In Bezug auf die Lebensdauer und das Bauvolumen ist die Kombination aus Pervaporation und Adsorption der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger derzeit deutlich unterlegen. Die Adsorption und die Pervaporation sind derzeit jedoch Gegenstand mehrerer Entwicklungsarbeiten, so dass mit deutlichen Fortschritten zu rechnen ist:

- Die Lebensdauer der Membran M-4 ist derzeit auf 150 h begrenzt. Entwicklungen zur Vernetzung von Membranen bieten jedoch die Möglichkeit, der Zerstörung der Membran durch Quellung im Kontakt mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vorzubeugen.
- In einer Forschungsk Kooperation mit der Universität Düsseldorf werden derzeit am dortigen Institut für makromolekulare Chemie neue Membranmaterialien zur Entschwefelung von flüssigem Kraftstoff entwickelt.
- Im Rahmen des „Advanced Fuel Cell Program“ des U.S. Office of Naval Research werden neue Adsorbentien mit einer Adsorptionskapazität von mehr als 5 mg-S/g entwickelt, die in den kommenden Jahren kommerzialisiert werden sollen. Mit diesen Materialien wird eine deutliche Reduzierung der Baugröße und des Energieaufwandes verbunden sein.
- Durch die Konstruktion eines Rotoradsorbers mit in Reihe geschalteten Adsorbensschüttungen kann das Adsorbens besser ausgenutzt werden, so dass eine deutliche Verringerung der Baugröße und des Kraftstoffverlustes möglich sein wird.

Daher besteht die Möglichkeit, dass dieser Prozess in einigen Jahren konkurrenzfähig ist und die Entschwefelung mit geringem Energieaufwand bei niedrigen Temperaturen und Drücken ermöglicht.

Der Prozess aus destillativer Abtrennung und Adsorption ist im Gegensatz zu der Pervaporation jetzt schon technisch umsetzbar. Nach 31 Regenerationszyklen waren keine Degradationseffekte des Adsorbens erkennbar. Der hohe Energieaufwand für die destillative Abtrennung führt jedoch zu einer deutlichen Beeinträchtigung der Energieeffizienz der Brennstoffzellen-APU. Daher ist die Pervaporation, sofern die Dauerhaltbarkeit der Membranmaterialien gewährleistet ist, der destillativen Abtrennung vorzuzuziehen. Bis ein technisch umsetzbares Membranmodul verfügbar ist, kann die destillative Abtrennung jedoch zur weiteren Entwicklung des Adsorptionsprozesses genutzt werden, um eine leichtsiedende Teilfraktion für die Versuche zur Verfügung zu stellen.

6 Pilotanlage zur hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger

Um die technische Umsetzbarkeit der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger nachzuweisen, wurde der Prozess zusammen mit der Firma MPCP GmbH als Pilotanlage für ein Brennstoffzellensystem mit einer Leistung von 5 kW_{el} realisiert. Im Folgenden werden der Aufbau und die Ergebnisse aus dem Betrieb der Anlage erläutert.

6.1 Aufbau der Pilotanlage

Der in Abb. 6-1 dargestellte Aufbau der Pilotanlage zur hydrierenden Entschwefelung erfolgte in Anlehnung an das Prozessschema zur Verfahrensanalyse der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger (siehe Abb. 5-20). Im Gegensatz zu dem in Kap. 4.7 beschriebenen Laborteststand ist zusätzlich ein Stripper zur Abtrennung des im Produkt gelösten Schwefelwasserstoffs integriert (Nr. 5 in Abb. 6-1).

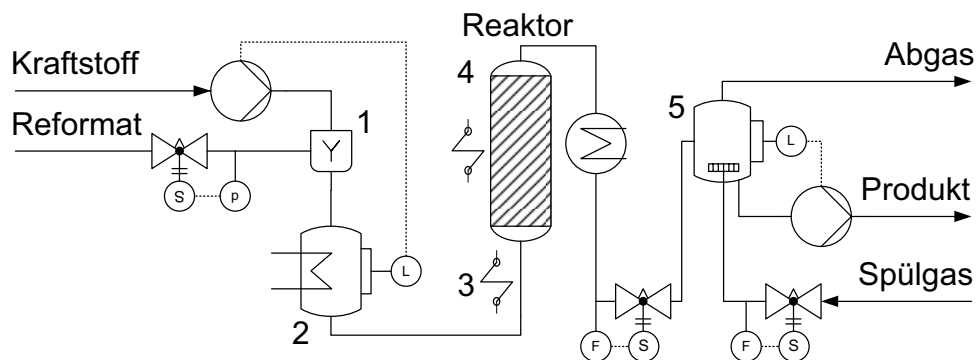


Abb. 6-1: Verfahrensfliessbild der Pilotanlage zur hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger

Der Aufbau der Pilotanlage kann durch die folgenden Merkmale beschrieben werden, wobei insbesondere die Unterschiede zu der Auslegung des Verfahrens in Kap. 5.3 hervorgehoben werden:

- In der technischen Anwendung muss das Reformatgas auf den Betriebsdruck der Hydrierung verdichtet werden. Da nur eine Gasmenge von weniger als 20 l_N/h verdichtet werden muss, sind die kommerziell verfügbaren Verdichter stark überdimensioniert, so dass für die technische Umsetzung ein entsprechender Verdichter entwickelt werden muss oder ein Pufferbehälter erforderlich ist. Für die Pilotanlage wird das Reformatgas mit einer Druckgasflasche und einem Druckminderer bei dem benötigten Druck zur Verfügung gestellt.
- Die Kraftstoffzufuhr erfolgt mit einem Massenstrom von bis zu 3 kg/h. Für ein Brennstoffzellensystem mit einer elektrischen Leistung von 5 kW ist ein Massenstrom von 1,35 kg/h erforderlich.

- Das Reformatgas wird in einem von der Firma MPCM GmbH ausgelegten Sättiger (1) im Kraftstoff gelöst. Im anschließenden Behälter zur Phasentrennung (2), der mit einer elektrischen Heizung auf bis zu 100°C temperiert werden kann, erfolgt die Regelung des Füllstands über die Kraftstoffzufuhr und die Regelung des Betriebsdruckes über die Reformatgaszufuhr.
- Die Vorwärmung des gesättigten Kraftstoffs mit dem Produkt (siehe Abb. 5-20) entfällt zur Reduzierung des Bauaufwandes der Pilotanlage, so dass der Kraftstoff mit einer elektrisch beheizten Rohrleitung (3) auf die Betriebstemperatur zwischen 330°C und 400°C erhitzt wird.
- Für den Reaktor (4) wurde ein Innendurchmesser von 64 mm gewählt, so dass sich bei einer maximalen Schütthöhe von 933 mm ein Katalysatorvolumen von 3000 ml ergibt. Bei einem Kerosinmassenstrom von 1,35 kg/h resultiert daraus mit einer Dichte des verwendeten Jet A-1 von 0,809 g/cm³ eine LHSV von 0,56 h⁻¹. Eine höhere LHSV kann erreicht werden, wenn die Schütthöhe im Reaktor reduziert wird oder der Kraftstoffmassenstrom erhöht wird.
Zum Ausgleich der Wärmeverluste ist der Reaktor mit einer elektrischen 3-Zonen-Beheizung ausgestattet, um eine homogene Temperatur über die Länge des Reaktors zu gewährleisten. Durch ein verschiebbares Thermoelement kann der axiale Temperaturverlauf im Reaktor gemessen werden.
Um die Lageunabhängigkeit des Verfahrens nachzuweisen, kann die Neigung des Reaktors von senkrecht bis horizontal verändert werden.
- Das hydrierte Produkt wird mit Kühlwasser abgekühlt und anschließend entspannt. Der Produktmassenstrom wird mit einer Massflowcontroller geregelt.
- Bei der Entspannung des Produktes bildet sich eine separate Gasphase aus, die im Separator (5) abgetrennt wird. Um außerdem den im Kraftstoff gelösten Schwefelwasserstoff abzutrennen, wird das Produkt im Separator mit einem Gasstrom gespült. Während bei einer technischen Anwendung in einer Brennstoffzellen-APU ein Abgasstrom zur Spülung verwendet werden kann, wird in der Pilotanlage Stickstoff eingesetzt. Der Stickstoffstrom beträgt maximal 1175 l_N/h.
- Das Produkt wird anschließend gesammelt, um den Reformer in einem separaten Teststand zu betreiben.

Zur Veranschaulichung des Aufbaus der Anlage und der Anordnung der Komponenten ist in Abb. 6-2 die Seitenansicht der Anlage dargestellt.

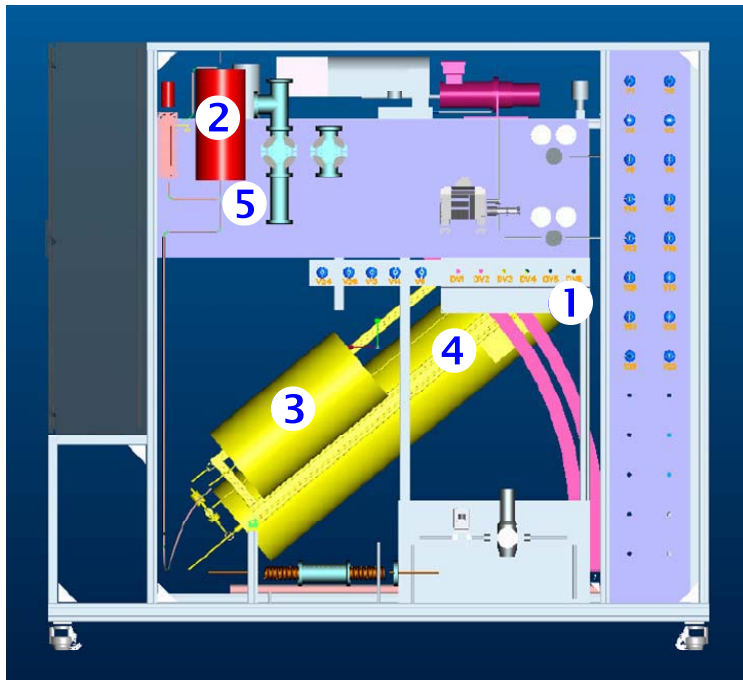


Abb. 6-2: Seitenansicht der Pilotanlage zur hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger mit den Komponenten: 1) Sättiger, 2) Behälter zur Phasentrennung, 3) elektrisch beheizte Rohrleitung zum Erhitzen des Kraftstoffs, 4) Reaktor mit Begleitheizung, 5) Separator zur Abtrennung des Schwefelwasserstoffs [155]

Die CE-zertifizierte Pilotanlage wurde im Auftrag des IEF-3 des Forschungszentrum Jülich bei der Firma MPCP GmbH hergestellt. Die Anlage ist für den eigenständigen, unbeobachteten Betrieb ausgelegt. Mit dem Prozessleitsystem Siemens Simatic S7 können mit der entsprechenden Messwertaufnahme somit Versuche zur Langzeitstabilität durchgeführt werden und ausreichende Mengen Kraftstoff zur Durchführung von Langzeitversuchen mit dem Reformer entschwefelt werden.

6.2 Betriebserfahrungen

Vor dem Beginn der Versuche wurde der Katalysator bei der MPCP GmbH mit einem mit Dimethylsulfid angereicherten Kohlenwasserstoff aktiviert. Anschließend wurde ein Versuch mit einer Dauer von 193 h zur Bestimmung der Entschwefelungsleistung der Pilotanlage durchgeführt.

6.2.1 Betriebspunkt

Da bei den Laborversuchen der Zielwert von 10 ppm Schwefel im Produkt nicht sicher erreicht werden konnte, wurden die Betriebsbedingungen für den Versuch nicht auf die Optimierung der Energieeffizienz sondern auf die Minimierung des Schwefelgehaltes im Produkt ausgelegt (siehe Tab. 6-1).

Parameter	Einheit	Auslegungswert
Temperatur Reaktor	°C	390
Temperatur Sättiger	°C	80
Betriebsdruck	bar	50
LHSV	h ⁻¹	0,69
Katalysatorschüttung		
Schüttungsvolumen	cm ³	3000
Durchmesser	mm	64
Länge	mm	933
Produktmassenstrom	kg/h	1,65
Volumenströme		
Reformat	l _N /h	12,16
Spülgas	l _N /h	50-150

Tab. 6-1: Betriebspunkt der Pilotanlage zur hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger

Daher wurde die maximal mögliche Betriebstemperatur von 390°C gewählt. Die Temperatur des Sättigers, die konstruktiv auf 100°C beschränkt ist, wurde auf 80°C festgelegt. Um für den ersten Versuch in jedem Fall ausreichend Wasserstoff zur Verfügung zu stellen, wurde der Betriebsdruck mit 50 bar höher gewählt als in der Auslegung in Kap. 5.3 vorgesehen.

Aufgrund von Problemen in der Massenstromregelung konnte ein Produktmassenstrom von minimal 1,65 kg/h eingestellt werden, während 1,35 kg/h vorgesehen waren. Daraus resultiert eine LHSV von 0,69 h⁻¹, die damit der optimalen LHSV bei den Laborversuchen entspricht. Der Reformatgasverbrauch ergibt sich für den gegebenen Betriebspunkt aus der Berechnung der Gaslöslichkeit gemäß Kap. 3.1.1 zu 12,16 l_N/h. Der Stickstoffstrom, der zum Spülen des Produktes verwendet wird, um den Schwefelwasserstoff auszuwaschen, wurde während des Versuchs schrittweise von 50 l_N/h auf 150 l_N/h angehoben.

Da für den Versuch keine ausreichende Menge hochschwefelhaltiges Kerosin verfügbar war, wurde kommerzielles Jet A-1 mit 712 ppm Schwefel eingesetzt.

6.2.2 Ergebnisse

Während des Anlagenbetriebs wurde die im Kraftstoff gelöste Gasmenge bestimmt, indem Kraftstoffproben vor dem Eintritt in den Reaktor entnommen wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 6-3 im Vergleich zu den berechneten Werten dargestellt.

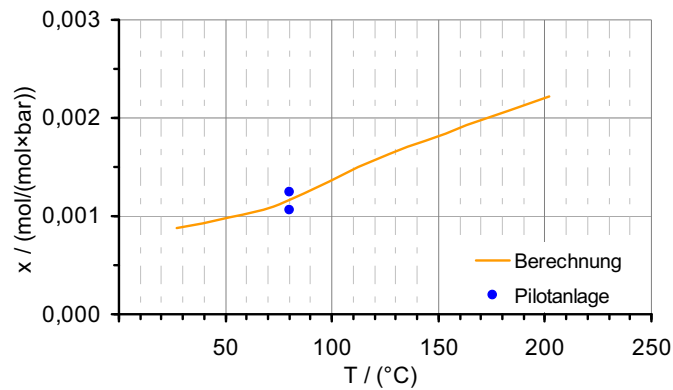


Abb. 6-3: Messung des gelösten Reformatgases während des Betriebs der Pilotanlage im Vergleich zu den berechneten Werten für den Sättigungszustand.

Die Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Diese Werte entsprechen einem Reformatgasverbrauch zwischen 11,68 l_N/h und 13,74 l_N/h.

Der Verlauf des Schwefelgehaltes im Produkt über die Versuchslaufzeit von 193 h ist in Abb. 6-4 dargestellt.

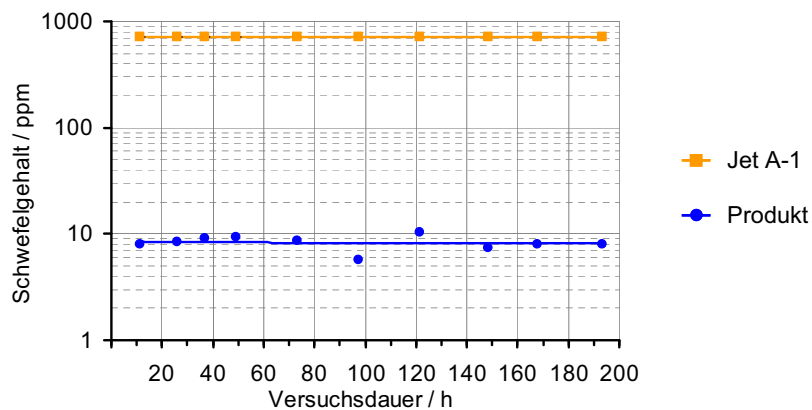


Abb. 6-4: Schwefelgehalt im zugeführten Kraftstoff sowie im Produkt nach dem Abtrennen des Schwefelwasserstoffs

Der Gesamtschwefelgehalt im Produkt betrug während der gesamten Dauer zwischen 5,7 ppm und 10,3 ppm. Eine Bestimmung der Schwefeleinzelkomponenten im Produkt ergab, dass mehr als 50 % des enthaltenen Schwefels als Schwefelwasserstoff vorlagen. Folglich dem wurde nachgewiesen, dass die Abtrennung des Schwefelwasserstoffs durch das

Spülen des Produktes mit einem Stickstoffstrom von 50 - 150 l_N/h ausreicht, um den Zielwert von 10 ppm Schwefel im Produkt bei den gegebenen Versuchsbedingungen zu erreichen.

6.3 Zusammenfassung

Zum Nachweis, dass der Prozess der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger auch über den Labormaßstab hinaus ein viel versprechendes Konzept ist, wurde eine Pilotanlage im Maßstab für ein Brennstoffzellensystem mit einer elektrischen Leistung von 5 kW aufgebaut und nach der Inbetriebnahme über eine Dauer von 193 h betrieben.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass Kerosin mit 712 ppm Schwefel auf den Zielwert von max. 10 ppm Schwefel entschwefelt werden kann. Neben dem erfolgreichen Betrieb der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger wurde damit auch nachgewiesen, dass eine ausreichende Abtrennung des Schwefelwasserstoffs aus dem Produkt durch das Spülen des Produktes mit einem Inertgas erreicht werden kann.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In LKW und Schiffen wird derzeit ein vom Antriebsaggregat getriebener Generator zur Stromerzeugung eingesetzt. Insbesondere in Stillstandszeiten führt dies zu sehr geringen Wirkungsgraden und hohem Schadstoffausstoß. Flugzeuge nutzen Bordstromaggregate (APUs - Auxiliary Power Units) auf Gasturbinenbasis, die lediglich einen Wirkungsgrad von etwa 15 % erzielen. Um den durch zunehmende Elektrifizierung von Nebenaggregaten steigenden Energiebedarf zu decken und die Energieeffizienz zu verbessern, bietet sich der Einsatz von Brennstoffzellen für die Bordstromversorgung an. Dies führt zu elektrischen Wirkungsgraden von bis zu 40 % und zu einer Verringerung des lokalen Schadstoffausstoßes. Voraussetzung für den Einsatz von Brennstoffzellen-APUs in diesen Anwendungen ist, dass diese mit den an Bord verwendeten Mitteldestillat-Kraftstoffen betrieben werden können.

Um Brennstoffzellen mit Mitteldestillaten zu betreiben, wird der Kraftstoff mit dem Prozess der katalytischen Reformierung in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt. Da die Katalysatoren sowohl im Reformier als auch in der Brennstoffzelle durch die im Kraftstoff enthaltenen Schwefelverbindungen deaktiviert werden, ist eine Entschwefelung des Kraftstoffs notwendig. Um eine Schädigung des Reformers zu vermeiden, darf der Schwefelgehalt im Kraftstoff nicht mehr als 10 ppm betragen. Wird eine Hochtemperatur-Polymer-elektrolytbrennstoffzelle mit Polybenzimidazol-Membranen eingesetzt, ist eine weitere Entschwefelung des Reformergases nicht erforderlich. Thema dieser Arbeit ist es, einen geeigneten Prozess zur Entschwefelung von Mitteldestillaten in Brennstoffzellen-APUs zu entwickeln. Da der am Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen im Forschungszentrum Jülich entwickelte Reformier für die Zufuhr von flüssigem Kraftstoff ausgelegt ist, betrachtet diese Arbeit schwerpunktmäßig Verfahren zur Entschwefelung in der Flüssigphase.

In Kapitel 2 sind dazu die Grundlagen zur Entschwefelung von Mitteldestillaten zusammengestellt. Zunächst werden die zum Betrieb von Brennstoffzellen-APUs eingesetzten Kraftstoffe charakterisiert und die für die Entschwefelung relevanten Kraftstoffe ausgewählt. Anschließend werden die industriell eingesetzten Entschwefelungsverfahren daraufhin untersucht, ob sie den Anforderungen zum Einsatz in Brennstoffzellen-APUs genügen. Mitteldestillate werden bei der Rohöldestillation als Fraktion mit einem Siedebereich zwischen 152°C und 370°C gewonnen. Die Fraktionen werden anschließend zu den folgenden Verkaufsprodukten weiterverarbeitet:

- *Flugturbinenkraftstoffe*, die einen typischen Siedebereich zwischen 140°C und 250°C haben. Das in der kommerziellen Luftfahrt eingesetzte Jet A-1 kann gemäß Norm bis zu 3000 ppm Schwefel enthalten. Der durchschnittliche Schwefelgehalt beträgt in der EU jedoch nur 500 ppm, bzw. 710 ppm in den USA. Der Schwefel liegt hauptsächlich in Form von Benzothiophenen und mehrfach alkylierten Thiophenen im Kraftstoff vor.
- *Dieselmkraftstoffe für Kraftfahrzeuge*, die durch einen höheren Siedebereich zwischen 175°C und 370°C gekennzeichnet sind. Ab dem 1.1.2009 darf der Schwefelgehalt in diesen Kraftstoffen nicht mehr als 10 ppm betragen, so dass diese Kraftstoffe ohne weitere Entschwefelung zum Betrieb von Brennstoffzellen-APUs eingesetzt werden können.

- *Extraleichtflüssiges Heizöl (Heizöl EL)*, das den gleichen Siedebereich wie Dieselmotorkraftstoffe für Kraftfahrzeuge hat, jedoch einen Siederückstand von mehr als 5 % enthalten kann. Der Schwefelgehalt darf in der EU bis zu 1000 ppm betragen. Dibenzothiophene sind die vorherrschenden Schwefelverbindungen in Heizöl EL.
- *Bunkergasöl*, das in der EU zum Antrieb von Binnenschiffen eingesetzt wird. Als Bunkergasöl werden entweder Heizöl EL, Dieselmotorkraftstoff für Kraftfahrzeuge oder Gasöl für den Seeverkehr eingesetzt. Gasöl für den Seeverkehr unterscheidet sich von Heizöl EL nur durch eine geringfügig höhere Dichte. Bunkergasöle dürfen nicht mehr als 1000 ppm enthalten. Wie in Heizöl EL sind Dibenzothiophene die überwiegenden Schwefelverbindungen.

Folglich ist für den Einsatz von Brennstoffzellen-APUs in LKW keine Entschwefelung an Bord erforderlich, während Fluggasturbinenkraftstoffe und Bunkergasöl zum Betrieb von Brennstoffzellen-APUs in Flugzeugen und Schiffen vor der Reformierung entschwefelt werden müssen. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden daher das in der kommerziellen Luftfahrt übliche Jet A-1 und das als Bunkergasöl eingesetzte Heizöl EL als repräsentative Kraftstoffe ausgewählt.

In Raffinerien ist die hydrierende Entschwefelung die vorherrschende Technologie zur Entschwefelung von Mitteldestillaten. Darüber hinaus wird nur ein neuartiger Adsorptionsprozess industriell eingesetzt. Bei beiden Prozessen ist dem Reaktor Wasserstoff im Überschuss zuzuführen, der im Kreislauf geführt wird. In der Brennstoffzellen-APU ist jedoch kein reiner Wasserstoff verfügbar. Der Reformatstrom enthält nur 41 % (Vol.) Wasserstoff, so dass der Wasserstoffgehalt bei der Kreislaufführung weiter reduziert würde, bis die Reaktion zum Erliegen käme. Die notwendige Aufbereitung des Gasstroms zur Anreicherung des Wasserstoffs und zur Abtrennung des Schwefelwasserstoffs wäre zu aufwändig für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellensystemen. Für diesen Anwendungsfall werden daher alternative Verfahren zur Entschwefelung von Mitteldestillaten benötigt, die sich jedoch bisher im Forschungsstadium befinden. In Kapitel 3 werden die in der Literatur diskutierten Verfahren im Hinblick auf ihre Anwendung in Brennstoffzellen-APUs bewertet. Dabei wurden die folgenden potentiell geeigneten Verfahren ausgewählt:

- Die *destillative Abtrennung* ist ein Vorentschwefelungsverfahren, das mit einem weiteren Verfahren zur Feinentschwefelung kombiniert werden muss. Dabei wird eine leichtsiedende, schwefelreduzierte Teilfraktion des Kraftstoffs destillativ abgetrennt. Da ein hochschwefelhaltiger Rückstandsstrom anfällt, kann das Verfahren nur beim Einsatz einer mobilen Brennstoffzellen APU gemeinsam mit einem separaten Antriebsaggregates eingesetzt werden, welches den Rückstandsstrom verwenden kann.
- Die *Pervaporation* ist ein Membranverfahren, das analog zur destillativen Abtrennung einen zugeführten Kraftstoff in einen schwefelarmen Produktstrom und einen hochschwefelhaltigen Rückstandsstrom aufteilt. Aufgrund der geringen Betriebstemperaturen von 80 - 150°C können sich gegenüber der destillativen Abtrennung Vorteile bezüglich der Energieeffizienz ergeben. Es war jedoch keine Membran für diese Anwendung kommerziell erhältlich, so dass verfügbare Pervaporations-Membranen und in Forschungs Kooperationen neu entwickelte Membranen im Rahmen dieser Arbeit auf ihre Eignung zur Entschwefelung von Mitteldestillaten untersucht werden mussten.

-
- Die *adsorptive Entschwefelung* bietet prinzipiell die Möglichkeit, den Kraftstoff auf den Zielwert von 10 ppm zu entschwefeln. Dafür muss jedoch ein Adsorbens mit ausreichender Kapazität für aromatische Schwefelverbindungen verfügbar sein, das mit den im Brennstoffzellensystem verfügbaren Medien in einem integrierten Prozess an Bord regeneriert werden kann. Da jedoch kein solches Adsorbens kommerziell verfügbar war, mussten bestehende und neu entwickelte Adsorbentien auf ihre Eignung für diese Anwendung hin untersucht werden.
 - Die *hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger* ist eine Weiterentwicklung der industriellen, hydrierenden Entschwefelung. Der für die Reaktion benötigte Wasserstoff wird bei Drücken von bis zu 70 bar im flüssigen Kraftstoff gelöst, so dass die Kreislaufführung des Gasstroms entfällt. Daher hat auch dieses Verfahren das Potential zum Einsatz in Brennstoffzellen-APUs. Da bisher nur die Entschwefelung von Dieselmotorkraftstoffen unter Zufuhr von reinem Wasserstoff im Labormaßstab gezeigt wurde, war der Betrieb mit dem im Brennstoffzellensystem verfügbaren Reformatgas zu untersuchen. Außerdem war zu prüfen, ob hochschwefelhaltiges Kerosin mit einem Schwefelgehalt von 3000 ppm mit dem Verfahren auf den Zielwert von 10 ppm entschwefelt werden kann.

Um die offenen Fragen zur Anwendbarkeit der ausgewählten Verfahren zu beantworten, wurden Laborversuche durchgeführt, die in Kapitel 4 beschrieben sind:

- Mit der *destillativen Abtrennung* konnte der Schwefelgehalt in der Destillatfraktion für ein Verhältnis aus Destillat und Rückstand von 3:7 in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Kerosin um 33 – 66 % reduziert werden. Für das untersuchte Heizöl EL ergab sich eine Verringerung des Schwefelgehaltes um 73 % bis 88 %.
- Bei der Untersuchung verschiedener *Pervaporationsmembranen* wurden zwei gegensätzliche Eigenschaften beobachtet. Mit einer Polyurethan Membran konnte ein schwefelarmer Kraftstoffstrom abgetrennt werden, der durch die Membran permeiert. Je nach Betriebspunkt und eingesetzter Kerosinqualität enthielt der Permeatstrom 32 – 64 % weniger Schwefel als der zugeführte Kraftstoff. Für Heizöl EL konnte der Schwefelgehalt im Permeat nur um 19 % reduziert werden. Weitere Forschungsarbeit ist jedoch erforderlich, um die Dauerhaltbarkeit des Membranmaterials auf die geforderte Betriebszeit mit Kerosin zu steigern.

Eine vernetzte Polyimidmembran führte dagegen mit einer destillativ abgetrennten, leichtsiedenden Kerosinfraktion zu einem mit Schwefelverbindungen angereicherten Permeatstrom. Dieser enthielt einen dreimal höheren Schwefelgehalt als die zugeführte Kraftstofffraktion. Für Jet A-1 wurde jedoch keine Anreicherung erzielt, da der Dampfdruck der mehrfach alkylierten Benzothiophene, die in Jet A-1 die vorherrschenden Schwefelverbindungen sind, bei der Betriebstemperatur von weniger als 135°C zu gering ist. Mit Heizöl EL wurden keine Versuche mit dieser Membran durchgeführt, da der Dampfdruck der enthaltenen Dibenzothiophene noch geringer ist.

- Zehn unterschiedliche *Adsorbentien* wurden experimentell untersucht. Mit acht davon wurde keine nennenswerte Kapazität für die Entschwefelung von Jet A-1 erreicht. Zwei Adsorbentien zeigten zwar eine ausreichende Kapazität, die Regeneration war jedoch nicht bzw. nur mit reinem Wasserstoff möglich, so dass sie nicht zum Einsatz in Brennstoffzellen-APUs geeignet sind. Jedoch wurde mit dem Adsorbens A-4, das mit einem heißen Luftstrom regeneriert werden kann, eine ausreichende Kapazität zur Entschwefe-

lung einer durch destillative Abtrennung erzeugten Kerosinfraktion nachgewiesen. Versuche mit einer Destillatfraktion aus Heizöl EL haben ergeben, dass die Kapazität des Adsorbens zur Entschwefelung von Heizöl EL zu gering ist.

- Mit den Versuchen zur *hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger* wurde nachgewiesen, dass die Entschwefelungsleistung durch den Betrieb mit Reformatgas mit einem Wasserstoffgehalt von 41 % nicht signifikant verringert wird. Kerosin mit 3031 ppm Schwefel kann bei einem Druck von 70 bar und einer Temperatur von 390°C auf unter 20 ppm entschwefelt werden. Beträgt der Schwefelgehalt im Kerosin 1675 ppm kann der Druck ohne signifikante Auswirkungen auf 30 bar reduziert werden. Der Zielwert von 10 ppm Schwefel im Produkt konnte nicht vollständig erreicht werden. Laborversuche zu der zusätzlich erforderlichen Abtrennung des Schwefelwasserstoffs aus dem Produkt wurden nicht durchgeführt. Bei Versuchen mit Heizöl EL wurde der Katalysator innerhalb von 100 h nahezu vollständig deaktiviert.

Zusammenfassend kann auf Basis der Laborversuche festgehalten werden, dass die untersuchten Verfahren zur Entschwefelung von Kerosin geeignet sind, wobei die Adsorption mit einem Verfahren zur Vorentschwefelung kombiniert werden muss. Zur Entschwefelung von Heizöl EL konnte dagegen kein geeignetes Verfahren gefunden werden. Zur Entschwefelung von Kerosin ergeben sich drei mögliche Prozesse:

- die einstufige Hydrierung mit Vorsättiger,
- die Kombination von destillativer Abtrennung und Adsorption sowie
- die Kombination von Pervaporation und Adsorption.

Um die technische Anwendbarkeit in Brennstoffzellen-APUs abschließend zu prüfen, wurden die drei Entschwefelungsprozesse, wie in Kapitel 5 beschrieben, für eine Brennstoffzellen-APU mit einer Leistung von 5 kW_{el} ausgelegt und im Hinblick auf den erforderlichen Energieaufwand, die Baugröße sowie die Dauerhaltbarkeit bewertet.

- Zur Auslegung der *hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger* wurde der Prozess um eine Abtrennung des im flüssigen Produkt gelösten Schwefelwasserstoffs erweitert. Dazu wird das Produkt mit einem Abgasstrom der Brennstoffzelle durchspült, um den Schwefelwasserstoff auszuwaschen.

Aus den Auslegungsdaten und der energetischen Analyse ergibt sich, dass die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger in Bezug auf die drei oben genannten Kriterien der am besten geeignete Prozess ist. Zur Entschwefelung von Kerosin mit einem Schwefelgehalt von 3000 ppm ergeben sich eine Lebensdauer von mehr als 2000 h, ein Bauvolumen von etwa 13 l und ein Energiebedarf, der zu einer Reduzierung des elektrischen Systemwirkungsgrades um maximal einen Prozentpunkt führt. Das Ziel, den Schwefelgehalt auf maximal 10 ppm zu reduzieren wurde jedoch nicht vollständig erreicht. Deshalb ist vor einer technischen Anwendung eine Optimierung des Prozesses zur Steigerung der Entschwefelungsleistung erforderlich. Außerdem muss die Eignung der vorgesehenen Schwefelwasserstoffabtrennung experimentell bestätigt werden.

- Bei der Kombination der *destillativen Abtrennung mit der Adsorption* ergab die Prozessoptimierung, dass der Adsorption eine Destillatfraktion zugeführt wird, deren Anteil am zuge-

fürten Kraftstoff 30 %(Masse) beträgt. Die Adsorption wird mit zwei Festbettadsorbern ausgeführt, die im Wechsel mit Luft bei 450 – 500°C regeneriert werden.

Die Laborversuche zeigten nach 31 Regenerationszyklen keine signifikante Degradation des Adsorbens, was für die gewählte Auslegung einer Lebensdauer von mehr als 228 h entspricht. Zur Entschwefelung von Kerosin mit 3000 ppm ergibt sich ein Bauvolumen von etwa 95 l. Der Energieaufwand ist deutlich höher als bei der Hydrierung, da bei der thermischen Abtrennung der Destillatanteil verdampft werden muss und während der Regeneration ein Teil des Kraftstoffs verloren geht, der nach der Adsorption in den Poren des Adsorbens verbleibt. Für den Systemwirkungsgrad der APU resultiert daraus für Kerosin mit 3000 ppm Schwefel eine Wirkungsgradeinbuße von 8,8 Prozentpunkten. Für den Betrieb mit Jet A-1 mit einem in der EU typischen Schwefelgehalt von 563 ppm beträgt dieser Wert 3,1 Prozentpunkte. Aufgrund der hohen Werte für Bauvolumen und Energieaufwand ist der Prozess nicht wirtschaftlich umsetzbar.

- Wird die destillative Abtrennung durch eine *Pervaporation* ersetzt, resultieren daraus energetische Vorteile. Da die Betriebstemperatur der Pervaporation zwischen 75°C und 135°C liegt, kann die zur Pervaporation benötigte Wärmemenge durch die Abwärme einer Hochtemperatur-Polymerelektrolytbrennstoffzelle gedeckt werden. Die Auslegung des Gesamtprozesses hat ergeben, dass eine zweistufige Pervaporation mit Kreislaufführung des zugeführten Kraftstoffstroms vorteilhaft ist. Die erste Stufe nutzt die Polyurea-Urethan-Membran, um ein schwefelarmes Permeat zu erzeugen. Davon kann mit der Polyimidmembran anschließend ein mit Schwefel angereichertes Permeat abgetrennt werden. Es verbleibt ein Produkt, dessen Schwefelgehalt um etwa zwei Drittel geringer ist als der im zugeführten Kraftstoff.

Das Bauvolumen wird auf etwa 23 l abgeschätzt. Unter der Voraussetzung, dass genügend Abwärme zur Verfügung steht, resultiert der Energieaufwand zur Entschwefelung von Kerosin mit 3000 ppm Schwefel in einer Reduktion des Systemwirkungsgrades um 3,1 Prozentpunkte und für Jet A-1 mit einem in der EU typischen Schwefelgehalt von 563 ppm um 0,7 Prozentpunkte. Aufgrund der begrenzten Lebensdauer der Polyurethan-Membran von weniger als 150 h kann der Prozess jedoch bislang nicht technisch angewendet werden.

Daher wird derzeit in einer Forschungskoooperation an der Entwicklung geeigneter, dauerfester Membranen gearbeitet. Außerdem wird im Rahmen des „Advanced Fuel Cell Program“ des U.S. Office of Naval Research an neuen Adsorbentien mit höheren Adsorptionskapazitäten gearbeitet, die in den kommenden Jahren kommerzialisiert werden sollen. Mit diesen Materialien wird eine deutliche Reduzierung der Baugröße und des Energieaufwandes verbunden sein.

Damit verbleibt die hydrierende Entschwefelung als einziger Prozess, der kurzfristig das Potential zur technischen Umsetzung hat. Um den Nachweis zu erbringen, dass die Schwefelwasserstoffabtrennung erwartungsgemäß funktioniert und das Verfahren auch über den Labormaßstab hinaus viel versprechend ist, wurde der Prozess mit einer Pilotanlage für eine Brennstoffzellen-APU mit einer Leistung von 5 kW_{el} erprobt. Der Aufbau der Anlage sowie die Betriebserfahrungen sind in Kapitel 6 erläutert. Mit der Pilotanlage konnte Jet A-1 über eine Versuchsdauer von 193 h von 712 ppm Schwefel auf maximal 10 ppm entschwefelt werden, wobei darin der restliche gelöste Schwefelwasserstoff bereits enthalten ist. Mit der

Pilotanlage wurde damit auch die erfolgreiche Abtrennung des Schwefelwasserstoffs durch das Spülen des Produktes mit Inertgas nachgewiesen.

Damit wurde das Ziel, einen geeigneten Prozess für die Entschwefelung von Mitteldestillaten in Brennstoffzellen-APUs zu entwickeln für kerosinbetriebene Luftfahrtanwendungen erreicht. Zur Weiterverfolgung des Prozesses sind folgende Arbeiten vordringlich:

- Die Dauerhaltbarkeit der Entschwefelungseinheit muss über eine Betriebszeit von 5000 h durch Langzeitversuche mit der Pilotanlage nachgewiesen werden.
- Um auch mit hochschwefelhaltigen Kerosinen mit bis zu 3000 ppm Schwefel eine zuverlässigen Absenkung des Schwefelgehaltes im Produkt auf maximal 10 ppm zu gewährleisten, ist eine weitere Optimierung des Prozesses erforderlich. Ansatzpunkte hierfür sind die Geometrie des Reaktors, die Partikelgröße des Katalysators und die Untersuchung unterschiedlicher Katalysatoren. Insbesondere Nickel-Katalysatoren versprechen eine bessere Entschwefelungsleistung.

Daneben sollte die weitere Entwicklung von Adsorbentien und Membranen zur Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen beobachtet werden. Bei geeigneten neuen Materialien ist zu prüfen, ob damit die Entschwefelung bei geringeren Temperaturen und Drücken als bei der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger möglich ist.

Für Heizöl EL haben die Untersuchungen dagegen gezeigt, dass die Entschwefelung in Brennstoffzellen-APUs auch mit den verfügbaren alternativen Ansätzen zur Entschwefelung derzeit nicht möglich ist. Um Brennstoffzellen-APUs auf Schiffen einzusetzen, müssen daher die folgenden weiteren Arbeiten durchgeführt werden:

- In der Literatur wird berichtet, dass die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger zur Entschwefelung von Gasölfractionen geeignet ist. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Laborversuchen wurde jedoch der Katalysator während des Betriebes mit Heizöl EL zerstört. Daher sind die Auswirkungen von Additiven und Markierstoffen in Heizöl EL auf unterschiedliche Katalysatoren zur hydrierenden Entschwefelung zu untersuchen, so dass die Ursache der Katalysatorschädigung ermittelt und ein geeigneter Katalysator ausgewählt werden kann.
- Sobald neu entwickelte Adsorbentien und Membranmaterialien zur Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen verfügbar sind, ist mit diesen die Umsetzbarkeit des Prozesses aus Pervaporation und Adsorption für die Entschwefelung von Heizöl EL zu überprüfen.

8 Literatur

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change: Fourth Assessment Report - Climate Change 2007: The Physical Science Basis – Summary for Policymakers, Genf, Schweizerische Eidgenossenschaft, 2007, S. 5ff.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change: Fourth Assessment Report - Climate Change 2007: Synthesis Report – Summary for Policymakers, Genf, Schweizerische Eidgenossenschaft, 2007, S. 4
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change: Fourth Assessment Report - Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability – Summary for Policymakers, Genf, Schweizerische Eidgenossenschaft, 2007, S. 19f.
- [4] Gerling, J.P.: Erdöl – Reserven, Ressourcen und Reichweiten – eine Situationsbeschreibung aus Sicht des BGR, DGMK Tagungsbericht 2005-1, 2005, S. 15
- [5] Dagget, D., Freeh, J., Balan, C., Birmingham, D.: Fuel Cell APU for Commercial Aircraft, Proceedings Fuel Cell Seminar, Miami Beach, U.S.A., 2003
- [6] Grube, T., Menzer, R., Samsun, R.C., Pasel, J., Peters, R.: Optionen und Herausforderungen des Einsatzes von Auxiliary Power Units in mobilen Anwendungen, VDI-Berichte Nr. 1975, 2006, S. 488 – 528
- [7] Benz, W.: Einfluss von Schwefelverbindungen in flüssigen Kohlenwasserstoffen auf ein Brennstoffzellen-Gesamtsystem am Beispiel eines katalytischen Crackers mit nachgeschalteter PEMFC, Dissertation, Universität Duisburg, 2005
- [8] Hagen, J.: Technische Katalyse – Eine Einführung, Weinheim, 1996, S. 199
- [9] Pasel, J., Meißner, J., Porš, Z., Samsun, R.C., Tschauder, A., Peters, R.: Autothermal reforming of commercial Jet A-1 on a 5 kW_e scale, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, 2007, S. 4847 – 4858
- [10] Song, C.: An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, Catalysis Today, Vol. 86, 2003, S. 211ff.
- [11] Ito, R., van Veen, R.: On novel processes for removing sulphur from refinery streams, Catalysis Today, Vol. 116, 2006, S. 446 – 460
- [12] Förster, F.: Das Buch vom Erdöl, Deutsche BP AG, Hamburg, 1978, S. 163
- [13] Onken, U.; Behr, A.: Chemische Prozeßkunde – Lehrbuch der Technischen Chemie Band 3, 1996
- [14] Rachner, M.: Die Stoffeigenschaften von Kerosin Jet A-1, DLR-Mitteilung 98-01, Köln, 1998
- [15] Ministry of Defence: Defence Standard 91-91; Turbine Fuel, Aviation Kerosine Type, Jet A-1, Nato Code: F-35, Joint Service Designation: AVTUR, Issue 5, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, 2005
- [16] Lee, I.C., Ubanyionwu, H.C.: Determination of sulfur contaminants in military jet fuels, Fuel, Vol. 87, 2007, S. 312 – 318
- [17] Faith, L.E., Ackerman, G.H., Henderson, H.T.: Heat sink capability of Jet A fuel: heat transfer and coking studies, NASA CR-72951, 1971, S. 45
- [18] Society of Automotive Engineers: Handbook of Aviation Fuel Properties, Alpharetta, U.S.A., 2004, S. 1-30
- [19] Fröhling, J.C., Ludzay, J., Albers, G.: Zusammensetzung von Dieselmotorkraftstoffen aus deutschen Raffinerien, DGMK Forschungsbericht 583, Hamburg, 2002, S. 50
- [20] DIN EN 590: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselmotorkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren, Deutsche Fassung EN 590, 2004

- [21] Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (10. BImSchV) vom 24.6.2004, BGBl. I Nr. 30 2004, S. 1342 – 1347
- [22] Gorek, W.: Zusammensetzung von Heizöl EL, Standard – Produktqualität 2004, DGMK Forschungsbericht 635, Hamburg, 2005, S. 2
- [23] DIN 51603-1: Flüssige Brennstoffe – Heizöle – Teil 1: Heizöl EL Mindestanforderungen, 2003, S.5f.
- [24] Verordnung zur Durchführung energiesteuerrechtlicher Regelungen und zur Änderung der Stromsteuer-Durchführungsverordnung vom 31.6.2006, BGBl I Nr. 37 2006, S. 1756
- [25] DIN ISO 8216-1: Mineralölerzeugnisse - Kraft- und Brennstoffe (Klasse F) – Klassifikation – Kategorien für Schiffahrtsbrennstoffe, Deutsche Fassung ISO 8216-1, 1991, S. 3
- [26] DIN ISO 8217: Petroleum products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels, 1996, S. 4
- [27] Der Rat der Europäischen Union: Richtlinie 1999/32/EG des Rates über eine Verringerung des Schwefelgehalts bestimmter flüssiger Kraft- oder Brennstoffe und zur Änderung der Richtlinie 93/12/EWG, ABLEG L 191, 1999, S. 59
- [28] Persönliche Mitteilung von Herrn Uli Nowak, Telefongespräch vom 23.3.2005
- [29] Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Karle, Telefongespräch vom 19.7.2005
- [30] Persönliche Mitteilung von Herrn Rettberg, Telefongespräch vom 19.7.2005
- [31] Verordnung zur Durchführung des Mineralölsteuergesetzes (MinöStV) vom 15.9.1993, BGBl I, S. 1602
- [32] Andersson, J.T., Schwefel in Erdöl – Ein problematisches Element?, Chem. Unserer Zeit, Vol. 39, 2005, S. 116-120
- [33] Roberz, B.: Bestimmung polycyclischer aromatischer Schwefelheterocyclen aus der Verbrennung von Kraftstoffen, Dissertation Universität Münster, Bielefeld, 2005, S. 14
- [34] Coleman, H.J., Hopkins, R.L., Thompson, C.J.: Highlights of Some 50 Man-Years of Petroleum Sulfur Studies by Bureau of Mines, International Journal of Sulfur Chemistry, Vol. B, 1971, S. 56 ff.
- [35] Novak, W.J., Stanley J.F., ExxonMobil Technologies for Ultra Low Sulfur Gasoline and Diesel – An Overview with Recent Commercial Examples, Presentation to Instituto Argentino del Petroleo y del Gas Meeting, ExxonMobil Research and Engineering, 2003, S. 15
- [36] Velu, S., Ma, X., Song, C., Namazian, M., Sethuraman, S., Venkataraman, G.: Desulfurization of JP-8 Jet Fuel by Selective Adsorption over Ni-based Adsorbent for Micro Solid Oxide Fuel Cells, Energy&Fuels, Vol. 19, 2005, S. 1116 – 1125
- [37] Schmitz, C.: Zur Kinetik und zur verbesserten Reaktionsführung der hydrierenden Tiefentschwefelung von Dieselöl, Dissertation Universität Bayreuth, Bayreuth, 2003
- [38] Porš, Z.: Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen Dissertation RWTH Aachen, Jülich 2005
- [39] Peters, R., Meißner, J.: Gasaufbereitung für Brennstoffzellen, Chemie Ingenieur Technik, Vol. 76, Nr. 10, 2004, S. 1555 – 1558
- [40] Schmidt, J., Baumeister, J.: Durability and Reliability in High-Temperature Reformed Hydrogen PEFCs, ECS Transactions, Vol. 3, Nr. 1, 2006, S. 861 – 869
- [41] Cheng, Z., Zha, S., Liu, M.: Influence of cell voltage and current on sulfur poisoning behaviour of solid oxide fuel cells, Journal of Power Sources, Vol. 172, 2007, S. 688 – 693
- [42] Palm, C., Cremer, P., Peters, R., Stolten, D.: Small-scale testing of a precious metal catalyst in the autothermal reforming of various hydrocarbon feeds, Journal of Power Sources, Vol. 106, 2002, S. 231 – 237
- [43] Speight, J.G.: The chemistry and technology of petroleum, Boca Raton, U.S.A., 2007
- [44] Jess, A., Datsevich, L., Schmitz, C., Gudde, N.J.: Zur Verbesserung der Tiefentschwefelung von

-
- Kraftstoffen durch den Einsatz eines Vorsättigers und eines Flüssigkreislaufs, Chemie Ingenieur Technik, Vol. 75, 2003, S. 1040
- [45] Gislason, J.: Refiners' Sulfur Dilemma – Phillips sulfur-removal process nears commercialization, Oil & Gas Journal, 19.11.2001
- [46] Conoco Phillips: S-Zorb SRT – S-Zorb in Action, http://www.coptechnologysolutions.com/sulfur_removal/szorb/szorb_action/index.htm, abgerufen am 27.2.2008
- [47] Johnson, M.M., Sughrue, E.L., Owen, S.A.: Desulfurization of Middle Distillates, Patent: WO 03/054117 A1, 2003
- [48] Conoco Phillips: S-Zorb Sulfur Removal Technology, World Fuels Conference, Brüssel, Belgien, 2001
- [49] Benfer, R., Haarde, W., Zehner, P.: Mehrphasenströmungen in verfahrenstechnischen Apparaten, Chem.-Ing.-Tech, Vol. 65, 1993, S. 1067
- [50] Datsevich, L.B., Mukhortov, D.A.: Multiphase fixed-bed technologies – Comparative analysis of industrial processes, Applied Catalysis A: General, Vol. 261, 2004, S. 143 - 161
- [51] Jess, A., Datsevich, L.B., Gudde, N.J.: Purification process, Patent: WO 03/091363 A1, 2003
- [52] Pasel, J., Samsun, R.C., Tschauder, A., Schmitt, D., Peters, R., Stolten, D.: Design and Test of a Two-Stage Water-Gas-Shift Reactor at a 5 kW_e-Scale, Proceedings 3rd European PECF Forum, Luzern, Schweizerische Eidgenossenschaft, 2005
- [53] Lucas, K.: Thermodynamik – Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen, Heidelberg, 2000, S. 403f.
- [54] Frolich, K., Tauch, E.J., Hogan, J.J., Peer, A.A.: Solubilities of Gases in Liquids at high pressure, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 23, 1931, S. 548 – 550
- [55] Ronze, D., Fongarland, P., Pitault, I., Forissier, M.: Hydrogen solubility in straight run gasoil, Chemical Engineering Science, Vol. 57, 2002, S. 547 – 553
- [56] Tremper, K.K., Prausnitz, J.M.: Solubility of Inorganic Gases in High-Boiling Hydrocarbon Solvents, Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 21, 1976, S. 295 – 299
- [57] Berlin, N.H., McCall, P.P.: Improvements in the Hydrofining of Hydrocarbon Liquids, Patent: GB 934907
- [58] Datsevich, L.B., Mukhortov, D.A.: Process for hydrogenation of organic compounds, Patent: RU 2083540
- [59] Schmitz, C., Datsevich, L., Jess, A.: Deep desulfurization of diesel oil: kinetic studies and process-improvement by the use of a two-phase reactor with pre-saturator, Chem. Eng. Sc., Vol. 59, 2004, S. 2821 – 2829
- [60] Datsevich, L.B., Mukhortov, D.A.: Pre-saturation in multiphase fixed-bed reactors as a method for process intensification/reactor minimization, Catalysis Today, Vol. 120, 2007, S. 71-77
- [61] Wache, W., Datsevich, L., Jess, A., Neumann, G.: Improved deep desulphurisation of middle distillates by a two-phase reactor with pre-saturator, Fuel, Vol. 85, 2006, S. 1483 – 1493
- [62] Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Munsch, Besprechung vom 13.10.2005
- [63] Marx, W.: Adsorptive Entschwefelung von Kerosin für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellensystemen, Diplomarbeit RWTH Aachen, Forschungszentrum Jülich GmbH (IEF-3), 2007
- [64] Bathen, D., Breitbach, M.: Adsorptionstechnik, Berlin, 2001
- [65] Wedler, G.: Adsorption – Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption, Weinheim/Bergstr., 1970
- [66] Kümmel, R., Worch, E.: Adsorption aus wäßrigen Lösungen, Leipzig, 1990
- [67] Basmadjian, D.: The little Adsorption Book – A Practical Guide for Engineers and Scientists, Boca Raton, USA, 1997

- [68] Irvine, R. L.: Process for Desulfurizing Gasoline and Hydrocarbon Feedstocks, Patent: US5730860, 1998
- [69] Irvine, R. L., D. M. Varraveto: Adsorption process for removal of nitrogen and sulphur, PTQ summer, 1999, S. 44
- [70] Babich, I.V., Moulijn, J.A.: Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, *Fuel*, Vol 82, 2003, S. 620
- [71] Frye, R.A., Rehms, D.L., Mophett E.L.: Regenerable adsorbent for removing sulphur species from hydrocarbon fluids, Patent: US6531052, 2003
- [72] Heinzel, J. et. Al., U.S. Navy Sorbent Development for Liquid-Phase Removal of Sulfur From Logistics Fuels for Fuel Cell Applications, *Proceedings Fuel Cell Seminar*, San Antonio, U.S.A, 2006
- [73] King, C.J.: Separation Processes based on reversible chemical complexation. In: Rousseau, R.W.: *Handbook of Separation Process Technology*, New York, 1987, S. 760-774
- [74] Yang, R.T.: *Adsorbents: Fundamentals and Application*, New York, 2003, S. 191
- [75] Yang R.T., Takahashi, A., Yang, F.H.: New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by π -Complexation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 40, 2001, S. 6236 – 6239
- [76] Takahashi, A., Yang, F.H., Yang, R.T.: New Sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 41, 2002, S. 2487 – 2496
- [77] Hernández-Maldonado, A.J., Yang, R.T.: New Sorbents for Desulfurization of Diesel Fuels via π -Complexation, *AIChE Journal*, Vol. 50, 2004, S. 791-801
- [78] Hernández-Maldonado, A.J., Stamatidis, S.D., Yang, R.T., He, A.Z., Cannella, W.: New Sorbents for Desulfurization of Diesel Fuels via π Complexation: Layered Beds and Regeneration, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43, 2004, S. 769-776
- [79] Hernández-Maldonado, A.J., Yang, R.T.: Desulfurization of Commercial Jet-Fuels by Adsorption via π -Complexation with Vapor Phase Ion Exchanged Cu(I)-Y Zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43, 2004, S. 6142-6149
- [80] Hernández-Maldonado, A.J., Yang, R.T.: Desulfurization of Diesel Fuels by Adsorption via π -Complexation with Nickel(II)-Exchanged X- and Y-Zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43, 2004, S. 1081-1089
- [81] Hernández-Maldonado, A.J., Yang, F.H., Qi, G., Yang, R.T.: Desulfurization of transportation fuels by π -Complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 56, 2005, S. 111-126
- [82] Wang, Y., Yang, F.H., Yang, R.T., Heinzel, J.M., Nickens, A.D.: Desulfurization of High-Sulfur Jet Fuel by π -Complexation with Copper and Palladium Halide Sorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, 2006, S. 7649-7655
- [83] Hernández-Maldonado, A.J., Yang, R.T.: Desulfurization of Transportation Fuels by Adsorption, *Catalysis Reviews*, Vol. 46, 2004, S. 134
- [84] Jayaraman, A., Yang, F.H., Yang, R.T.: Effects of Nitrogen Compounds and Polyaromatic Hydrocarbons on Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via π -Complexation with Cu(I)-Y Zeolite, *Energy & Fuels*, Vol. 20, 2006, S. 909-914
- [85] Ma, X., Velu, S., Kim, J.H., Song, C.: Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulphur quantification for fuel cell applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 56, 2005, S. 137 – 147
- [86] Velu, S., Song, C., Engelhard, M.H., Chin, Y.H.: Adsorptive Removal of Organic Sulfur Compounds from Jet Fuel over K-Exchanged NiY Zeolites Prepared by Impregnation and Ion Exchange, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 44, 2005, S. 5740 – 5749
- [87] Poshusta, J., Martin, J.L.: Desulfurization Method, Apparatus, and Materials, Patent: US2006/0076270, 2006
- [88] Poshusta, J., Schneider, E.M., Stevens, T., Kulprathipanja, A.: On-Board Desulfurization of High

-
- Sulfur Fuels, Proceedings Fuel Cell Seminar, San Antonio, U.S.A., 2004
- [89] Poshusta J., Kulprathipanja, A., Schneider E.N.: Desulfurization Systems for High Sulfur Liquid Fuels, Proceedings Fuel Cell Seminar, Palm Springs, U.S.A., 2005
- [90] Li, Z., Kabachus, S., Ye, N., Fokema, M.: Diesel an Jet Fuel Processors for Portable Power Applications, Proceedings Fuel Cell Seminar, Honolulu, U.S.A., 2006
- [91] Jess, A., Wasserscheidt, P., Eßer, J.: Einsatz Ionischer Flüssigkeiten zur Entschwefelung von Produktströmen bei der Erdölverarbeitung, Chem. Ing. Techn., Vol. 76, 2004, S. 1407-1408
- [92] Jess, A., Wasserscheidt, P.: Tiefentschwefelte Kraftstoffe - Konventionelle Verfahren und neue Methoden, Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Vol. 14, Nr.3, 2002, S.145-154
- [93] Esser, J., Wasserscheid, P., Jess, A.: Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids, Green Chem., Vol. 6, 2004, S. 316 – 322
- [94] Eßer, J.: Tiefentschwefelung von Mineralölfractionen durch Extraktion mit ionischen Flüssigkeiten, Dissertation Universität Bayreuth, Aachen, 2006
- [95] Düryn, C.: Entschwefelung von Heizöl EL mit ionischen Flüssigkeiten, Studienarbeit RWTH Aachen, Forschungszentrum Jülich GmbH (IEF-3), 2005
- [96] Huang, C, Chen, B., Zhang, J, Liu, Z., Li, Y.: Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids, Energy & Fuels, Vol. 18, 2004, S. 1862 – 1864
- [97] Walter, H.G.: Untersuchung zur Entschwefelung von Erdöl mit Hilfe von Plasmabehandlung von Modellverbindungen, Dissertation Universität Tübingen, Bielefeld, 1984, S. 19
- [98] Suhr, H. et.al.: Entschwefelung von flüssigen Erdöl und Erdölfractionen durch Oxidation mit angeregtem Sauerstoff, Forschungsbericht Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH KfK-PEF 43, Karlsruhe, 1988, S. 5f.
- [99] Che, Y., Ma, W., Ren, Y., Chen, C., Zhang, X., Zhao, J., Zang, L.: Photooxidation of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene Sensitized by N-Methylquinolinium Tetrafluorobate: Mechanism and Intermediates Investigation, J. Phys. Chem. B, Vol. 109, 2005, S. 8270 – 8276
- [100] Schenck, G.O., Krauch, C.H., Zur photosensibilisierten O₂-Übertragung auf Schwefel-Verbindungen. Neuer Weg zu Sulfoxyden, Angew. Chem, Vol. 74, 1962, S. 510
- [101] Latassa, D., Enger, O., Thilgen, C., Habicher, T., Offermanns, H., Diederichs, F., J. Mater. Chem., Vol. 12, 1993, S. 1993 – 1995
- [102] Yen, T.F.: Oxidative Entschwefelung von fossilen Kraftstoffen mit Ultraschall, Patent: WO0226916, 2002
- [103] Murata, S., Murata, K., Kidena, K., Nomura, M.: A Novel Oxidative Desulfurization System for Diesel Fuels with Molecular Oxygen in the Presence of Cobalt Catalysts and Aldehydes, Energy & Fuels, Vol 18, 2004, S. 116-121
- [104] Yu, G., Lu, S., Chen, H., Zhu, Z.: Oxidative Desulfurization of Diesel Fuels with Hydrogen Peroxide in the Presence of Activated Carbon and Formic Acid, Energy&Fuels, Vol 19, 2005, S. 447 – 452
- [105] Ali, M.F., Al-Malki, A., El-Ali, B., Martinie, G., Siddiqui, M.N.: Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques, Fuel, Vol. 85, 2006, S. 1354 – 1363
- [106] Levy, R.E., Rappas, A.S., Sudhakar, C., Nero, V.P., Decanio, S.J., Hydrodesulfurization of Oxidized Sulfur Compounds in Liquid Hydrocarbons, Patent: WO2003014266
- [107] Schilling, B.M., Alvarez, L.M., Wang, D.I.C., Cooney, C.L.: Continuous Desulfurization of Dibenzothiophene with Rhodococcusrhodochrous IGTS8 (ATCC 53968), Biotechnol. Prog., Vol. 18, 2002, S. 1207-1213
- [108] Labana, S., Pandey, G., Jain, R.K.: Desulphurization of dibenzothiophene and diesel oils by bacteria, Letters in Applied Microbiology, Vol. 40, 2005, S. 159–163
- [109] Li, F. L., Xu, P., Ma, C.Q., Luo, L.L., Wang, X.S.: Deep desulfurization of hydrodesulfurization-treated diesel oil by facultative thermophilic bacterium Mycobacterium sp. X7B, FEMS Microbio-

- logy Letters, Vol. 223, 2003, S. 301-307
- [110] Lee, I.S., Bae, H.S., Ryu, H.W., Cho, K.S., Chang, Y.K.: Biocatalytic Desulfurization of Diesel Oil in an Air-Lift Reactor with Immobilized *Gordonia nitida* CYKS1 Cells, *Biotechnol. Prog.*, Vol. 21, 2005, S. 781 – 785
 - [111] Kruse, A.: Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser, *Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe*, Vol. 33, Nr. 1, 2001, S. 59 – 70
 - [112] Bröll, D.: Partialoxidationen in überkritischem Wasser mit molekularem Sauerstoff – Die Reaktionen von Mehtanol, Methan und Propylen mit und ohne Silberkatalysatoren, *Dissertation Universität Darmstadt*, Darmstadt, 2001, S. 13
 - [113] Wikipedia - Die freie Enzyklopädie: Phasendiagramme, <http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Phasendiagramme.png>, abgerufen am 14.12.2007
 - [114] Vogelaar, B.M., Makkee, M., Moulijn, J.A.: Applicability of supercritical water as a reaction medium for desulfurization and demetallisation of gasoil, *Fuel Processing Technology*, Vol. 61, 1999, S. 265 – 277
 - [115] Katritzky, A.R., Barcock, R.A., Balasubramanian, M., Greenhill, J.V.: Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. Reactions of Sulfur-Containing Compounds in Supercritical Water at 460 °C, *Energy & Fuels* Vol. 8, 1994, S. 498 - 506
 - [116] Beckmann, T., Konrad, G.: Verfahren zur Abtrennung einer schwefelarmen Kraftstofffraktion, Patent: DE10239361A1, 2004
 - [117] Sethuraman, S., Namazian, M., Venkataraman, G., Elder, E., Song, C., Ma, X., Wantanabe, S.: Fuel Preprocessor and Desulfurizer for Fuel Cell Operation on Distillate Fuels, *Proceedings Fuel Cell Seminar*, Palm Springs, U.S.A., 2005
 - [118] Huang, X., King, D.L.: Gas-Phase Hydrodesulfurization of JP-8 Light Fraction Using Steam Reformate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, 2006, S. 7050 – 7056
 - [119] Namazian, M., Sethuraman, S., Venkataraman, G.: Fuel Processor (FPP) for a Solid Oxide Fuel Cell Auxilliary Power Unit, Final Report DOE Grant DE-FG36-02GO12058, Sunnyvale, U.S.A., 2004
 - [120] Ho, W.S.W., Sirkar, K.K: *Membrane Handbook*, New York, 1992, S. 4
 - [121] Melin, T., Rautenbach, R.: *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Berlin, 2004
 - [122] Baker, R. W.: *Membrane Technology and Applications*, Chichester, 2004
 - [123] Winterhoff, M.: Entschwefelung von Kerosin durch Pervaporation, *Diplomarbeit FH Furtwangen*, Forschungszentrum Jülich GmbH (IEF-3), 2007
 - [124] Nunes, S.P., Peinemann, K.V.: *Membrane Technology for the chemical Industry*, Weinheim, 2001, S. 287ff.
 - [125] Balko, J., Bourdillon, G., Wynn, N.: Membrane separation for producing ULS gasoline, *PTQ Spring* 2003, S. 17
 - [126] White, L.S., Franklin, R., Wormsbecher, D., Lesemann, M.: Membrane separation for sulfur reduction, Patent: US 2004/0211706 A1, 2004
 - [127] Durai-Swamy, K.: Membrane Desulfurization of Logistic Fuels for Fuel Cell Auxiliary Power Units, 2006 Aviation Technical Committee Meetings of the Coordinating Research Council, Alexandria, U.S.A. 2006
 - [128] Duraiswamy, K., Woods, R.R.: Multi-Stage Sulfur Removal System and Processor for an Auxiliary Fuel System, Patent: WO2006/084002, 2006
 - [129] ISO/DIS 20846: Petroleum products – Determination of total sulfur content of liquid petroleum products – Ultraviolet fluorescence method, 2002
 - [130] Chambers, L., Duffy, M.L.: Determination of Total and Specificatd Sulfur Content in Petrochemical Samples Using a Pulsed Flame Photometric Detector, *Journal of Chromatographic Science*,

Vol. 41, 2003, S. 528 – 534

- [131] DIN EN ISO 19739: Erdgas - Bestimmung von Schwefelverbindungen mittels Gaschromatographie, 2005, S. 54
- [132] Janssen, A.: Energetische Betrachtung der Entschwefelung von Mitteldestillaten, Studienarbeit RWTH Aachen, Forschungszentrum Jülich GmbH (IEF-3), 2007
- [133] Lehn, J., Wegmann, H.: Einführung in die Statistik, Stuttgart, 1992, S. 118ff.
- [134] Schucker, C.: Thin film composite membrane prepared by deposition from a solution, Patent: US 4921611, 1990
- [135] Katarzynski, D., Staudt-Bickel, C.: Separation of multi component aromatic/aliphatic mixtures by pervaporation with copolyimide membranes, Desalination, Vol. 189, 2006, S. 81 – 86
- [136] Reschke, C.: Entschwefelung von Kerosin durch Pervaporation, Studienarbeit Universität Duisburg Essen, Forschungszentrum Jülich GmbH (IEF-3), 2007
- [137] Yang, R.T., Yang F.H., Takahashi, A., Hernandez-Maldonado, J.: Selective Sorbents for Purification of Hydrocarbons, Patent. US2004/0040891, 2004
- [138] Aslam, I.: Adsorptive desulfurization of kerosine and diesel for fuel processing in fuel cell systems, Master Thesis FH Aachen, Forschungszentrum Jülich GmbH (IEF-3), 2007, S. 35ff.
- [139] Wang, Y.: Deep Desulfurization of Middle Destillates by Selective Adsorption for Fuel Cell Applications, Master Thesis Universität Paderborn, Forschungszentrum Jülich GmbH (IEF-3), 2007
- [140] Tesoro Corporation: Material Safety Data Sheet Jet Fuel, www.tsocorp.com/stellent/groups/corpomm/documents/tsocorp_documents/msdsjetfuel.pdf, abgerufen am 14.2.2008
- [141] Dechema Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.: CHEMSAFE Datenbank für sicherheitstechnische Kenngrößen, abgerufen am 29.5.2007
- [142] Bockhardt, H.D., Güntzschel, P., Poetschukat, A: Grundlagen der Verfahrenstechnik für Ingenieure, Stuttgart, 1977, S. 93ff.
- [143] Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Leonid Datsevich, E-Mail vom 20.12.2007
- [144] Persönliche Mitteilung von Herrn Jan Wieneke, E-Mail vom 10.1.08
- [145] Persönliche Mitteilung von Herrn Menzer, Gespräch vom 10.3.08
- [146] Amphlett, S.C., Mann, R.F., Peppley, B.A., Roberge, P.R., Rodrigues, A., Salvador, J.P.: Simulation of 250 kW diesel fuel processor/PEM fuel cell system, Journal of Power Sources, Vol. 71, 1998, S. 179-184
- [147] DIN EN ISO 6946: Bauteile- Wärmedurchlasswiderstand und Wärmedurchgangskoeffizient- Berechnungsverfahren, Deutsches Institut für Normung, 1996
- [148] Microtherm Inc.:Produktinformation, <http://www.microtherm.uk.com/site/index.asp>, abgerufen am 29.12.2007
- [149] Thomas, W.J., Crittenden, B.: Adsorption Technology and Design, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998, S 181
- [150] Persönliche Mitteilung von Herrn Torsten Brinkmann, Telefongespräch vom 21.12.2007
- [151] Körting GmbH: Arbeitsblätter für die Strahlpumpen-Anwendung und die Vakuumtechnik, 2007, S. A1-5
- [152] Leybold Oerlikon GmbH: Produktinformation zu der Drehschieberpumpe S1,5, 2007
- [153] National Institute of Standards and Technology: Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>, Database Number 69, June 2005, abgerufen am 13.11.2007
- [154] Cardesa, J.: Desulphurisation of kerosene by means of Pervaporation, Studienarbeit RWTH Aachen, Forschungszentrum Jülich GmbH (IEF-3), 2006
- [155] Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Datsevich, E-Mail vom 26.1.2008

8 Literatur

- [156] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen: VDI-Wärmeatlas – Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, Düsseldorf, 1988, S. DB-8
- [157] Thyssen Krupp VDM: Werkstoffblatt Nr. 4129 – Nicrofer[®] 3220, Werdohl, 2003
- [158] Verband der keramischen Industrie e.V.: Brevier Technische Keramik,
www.keramverband.de/brevier_dt/brevier.htm, abgerufen am 20.2.2008

9 Anhang

9.1 Verzeichnisse

9.1.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1:	Globale Emissionen anthropogener Treibhausgase von 1970 bis 2004 [2]	1
Abb. 2-1:	Verfahrensfließbild der hydrierenden Entschwefelung [43, S. 578]	19
Abb. 2-2:	Reaktionsprinzip des S-Zorb Prozesses nach [46]	21
Abb. 2-3:	Verfahrensfließbild des S-Zorb Prozesses [45, S. 74]	22
Abb. 3-1:	Verfahrensfließbild für die hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättigung	25
Abb. 3-2:	a) Stoffmengenanteile für in Kerosin gelöstes Reformat und gelösten reinen Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Gesamtdruck im Vorsättiger von 30 bar; b) Abhängigkeit der maximalen umsetzbaren Schwefelkonzentration in Jet A-1 vom Wasserstoffpartialdruck im Vorsättiger für reinen Wasserstoff und für Reformat bei einer Temperatur im Vorsättiger von 202°C	28
Abb. 3-3:	Schema des Adsorptions-Desorptionsprozesses [63, S. 15]	31
Abb. 3-4:	Darstellung des Gleichgewichtes der Flüssigphasenadsorption durch Adsorptionsisothermen nach [67, S. 4]	32
Abb. 3-5:	Konzentrationsprofil in einem Festbettadsorber nach [66, S. 161]	33
Abb. 3-6:	Verlauf der Durchbruchskurve [63, S. 24]	34
Abb. 3-7:	Mesoscopic Devices Entschwefelungssystem; links: 50 kW Einheit, rechts: 5 kW Prototyp [88]	38
Abb. 3-8:	Konzept zur Extraktion von Schwefelverbindungen aus Diesel mit ionischen Flüssigkeiten [92, S. 149]	40
Abb. 3-9:	Mehrstufige extraktive Entschwefelung von Heizöl EL mit den ionischen Flüssigkeiten [EMIM][EtSO ₄] und [BMIM][OcSO ₄] nach [95, S. 39f.]	42
Abb. 3-10:	Schematische Darstellung des Unipure Verfahrens [11, S.454]	46
Abb. 3-11:	4-stufiger Umwandlungsprozess zur Entfernung des Schwefels aus Dibenzothiophen mit Bakterien [107]	47
Abb. 3-12:	Phasendiagramm des Wassers nach [113]	48
Abb. 3-13:	Reaktoren zur destillativen Abtrennung a) der Firma Altex Technologies und b) des Pacific Northwest National Laboratory [117, S. 14; 118]	50
Abb. 3-14:	Prinzipien der Permeatabfuhr: a) Absenkung des Partialdrucks durch das Anlegen eines Vakuums; b) Spülung der Permeatseite mit einem Spülgasstrom	55
Abb. 3-15:	Konzept zur Entschwefelung von Kerosin der Intelligent Energy Inc. [128]	57
Abb. 4-1:	Verteilung der Schwefelverbindungen in der leichtsiedenden Teilfraktion in Abhängigkeit vom Destillatanteil für die Kraftstoffe a) Jet A-1 A, b) Jet A-1 B	67
Abb. 4-2:	Verteilung der Schwefelverbindungen in der leichtsiedenden Teilfraktion in Abhängigkeit vom Destillatanteil für die Kraftstoffe a) Kerosin A, b) Kerosin B und c) Kerosin C	68
Abb. 4-3:	Verteilung der Schwefelverbindungen in der leichtsiedenden Teilfraktion in Abhängigkeit vom Destillatanteil für die Kraftstoffe a) Heizöl EL, schwefelarm b) Heizöl EL, standard	69

Abb. 4-4:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Entschwefelung durch Pervaporation	71
Abb. 4-5:	Leistungsdaten der untersuchten Membranen mit dem Kraftstoff Jet A-1 A (bzw. Jet A-1 B für M-4) bei $T_{\text{Permeat}} = -196^{\circ}\text{C}$; Die detaillierten Versuchsparameter sind dem Anhang (Kap. 9.2.1) zu entnehmen [136; 154; 123]	73
Abb. 4-6:	Einfluss des Feedvolumenstroms auf den Permeatfluss und den Anreicherungsfaktor bei $T_{\text{Feed}} = 60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Permeat}} = -196^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Permeat}} = 5 \text{ mbar}$	75
Abb. 4-7:	Einfluss der Membrantemperatur auf den Permeatfluss und den Anreicherungsfaktor bei $T_{\text{Permeat}} = -196^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Permeat}} = 2 \text{ mbar}$, $\dot{V}_{\text{Feed}} = 460 \text{ ml/min}$ nach [123]	76
Abb. 4-8:	Einfluss des Permeatdrucks auf den Permeatfluss und den Anreicherungsfaktor bei $T_{\text{Feed}} = 75^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Permeat}} = -196^{\circ}\text{C}$, $\dot{V}_{\text{Feed}} = 460 \text{ ml/min}$ nach [123]	76
Abb. 4-9:	Einfluss der permeatseitigen Kondensationstemperatur auf den transmembranen Fluss und den Anreicherungsfaktor bei $T_{\text{Feed}} = 70^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{Permeat}} = 15 \text{ mbar}$, $\dot{V}_{\text{Feed}} = 460 \text{ ml/min}$ nach [123]	78
Abb. 4-10:	REM-Aufnahmen der Membran M-3; links: Neuzustand; rechts: nach ca. 150 Betriebsstunden bei einer Betriebstemperatur zwischen 50°C und 85°C	80
Abb. 4-11:	Leistungsdaten der Membranen M-2 und M-5 mit leichtsiedenden Fraktionen des Kraftstoffs Jet A-1 A bei $T_{\text{Permeat}} = -196^{\circ}\text{C}$; Die detaillierten Versuchsparameter sind dem Anhang (Kap. 9.2.2) zu entnehmen [136, 123]	81
Abb. 4-12:	Prinzipskizze des Versuchsaufbaus zur adsorptiven Entschwefelung	83
Abb. 4-13:	Ermittlung der Durchbruchskurve und des kumulierten Schwefelgehaltes aus zeitlich diskreten Probenmengen	85
Abb. 4-14:	Verlauf des kumulierten Schwefelgehaltes im Produkt der sechs untersuchten Adsorbentien für den Kraftstoff Jet A-1 A	88
Abb. 4-15:	Vergleich der kumulierten Durchbruchskurve von Jet A1-A mit denen für niedrigrsiedende Teilfraktionen des Kraftstoffs. $T_{\text{Ads}} = T_{\text{U}}$, $\text{LHSV} = 0,8 \text{ h}^{-1}$ nach [139]	90
Abb. 4-16:	Verlauf des kumulierten Schwefelgehaltes im Produkt der sechs untersuchten Adsorbentien für eine destillativ abgetrennte 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A; Aufgrund der geringen Adsorptionkapazität ist die Durchbruchskurve für A-10 nicht abgebildet.	91
Abb. 4-17:	a) Versuchsplan zur Bestimmung des Einflusses der Adsorptionstemperatur und der LHSV auf die Adsorptionskapazität; b) Adsorptionskapazität in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur und der LHSV	92
Abb. 4-18:	Regeneration des Adsorbens A-5 mit typischen Regenerationsbedingungen	94
Abb. 4-19:	Einfluss der Gaszusammensetzung auf die kumulierte Durchbruchskurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{\text{Ads}} = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{LHSV} = 1$, $T_{\text{Reg}} = 500^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV} = 655 \text{ h}^{-1}$, $t_{\text{H}} = 3 \text{ h}$	95
Abb. 4-20:	Einfluss der Regenerationstemperatur T_{Reg} auf die kumulierte Durchbruchskurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{\text{Ads}} = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{LHSV} = 1$, $\text{GHSV} = 655 \text{ h}^{-1}$, $t_{\text{H}} = 3 \text{ h}$	96
Abb. 4-21:	Einfluss der GHSV auf die kumulierte Durchbruchskurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{\text{Ads}} = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{LHSV} = 1$, $T_{\text{Reg}} = 400^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{H}} = 3 \text{ h}$	97
Abb. 4-22:	Einfluss der Haltezeit t_{H} auf die kumulierte Durchbruchskurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{\text{Ads}} = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, $T_{\text{Reg}} = 400^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV} = 655 \text{ h}^{-1}$	98

Abb. 4-23:	Einfluss der Reaktordurchmessers d_R auf die kumulierte Durchbruchskurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{Ads}=20^\circ\text{C}$, $LHSV = 1\text{ h}^{-1}$, $T_{Reg} = 500^\circ\text{C}$, $GHSV = 655\text{ h}^{-1}$, $t_H = 3\text{h}$	99
Abb. 4-24:	Einfluss der Schüttungshöhe l_R auf die kumulierte Durchbruchskurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{Ads}=20^\circ\text{C}$, $LHSV = 1\text{ h}^{-1}$, $T_{Reg} = 500^\circ\text{C}$, $GHSV = 655\text{ h}^{-1}$, $t_H = 3\text{h}$	100
Abb. 4-25:	Einfluss der Partikelgröße d_p auf die kumulierte Durchbruchskurve mit einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A1-A bei $T_{Ads}=20^\circ\text{C}$, $LHSV = 1$, $T_{Reg} = 500^\circ\text{C}$, $GHSV = 655\text{ h}^{-1}$, $t_H = 3\text{h}$	101
Abb. 4-26:	Einfluss des Schwefelgehaltes im Kraftstoff $c_{S,0}$ auf die kumulierte Durchbruchskurve bei $T_{Ads}=20^\circ\text{C}$, $LHSV = 1$, $T_{Reg} = 500^\circ\text{C}$, $GHSV = 655\text{ h}^{-1}$, $t_H = 3\text{h}$	102
Abb. 4-27:	Vergleich der kumulierten Durchbruchskurve für Heizöl EL, Standard, Heizöl EL, schwefelarm und Jet A.-1 bei $T_{Ads}=20^\circ\text{C}$, $LHSV = 1$, $T_{Reg} = 400^\circ\text{C}$, $GHSV = 655\text{ h}^{-1}$, $t_H = 3\text{h}$	103
Abb. 4-28:	Fließbild der Teststandes zur hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger	106
Abb. 4-29:	Löslichkeit von Reformatgas in Kerosin im Sättigungszustand in Abhängigkeit von der Temperatur (gemessene Werte nach [143], MPCP GmbH)	108
Abb. 4-30:	Entschwefelung des Kraftstoffs Kerosin B-2000 mit Wasserstoff und Reformatgas bei $T = 390^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 30\text{ bar}$; $p_{Ref} = 70\text{ bar}$, $LHSV = 0,7\text{ h}^{-1}$	109
Abb. 4-31:	Abhängigkeit des Schwefelgehaltes im Produkt als Funktion des Schwefelgehaltes im Kerosin bei $T = 390^\circ\text{C}$; $p_{Ref} = 70\text{ bar}$, $LHSV = 0,7\text{ h}^{-1}$	110
Abb. 4-32:	a) Versuchsplan zu Bestimmung des Temperatur- und Druckeinflusses im Reaktor auf den Schwefelgehalt im Produkt; b) Schwefelgehalt im Produkt in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck im Reaktor bei $LHSV = 0,7\text{ h}^{-1}$	111
Abb. 4-33:	Abhängigkeit der Entschwefelung von der Raumgeschwindigkeit bei $T = 390^\circ\text{C}$, $p = 30\text{ bar}$ mit Kerosin C;	113
Abb. 4-34:	Schwefelgehalt im Produkt als Funktion der Laufzeit mit Heizöl EL als Kraftstoff	114
Abb. 5-1:	Schematische Darstellung der Entschwefelung mit destillativer Abtrennung einer leichtsiedenden Teilfraktion, die anschließend adsorptiv auf den Zielwert von 10 ppm-S entschwefelt wird	118
Abb. 5-2:	Mögliche Anordnungen von Wärmetauschern zur Wärmerückgewinnung aus dem Destillat- und dem Rückstandsstrom	120
Abb. 5-3:	Energieaufwand zur destillativen Abtrennung einer leichten Teilfraktion für einen Modelldieselmotorkraftstoff in Abhängigkeit vom Destillatanteil und der Anordnung der eingesetzten Wärmetauscher zur Wärmerückgewinnung	121
Abb. 5-4:	Schema der betrachteten Wärmeübergänge in einem Teilstück des Adsorbers	128
Abb. 5-5:	Energiebilanz um eine Adsorbensschüttung	129
Abb. 5-6:	Einfluss der Regenerationstemperatur auf den Energieaufwand, die benötigte Adsorbensmenge sowie den Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption	131
Abb. 5-7:	Einfluss der Raumgeschwindigkeit des Luftstroms zur Regeneration auf den Energieaufwand, die benötigte Adsorbensmenge sowie den Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption	132
Abb. 5-8:	Einfluss der Haltezeit der Regenerationstemperatur auf den Energieaufwand, die benötigte Adsorbensmenge sowie den Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption	133

Abb. 5-9:	Einfluss des Destillatanteils auf den Energieaufwand, die benötigte Adsorbensmenge sowie den Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption	134
Abb. 5-10:	Einfluss der Anzahl der Adsorbenschüttungen auf den Energieaufwand, die benötigte Adsorbensmenge sowie den Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption	135
Abb. 5-11:	Energieaufwand, benötigte Adsorbensmenge sowie zuzuführender Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption im optimalen Betriebspunkt bei Betrieb mit unterschiedlichen Kerosinqualitäten	137
Abb. 5-12:	Energieaufwand, Adsorbensmenge sowie der Feedstrom bei der Entschwefelung durch destillative Abtrennung und Adsorption von Heizöl EL	139
Abb. 5-13:	Schematische Darstellung zur Entschwefelung durch Pervaporation und Adsorption	140
Abb. 5-14:	Ein- und zweistufiges Konzept zur Entschwefelung durch Pervaporation	141
Abb. 5-15:	Temperaturdifferenz ΔT zwischen zugeführtem Kraftstoff und dem Produkt- und Retentatstrom für Jet A-1	143
Abb. 5-16:	Massenströme und Schwefelgehalte in einem Membranmodul ohne und mit Kreislaufführung des zugeführten Kraftstoffes zur Erzielung eines Permeatstroms von 1 kg/h	144
Abb. 5-17:	Massenströme und Schwefelgehalte in der zweiten Membranstufe für ein vorentschwefeltes Permeat der ersten Membranstufe mit 1800 ppm Schwefel	146
Abb. 5-18:	Energieaufwand, Adsorbensmenge sowie der Feedstrom bei der Entschwefelung von Kerosin durch Pervaporation und Adsorption mit Kreislaufführung	148
Abb. 5-19:	Energieaufwand, Adsorbensmenge sowie der Feedstrom bei der Entschwefelung von Kerosin durch Pervaporation und Adsorption ohne Kreislaufführung	149
Abb. 5-20:	Prozessschema der hydrierenden Entschwefelung	152
Abb. 5-21:	Zusammenhang zwischen dem Betriebsdruck und dem Schwefelgehalt in Jet A-1 für die vollständige Umsetzung der Schwefelverbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur im Vorsättiger	153
Abb. 6-1:	Verfahrensfließbild der Pilotanlage zur hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger	161
Abb. 6-2:	Seitenansicht der Pilotanlage zur hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger mit den Komponenten: 1) Sättiger, 2) Behälter zur Phasentrennung, 3) elektrisch beheizte Rohrleitung zum Erhitzen des Kraftstoffs, 4) Reaktor mit Begleitheizung, 5) Separator zur Abtrennung des Schwefelwasserstoffs [155]	163
Abb. 6-3:	Messung des gelösten Reformatgases während des Betriebs der Pilotanlage im Vergleich zu den berechneten Werten für den Sättigungszustand.	165
Abb. 6-4:	Schwefelgehalt im zugeführten Kraftstoff sowie im Produkt nach dem Abtrennen des Schwefelwasserstoffs	165
Abb. 9-1:	Analyse der Haupteffekte der Feedtemperatur und des permeatseitigen Druckes auf den Anreicherungsfaktor und den transmembranen Fluss bei $\dot{V}_{Feed} = 460 \text{ ml/min}$, $T_{Permeat} = -196^\circ\text{C}$	196
Abb. 9-2:	Analyse der Wechselwirkungen zwischen der Feedtemperatur und dem permeatseitigen Druck in Bezug auf den Anreicherungsfaktor und den transmembranen Fluss bei $\dot{V}_{Feed} = 460 \text{ ml/min}$, $T_{Permeat} = -196^\circ\text{C}$	197
Abb. 9-3:	REM Aufnahme der Membran M-3 im Neuzustand	199
Abb. 9-4:	REM Aufnahme der Probe 50-2	200

Abb. 9-5:	REM Aufnahme der Probe 50-4	200
Abb. 9-6:	REM Aufnahme der Probe 75-2	201
Abb. 9-7:	REM Aufnahme der Probe 75-4	201
Abb. 9-8:	REM Aufnahme der Probe 90-2	202
Abb. 9-9:	REM Aufnahme der Probe 90-4	202
Abb. 9-10:	a) Haupteffekte der Adsorptionstemperatur T_{Ads} und b) der LHSV auf die Adsorptionskapazität des Adsorbens A-5 zur Entschwefelung einer 50 %(Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A	209
Abb. 9-11:	Wechselwirkungen der Adsorptionstemperatur und der LHSV in Bezug auf die Adsorptionskapazität des Adsorbens A-5 zur Entschwefelung einer 50 %(Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A	210
Abb. 9-12:	a) Haupteffekte der Temperatur T_R und b) des Druckes im Reaktor auf den Schwefelgehalt im Produkt des Hydrofiners mit Vorsättiger für den Kraftstoff Kerosin C	212
Abb. 9-13:	Wechselwirkungen der Temperatur und des Druckes im Reaktor in Bezug auf den Schwefelgehalt im Produkt des Hydrofiners mit Vorsättiger für die ntschwefelung des Kraftstoffs Kerosin C	213

9.1.2 Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Jet A-1 Spezifikation nach dem britischen Standard DEF STAN 91-91 Issue 5 [15, 2005, S. 3f.]	8
Tab. 2-2:	Spezifikation für Dieselmotorkraftstoff nach DIN EN 590 [20, S. 6; 19]	10
Tab. 2-3:	Spezifikation für Heizöl EL nach DIN 51603-1 [23]	11
Tab. 2-4:	Spezifikation für Destillatkraftstoffe nach DIN ISO 8217 [26]	12
Tab. 2-5:	Erdölvorkommen und Massenanteil an Schwefel in Prozent in den Fraktionen [12]	13
Tab. 2-6:	Aliphatische Schwefelverbindungen [34]	14
Tab. 2-7:	Heterocyclische Schwefelverbindungen [34; 35; 36, S. 1119]	14
Tab. 2-8:	Standardreaktionsenthalpien für die hydrierende Entschwefelung [37, S. 9]	20
Tab. 2-9:	Betriebsbedingungen für den S-Zorb Prozess mit Mitteldestillaten [47, S. 4ff.]	21
Tab. 3-1:	Durchbruchskapazitäten für ein Produkt mit 1 ppm Schwefel von ausgewählten π -Komplex-Adsorbentien für U.S. Dieselmotorkraftstoff mit einem Schwefelgehalt von 297 ppm [83]	36
Tab. 3-2:	Durchbruchskapazitäten der Adsorbentien Cu(I)-Y (VPIE) und PdCl ₂ /AC für ein Produkt mit 1 ppm, bzw. 9 ppm Schwefel mit JP-5 mit einem Schwefelgehalt von 1172 ppm [82, S. 7652ff.]	36
Tab. 3-3:	Durchbruchskapazitäten von Adsorbentien auf Nickel Basis für ein Produkt mit 10 ppm Schwefel mit verschiedenen Kraftstoffen [85; 36, S. 1116 ff.; 86]	37
Tab. 3-4:	Verteilungskoeffizient K_N als Maß für die Extraktionseffizienz für verschiedene ionische Flüssigkeiten [94, S. 45ff.; 93, S. 317].	41
Tab. 3-5:	Reduktion des Schwefelgehaltes für verschiedene Mitteldestillate [117; 73, S. 10]	51
Tab. 3-6:	Kennwerte von Membranen zur Entschwefelung von Naphthafraktionen bei 74-78°C und einem Permeatdruck von 4 mbar [126, S. 4ff.]	56
Tab. 4-1:	Messgenauigkeit der Gesamtschwefelanalyse mit dem Schwefelanalysator Mitsubishi TS-100	61
Tab. 4-2:	Zuordnung der Peakflächen zu Gruppen von Schwefelverbindungen	62
Tab. 4-3:	Eingesetzte Analyseverfahren mit der jeweils angewandten Norm	63
Tab. 4-4:	Stoffdaten der verwendeten Kerosinkraftstoffe	64
Tab. 4-5:	Anteile der Schwefelverbindungen in den auf 2000 ppm und 3000 ppm dotierten Kerosin-B und Jet A-1 A Proben	65
Tab. 4-6:	Stoffdaten der Heizöl EL Proben	66
Tab. 4-7:	Im Rahmen der Vergleichsstudie zur Reduzierung des Schwefelgehaltes im Permeat untersuchte Membranen.	72
Tab. 4-8:	Haupteffekte und Wechselwirkungen der Feedtemperatur und des Permeatdruckes in Bezug auf den Anreicherungsfaktor und den transmembranen Fluss bei $\dot{V}_{Feed} = 460 \text{ ml/min}$.	77
Tab. 4-9:	Einfluss der Kerosinqualität auf den transmembranen Fluss und den Anreicherungsfaktor bei $T_{Feed} = 60^\circ\text{C}$, $T_{Permeat} = -196^\circ\text{C}$, $p_{Perm} = 5 \text{ mbar}$, $\dot{V}_{Feed} = 769 \text{ ml/min}$	79
Tab. 4-10:	Vergleich der Entschwefelungsleistung für Heizöl EL mit 1030 ppm Schwefel und Jet A-1 A bei $T_{Feed} = 60^\circ\text{C}$, $T_{Permeat} = -196^\circ\text{C}$, $p_{Perm} = 5 \text{ mbar}$, $\dot{V}_{Feed} = 717 - 745 \text{ ml/min}$	79
Tab. 4-11:	Abmessungen und Geometrie des für Laboruntersuchungen eingesetzten Festbettadsorbers	83

Tab. 4-12:	Im Rahmen der Vergleichsstudie zur Flüssigphasenentschwefelung untersuchte Adsorbentien	87
Tab. 4-13:	Haupteffekte und Wechselwirkungen der Temperatur und der LHSV bei der Adsorption auf die Adsorptionskapazität.	93
Tab. 4-14:	Zusammensetzung des Abgasstromes des Katalytbrenner, das zur Regeneration des Adsorbens A-5 eingesetzt wurde (siehe Abb. 4-19)	95
Tab. 4-15:	Druckverluste in der Adsorbenschüttung in Abhängigkeit von der Temperatur für $d_p=250 - 1000 \mu\text{m}$, $l_R=200 \text{ mm}$, $GHSV = 655 \text{ h}^{-1}$.	104
Tab. 4-16:	Beladung des Adsorbens mit Kraftstoff nach der Adsorption, nach Ausblasen des Kraftstoffs mit einem Inertgas sowie der Kraftstoffverlust	105
Tab. 4-17:	Zusammensetzung des für die Versuche zur hydrierenden Entschwefelung eingesetzten Reformatgases	106
Tab. 4-18:	Charakteristische Stoffdaten des CoMo-Katalysators C20-06-05 [37, S. 47]	107
Tab. 4-19:	Schritte zur Aktivierung des Katalysators C20-6-05 [37, S. 48]	107
Tab. 4-20:	Haupteffekte und Wechselwirkungen der Temperatur und des Druckes im Reaktor auf den Schwefelgehalt im Produkt bei $LHSV = 0,7 \text{ h}^{-1}$	112
Tab. 5-1:	Einflussparameter zur Bestimmung der Adsorptionskapazität des Adsorbens A-4 für den Kraftstoff Jet A-1	123
Tab. 5-2:	Eingangsparameter zur Auslegung des Adsorptionsprozesses	125
Tab. 5-3:	Parameter zur Festlegung des optimalen Betriebspunktes zur destillativen Abtrennung und Adsorption	136
Tab. 5-4:	Parameter zur Bestimmung des Betriebspunktes der Membran M-3	141
Tab. 5-5:	Betriebsparameter der zweiten Membranstufe	145
Tab. 5-6:	Bauvolumen der Entschwefelung durch Pervaporation und Adsorption, ausgelegt für Kerosin mit 3000 ppm-S	150
Tab. 5-7:	Parameter zur Bestimmung eines Betriebspunktes der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger für Jet A-1	152
Tab. 5-8:	Auslegungsparameter für die hydrierende Entschwefelung für eine Brennstoffzellen-APU mit einer Leistung von 5 kW_{el}	154
Tab. 5-9:	Energieaufwand zur hydrierenden Entschwefelung für die Entschwefelung von Jet A-1 mit 563 ppm-S und 3000 ppm-S auf einen Produktschwefelgehalt von 10 ppm	156
Tab. 5-10:	Zusammenstellung der betrachteten Zielgrößen für die untersuchten Entschwefelungsprozesse für den Kraftstoff Jet A-1 mit etwa 550 ppm-S und 3000 ppm-S. Die Verminderung des Wirkungsgrades bezieht sich auf den Systemwirkungsgrad der APU	158
Tab. 6-1:	Betriebspunkt der Pilotanlage zur hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger	164
Tab. 9-1:	Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungsleistung der Membran M-1 für Jet A-1 A.	193
Tab. 9-2:	Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungsleistung der Membran M-2 für Jet A-1 A.	193
Tab. 9-3:	Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungsleistung der Membran M-3 für Jet A-1 A.	193
Tab. 9-4:	Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungsleistung der Membran M-4 für eine destillativ abgetrennte 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 B	194

Tab. 9-5:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungsleistung der Membran M-2 für eine destillativ abgetrennte 20 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A	194
Tab. 9-6:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungsleistung der Membran M-5 für eine destillativ abgetrennte 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 B	194
Tab. 9-7:	Versuchsplan zur Bestimmung des Einflusses der Feedtemperatur und des Permeatdruckes auf den Anreicherungsfaktor und den transmembranen Fluss für die Entschwefelung von Jet A-1 A mit der Membran M-3 bei $\dot{V}_{Feed} = 460 \text{ ml/min}$, $T_{Permeat} = -196^{\circ}\text{C}$	195
Tab. 9-8:	Auswertematrix zur Bestimmung des Einflusses der Feedtemperatur und des Permeatdruckes auf den Anreicherungsfaktor und den transmembranen Fluss für die Entschwefelung von Jet A-1 A mit der Membran M-3 bei $\dot{V}_{Feed} = 460 \text{ ml/min}$, $T_{Permeat} = -196^{\circ}\text{C}$	195
Tab. 9-9:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-3 für Jet A-1 A	203
Tab. 9-10:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-5 für Jet A-1 A	203
Tab. 9-11:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-6 für Jet A-1 A	204
Tab. 9-12:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-7 für Jet A-1 A	204
Tab. 9-13:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-8 für Jet A-1 A	205
Tab. 9-14:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-9 für Jet A-1 A	205
Tab. 9-15:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungskapazität des Adsorbens A-5 für destillativ abgetrennte Teilfraktionen des Kraftstoffs Jet A-1 A mit unterschiedlichen Destillatanteilen	206
Tab. 9-16:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-3 für eine destillativ abgetrennte 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A	206
Tab. 9-17:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-4 für eine destillativ abgetrennte 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A	206
Tab. 9-18:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-5 für eine destillativ abgetrennte 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A	207
Tab. 9-19:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-8 für eine destillativ abgetrennte 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A	207
Tab. 9-20:	Versuchsbedingungen zur Unteruchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-10 für eine destillativ abgetrennte 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A	208
Tab. 9-21:	Versuchsplan zur Bestimmung des Einflusses der Adsorptionstemperatur und der LHVSV auf die Adsorptionskapazität des Adsorbens A-5 zur Entschwefelung einer 50 %(Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A	208

Tab. 9-22:	Auswertematrix zur Bestimmung des Einflusses der Adsorptionstemperatur und der LHSV auf die Adsorptionskapazität des Adsorbens A-5 zur Entschwefelung einer 50 % (Vol.) Teilfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A.	209
Tab. 9-23:	Versuchsplan zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur und des Druckes im Reaktor auf den Schwefelgehalt im Produkt des Hydrofiners mit Vorsättiger für den Kraftstoff Kerosin C	211
Tab. 9-24:	Auswertematrix zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur und des Druckes im Reaktor auf den Schwefelgehalt im Produkt	211
Tab. 9-25:	Koeffizienten zur Berechnung der Wärmekapazität von Jet A-1	214
Tab. 9-26:	Stoffwerte von Luft beim Druck $p = 1$ bar [156]	214
Tab. 9-27:	Stoffeigenschaften von des Edelstahl 1.4876 [158], der für die hochtemperaturfesten Apparate zur Fraktionierung, zur Adsorption und zu hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger eingesetzt wird	215
Tab. 9-28:	Stoffeigenschaften von Oxidkeramik (Al_2O_3) [158]	215

9.1.3 Verzeichnis der Akronyme und Formelzeichen

9.1.3.1 Akronyme

APU	Auxiliary Power Unit, Bordstromerzeugungseinheit
ASTM	American Society for Testing and Materials, Internationale Standardisierungsorganisation mit Sitz in den USA
C1-Benzothiophen	Methyl-Benzothiophen
C2-Benzothiophen	Dimethyl-Benzothiophen
C3-Benzothiophen	Trimethyl-Benzothiophen
C3-Thiophen	Trimethyl-Thiophen
DIN	Deutsche Industrienorm
DMA	Gasöl für den Seeverkehr der Güteklasse DMA
DMX	Gasöl für den Seeverkehr der Güteklasse DMX
FZJ	Forschungszentrum Jülich GmbH
HT-PEFC	High Temperature PEFC, Hochtemperatur Polymermembran-Brennstoffzelle
IEF-3	Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen des FZJ
IL	Ionic Liquid, ionische Flüssigkeit
Jet A	Flugturbinenkraftstoff für die zivile Luftfahrt in den USA
Jet A-1	Flugturbinenkraftstoff für die zivile Luftfahrt
JP-8	Flugturbinenkraftstoff für die militärische Luftfahrt
PEFC	Polymer Elektrolyte Fuel Cell, Polymer-Membran-Brennstoffzelle
PFPD	schwefelselektiver flammenphotometrischer Detektor
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell, Keramische Hochtemperaturbrennstoffzelle
[BMIM][O ₄ SO ₄]	1-n-Butyl-3-Methylimidazolium-Octylsulfat
[EMIM][EtSO ₄]	1-n-Butyl-3-Ethylimidazoliumethylsulfat
% (Masse)	Massenprozent
% (Vol.)	Volumenprozent

9.1.3.2 Griechische Formelzeichen

α	Wärmeübergangskoeffizient
$\alpha_{i,j}$	Selektivität
β_s	Anreicherungsfaktor bezüglich Schwefel
γ	Aktivitätskoeffizient
ρ	Dichte
$\mathcal{E}_R$	auf das Produkt bezogener Kraftstoffrückstand
$\mathcal{E}_{Verlust}$	auf das Produkt bezogener Kraftstoffverlust
η	Wirkungsgrad

λ	Wärmeleitfähigkeit
$\partial\mu$	chemisches Potential
$\Delta\pi$	osmotischer Druck

9.1.3.3 Lateinische Formelzeichen

A	Fläche
b_D	Mobilität
b	Wandstärke
c	Konzentration
c_S	massenbezogene Schwefelkonzentration
c_{Sk}	kumulierte Schwefelkonzentration
c_p	Wärmekapazität?
d	Durchmesser
d_P	Partikeldurchmesser
G	Freie Enthalpie
GHSV	Gas hourly space velocity, Raumgeschwindigkeit
H	Enthalpie
k	Wärmedurchgangskoeffizient
K_N	Verteilungskoeffizient
l	Länge
LHSV	Liquid hourly space velocity, Raumgeschwindigkeit
m	Masse
$\dot{m}_{Prod}$	Massenstrom
n	Anzahl der Messwerte
n_{Sch}	Anzahl der Adsorptionsschüttungen
$\dot{n}_k''$	Transmembraner Fluss
P	Leistung
p	Druck
p^0	Sattdampfdruck
p_D	Dampfdruck
$\dot{Q}$	Wärmestrom
R	Allgemeine Gaskonstante
S	Entropie
t	Zeit
T	Temperatur
V	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
w_D	Destillatanteil

9 Anhang

V	Geschwindigkeit
$V_{S,10}$	Durchbruchsvolumen für einen Schwefelgehalt von 10 ppm im Produkt
w_S	Adsorptionskapazität
$w_{S,10}$	Adsorptionskapazität für einen Schwefelgehalt von 10 ppm im Produkt
$\bar{x}$	Geschätzter Erwartungswert
x_R	Rückstandsanteil
x_{Verlust}	Anteil Kraftstoffverlust
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i in der flüssigen Phase
y_i	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase

9.1.3.4 Indizes

Ads	Adsorbens
El	elektrisch
Feed	zugeführter Kraftstoff
k	Komponente
M	Membran
R	Reaktor
s	Schwefel

9.2 Pervaporation

9.2.1 Versuchsbedingungen der Membran-Screeningversuche mit Jet A-1 A

Vers. Nr.	T_{Feed}	$\dot{V}_{Feed}$	T_{Permeat}	p_{Permeat}	Kraftstoff	c_{S,0}
	°C	ml/min	°C	mbar		ppm
S2-82	80	460	-196	22	Jet A-1 A	475
S2-83	51	460	-196	2	Jet A-1 A	465
S2-84	81	460	-196	27	Jet A-1 A	465

Tab. 9-1: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungsleistung der Membran M-1 für Jet A-1 A.

Vers. Nr.	T_{Feed}	$\dot{V}_{Feed}$	T_{Permeat}	p_{Permeat}	Kraftstoff	c_{S,0}
	°C	ml/min	°C	mbar		ppm
S2-26	70	307	-196	20	Jet A-1 A	443
S2-27	90	307	-196	20	Jet A-1 A	435

Tab. 9-2: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungsleistung der Membran M-2 für Jet A-1 A.

Vers. Nr.	T_{Feed}	$\dot{V}_{Feed}$	T_{Permeat}	p_{Permeat}	Kraftstoff	c_{S,0}
	°C	ml/min	°C	mbar		mg/l
S2-155	74	460	-196	2	Jet A-1 A	509
S2-156	74	460	-196	51	Jet A-1 A	509
S2-159	74	460	-196	26	Jet A-1 A	515
S2-169	74	460	-196	16	Jet A-1 A	567

Tab. 9-3: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungsleistung der Membran M-3 für Jet A-1 A.

Vers. Nr.	T_{Feed} °C	$\dot{V}_{\text{Feed}}$ ml/min	T_{Permeat} °C	p_{Permeat} mbar	Kraftstoff	$c_{\text{S},0}$ ppm
S7-52	138	702	-196	50	Jet A-1 A	527
S7-53+55	120	702	-196	50	Jet A-1 A	509
S7-54+56	120	702	-196	25	Jet A-1 A	509
S7-57	120	702	-196	5	Jet A-1 A	509

Tab. 9-4: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungsleistung der Membran M-4 für eine destillativ abgetrennte 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 B

9.2.2 Versuchsbedingungen der Membran-Screeningversuche zur Anreicherung des Schwefelgehaltes im Permeat

Vers. Nr.	T_{Feed} °C	$\dot{V}_{\text{Feed}}$ ml/min	T_{Permeat} °C	p_{Permeat} mbar	Kraftstoff	$c_{\text{S},0}$ ppm
S2-60	85	406	-196	2	20 %-Jet A-1 A	182
S2-62	70	406	-196	1	20 %-Jet A-1 A	190
S2-68	110	406	-196	1	20 %-Jet A-1 A	187

Tab. 9-5: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungsleistung der Membran M-2 für eine destillativ abgetrennte 20 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A

Vers. Nr.	T_{Feed} °C	$\dot{V}_{\text{Feed}}$ ml/min	T_{Permeat} °C	p_{Permeat} mbar	Kraftstoff	$c_{\text{S},0}$ ppm
S2-179	134	1200	-196	4	50 %-Jet A-1 A	217,76

Tab. 9-6: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungsleistung der Membran M-5 für eine destillativ abgetrennte 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 B

9.2.3 Faktorielle Versuchsplanung zur Optimierung der Feedtemperatur und des Permeatdruckes

Zur Optimierung Entschwefelung von Jet A-1 A mit der Membran M-3 wurde ein zweistufiger faktorieller Versuchsplan bezüglich der Feedtemperatur T_{Feed} und des Permeatdruckes p_{Permeat} durchgeführt. Dabei wurden die in Tab. 9-7 dargestellten Stufen $\hat{T}_{\text{Feed}}$ und $\hat{p}_{\text{Permeat}}$ der Parameter gewählt.

Faktor		Stufe	Wert
Feedtemperatur	T_{Feed}	-1	74
Feedtemperatur	T_{Feed}	+1	86
Permeatdruck	$p_{Permeat}$	-1	2
Permeatdruck	$p_{Permeat}$	+1	51

Tab. 9-7: Versuchsplan zur Bestimmung des Einflusses der Feedtemperatur und des Permeatdruckes auf den Anreicherungsfaktor und den transmembranen Fluss für die Entschwefelung von Jet A-1 A mit der Membran M-3 bei $\dot{V}_{Feed} = 460 \text{ ml/min}$, $T_{Permeat} = -196^\circ\text{C}$

Vers. Nr.	$\hat{T}_{Feed}$	$\hat{p}_{Permeat}$	Anzahl Versuche	Anreicherungs-faktor	95 %- Kon-fidenz-intervall	Fluss kg/h m ²	95 %- Kon-fidenz-intervall
1	-1	-1	5	0,60	0,02	5,64	0,16
2	-1	+1	3	0,36	0,09	0,19	0,08
3	+1	-1	6	0,69	0,06	7,83	0,58
4	+1	+1	5	0,42	0,01	0,85	0,08

Tab. 9-8: Auswertematrix zur Bestimmung des Einflusses der Feedtemperatur und des Permeatdruckes auf den Anreicherungsfaktor und den transmembranen Fluss für die Entschwefelung von Jet A-1 A mit der Membran M-3 bei $\dot{V}_{Feed} = 460 \text{ ml/min}$, $T_{Permeat} = -196^\circ\text{C}$

Daraus wurden die Haupteffekte HE der Feedtemperatur T_{Feed} und des Permeatdruckes $p_{Permeat}$ auf den transmembranen Fluss $\dot{n}''$ und den Anreicherungsfaktor β berechnet:

$$HE_{T_{Feed}, \dot{n}''} = \frac{\sum \dot{n}'' (\hat{T}_{Feed} = +1)}{2} - \frac{\sum \dot{n}'' (\hat{T}_{Feed} = -1)}{2} = \frac{7,83 + 0,85 - 5,64 - 0,19}{2} = 1,425 \quad (9-1)$$

$$HE_{T_{Feed}, \beta} = \frac{\sum \beta (\hat{T}_{Feed} = +1)}{2} - \frac{\sum \beta (\hat{T}_{Feed} = -1)}{2} = \frac{0,69 + 0,42 - 0,60 - 0,36}{2} = 0,073 \quad (9-2)$$

$$HE_{p_{Permeat}, \dot{n}''} = \frac{\sum \dot{n}'' (\hat{p}_{Permeat} = +1)}{2} - \frac{\sum \dot{n}'' (\hat{p}_{Permeat} = -1)}{2} = \frac{0,19 + 0,85 - 7,83 - 5,64}{2} = -6,215 \quad (9-3)$$

$$HE_{p_{Permeat}, \beta} = \frac{\sum \beta (\hat{p}_{Permeat} = +1)}{2} - \frac{\sum \beta (\hat{p}_{Permeat} = -1)}{2} = \frac{0,36 + 0,42 - 0,60 - 0,69}{2} = -0,257 \quad (9-4)$$

Die Haupteffekte sind in Abb. 9-1 mit den 95 %-Konfidenzintervallen grafisch dargestellt.

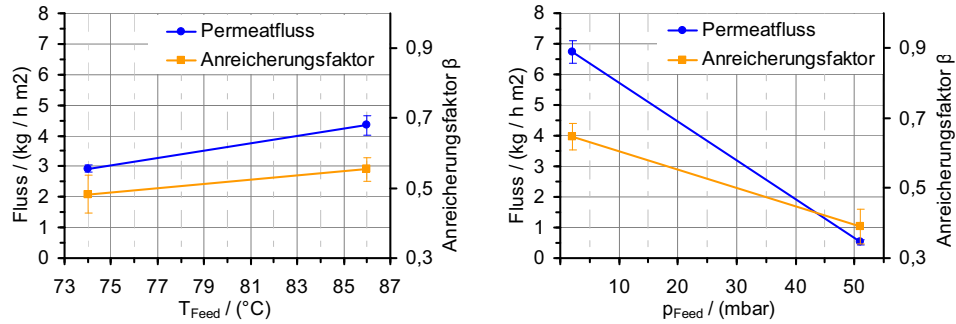


Abb. 9-1: Analyse der Haupteffekte der Feedtemperatur und des permeatseitigen Druckes auf den Anreicherungsfaktor und den transmembranen Fluss bei $\dot{V}_{Feed} = 460 \text{ ml/min}$, $T_{Permeat} = -196^\circ\text{C}$

Zur Beurteilung der Signifikanz eines Effektes wurde betrachtet, ob der Betrag der Konfidenzintervalle kleiner als der Effekt ist. Wurde die Feedtemperatur von 74°C auf 86°C erhöht, stieg der Anreicherungsfaktor beispielsweise nur um einen Betrag von 0,073 an. Da die Breite der Konfidenzintervalle $\pm 0,054$ für 74°C $\pm 0,034$ für 86°C betragen, ist die Summe der Beträge mit 0,088 größer als der Effekt. Daher liegt der gemessene Effekt innerhalb des Konfidenzintervalls und ist nicht signifikant. In der graphischen Darstellung wird dies dadurch deutlich, dass sich die Konfidenzintervalle der beiden Meßpunkte überschneiden. Dies gilt jedoch nur für den untersuchten Temperaturbereich von $74 - 86^\circ\text{C}$. Die Vorversuche haben für den Bereich von $50 - 86^\circ\text{C}$ einen signifikanten Einfluss der Feedtemperatur gezeigt (siehe Abb. 4-7). Da sich die Konfidenzintervalle der übrigen Effekte nicht überschneiden, sind diese signifikant.

Die Wechselwirkungen WW der Feedtemperatur und des Permeatdruckes in Bezug auf den transmembranen Fluss und den Anreicherungsfaktor wurden gemäß der Auswertematrix wie folgt berechnet:

$$WW_{\dot{n}''} = \frac{\sum \dot{n}''(\hat{T}_{Feed} \cdot \hat{p}_{Permeat} = +1)}{2} - \frac{\sum \dot{n}''(\hat{T}_{Feed} \cdot \hat{p}_{Permeat} = -1)}{2} \quad (9-5)$$

$$= \frac{5,64 + 0,85 - 0,19 - 7,83}{2} = -0,765$$

$$WW_{\beta} = \frac{\sum \beta(\hat{T}_{Feed} \cdot \hat{p}_{Permeat} = +1)}{2} - \frac{\sum \beta(\hat{T}_{Feed} \cdot \hat{p}_{Permeat} = -1)}{2} \quad (9-6)$$

$$= \frac{0,60 + 0,42 - 0,36 - 0,69}{2} = -0,013$$

Die Wechselwirkungen sind in Abb. 9-2 mit den 95 %-Konfidenzintervallen grafisch dargestellt.

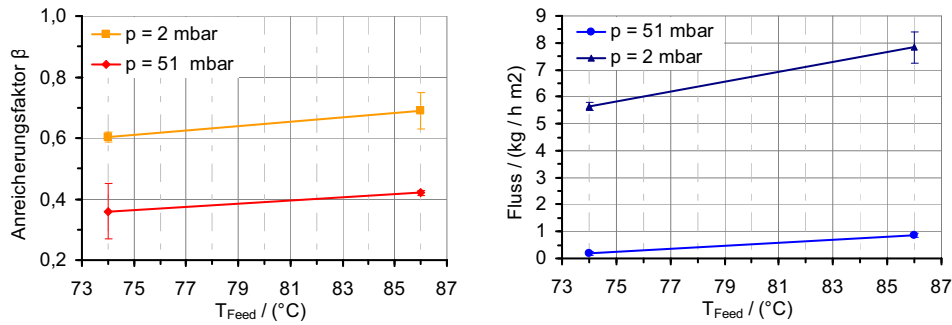


Abb. 9-2: Analyse der Wechselwirkungen zwischen der Feedtemperatur und dem permeatseitigen Druck in Bezug auf den Anreicherungsfaktor und den transmembranen Fluss bei $\dot{V}_{Feed} = 460 \text{ ml/min}$, $T_{Permeat} = -196^\circ\text{C}$

Besteht eine Wechselwirkung zwischen den Parametern, ist der Gesamteffekt eines Parameters vom Wert des anderen Parameters abhängig. Die Wechselwirkung von T_{Feed} und $p_{Permeat}$ bezüglich des Anreicherungsfaktors beträgt nur -0,13 und ist damit deutlich geringer als die Breite der Konfidenzintervalle. In Abb. 9-2 wird dies dadurch deutlich, dass die Geraden für die unterschiedlichen Druckniveaus im Rahmen der Konfidenzintervalle parallel verlaufen. In Bezug auf den transmembranen Fluss ist die Wechselwirkung dagegen signifikant, da die Geraden für 2 mbar und 51 mbar im Rahmen der Konfidenzintervalle nicht parallel verlaufen.

Das Regressionspolynom für den transmembranen Fluss wurde mit den signifikanten Haupteffekten und Wechselwirkungen bestimmt:

$$\hat{n}'' = \hat{n}_0'' + \sum b_i \cdot x_i \quad (9-7)$$

mit $\hat{n}_0''$ = Versuchsmittelwert

b_i Regressionskoeffizient

x_i = Einflussparameter oder Wechselwirkung der Einflussfaktoren

Der Regressionskoeffizient ist dabei der halbe Effekt eines Einflussparameters oder einer Wechselwirkung. Daraus folgt:

$$\hat{n}'' = \frac{5,64 + 0,18 + 7,83 + 0,85}{4} + \frac{1,425}{2} \hat{T}_{Feed} - \frac{6,215}{2} \hat{p}_{Permeat} - \frac{0,765}{2} \hat{T}_{Feed} \cdot \hat{p}_{Permeat} \quad (9-8)$$

$$\Rightarrow \hat{n}'' = 3,6275 + 0,7125 \hat{T}_{Feed} - 3,1075 \hat{p}_{Permeat} - 0,3825 \hat{T}_{Feed} \cdot \hat{p}_{Permeat} \quad (9-9)$$

Zu beachten ist, dass in dieser Form die entsprechenden Stufen $\hat{T}_{Feed}$ und $\hat{p}_{Feed}$ eingesetzt werden müssen, wie z.B. $\hat{T}_{Feed} = -1$ für $T_{Feed} = 74^{\circ}\text{C}$. Um die Werte der Variablen T_{Feed} und $p_{Permeat}$ direkt einzusetzen, muss das Polynom entsprechend transformiert werden:

$$\dot{n}'' = 3,63 + 0,119 (T_{Feed} - 80) - 0,127 (p_{Permeat} - 26,5) - \frac{(T_{Feed} - 80)(p_{Permeat} - 26,5)}{384,3} \quad (9-10)$$

Analog wird das Regressionspolynom für den Anreicherungsfaktor berechnet. Da der Effekt der Feedtemperatur und die Wechselwirkung der Feedtemperatur mit dem Permeatdruck nicht signifikant sind, gehen diese nicht in das Regressionspolynom ein:

$$\beta = \beta_0 + \sum b_i \cdot x_i \quad (9-11)$$

mit $\beta_0 =$ Versuchsmittelwert

$b_i =$ Regressionskoeffizient

$x_i =$ Haupteffekt oder Wechselwirkung

Daraus folgt.

$$\beta = \frac{0,60 + 0,36 + 0,69 + 0,42}{4} - \frac{0,257}{2} \hat{p}_{Permeat} \quad (9-12)$$

$$\Rightarrow \beta = 0,51750 - \frac{\hat{p}_{Permeat}}{7,7821} \quad (9-13)$$

Um den Wert des Parameters $p_{Permeat}$ direkt einzusetzen, muss das Polynom entsprechend transformiert werden:

$$\beta = 0,518 - \frac{p_{Perm} - 26,5}{190,7} \quad (9-14)$$

9.2.4 Temperatur-Zeit-Versuch zur Dauerhaltbarkeit der Membran M-3

Um den Alterungseffekt systematisch zu untersuchen wurden vier Membranproben bei unterschiedlichen Temperaturen bei Umgebungsdruck in Jet A-1 A eingelegt [123, S. 45 ff.]. Die Benennung der Proben sowie die jeweiligen Versuchsbedingungen sind in Tab. 5.9 dargestellt. Für die Versuche bei Raumtemperatur sind die Proben nicht abgebildet, da bei Raumtemperatur keine Veränderungen der Membran festgestellt wurden.

Bezeichnung der Probe	Versuchsdauer	Temperatur
	Tage	°C
50-2	2	50
50-4	4	50
75-2	2	75
75-4	4	75
90-2	2	90
90-4	4	90

Tab. 5.9: Bezeichnung der Proben und Versuchsbedingungen zur systematischen Untersuchung des Alterungseffektes der Membran M-3

Die REM Aufnahmen der Proben, die die Temperaturabhängigkeit der Alterungseffekte deutlich machen, sind im Folgenden aufgeführt.

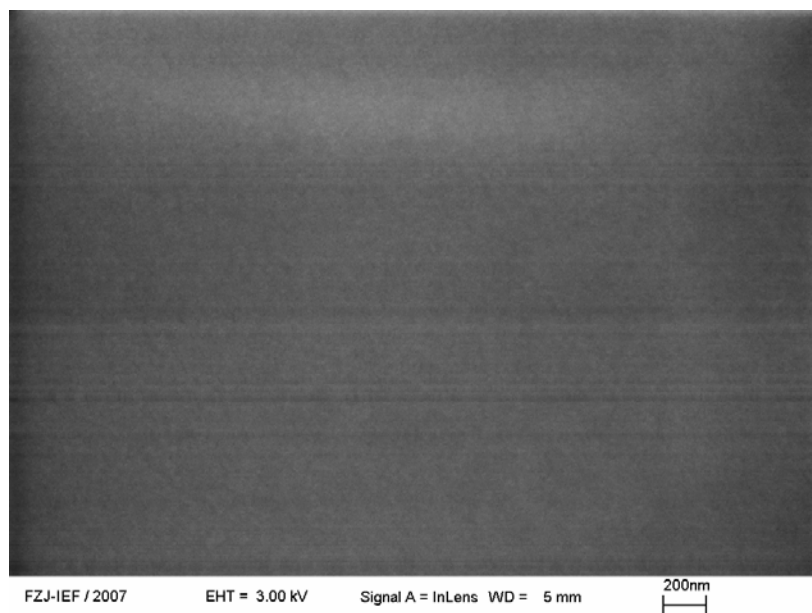


Abb. 9-3: REM Aufnahme der Membran M-3 im Neuzustand

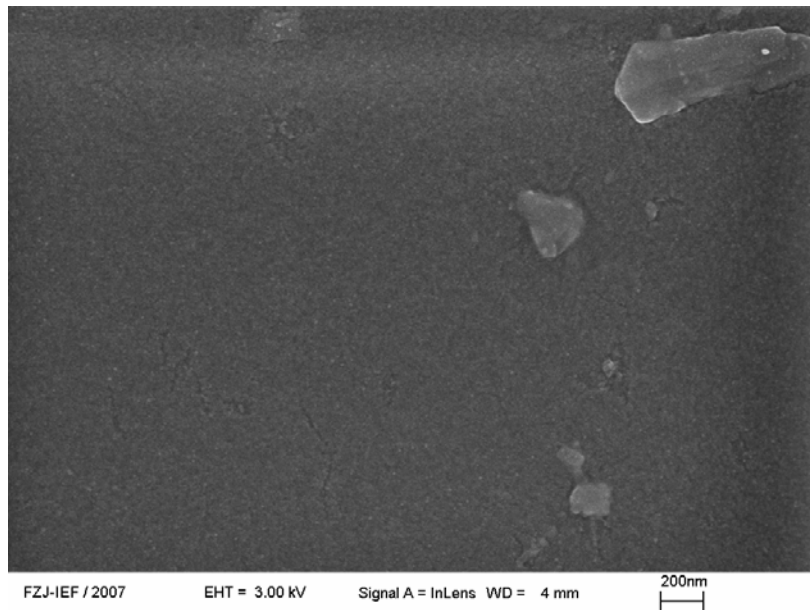


Abb. 9-4: REM Aufnahme der Probe 50-2

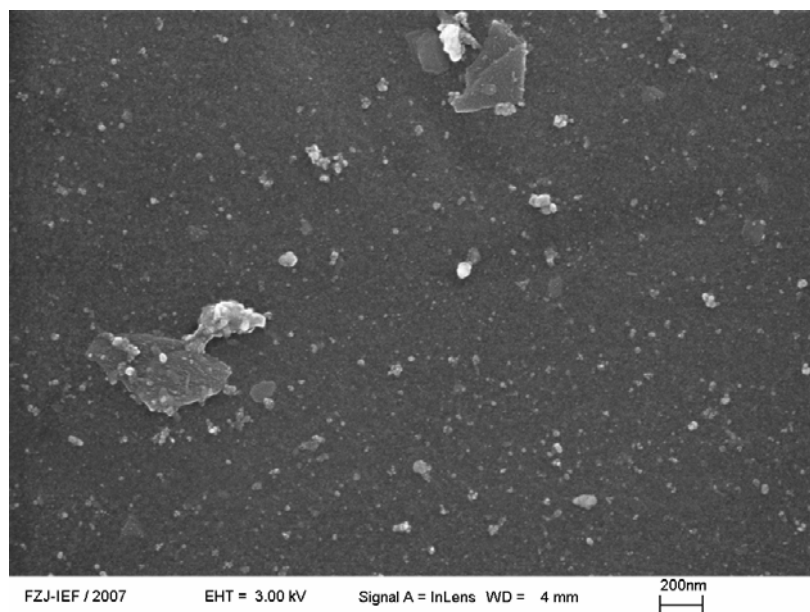


Abb. 9-5: REM Aufnahme der Probe 50-4

Bei 50°C ist nach zwei Tagen im Vergleich zu einer neuen Membran (Abb. 9-3) eine ange-
raute Oberfläche (Abb. 9-4). Nach vier Tagen haben sich vermehrt kleine Partikel gebildet
(Abb. 9-5). Es sind noch keine Defekte in der Membranoberfläche erkennbar.

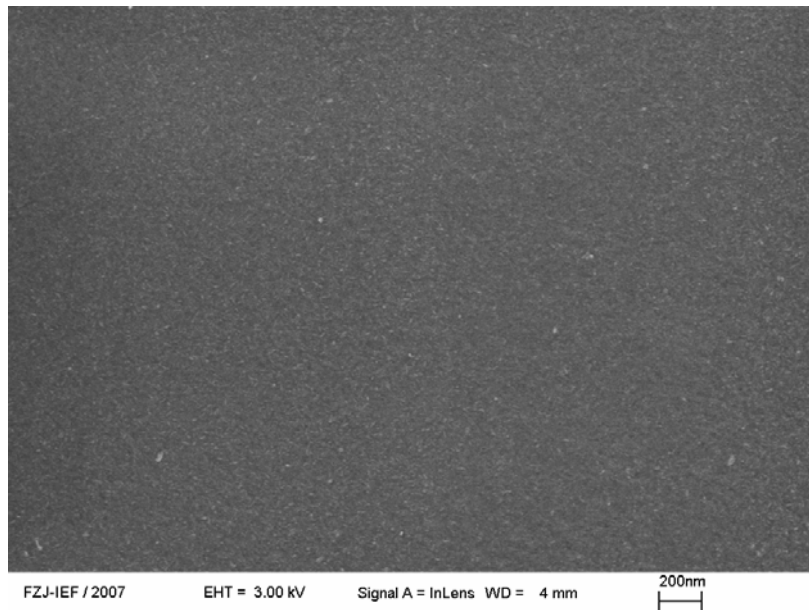


Abb. 9-6: REM Aufnahme der Probe 75-2

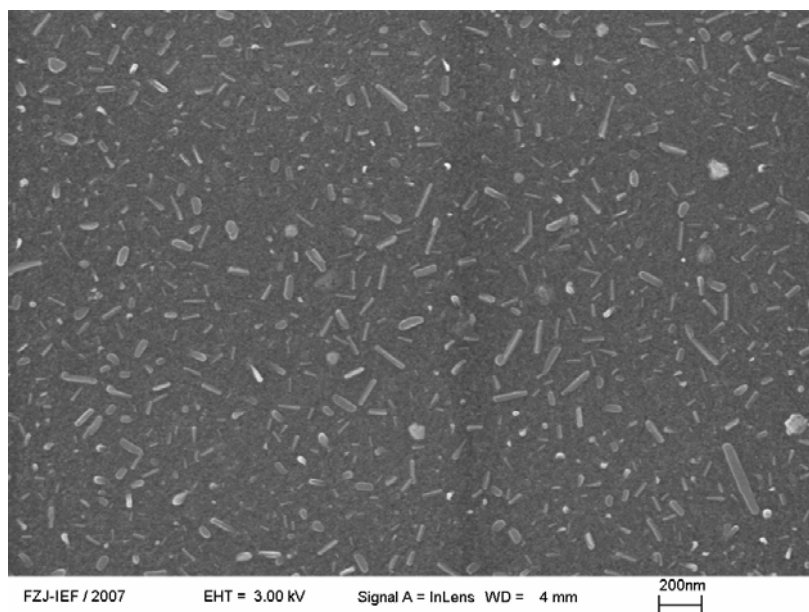


Abb. 9-7: REM Aufnahme der Probe 75-4

Bei 75°C ist nach zwei Tagen bei 75 °C wieder eine höhere Rauigkeit, jedoch keine Ablagerung von Partikeln zu erkennen (Abb. 9-6). Nach vier Tagen haben hat sich dagegen eine

große Anzahl von Partikeln mit einer Länge von bis zu 300 nm gebildet (Abb. 9-7). Eine Porenbildung ist auf der Oberfläche auch nach vier Tagen noch nicht zu erkennen.

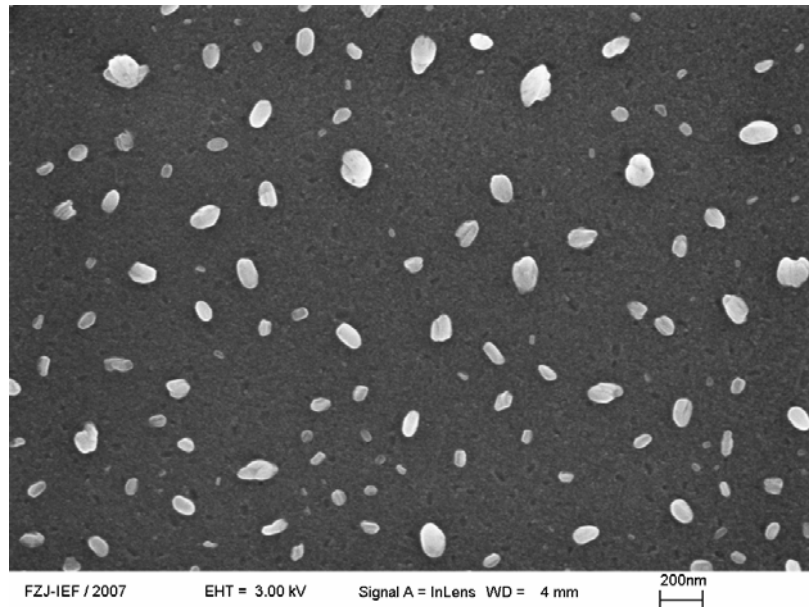


Abb. 9-8: REM Aufnahme der Probe 90-2

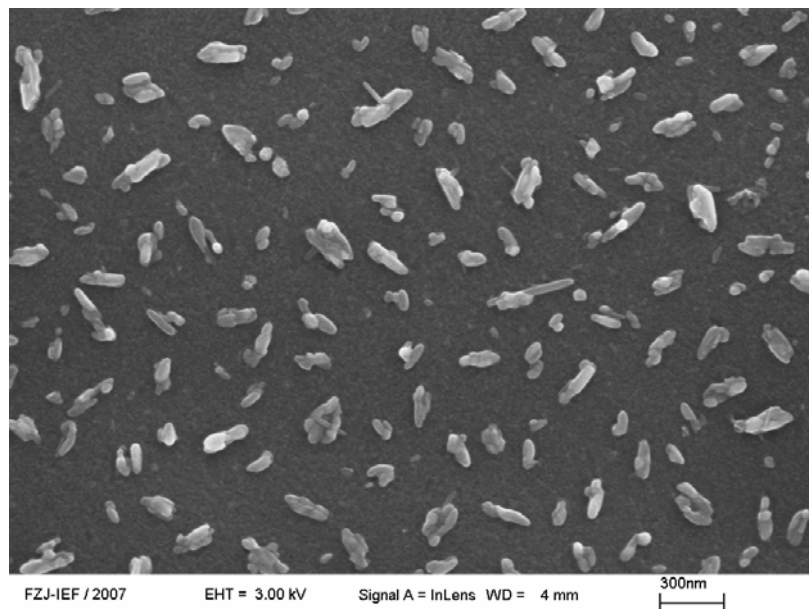


Abb. 9-9: REM Aufnahme der Probe 90-4

Bei 90 °C sind bereits nach zwei Tagen deutlich mehr Partikel erkennbar (Abb. 9-8). Außerdem sind zwischen den Partikeln Defekte mit Durchmessern von bis zu 45 nm zu erkennen. Sie sehen den in Kap. 4.5.4.5 beschriebenen Poren ähnlich, die während dem Versuchsbetrieb unter Vakuum beobachtet wurden. Jedoch durchdringen die hier gezeigten Defekte im Gegensatz zu den unter Vakuumbeaufschlagung entstandenen Poren nicht die aktive Schicht der Membran. Nach vier Tagen ist die Anzahl der Partikel weiter gestiegen. (Abb. 9-9). Durch eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) konnte festgestellt werden, dass die abgelagerten Partikel auf allen Proben schwefelhaltig waren.

9.3 Adsorption

9.3.1 Versuchsbedingungen der Screeningversuche mit Jet A-1

Aktivierung / Regeneration					Adsorption				
Vers. Nr.	Gas	T _{Reg} °C	t _H h	GHSV h ⁻¹	Vers. Nr.	Kraftstoff	c _{S,0} ppm	T _{Ads} °C	LHSV h ⁻¹
S8-32	Luft	250	3	655	S8-33	Jet A-1 A	563	20	1,45
S8-36	Luft	250	3	655	S8-38	Jet A-1 A	563	20	1,34
S8-40	Luft	250	3	655	S8-41	Jet A-1 A	563	20	1,42

Tab. 9-9: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-3 für Jet A-1 A

Aktivierung / Regeneration					Adsorption				
Vers. Nr.	Gas	T _{Reg} °C	t _H h	GHSV h ⁻¹	Vers. Nr.	Kraftstoff	c _{S,0} ppm	T _{Ads} °C	LHSV h ⁻¹
S8-39	Luft	500	3	655	S8-42	Jet A-1 A	563	20	1,45
S8-43	Luft	500	3	655	S8-48	Jet A-1 A	563	20	1,38
S8-49	Luft	500	3	655	S8-51	Jet A-1 A	563	20	0,98

Tab. 9-10: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-5 für Jet A-1 A

Aktivierung / Regeneration					Adsorption				
Vers. Nr.	Gas	T _{Reg} °C	t _H h	GHSV h ⁻¹	Vers. Nr.	Kraftstoff	c _{S,0} ppm	T _{Ads} °C	LHSV h ⁻¹
S8-45	Luft 10% H ₂ + 90% N ₂	400 450	3 5	655 655	S8-47	Jet A-1 A	563	120	1,39
S8-50	Luft 10% H ₂ + 90% N ₂	400 450	3 5	655 655	S8-52	Jet A-1 A	563	120	1,59
S8-53	Luft 10% H ₂ + 90% N ₂	400 450	3 5	655 655	S8-56	Jet A-1 A	563	120	1,41
S8-100	Luft 10% H ₂ + 90% N ₂	400 450	3 5	655 655	S8-104	Jet A-1 A	563	120	1,45
S8-105	Luft 10% H ₂ + 90% N ₂	400 450	3 5	655 655	S8-108	Jet A-1 A	563	120	1,50
S8-110	Luft 10% H ₂ + 90% N ₂	400 450	3 5	655 655	S8-113	Jet A-1 A	563	120	1,48
S8-114	Luft 10% H ₂ + 90% N ₂	400 450	3 5	655 655	S8-117	Jet A-1 A	563	120	1,23

Tab. 9-11: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-6 für Jet A-1 A

Aktivierung / Regeneration					Adsorption				
Vers. Nr.	Gas	T _{Reg} °C	t _H h	GHSV h ⁻¹	Vers. Nr.	Kraftstoff	c _{S,0} ppm	T _{Ads} °C	LHSV h ⁻¹
S1-80	2% H ₂ + 98% N ₂	350	6	392	S1-84	Jet A-1 A	563	60	1,40
S1-91	N ₂ 2% H ₂ + 98% N ₂	300 425	3 3	392 392	S1-94	Jet A-1 A	563	60	1,46
S1-95	5% H ₂ + 95% N ₂ 10% H ₂ + 90% N ₂	425 425	1 3	392 392	S1-98	Jet A-1 A	563	60	1,26

Tab. 9-12: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-7 für Jet A-1 A

Aktivierung / Regeneration					Adsorption				
Vers. Nr.	Gas	T _{Reg} °C	t _H h	GHSV h ⁻¹	Vers. Nr.	Kraftstoff	c _{S,0} ppm	T _{Ads} °C	LHSV h ⁻¹
S1-99	Luft 2% H ₂ + 98% N ₂	350	3	392	S1-101	Jet A-1 A	563	60	1,16
		450	4	392					
S1-114	Luft 2% H ₂ + 98% N ₂	350	3	392	S1-116	Jet A-1 A	563	60	1,41
		450	4	392					
S1-155	Luft 10% H ₂ + 90% N ₂	350	3	655	S1-157	Jet A-1 A	563	60	1,49
		400	5	655					
S1-173	Luft 10% H ₂ + 90% N ₂	350	3	655	S1-175	Jet A-1 A	563	60	1,60
		400	5	655					

Tab. 9-13: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-8 für Jet A-1 A

Aktivierung / Regeneration					Adsorption				
Vers. Nr.	Gas	T _{Reg} °C	t _H h	GHSV h ⁻¹	Vers. Nr.	Kraftstoff	c _{S,0} ppm	T _{Ads} °C	LHSV h ⁻¹
S8-78	Luft 5% H ₂ + 95% N ₂	350	6	655	S8-80	Jet A-1 A	563	20	1,48
		231	0,25	655					
S8-86	Luft 5% H ₂ + 95% N ₂	350	6	655	S8-87	Jet A-1 A	563	20	1,55
		231	0,25	655					
S8-89	Luft 5% H ₂ + 95% N ₂	350	6	655	S8-90	Jet A-1 A	563	20	1,50
		231	0,25	655					
S8-94	Luft 5% H ₂ + 95% N ₂	350	6	655	S8-95	Jet A-1 A	563	20	1,39
		231	0,25	655					
S8-97	Luft 5% H ₂ + 95% N ₂	350	6	655	S8-98	Jet A-1 A	563	20	1,53
		231	0,25	655					

Tab. 9-14: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-9 für Jet A-1 A

9.3.2 Bedingungen der Versuche mit unterschiedlichen Destillatanteilen

Aktivierung / Regeneration					Adsorption				
Vers. Nr.	Gas	T _{Reg} °C	t _H h	GHSV h ⁻¹	Vers. Nr.	Kraftstoff	c _{S,0} ppm	T _{Ads} °C	LHSV h ⁻¹
S3-64	Luft	400	3	655	S3-66	100 % Jet A-1 A	536	20	0,72
S3-96	Luft	400	3	655	S3-99	70 % Jet A-1 A	369	20	0,91
S3-13	Luft	400	3	655	S3-23	50 % Jet A-1 A	303	20	0,74
S3-105	Luft	400	3	655	S3-112	30 % Jet A-1 A	264	20	0,81
S3-115	Luft	400	3	655	S3-117	30 % Jet A-1 A	264	20	0,83

Tab. 9-15: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungskapazität des Adsorbens A-5 für destillativ abgetrennte Teilfraktionen des Kraftstoffs Jet A-1 A mit unterschiedlichen Destillatanteilen

9.3.3 Bedingungen der Screeningversuchen mit der 50 %(Vol.) Jet A-1 A Fraktion

Aktivierung / Regeneration					Adsorption				
Vers. Nr.	Gas	T _{Reg} °C	t _H h	GHSV h ⁻¹	Vers. Nr.	Kraftstoff	c _{S,0} ppm	T _{Ads} °C	LHSV h ⁻¹
S5-187	Luft	250	3	655	S5-189	50 % Jet A-1 A	290	20	0,99
S8-23	Luft	250	3	655	S8-24	50 % Jet A-1 A	286	20	1,03
S8-27	Luft	250	3	655	S8-29	50 % Jet A-1 A	286	20	1,04

Tab. 9-16: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-3 für eine destillativ abgetrennte 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A

Aktivierung / Regeneration					Adsorption				
Vers. Nr.	Gas	T _{Reg} °C	t _H h	GHSV h ⁻¹	Vers. Nr.	Kraftstoff	c _{S,0} ppm	T _{Ads} °C	LHSV h ⁻¹
S5-152	Luft	400	3	655	S5-154	50 % Jet A-1 A	290	20	1,02
S5-156	Luft	400	3	655	S5-158	50 % Jet A-1 A	290	20	1,00

Tab. 9-17: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-4 für eine destillativ abgetrennte 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A

Aktivierung / Regeneration					Adsorption				
Vers. Nr.	Gas	T _{Reg}	t _H	GHSV	Vers. Nr.	Kraftstoff	c _{S,0}	T _{Ads}	LHSV
		°C	h	h ⁻¹			ppm	°C	h ⁻¹
S4-62	Luft	500	3	655	S4-64	50 % Jet A-1 A		20	1,04
S4-67	Luft	500	3	655	S4-69	50 % Jet A-1 A		20	1,00
S4-71	Luft	500	3	655	S4-73	50 % Jet A-1 A		20	0,99
S4-91	Luft	500	3	655	S4-94	50 % Jet A-1 A		20	0,99
S4-96	Luft	500	3	655	S4-98	50 % Jet A-1 A		20	0,95
S4-105	Luft	500	3	655	S4-107	50 % Jet A-1 A		20	1,00

Tab. 9-18: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-5 für eine destillativ abgetrennte 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A

Aktivierung / Regeneration					Adsorption				
Vers. Nr.	Gas	T _{Reg}	t _H	GHSV	Vers. Nr.	Kraftstoff	c _{S,0}	T _{Ads}	LHSV
		°C	h	h ⁻¹			ppm	°C	h ⁻¹
S8-54	Luft	400	3	785	S8-55	50 % Jet A-1 A	285	60	0,99
	Reformat	400	5	655					
S8-61	Luft	400	3	393	S8-62	50 % Jet A-1 A	285	60	0,88
	Reformat	400	5	655					
S8-63	Luft	400	3	785	S8-66	50 % Jet A-1 A	285	60	0,96
	Reformat	400	5	655					

Tab. 9-19: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-8 für eine destillativ abgetrennte 50 %(Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A

Aktivierung / Regeneration					Adsorption				
Vers. Nr.	Gas	T _{Reg}	t _H	GHSV	Vers. Nr.	Kraftstoff	c _{S,0}	T _{Ads}	LHSV
		°C	h	h ⁻¹			ppm	°C	h ⁻¹
S5-17	Reformat	450	10	1309	S5-20	50 % Jet A-1 A	293	120	1,43
S5-22	86% Luft+14% N ₂	500	6	931	S5-25	50 % Jet A-1 A	293	120	1,46
	Reformat	450	10	1309					
S8-64	86% Luft+14% N ₂	500	6	931	S8-71	50 % Jet A-1 A	283	120	1,39
	Reformat	450	10	1309					
S8-79	38% Luft+62% N ₂	500	6	1718	S8-84	50 % Jet A-1 A	283	120	1,43
	Reformat	450	10	1309					

Tab. 9-20: Versuchsbedingungen zur Untersuchung der Entschwefelungskapazität und der Regenerierbarkeit des Adsorbens A-10 für eine destillativ abgetrennte 50 % (Vol.) Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A

9.3.4 Faktorielle Versuchsplanung zur Optimierung der Adsorptionsbedingungen

Zur Optimierung der Adsorptionskapazität w_s für die adsorptive Entschwefelung einer destillativ abgetrennten 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A mit dem Adsorbens A-5 wurde ein zweistufiger faktorieller Versuchsplan bezüglich der Adsorptionstemperatur T_{Ads} und der LHSV durchgeführt. Dabei wurden die in Tab. 9-7 dargestellten Stufen $\hat{T}_{\text{Ads}}$ und $\hat{\text{LHSV}}$ der Parameter gewählt.

Faktor		Stufe	Wert
Adsorptionstemperatur	T_{Feed}	-1	20°C
Adsorptionstemperatur	T_{Feed}	+1	122°C
Raumgeschwindigkeit	LHSV	-1	0,7 h ⁻¹
Raumgeschwindigkeit	LHSV	+1	2,85 h ⁻¹

Tab. 9-21: Versuchsplan zur Bestimmung des Einflusses der Adsorptionstemperatur und der LHSV auf die Adsorptionskapazität des Adsorbens A-5 zur Entschwefelung einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A

Vers. Nr.	$\hat{T}_{Ads}$	$\hat{LHSV}$	Anzahl Versuche	Adsorptionskapazität	95 %- Konfidenzintervall
	°C	h ⁻¹		mg/g	mg/g
1	-1	-1	1	0,66	-
2	-1	+1	1	0,51	-
3	+1	-1	1	0,06	-
4	+1	+1	1	0,13	-
5	0	0	3	0,19	0,046

Tab. 9-22: Auswertematrix zur Bestimmung des Einflusses der Adsorptionstemperatur und der LHSV auf die Adsorptionskapazität des Adsorbens A-5 zur Entschwefelung einer 50 % (Vol.) Teilfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A.

Daraus berechnen sich die Haupteffekte HE der Adsorptionstemperatur T_{Ads} und der LHSV zu

$$HE_{T_{Ads}} = \frac{\sum w_s (\hat{T}_{Ads} = +1)}{2} - \frac{\sum w_s (\hat{T}_{Ads} = -1)}{2} = \frac{0,06 + 0,13 - 0,66 - 0,51}{2} = -0,49 \quad (9-15)$$

$$HE_{LHSV} = \frac{\sum w_s (\hat{LHSV} = +1)}{2} - \frac{\sum w_s (\hat{LHSV} = -1)}{2} = \frac{0,51 + 0,13 - 0,66 - 0,06}{2} = -0,04 \quad (9-16)$$

Die Haupteffekte sind in Abb. 9-10 grafisch dargestellt.

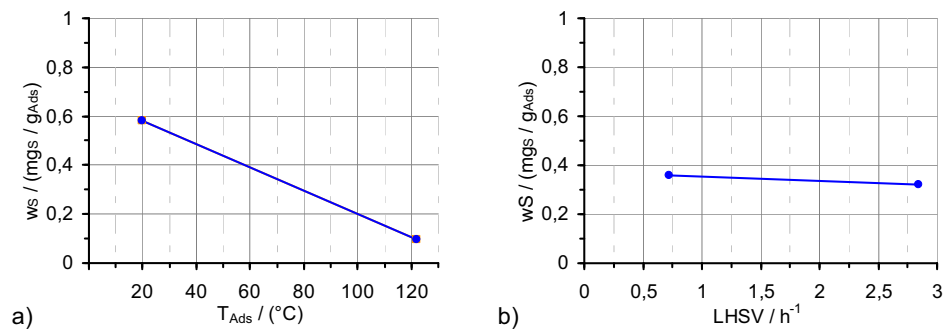


Abb. 9-10: a) Haupteffekte der Adsorptionstemperatur T_{Ads} und b) der LHSV auf die Adsorptionskapazität des Adsorbens A-5 zur Entschwefelung einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A

Die Wechselwirkungen WW der Parameter Adsorptionstemperatur und der LHSV berechnen sich gemäß der Auswertematrix wie folgt:

$$WW = \frac{\sum w_s (\hat{T}_{Ads} \cdot \hat{LHSV} = +1)}{2} - \frac{\sum w_s (\hat{T}_{Ads} \cdot \hat{LHSV} = -1)}{2} \quad (9-17)$$

$$= \frac{0,66 - 0,51 - 0,06 + 0,13}{2} = 0,11$$

Die Wechselwirkungen sowie der Zentralpunkt mit dem ermittelten 95%-Konfidenzintervall sind in Abb. 9-2 grafisch dargestellt.

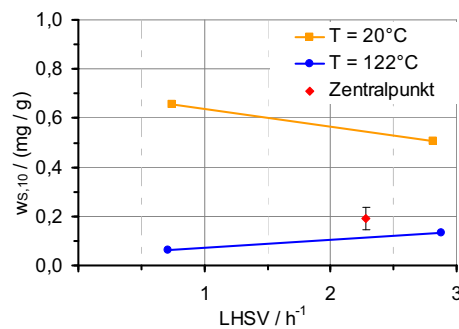


Abb. 9-11: Wechselwirkungen der Adsorptionstemperatur und der LHSV in Bezug auf die Adsorptionskapazität des Adsorbens A-5 zur Entschwefelung einer 50 % (Vol.) Destillatfraktion des Kraftstoffs Jet A-1 A

Mit dem 95 %-Konfidenzintervall des Zentralpunktes wird deutlich, dass sich die Adsorptionstemperatur signifikant auf die Adsorptionskapazität auswirkt. Mit einer Breite des Konfidenzintervalls von $\pm 0,046$, folgt, dass der Effekt der LHSV unterhalb des Signifikanzniveaus liegt. Dies resultiert daraus, dass die Adsorptionskapazität bei einer Temperatur von 20°C zwar signifikant mit steigender LHSV reduziert wird, bei 122°C jedoch mit zunehmender LHSV geringfügig ansteigt. Dem Einfluss der LSHV bei 20°C wird daher durch die signifikante Wechselwirkung aus Temperatur und LHSV Rechnung getragen.

Das Regressionspolynom für die Adsorptionskapazität w_s wird mit den Haupteffekten und den Wechselwirkungen bestimmt:

$$w_s = w_{s,0} + \sum b_i \cdot x_i \quad (9-18)$$

mit $w_{s,0}$ = Versuchsmittelwert

b_i = Regressionskoeffizient

x_i = Haupteffekt oder Wechselwirkung

Daraus folgt das Regressionspolynom mit den Stufenparametern $\hat{T}_{Ads}$ und $\hat{LHSV}$:

$$w_S = \frac{0,66 + 0,51 + 0,06 + 0,13}{4} - \frac{0,486}{2} \hat{T}_{Ads} + \frac{0,11}{2} \hat{T}_{Ads} \cdot \hat{LHSV} \quad (9-19)$$

$$\Rightarrow w_S = 0,34 - 0,243 \hat{T}_{Ads} - 0,055 \hat{T}_{Ads} \cdot \hat{LHSV} \quad (9-20)$$

Um die Werte der Variablen T_{Ads} und $LHSV$ direkt einzusetzen, muss das Polynom entsprechend transformiert werden:

$$w_S = 0,34 - \frac{T_{Ads} - 71}{209,88} + \frac{(T_{Ads} - 71)(LHSV - 1,785)}{996,81} \quad (9-21)$$

9.4 Hydrofiner mit Vorsättiger

9.4.1 Faktorielle Versuchsplanung zur Optimierung Betriebsbedingungen

Zur Optimierung der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger wurde ein zweistufiger faktorieller Versuchsplan bezüglich der Temperatur T_R und des Druckes p_R im Reaktor durchgeführt. Dabei wurde für die in Tab. 9-7 dargestellten Stufen $\hat{T}_R$ und $\hat{p}_R$ der Einfluss auf den Schwefelgehalt im Produkt c_S untersucht. Die Versuche wurden mit dem Kraftstoff Kerosin C durchgeführt.

Faktor		Stufe	Wert
Temperatur	T_R	-1	331°C
Temperatur	T_R	+1	391°C
Druck	p_R	-1	31 bar
Druck	p_R	+1	71 bar

Tab. 9-23: Versuchsplan zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur und des Druckes im Reaktor auf den Schwefelgehalt im Produkt des Hydrofiners mit Vorsättiger für den Kraftstoff Kerosin C

Vers. Nr.	$\hat{T}_R$	$\hat{p}_R$	Anzahl Meßwerte	$c_{S,1}$	95 %- Konfidenzintervall
	°C	bar		ppm	ppm
1	-1	-1	10	148	9,7
2	-1	+1	15	184	13,9
3	+1	-1	6	10	1,5
4	+1	+1	10	18	1,8

Tab. 9-24: Auswertematrix zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur und des Druckes im Reaktor auf den Schwefelgehalt im Produkt

Daraus berechnen sich die Haupteffekte HE der Temperatur und des Druckes im Reaktor zu

$$HE_{T_R} = \frac{\sum c_S (\hat{T}_R = +1)}{2} - \frac{\sum c_S (\hat{T}_R = -1)}{2} = \frac{-148 - 184 + 10 + 18}{2} = -152 \quad (9-22)$$

$$HE_{p_R} = \frac{\sum c_S (\hat{p}_R = +1)}{2} - \frac{\sum c_S (\hat{p}_R = -1)}{2} = \frac{-148 + 184 - 10 + 18}{2} = 22 \quad (9-23)$$

Die Haupteffekte sind in Abb. 9-12 mit den 95 %-Konfidenzintervallen grafisch dargestellt.

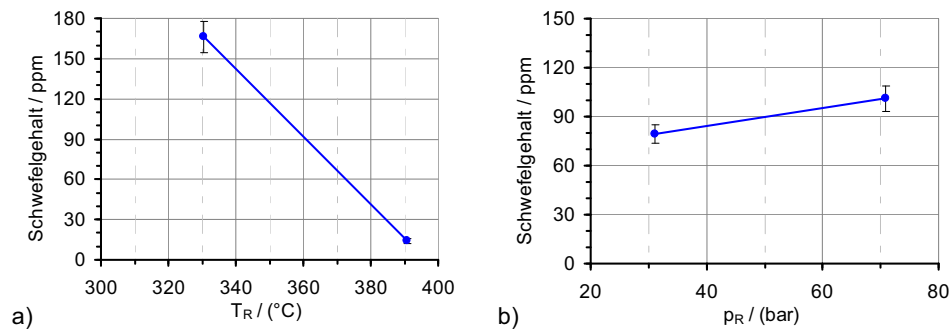


Abb. 9-12: a) Haupteffekte der Temperatur T_R und b) des Druckes im Reaktor auf den Schwefelgehalt im Produkt des Hydrofiners mit Vorsättiger für den Kraftstoff Kerosin C

Abb. 9-12 macht deutlich, dass die Haupteffekte signifikant sind, da sich die Konfidenzintervalle nicht überschneiden. Die Wechselwirkungen berechnen sich gemäß der Auswertematrix wie folgt:

$$WW = \frac{\sum c_S (\hat{T}_R \cdot \hat{p}_R = +1)}{2} - \frac{\sum c_S (\hat{T}_R \cdot \hat{p}_R = -1)}{2} = \frac{148 - 184 - 10 + 18}{2} = -14 \quad (9-24)$$

Die Wechselwirkungen mit den ermittelten 95 %-Konfidenzintervallen sind in Abb. 9-2 grafisch dargestellt.

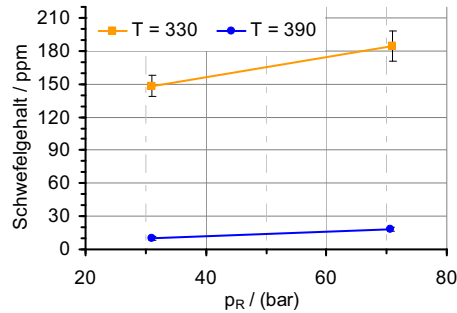


Abb. 9-13: Wechselwirkungen der Temperatur und des Druckes im Reaktor in Bezug auf den Schwefelgehalt im Produkt des Hydrofiners mit Vorsättiger für die Entschwefelung des Kraftstoffs Kerosin C

Auch die Wechselwirkung der Temperatur und des Druckes ist signifikant, da die Geraden im Rahmen der Konfidenzintervalle nicht parallel sind. Das Regressionspolynom für den Schwefelgehalt im Produkt c_S wird mit den Haupteffekten und den Wechselwirkungen bestimmt:

$$c_S = c_{S,0} + \sum b_i \cdot x_i \quad (9-25)$$

mit $c_{S,0}$ = Versuchsmittelwert

b_i = Regressionskoeffizient

x_i = Haupteffekt oder Wechselwirkung

Daraus folgt mit den Parameterstufen $\hat{T}_R$ und $\hat{p}_R$:

$$c_S = \frac{148+184+10+18}{4} - \frac{152}{2} \hat{T}_R + \frac{22}{2} \hat{p}_R - \frac{14}{2} \hat{T}_R \cdot \hat{p}_R \quad (9-26)$$

$$\Rightarrow c_S = 90 - 76 \hat{T}_R - 11 \hat{p}_R - 7 \hat{T}_R \cdot \hat{p}_R \quad (9-27)$$

Um die Werte der Variablen T_R und p_R direkt einzusetzen, muss das Polynom entsprechend transformiert werden:

$$c_S = 90 - 2,533 (T_R - 361) + 0,55 (p_R - 51) - 0,0117 (T_R - 361)(p_R - 51) \quad (9-28)$$

9.5 Stoffwerte

Im Folgenden sind die für die energetischen Betrachtungen der Entschwefelungsverfahren angenommenen Stoffwerte aufgeführt:

Die Wärmekapazität des flüssigen Kerosins berechnet sich nach [14] zu:

$$c_{p,\text{Kerosin}} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + \frac{d}{e - T} \quad (9-29)$$

Die entsprechenden Koeffizienten sind Tab. 9-25 zu entnehmen. Die Temperaturen sind in Kelvin einzusetzen.

Koeffizient	Wert
a	176,64
b	7,4681
c	-0,004212
d	14949,0
E	684,26

Tab. 9-25: Koeffizienten zur Berechnung der Wärmekapazität von Jet A-1

Für die Verdampfungsenthalpie r von Jet A-1 gilt [14]:

$$r(T) = 33339,03 \cdot (684,36 - T)^{0,38} \quad (9-30)$$

Die Temperatur ist dabei wiederum in Kelvin einzusetzen.

Die für die Berechnung des Energiebedarfs zur Regeneration des Adsorbens verwendeten Stoffeigenschaften von Luft sind in Tab. 9-26 aufgeführt.

Temp [°C]	ρ [kg/m³]	c_p [kJ/kgK]	$\lambda \cdot 10^{-3}$ [W/mK]	$\nu \cdot 10^{-6}$ [m²/s]
0	1,275	1,006	24,18	13,52
20	1,188	1,007	25,69	15,35
40	1,112	1,007	27,16	17,26
100	0,9329	1,012	31,39	23,51
200	0,7356	1,026	37,95	35,47
400	0,5170	1,069	49,96	64,51
600	0,3986	1,116	61,14	99,63

Tab. 9-26: Stoffwerte von Luft beim Druck $p = 1$ bar [156]

Für die Berechnung der Wärmeübergänge wird angenommen, dass die Reaktoren aus dem Hochtemperaturstahl 1.4876 hergestellt sind. Die Stoffeigenschaften des Stahls sind in Tab. 9-27 aufgeführt.

T [°C]	ρ [g/cm³]	c _p [J/kgK]	λ [W/mK]
20	8	472	11.5
100	8	501	13.1
200	8	525	14.8
300	8	532	16.4
400	8	555	18.1
500	8	582	19.6

Tab. 9-27: Stoffeigenschaften von des Edelstahls 1.4876 [158], der für die hochtemperaturfesten Apparate zur Fraktionierung, zur Adsorption und zu hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger eingesetzt wird

Die angenommenen Stoffdaten des Adsorbens A-5 sind in Tab. 9-28 aufgeführt. Da keine exakten Werte für das Adsorbens bekannt sind, werden die Stoffeigenschaften von Al₂O₃ angenommen.

T [°C]	ρ [g/cm³]	c _p [J/kgK]	λ [W/mK]
30	3,5	850	14
1000	3,5	1050	24

Tab. 9-28: Stoffeigenschaften von Oxidkeramik (Al₂O₃) [158]

DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation ist während meiner Tätigkeit am Institut für Energieforschung-Brennstoffzellen (IEF-3) des Forschungszentrums Jülich entstanden, dem ich für die finanzielle Unterstützung sowie hervorragende Arbeitsbedingungen dankbar bin.

Ich danke meinem Doktorvater und Direktor des IEF-3, Herrn Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten, für die Ermöglichung und die Förderung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser und Herrn Prof. Dr.-Ing. Reinhold Kneer von der RWTH Aachen danke ich für die Übernahme des Koreferats beziehungsweise des Prüfungsvorsitzes.

Großer Dank gebührt meinem Abteilungsleiter Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters und meinem Gruppenleiter Dr. Joachim Pasel. Sie waren in Fragen fachlicher, methodischer und administrativer Art immer ansprechbar und standen mir mit konstruktiven Lösungsvorschlägen zur Seite. Ihre Erfahrung und stete Unterstützung haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Die freundliche und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre am IEF-3 im Allgemeinen sowie der Abteilung BGS im Besonderen hat mich immer wieder neu inspiriert und motiviert. Ich danke allen, die dazu beigetragen und mich unterstützt haben. Dabei möchte ich folgende Personen nicht unerwähnt lassen:

Aufgrund der intensiven und hervorragenden Zusammenarbeit gilt bezüglich der praktischen Arbeiten im Labor mein besonderer Dank meinen Kollegen Rudolf Dahl und Yong Wang. Ohne Ihre experimentellen Daten wäre diese Dissertation in dieser Form nicht möglich gewesen.

Mein Dank gebührt Herrn Andreas Tschauder für die Hilfe bei der Auslegung von Versuchsanlagen sowie Uwe Klüttgen, Bert Sobotta, Sven Fleschen und Lydia Schlenkermann für die Unterstützung bei der technischen Ausführung.

Weiterhin danke ich allen beteiligten Studien- und Diplomarbeitern für ihre Beiträge zu dieser Arbeit.

Mit Rudolf Dahl, Johannes Werhahn und Christiane Döll habe ich sehr gern das Büro geteilt. Meinen Promotionskollegen Anne Bendzulla, Christiane Döll, Thinh Nguyen-Xuan, Morton Schonert, Zdeněk Porš, Remzi Can Samsun, Christian Trappmann, Martin Wannert, Christian Wedershoven, Johannes Werhahn und Jörg Wilhelm danke ich für die schöne Zeit und die gegenseitige Hilfe.

Nicht zu vergessen sind auch die Mitarbeiter verschiedener Kooperationspartner, die wichtige Aspekte zur praktischen Umsetzung dieser Arbeit beigetragen haben.

Von meiner Familie und Freunden habe ich stets große Unterstützung erhalten, wofür ich sehr dankbar bin. Besonderer Dank gilt meiner Freundin Anja.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von Annette Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7

Kurzzusammenfassung:

Für den Einsatz von Brennstoffzellen zur Bordstromerzeugung in Flugzeugen und Schiffen ist eine Entschwefelung der verwendeten Mitteldestillatkraftstoffe an Bord erforderlich. Da die in Raffinerien eingesetzte hydrierende Entschwefelung für die mobile Anwendung nicht geeignet ist, befasst sich dieses Buch mit der Entwicklung eines alternativen Prozesses.

Dazu wurde eine Vielzahl in der Literatur diskutierter Verfahren bewertet und vier potentiell geeignete Verfahren in Laborversuchen detailliert untersucht. Eine anschließende Prozessanalyse zeigte, dass zur Entschwefelung von Kerosin derzeit mit der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger die besten Ergebnisse erzielt werden, während die technische Anwendung des Prozesses aus Adsorption und Pervaporation weitere Forschungsarbeiten erfordert. Mit einer Pilotanlage wurde die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger auch über den Labormaßstab hinaus demonstriert.

Für Bunkergasöl haben die Untersuchungen dagegen gezeigt, dass die Entschwefelung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen auch mit den verfügbaren alternativen Ansätzen derzeit nicht möglich ist.

Autor:

Jochen Latz studierte an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (RWTH Aachen) Maschinenbau mit der Studienrichtung Energietechnik. Seit 2005 beschäftigt er sich am Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) im Forschungszentrum Jülich mit der Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen. Der Inhalt dieses Buches wurde von der RWTH Aachen als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigt.

Institut:

Die Forschungsaufgaben des Instituts für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) sind auf die Realisierung von Hoch- und Niedertemperatur- Brennstoffzellen sowie von entsprechenden Stacks und Systemen für stationäre oder mobile Anwendungen ausgerichtet. Ferner umfassen die verfahrens- und systemtechnischen Entwicklungen die Bereitstellung von Apparaten zur Brenngaserzeugung. Diese Arbeiten werden von physikalisch-chemischen Grundlagenuntersuchungen sowie systematischen Studien der Energieverfahrenstechnik begleitet.