

Berichte aus der Verbrennungstechnik

Band 31

Oliver van Rheinberg

**Einflüsse auf die adsorptive Entschwefelung
flüssiger Kohlenwasserstoffe für moderne
Brennstoffzellensysteme**

Shaker Verlag
Aachen 2010

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.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2010)

Copyright Shaker Verlag 2010

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-9116-7

ISSN 1430-9629

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Kurzfassung

Flüssige Kohlenwasserstoffe werden in mobilen sowie stationären Systemen vielseitig eingesetzt, da sie sich insbesondere durch ihre hohe Energiedichte und Stabilität auszeichnen. Zur Steigerung der Energieeffizienz weisen Brennstoffzellen ein hohes Potential auf, da sie eine effiziente Umwandlung von chemisch gebundener in elektrische Energie ermöglichen. Um darüber hinaus die Vorteile eines flüssigen Energieträgers nutzen zu können, werden zum Betrieb moderner Brennstoffzellensysteme aus flüssigen Kohlenwasserstoffen kohlenmonoxid- und wasserstoffreiche Synthesegase erzeugt. Diese Synthesegase können in der Brennstoffzelle direkt genutzt werden, so dass Strom und gegebenenfalls Wärme zur Verfügung stehen. Da sowohl die im Reformier als auch in der Brennstoffzelle eingesetzten Katalysatoren durch die im flüssigen Kohlenwasserstoff enthaltenen Schwefelverbindungen reversibel aber auch irreversibel deaktiviert werden können, ist eine Entschwefelung der eingesetzten Medien in-situ erforderlich. Die Schwefelgehalte in kommerziell verfügbaren flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Diesel oder Heizöl EL, sind für eine uneingeschränkte Nutzung in Brennstoffzellensystemen zu hoch, so dass Verfahren zur Entfernung oder Reduzierung der Schwefelkonzentration eingesetzt werden müssen. Auf Basis einer verfahrenstechnischen und energetischen Bewertung ist ein rein adsorptives Verfahren als alternatives Konzept zur in-situ Entschwefelung flüssiger Kohlenwasserstoffe ausgewählt worden. Es konnte ein nickelbasierter Adsorbens identifiziert werden, der technisch relevante Mitteldestillate auf die Zielgröße von 1 mg/kg entschwefelt. Die Bestimmung der optimalen Betriebsbedingungen zeigt, dass das Verfahren unabhängig vom Systemdruck, jedoch stark abhängig von der Temperatur und der Verweilzeit ist. Der Druck im System ist erforderlich, um bei Temperaturen im Siedebereich der eingesetzten Kohlenwasserstoffe einen Phasenwechsel zu verhindern. Da bisherige Untersuchungen und verfahrenstechnischen Verbesserungen auf Veränderungen der Adsorbentien beruhen, wurde der Schwerpunkt auf die Einflussgrößen der Kohlenwasserstoffmatrix selbst gelegt. Zur Bewertung der kohlenwasserstoffseitigen Einflussgrößen wurde die Funktionsweise des nickelbasierten Adsorbens nachgewiesen. Es wurde festgestellt, dass der gleiche Reaktionsmechanismus wie bei der hydrierenden Entschwefelung (HDS - Hydrodesulphurisation) vorliegt. Der für die Reaktion erforderliche Wasserstoff wird jedoch nicht über den in Lösung gebrachten synthetischen Wasserstoff bezogen, sondern reaktiv aus der Kohlenwasserstoffmatrix selbst beschafft. Man kann die Adsorption über Nickel-Adsorbentien somit als interne Hydrierung bei gleichzeitiger Schwefeladsorption durch die Bildung von Nickelsulfid beschreiben. Diese Erkenntnis führt zu einer verfahrenstechnischen Verbesserung auf Seiten der flüssigen Kohlenwasserstoffe. Es konnte nachgewiesen werden, dass durch die Zugabe von sogenannten Wasserstoffdonatoren die Reaktionskinetik verbessert sowie niedrigere Gleichgewichtskonzentrationen und höheren Aufnahmekapazitäten des Adsorbens hervorgerufen werden, die direkt mit der prozentualen Menge der Wasserstoffdonatoren korrelieren. Besonders geeignete Wasserstoffdonatoren sind dabei übersättigte Kohlenwasserstoffe, die relativ leicht dehydriert werden können und unpolare Eigenschaften besitzen.

Die Selektivität der adsorptiven Entschwefelung wird von der Molekülstruktur der Schwefelverbindungen bestimmt, da eine direkte Interaktion des im Kohlenwasserstoff gebundenen Schwefelatoms mit dem Adsorbens vorliegt. Benzothiophene (BT) und

Dibenzothiophene (DBT), bei denen aufgrund einer sterischen Hinderung durch alkylierte Gruppen der Zugang zum Schwefelatom erschwert wird, zeigen sich besonders resistent. Nicht nur die Selektivität des Adsorbens sondern auch die Kapazität werden für komplexere Schwefelverbindungen geringer, so dass in Abhängigkeit von der Anzahl und Lokalisierung der Substitution die Adsorptionshemmung unterschiedlich stark ausfällt.

Aliphatische, gesättigte Kohlenwasserstoffe, zeigen keine Auswirkungen auf die Gleichgewichtskonzentration. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Olefine, und polare Verbindungen, wie Phenole, führen dagegen zu einer Beeinträchtigung. Olefine werden durch die interne Hydrierung abgesättigt, wohingegen Phenole unabhängig von der Konfiguration aufgrund der Polarität adsorbiert werden. Daher geht eine Performanceadditivierung von flüssigen Brenn- und Kraftstoffen mit einer Verschlechterung der adsorptiven Entschwefelung einher. Additive weisen mit Ausnahmen von Demulgatoren vorwiegend einen polaren Charakter auf. So führen Additive, wie Antioxidantien oder Detergentien, je nach dem Grad der Polarität der Verbindung zu höheren Gleichgewichtskonzentrationen und zu einer Abnahme der Adsorptionskapazität.

Aromatische Kohlenwasserstoffe gehen aufgrund der ähnlichen Molekülstruktur und chemischen Eigenschaften im Vergleich zu den polyzyklischen aromatischen Schwefelverbindungen, wie z.B. Dibenzothiophene, verstärkt Nebenreaktionen ein. Die Anwesenheit von Di- und Tri-Aromaten sowie hohe Konzentration von Monoaromaten führen zu einer messbaren Beeinträchtigung der Gleichgewichtskonzentration und Kapazität der adsorptiven Entschwefelung. Darüber hinaus zeigt sich eine quantitative Verschiebung der Aromatenverteilung von Mono- zu Di- und Tri-Aromaten sowie die Entstehung von alkylierten Di- und Tri-Aromaten im entschwefelten Produkt. Demnach kommt es neben einer Aromatisierung zusätzlich zu einer katalysierten Fragmentierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe, deren radikalische Fragmente sich als Methylgruppen an den aromatischen Strukturen binden. Bei beiden Reaktionen wird Wasserstoff frei, der zur Entschwefelung bzw. Hydrierung genutzt wird.

Bei der Zumischung von 5 Gew.% Fettsäuremethylester (FAME) konnte eine adsorptive Entschwefelung auf die Zielgröße von 1 mg/kg Schwefel nicht mehr erfolgen. Die aktiven Elemente des Adsorbens werden blockiert, weil bevorzugt eine Hydrierung der FAME und bei höheren Temperaturen zusätzlich aufgrund der hydrophilen Estergruppe eine Adsorption der FAME hervorgerufen wird.

Abschließend wurde der Prozess der adsorptiven Entschwefelung der schwefelsensiblen autothermen Reformierung und Dampfreformierung vorgeschaltet, so dass die Applikationsfähigkeit des Verfahrens und der negative Einfluss des Schwefels auf den Reformierungsbetrieb, wie Reduktion der Wasserstoffkonzentrationen und Erhöhung der Degradationsgeschwindigkeit, ermittelt werden konnte.

Es bleibt festzuhalten, dass auf Basis der Untersuchungen ein tieferes Verständnis der ablaufenden Prozesse bei der adsorptiven Entschwefelung über Nickel-Adsorbentien erworben werden konnte. Eine verfahrenstechnische Verbesserung konnte dabei auf Seiten der Kohlenwasserstoffmatrix durch Zugabe von Wasserstoffdonatoren erreicht werden. Um das Potenzial der adsorptiven Entschwefelung weiter auszubauen, sind polare und ungesättigte Verbindungen in kommerziellen Brenn- und Kraftstoffen zu vermeiden sowie Aromaten zu reduzieren. Trotz der erzielten Verbesserungen ist eine zusätzliche Kapazitätssteigerung durch

die Entwicklung des Adsorbens erforderlich, um das Systemvolumen der adsorptiven Entschwefelung zu reduzieren und eine Einbindung in kommerzielle Brennstoffzellensysteme zu ermöglichen.