



INFORMATION

Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft
für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.

Hamburg, 8. Dezember 2009

23/2009

DGMK-Projekt 641

Entwicklung eines Verfahrens zur dezentralen Entschwefelung von flüssigen Brennstoffen für Brennstoffzellenprozesse

IGF-Vorhaben Nr. 14783/N



Laufzeit:	01.07.2006 - 30.06.2009
Autoren:	OWI Oel-Waerme-Institut gGmbH, Herzogenrath Dr.-Ing. Heide Pohland vom Schloß Priv.-Doz. Dr.-Ing. Klaus Lucka Prof. Dr.-Ing. Heinrich Köhne Engler-Bunte Institut Bereich Gas, Erdöl und Kohle, Universität Karlsruhe (TH) Dipl.-Ing. Peter Kussin Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert
Projektbegleitung:	H. G. Anfang, Süd-Chemie AG Dr. J. Arnold, Schalt- und Regeltechnik GmbH Dr. F. Haase / U. Schabla, Shell Global Solutions (Deutschland) GmbH Dr. J. Kroemer, Proton Motors Fuel Cell GmbH E. Leber, UNITI-Mineralöltechnologie GmbH Dr. M. Müller, ERC Emissions Reduzierungs Concepte GmbH
Projektkoordination:	Jan Ludzay, DGMK, Hamburg
DGMK-Fachausschuss:	Brennstoffe
DGMK-Fachbereich:	Verarbeitung und Anwendung
Veröffentlichung:	Hamburg, Dezember 2009

Untersuchungen zur dezentralen Entschwefelung von flüssigen Brennstoffen für Brennstoffzellenprozesse

Zusammenfassung

Im Bereich der Kraft-Wärme Kopplung und der Versorgung mit elektrischer Energie werden Anlagen auf Brennstoffzellenbasis zukünftig eine wichtige Rolle spielen. Bei dem Einsatz von Flüssigbrennstoffen für Brennstoffzellensysteme treten technische Anforderungen auf, die auf den im Brennstoff enthaltenen Schwefel zurückzuführen sind. Im IGF-Vorhaben Nr. 14783/N der Forschungsvereinigung Deutsche Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. – DGMK, Überseering 40, 22297 Hamburg, das über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert wurde, wurde ein neu zu entwickelndes dezentrales Entschwefelungsverfahren für den Brennstoff Heizöl EL schwefelarm in Betrieb genommen und getestet. Hierfür wurde eine Verdampfer-Einheit entwickelt, die unter Nutzung des Kalte Flammen-Phänomens bei den für die Entschwefelung erforderlichen Betriebsbedingungen eine sichere Verdampfung des Brennstoffs gewährleistet. Bei den chemischen Reaktionen Kalter Flammen kommt es zu einer erheblichen Produktbeeinflussung, die durch Minimierung der sterischen Hinderung in Schwefelverbindungen eine vereinfachte Entschwefelung ermöglichen sollte. Des Weiteren konnte in vorangegangenen Untersuchungen die Bildung von Wasserstoff bei der Kalte Flammen Reaktion nachgewiesen werden. Dieser kann für die hydrierende Entschwefelung eingesetzt werden. Mit Hilfe einer neu entwickelten hydrierenden Entschwefelungsanlage wurden diese Annahmen überprüft. Die erwarteten Ergebnisse konnten im Rahmen dieses Vorhabens noch nicht nachgewiesen werden. Das Ziel des Vorhabens wurde zum Teil erreicht.

Einleitung

Im Bereich der Kraft-Wärme Kopplung und der Versorgung mit elektrischer Energie werden Anlagen auf Brennstoffzellenbasis zukünftig eine wichtige Rolle spielen. Werden diese mit Kohlenwasserstoffen betrieben, muss der Brennstoff in der Brennstoffzelle vorgeschalteten Reformerverfahren in ein zellenverträgliches Brenngas umgewandelt werden. Bei dem Einsatz von Flüssigbrennstoffen für Brennstoffzellensysteme treten technische Anforderungen auf, die auf den im Brennstoff enthaltenen Schwefel zurückzuführen sind. Im IGF-Vorhaben Nr. 14783/N der Forschungsvereinigung Deutsche Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. – DGMK, Überseering 40, 22297 Hamburg, das über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert wurde, wurde ein neu zu entwickelndes dezentrales Entschwefelungsverfahren für den Brennstoff Heizöl EL schwefelarm in Betrieb genommen und getestet. Sowohl in der stationären als auch in der mobilen Anwendung ist davon auszugehen, dass neben einem Brennstoffzellenprozess auch eine konventionelle Verbrennung in einem Gesamtsystem vorgesehen wird, wobei diese auch mit höherschwefeligen Brennstoffen betrieben werden kann als ein Reformerverfahren. Aus diesem Grund ist es wirtschaftlich sinnvoll, die Entschwefelung auf brennstoffzellenverträgliche Werte vor Ort vorzunehmen. Eine Tiefentschwefelung aller Brennstoffe zentral in den Raffinerien kann damit vermieden werden.

Entwicklung und Test eines dezentralen Entschwefelungsverfahrens

Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen war, ein Entschwefelungsverfahren zu entwickeln, mit dessen Hilfe unter moderaten Betriebsbedingungen Schwefelgehalte zu erreichen sind, die den Einsatz des Brennstoffs für Verfahren der Brenngaserzeugung in stationären Brennstoffzellensystemen ermöglicht. Hierfür wurden die Erfahrungen des Oel-Waerme-Instituts im Bereich der Verdampfung flüssiger Brennstoffe mit den Erfahrungen des Engler-Bunte-Instituts im Bereich der Entschwefelung gasförmiger Brennstoffe gekoppelt.

Die Verdampfung des Brenn-/Kraftstoffs findet unter Nutzung des Kalte-Flammen-Phänomens statt. In der chemischen Reaktion Kalte-Flammen kommt es zu einer erheblichen Produktbeeinflussung. Neben Oxidationsprodukten werden auch teiloxidierte Kohlenwasserstoffe gefunden. Die Möglichkeiten einer gezielten Produktbeeinflussung des eingesetzten Heizöls, insbesondere der Schwefelverbindungen, zur vereinfachten Entschwefelung sollten im Rahmen des Forschungsvorhabens untersucht und nutzbar gemacht werden.

Verdampfung flüssiger Kohlenwasserstoffe unter Druck

Eine wesentliche Voraussetzung für die Umsetzung des Entschwefelungsverfahrens ist eine ablagerungsfreie und vollständige Verdampfung des Brennstoffes zu einem für die Gasphasenentschwefelung geeigneten Edukt. Um das Gesamtsystem aus Verdampfer und Entschwefelung attraktiv zu gestalten, ist eine kompakte Bauart erforderlich. Die Verdampfung sollte in der Stationärphase autotherm, also ohne Zuführung von externer Energie erfolgen. Diese Kriterien können durch die Nutzung des Kalte-Flammen-Phänomens erfüllt werden.

Anwendungsgebiete der Kalte-Flammen-Verdampfung

Mit Hilfe der Kalte-Flammen-Verdampfung kann aus flüssigen Brenn- und Kraftstoffen zusammen mit Luft ein homogenes gasförmiges Gemisch erzeugt werden. Dieses kann für verschiedene Anwendungen eingesetzt werden. Hier sind zum Beispiel die Verbrennung in Oberflächen- oder Porenbrennern, sowie der Einsatz in der Reformertechnologie zur Erzeugung von Brenngas für Brennstoffzellen zu nennen.

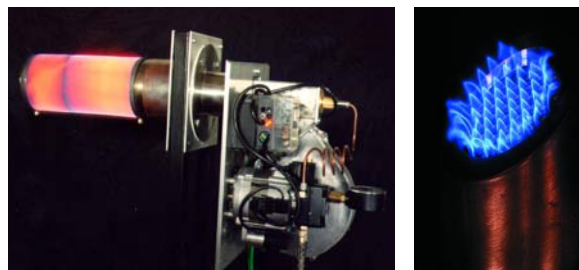


Abbildung 1: Verbrennung von Heizöl EL [Mengel 04]

Weitere Einsatzgebiete sind die Abgasnachbehandlung für dieselmotorische Anwendungen [Pohlan. 07] oder die externe Gemischbildung für die motorische Verbrennung (HCCI-Verfahren) [Puschma. 06]. Ebenso wie bei dem Einsatz für eine dezentrale Entschwefelung, wie sie im Rahmen dieses Forschungsvorhabens entwickelt wurde, ist für die beiden letztgenannten Anwendungen ein Kalte-Flammen-Betrieb unter Druck erstrebenswert. Der Entschwefelungsprozess findet bei einem Betriebsdruck von ca. 4 bar statt. Um den verdampften Brennstoff in die Entschwefelungsanlage einspeisen zu können, ist es sinnvoll, auch die Verdampfung bei diesem Druckniveau durchzuführen.

Grundlagen der Kalte-Flammen-Verdampfung

Wird ein flüssiger Brennstoff wie Heizöl EL in einen Heißluftstrom bzw. zusammen mit Sauerstoff in ein vorgewärmtes System eingedüst, kommt es in einem definierten Temperaturbereich zur Ausbildung limitierter exothermer Reaktionen, der so genannten Niedertemperaturoxidation, deren Einsetzen durch eine charakteristische Temperaturerhöhung geprägt ist. Hierbei wird nach der Initiierung unter bestimmten

Voraussetzungen ausreichend Wärme freigesetzt, um eine Brennstoffverdampfung durchführen zu können, ohne zusätzliche externe Energie zuführen zu müssen.

Die Limitierung der stattfindenden chemischen Reaktionen im Temperaturbereich der Kalten Flamme beruht auf komplizierten Reaktionsmechanismen der Niedertemperaturoxidation [Lewis 87, Dagaut 95, Pilling 97], die hier nicht detailliert beschrieben werden sollen.

Das Phänomen kann jedoch recht anschaulich anhand eines Stabilitätsdiagramms verdeutlicht werden (Abbildung 2) [Pilling 97]. Dargestellt sind der durch die chemische Reaktion freiwerdende Wärmestrom \dot{Q}_R und die Wärmeabfuhr \dot{Q}_{ab} durch Wärmeverluste bzw. die Aufheizung des Gases und der Dämpfe. Die freiwerdende Wärmemenge ist temperaturabhängig. Dabei steigt die freigesetzte Wärmemenge zunächst mit zunehmender Temperatur. Übersteigt die Temperatur den Wert der Initiationstemperatur, wird mehr Wärme freigesetzt als verbraucht und die Temperatur steigt an. Ab einer bestimmten Temperatur nimmt die freigesetzte Wärmemenge jedoch mit steigender Temperatur ab. Hier wird das Gebiet des so genannten „Negativen Temperaturkoeffizienten“ (NTC) durchlaufen, in dem sich das System an der Stelle stabilisiert, an der die Wärmefreisetzung gleich dem Wärmeverluststrom ist. Bei einem Temperaturanstieg werden die Verluste größer als die Freisetzung an Wärme und das System kühlt ab. Eine Absenkung der Temperatur führt zu einem Überwiegen der Wärmefreisetzung gegenüber den Verlusten und das System wird aufgeheizt.

Im stationären Zustand sind beide Wärmeströme gleich groß. Bei einer noch relativ niedrigen Vorwärmtemperatur der Luft von $T_{L,1}$ stellt sich ein deutlicher Temperaturanstieg ein (Beginn des Gebietes der Kalten Flamme). Bei einer Erhöhung der Gastemperatur z. B. auf $T_{L,2}$ steigt die Systemtemperatur praktisch nicht mehr an (und die Temperaturänderung sinkt sogar), bis schließlich bei $T_{L,3}$ die Zündung einsetzt.

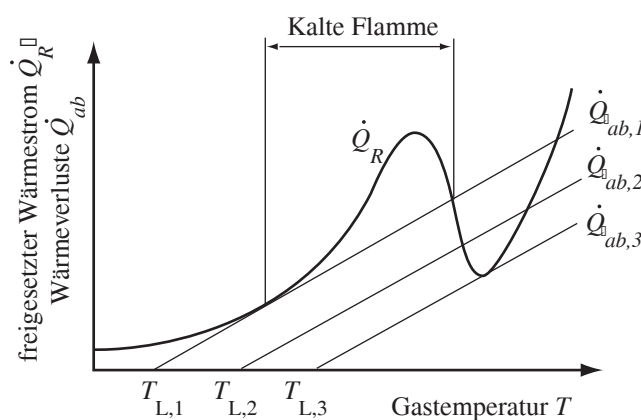


Abbildung 2: Stabilitätsdiagramm des Systems Heizöl – vorgewärmte Luft (schematisch nach [Pilling 97])

Die Stabilität der Kalte Flammen-Reaktion hängt neben der Lufteintrittstemperatur und der benötigten Energie, die sich aus der Verdampfungsenthalpie des Brenn- bzw. Kraftstoffs, der aufzuheizenden Luftmenge, also dem Luftverhältnis, und den Wandwärmeverlusten ergibt, jedoch auch von dem Systemdruck ab.

Auslegung eines Reaktors Kalte Flamme für die Verdampfung unter Druck

Entscheidend für einen stabilen Verdampferbetrieb ist die Auslegung des Reaktors unter Berücksichtigung des Luftverhältnisses, der Wandwärmeverluste, sowie des Systemdrucks. Die Auslegung sollte derart erfolgen, dass der gewünschte Betriebspunkt möglichst zentral in einem stabilen Betriebsfeld liegt, damit Druckschwankungen im System nicht zu einer Zündung oder einem Erlöschen der Reaktion führen.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Bereich stabiler Kalter Flammen mit zunehmendem Druck kleiner wird. Dies ergibt sich aus der Verkleinerung des Bereichs des Negativen Temperaturkoeffizienten mit steigendem Druck. Die Kurve der Wärmefreisetzung flacht ab, und das durchlaufene Minimum geht in einen Sattelpunkt über (Abbildung 3).

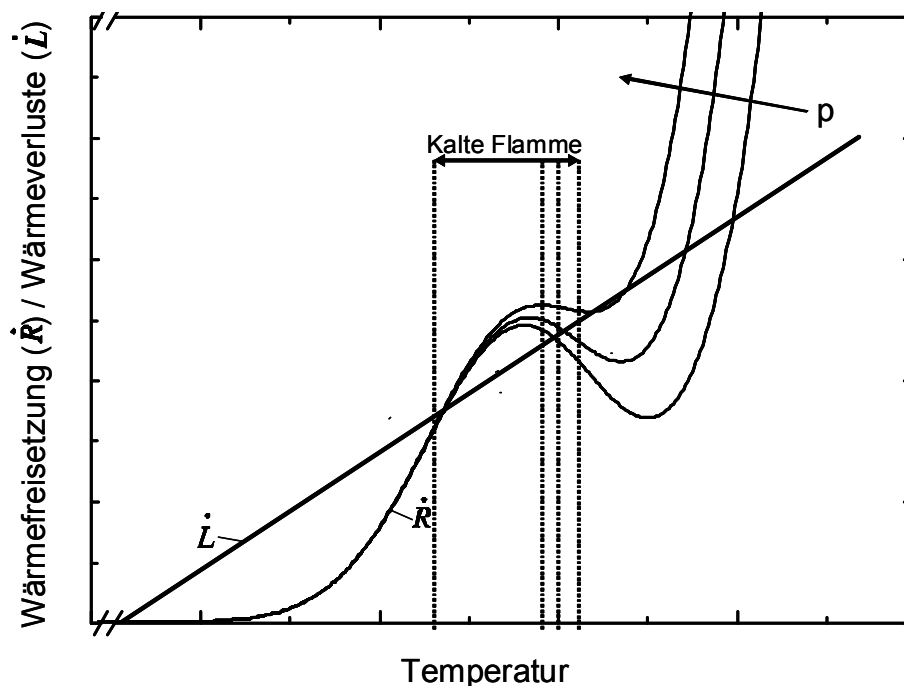


Abbildung 3: Abhängigkeit der Wärmefreisetzung vom Systemdruck

Eine Limitierung der Reaktion kann in diesem Fall durch eine Beschränkung der Sauerstoffzufuhr erfolgen. Dadurch werden der Gesamtumsatz und so die Wärmefreisetzungsrates begrenzt.

Gleichzeitig muss für das Entschwefelungsverfahren sichergestellt werden, dass kein Restsauerstoff aus der Reaktion auf den Katalysator geleitet wird. Bei der

Bereitstellung des gasförmigen Brennstoffs durch Verdampfung muss das Luftverhältnis möglichst gering gehalten werden, um einen Sauerstoffkomplettumsatz sicherstellen zu können. Diese Anforderungen können mit einem Luftverhältnis von $\lambda < 0,2$ erfüllt werden.

Ergebnisse

Im folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zur Verdampfung bei dem geforderten Systemdruck von $p = 4$ bar in Abhängigkeit von Leistung und Luftverhältnis dargestellt. Es existiert ein schmales Betriebskennfeld, in dem eine Kalte Flamme stabilisiert werden kann (Abbildung 4).

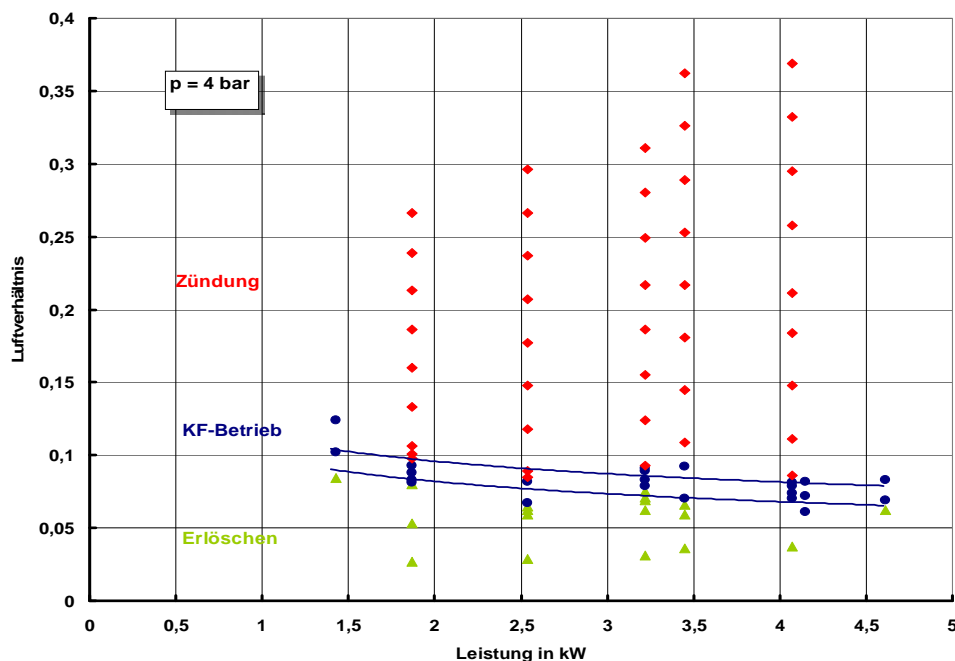


Abbildung 4: Versuchspunkte in Abhängigkeit von Leistung und Luftverhältnis

Für den untersuchten Leistungsbereich von $1,5 \text{ kW} < P < 4,5 \text{ kW}$ kann die Kalte Flamme in einem schmalen Luftverhältnisbereich stabilisiert werden. Dieser liegt abhängig von der Leistung zwischen $0,06 < \lambda < 0,12$.

Die Zündung bei höheren Luftverhältnissen, sowie das Erlöschen der Reaktion bei niedrigen Luftverhältnissen, lassen darauf schließen, dass hier eine Begrenzung der Reaktion durch den im Eduktgas enthaltenen Sauerstoff erfolgt. Eine Vergrößerung des Betriebskennfeldes ist daher durch eine Inertisierung der Reaktion zu erwarten, z.B. durch die Eindüsung von Wasserdampf, wie sie für die Dampfpreformierung durchgeführt wird.

In weiteren Untersuchungen wurde daher Wasserdampf in den Reaktor eingedüst. Die Wassermenge wird wie bei dem Verfahren der Dampfpreformierung als S/C

(Steam to Carbon Ratio) angegeben. Dieses beschreibt das Molverhältnis von Wasser zu dem im Brennstoff enthaltenen Kohlenstoff.

Da für das Entschwefelungsverfahren das Luftverhältnis nicht zu groß sein darf, wurden die Versuche nur bis zu einem Luftverhältnis von $\lambda = 0,2$ durchgeführt. Bis zu dieser Grenze konnte die Kalte Flammen-Reaktion bei einer zudosierten Wassermenge von $0,5 < S/C < 1,5$ stabilisiert werden. Die untere Grenze für das Betriebskennfeld liegt für den untersuchten Bereich bei einem Luftverhältnis von etwa $\lambda = 0,12$ (Abbildung 5).

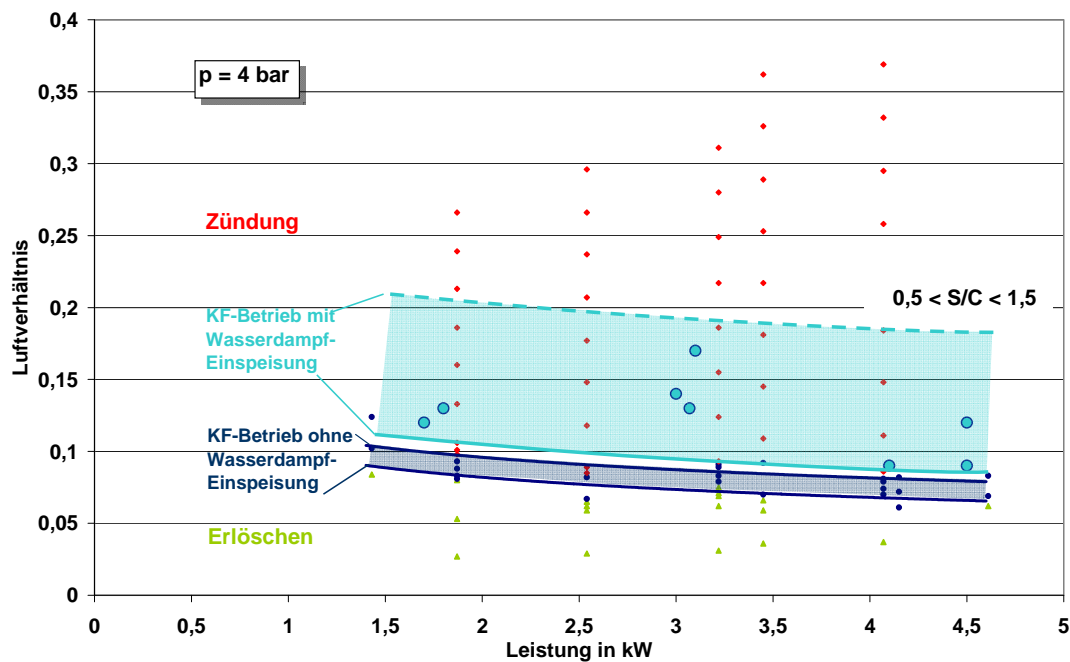


Abbildung 5: Betriebskennfeld der Verdampfung bei 4 bar mit und ohne Wasserdampfzuführung

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass sich die untere Betriebsgrenze bei der Zudosierung von Wasser zu höheren Luftverhältnissen verschiebt. Unterhalb dieser Grenze kommt es zu einem Erlöschen der Kalte Flammen-Reaktion.

Insgesamt konnte die durch eine Wasserdampfeinspeisung ($0,5 < S/C < 1,5$) erwartete Aufweitung des Betriebskennfeldes nachgewiesen werden.

Der ideale Betriebspunkt kann jedoch nur in Abstimmung mit dem Entschwefelungsverfahren und insbesondere dem gewählten Katalysator erfolgen. Hierzu sollten die parallel durchgeführten Untersuchungen zur Entschwefelung des Kalte Flammen-Produktes auch eine Antwort geben.

Untersuchungen zur Entschwefelung verdampfter Kohlenwasserstoffe mittels HDS

Hydrierende Entschwefelung

Bei der hydrierenden Entschwefelung (HDS, Hydrodesulfurization) werden die Schwefelverbindungen an einem Katalysator hydrierend mit Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff und einem Kohlenwasserstoff umgesetzt. Die Hydrierung eines Mercaptans erfolgt gemäß Reaktionsgleichung 1. Komplizierter sehen die Reaktionswege der

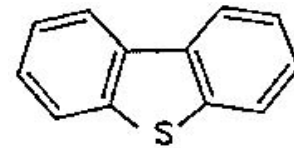
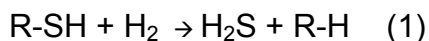


Abb.6: Dibenzothiophen

Hydrierung aus, bei denen der Schwefel in Ringstrukturen (s. Abbildung 6) eingebunden ist. Die Reaktivität hinsichtlich der Entschwefelung nimmt von der aliphatischen Anbindung hin zur cyclischen Einbindung des Schwefels ab [Waller 97]. Dies bedeutet, dass in einem handelsüblichen Heizöl vorwiegend cyclische Schwefelverbindungen zu finden sind, da der aliphatisch gebundene Schwefel größtenteils bereits bei der HDS in der Raffinerie entfernt wurde.



Für die Tiefentschwefelung des Gasöls auf 10 ppm haben sich sehr anspruchsvolle Betriebsbedingungen als notwendig erwiesen, um die refraktären Thiophene und deren alkylierte Kongomere umzusetzen. Heute wird in einer Raffinerie die HDS-Stufe bei ca. 320 °C und ca. 50 bar sowie einer hohen Wasserstoffkonzentration betrieben. Die gängigsten HDS- Katalysatoren bestehen aus CoMo oder NiMo als Aktivkomponenten auf einem inerten Trägermaterial (Al_2O_3).

Aufgabe

Werden nun bei der Verdampfung nach dem Prinzip der Kalten Flamme (KF) die Alkylreste an den Thiophenen abgespalten, ist die hydrierende Entschwefelung des Heizöls bei moderateren Bedingungen vorstellbar, weil die sterische Behinderung dieser Verbindungen durch die Alkylketten bei der katalytischen Entschwefelung dann wegfiel. Damit ergab sich die Aufgabe für das Engler-Bunte-Institut, den gekoppelten Betrieb von Verdampfereinheit (KF-Modul) und hydrierender Entschwefelung zu testen. Die

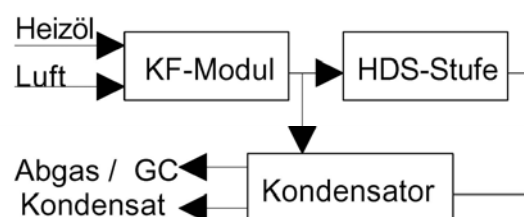


Abb. 7: Versuchsschema

Maximalwerte für Druck und Temperatur wurden im Projekt mit 4 bar und 540 °C festgelegt. Als Katalysatoren wurden die im Industriemaßstab eingesetzten CoMo- und NiMo- Kontakte sowie ein Edelmetallkatalysator verwendet, deren typische Anwendungstemperaturen im Bereich 320 – 400 °C liegen. Ein Grundfließschema des Versuchsaufbaus zeigt Abbildung 7.

Das KF-Modul stellt den schwefelhaltigen Dampf aus Heizöl her, der hauptsächlich aus Alkanen, Cycloalkanen und aromatischen Kohlenwasserstoffen besteht und in der HDS-Stufe zu entschwefeln ist. Wichtigstes Kriterium zur Beurteilung der Prozessgüte ist die H₂S-Entstehung am Katalysator. Für das Schwefelmonitoring wurde das Prozessgas wahlweise über den Bypass bzw. über den HDS-Reaktor in einem Kondensator auf Raumtemperatur gekühlt. Die anfallende Kondensatphase wurde ausgeschleust, während die Gasphase dem Gaschromatographen bzw. einer Fackel zugeführt wurde.

Analytik

Die besondere Herausforderung für die Analytik bestand darin, den Schwefelgehalt bis in den Konzentrationsbereich von < 1 ppm sicher nachzuweisen. Nach orientierenden Versuchen und intensiven Recherchen zur Auswahl der Analysetechnik fiel die Wahl auf den Einsatz des GC 3800 von Varian mit einem Schwefeldetektor (PFPD) und ein Gesamtschwefelmessgerät (EA 3100, AnalytikJana).

Das KF-Produkt – Kondensat und Gasphase im Bypassbetrieb

Um den Eingangsstoff für die Entschwefelung, das ist das Produkt der KF-Verdampfung des Heizöls, zu charakterisieren, wurde zunächst das KF-Modul

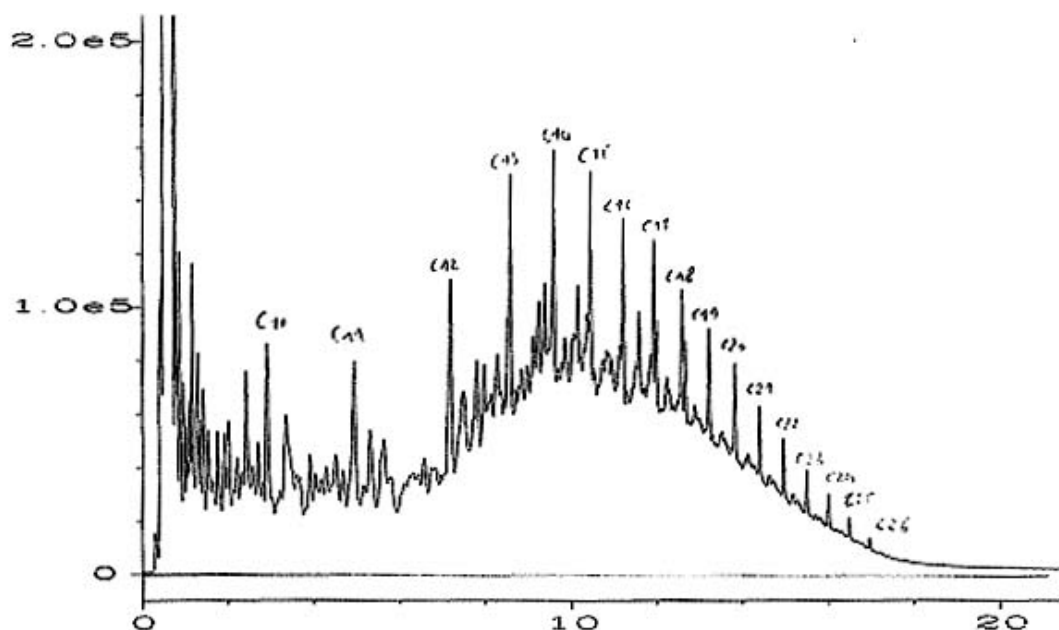


Abb. 8: Kohlenwasserstoffverteilung des Kondensats (Ölphase)

separat betrieben. Im KF-Kondensat wurden eine Öl- und eine Wasserphase gefunden, wobei die wässrige Phase ca. 30 % des Kondensatvolumens ausmacht, was rein stöchiometrisch mit einem Vollumsatz des Sauerstoffs aus der zugegebenen Luft ($\lambda = 0,1$) mit den Kohlenwasserstoffen zu CO, CO₂ und Wasser korrespondiert, Dennoch zeigt die gemessene Kohlenwasserstoffverteilung (Abb. 8 u. 9) keinen signifikanten Unterschied zwischen Ausgangsstoff und KF-Kondensat. Diese nahezu unselektive Oxidation wurde nicht weiter untersucht. Die verminderte chromatographiefähige Probenmasse des Kondensats (unterschiedliche Zahl der Flächeneinheiten) erklärt sich aus den Agglomeraten der Probe. Die Annahme, dass durch die Kalte Flamme die Alkylsubstituenten an den Thiophenen entfernt werden, konnte durch unsere Analytik nicht nachgewiesen werden.

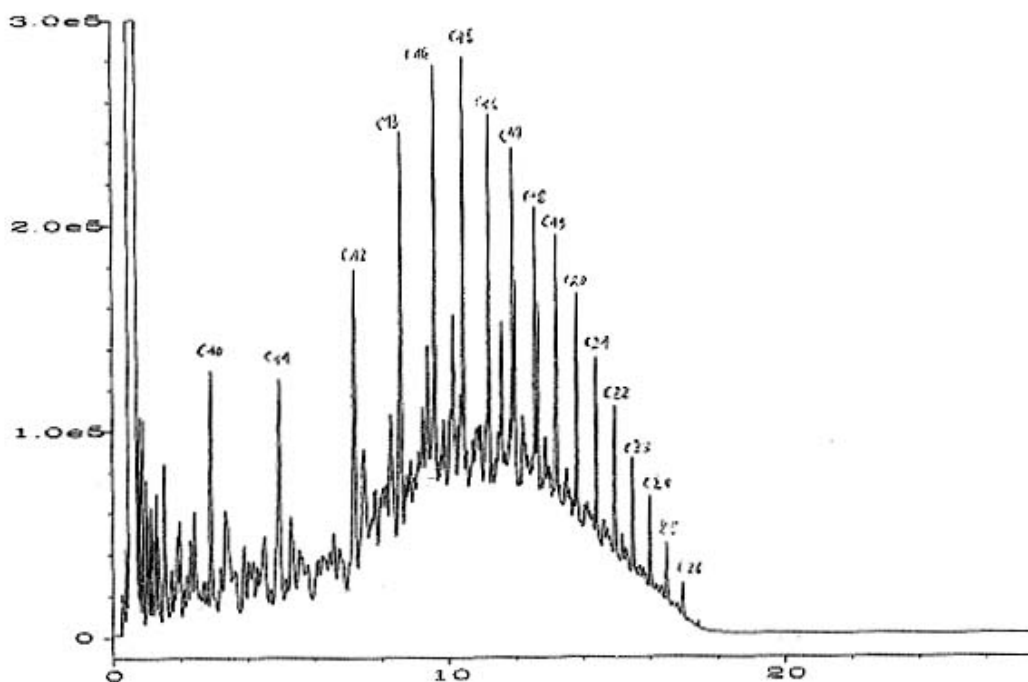


Abb. 9 : Kohlenwasserstoffverteilung –Heizöl

In der wässrigen Phase wurde SO₃ nachgewiesen, was allerdings auf eine teilweise Umwandlung von Schwefelverbindungen in der Kalten Flamme schließen lässt.

Der gasförmige Teil des KF-Produktes wurde mit einem Gaschromatographen (4-Säulen-Micro-GC mit WLD) analysiert. Folgende Zusammensetzung (Volumenanteile) wurde ermittelt:

N ₂	-	80,2 %	C ₄ -C ₆	-	1,8 %
CO	-	10,6 %	C ₂ H ₂ / C ₂ H ₄	-	1,6 %
CO ₂	-	1,9 %	CH ₄	-	1,2 %
O ₂ /Ar	-	1,8 %	C ₃ H ₆	-	0,7 %

In der Gasphase des KF-Produkts wurde bei einer Messempfindlichkeit von 0,5 % kein freier Wasserstoff nachgewiesen. Die späteren Versuche zur hydrierenden Entschwefelung am Katalysator wurden deshalb unter externer Wasserstoffzufuhr durchgeführt. In der Gasphase wurde ein Gesamtschwefelgehalt von 0,45 mg/m³, entsprechend ca. 400 ppb gemessen. Auf die zugeführte Schwefelmenge bezogen, entspricht das einem Anteil von 5%. Wegen der sehr geringen Konzentration konnten einzelne Schwefelverbindungen nicht identifiziert werden.

Aktivitätsbestimmung des EM-Kontaktes

Der eingesetzte Edelmetalkatalysator ist ein Entwicklungsmuster eines Katalysatorherstellers. Dessen Aktivität wurde qualitativ durch hydrierende Entschwefelung eines Erdgas-Wasserstoff-Gemischs, dem zuvor Tetrahydrothiophen (THT) als Schwefelträger zugegeben worden war, bestimmt. Nach fünfstündigem Bypass-Betrieb wurde das Gasmisch über den Edelmetallkontakt gefahren. Die Messergebnisse in Abb. 10 zeigen deutlich, dass der Katalysator den THT-Schwefel

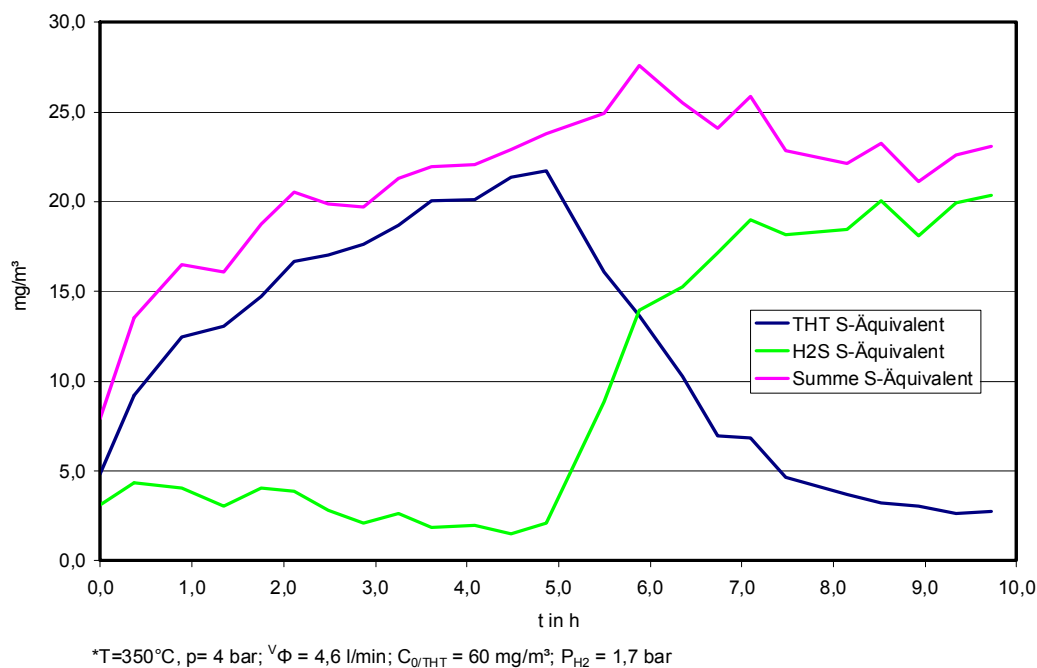


Abb.10: hydrierende Entschwefelung eines THT-beladenen Erdgases am EM-Kontakt

bei moderatem Wasserstoffdruck zu Schwefelwasserstoff hydriert. Nicht dargestellt sind hier die Ergebnisse vom Folgetag, als der THT-bedingte Schwefelgehalt auf ca. 1ppm reduziert werden konnte. Somit wurde die grundsätzliche Eignung dieses Katalysators für die hydrierende Entschwefelung festgestellt.

Versuche mit integriertem KF-Generator

Die ersten Versuche ($T = 350\text{ °C}$, $p = 4\text{ bar}$) mit der dem KF-Generator nachgeschalteten HDS-Stufe mussten nach kurzem Betrieb wegen rapid steigendem Druckverlust abgebrochen werden. Die Demontage der Anlage zeigte Verstopfungen im Leitungssystem. Bei Versuchen mit höheren Temperaturen ($400 - 540\text{ °C}$) zeigte sich, dass höhere Temperaturen zwar nicht die Ablagerungen verhinderten, aber Versuche über einige Stunden erlaubten. Die getesteten Katalysatoren (CoMo, NiMo, Edelmetallkontakt) zeigten unter diesen Bedingungen keine Aktivität mehr – sie waren vollständig durch Ablagerungen geschwärzt.

Die erneute Zerlegung der Anlage bis zur Schnittstelle HDS-Stufe / KF-Generator hat gezeigt, dass die Ablagerungen schon im Übergabestutzen entstehen (Abb.11).

Um die Ablagerungen näher zu charakterisieren, wurde ihre Reaktivität in einer Thermowaage bestimmt. Bei der verwendeten Methode wurde ein von Ablagerungen bedecktes Katalysatorkorn im Luftstrom einer Temperaturrampe ausgesetzt, deren Endtemperatur bei ca. 850 °C liegt. Der kohlenstoffhaltige Probenanteil wird zu CO_2/CO umgesetzt und mit dem Gasstrom abgeführt. Die sich ergebende Masseänderung wird protokolliert. Die ermittelte Abbrandkurve der Probe lässt auf einen sehr hohen Kohlenstoffanteil schließen, da die Verbrennungstemperatur über der einer Steinkohle liegt. Wird eine katalytische Verbrennung der Probe unterstellt (Ablagerung auf Katalysator), so kann man die Ablagerungen hinsichtlich ihrer Reaktivität als Ruß bezeichnen.



Abb. 11: Ablagerungen im KF-Reaktor–Austritt

Ergebnisse

- Die Kohlenwasserstoffverteilung zeigt zwischen Ausgangsstoff und KF-Kondensat keine signifikanten Unterschiede (keine merkbliche Umstrukturierung zu HDS-freundlicher Modifikation).
- In der Gasphase des KF-Produktes wurde kein freier Wasserstoff, der für die hydrierende Entschwefelung benötigt wird, nachgewiesen.
- Ein ablagerungsfreier Betrieb war im projektdefinierten Bereich ($p_{\text{max}} = 4\text{ bar}$, $T_{\text{max}} = 540\text{ °C}$, $\lambda = 0,1$) in dieser Anlage nicht möglich.
- Bei Leitungstemperaturen unter 400 °C kommt es zum Leitungsverschluss durch Ablagerungen. Oberhalb der Temperatur von 400 °C konnte das KF-Modul über

mehrere Stunden gefahren werden. Am Kontakt bewirken die Ablagerungen eine Deaktivierung.

- Analysen der Ablagerungen mittels Thermowaage weisen auf eine Substanz hin, die in ihrer Reaktivität zwischen Steinkohle und einem Ruß einzuordnen ist.

Fazit

Im Rahmen der Untersuchungen wurde erfolgreich eine Verdampfungseinheit für Heizöl EL schwefelarm entwickelt, die auf die Betriebsbedingungen der hydrierenden Entschwefelung abgestimmt wurde. Hierbei konnte ein schmales Betriebskennfeld in Bezug auf das Luftverhältnis ermittelt werden. Durch die Inertisierung der Reaktion mit Wasserdampf konnte dieses Kennfeld aufgeweitet werden.

Die Untersuchungen an der neu entwickelten Anlage zur hydrierenden Entschwefelung haben gezeigt, dass die Entschwefelung nicht zufriedenstellend durchgeführt werden konnte. Mit Hilfe von Analysen von abgekühltem und auskondensiertem Kalte Flamme-Produkt konnte die erhoffte Minimierung der sterischen Behinderung in schwer angreifbaren Schwefelverbindungen nicht nachgewiesen werden. Die partielle Oxidation nach dem Prinzip der Kalten Flamme führte in dieser Betriebsweise somit nicht zu einer hydrierfreundlicheren Umstrukturierung der schwefelhaltigen Heizölkomponenten.

Quellen

- [Dagaut 95] Dagaut, P.; Reuillon, M.; Cathonnet, M.; „ Experimental Study of the Oxidation of n-Heptane in a Jet Stirred Reactor from Low to High Temperature and Pressures up to 40 atm“, Combustion and Flame, Vol. 101, S. 132-140, 1995
- [Lewis 87] Lewis, B; von Elbe, G., „Combustion, Flames and Explosions of Gases“, Third Edition, London: Academic Press Inc., 1987
- [Mengel 04] Mengel, C., Hartmann, L., Lucka, K., Küchen, C., *Forschung und Entwicklung für die Ölheizung – Festbeitrag zum 65ten Geburtstag von Prof.-Dr. Heinrich Köhne*, TGA-Fachplaner 09/2004, Gentner Verlag, Stuttgart 2004, ISSN 1610-5656
- [Pilling 97] Pilling, M. J., „Low-Temperature Combustion and Autoignition“, Volume 35, Elsevier Science B.V., University of Leeds, 1997

- [Pohlan. 07] Pohland vom Schloß, H., Wenzel, S., Lucka, K. Köhne, H., Köhne, S., *Entwicklung eines Reformers zur Wasserstofferzeugung für die Abgasnachbehandlung in Dieselfahrzeugen; Motorische Verbrennung*, Berichte zur Energie- und Verfahrenstechnik, Schriftenreihe Heft 7.1, ESYTEC Energie- und Systemtechnik GmbH Erlangen, S. 545-551, Erlangen 2007
- [Puschma. 06] H. Puschmann, Buchwald, R., Sommer, A., Pohland vom Schloß, H., Lucka, K. Köhne, H., *Potenzial der Kalte Flammtechnologie zur Darstellung der homogenen vorgemischten Verbrennung in einem Dieselmotor*, Motorentechnische Zeitschrift, 67. Jahrgang, April 2006, S. 282-289, ISSN 0024-8525 10814
- [Waller 97] Waller, P.: *Reaktivität organischer Schwefelverbindungen beim Hydrotreating von Gasölen unterschiedlicher Herkunft*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) 1997

Danksagung

Dieser Bericht ist Teil des wissenschaftlichen Ergebnisses einer Forschungsaufgabe, die von der Deutschen Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. (DGMK) gestellt und an der Oel-Waerme-Institut gGmbH unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Köhne und Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. K. Lucka, sowie am Engler-Bunte-Institut Bereich GEK unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. R. Reimert bearbeitet wurde. Das IGF-Vorhaben Nr. 14783/N der Forschungsvereinigung Deutsche Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. – DGMK, Überseering 40, 22297 Hamburg, wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Das Vorhaben wurde von einem Arbeitskreis unter der Leitung von Herrn Dr. M. Müller, Firma ERC Emissions-Reduzierungs-Concepte GmbH, begleitet. Diesem Arbeitskreis gebührt unser Dank für die große Unterstützung.