

Einflüsse auf die adsorptive Entschwefelung flüssiger Kohlenwasserstoffe für moderne Brennstoffzellensysteme

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik
der Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Dipl.-Ing.**

Oliver van Rheinberg

aus Dinslaken

Berichter: Univ.-Prof. (em.) Dr.-Ing. Heinrich Köhne
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Pfennig
Univ.-Prof. Dr. rer.nat. Reinhard Conradt

Tag der mündlichen Prüfung: 16. März 2010

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

Meiner Familie.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Projektingenieur am Oel-Waerme-Institut GmbH im Rahmen der Bearbeitung der Verbundprojekte Flame SOFC und MCWap, welche von der Europäischen Union im sechsten Rahmenprogramm gefördert wurden.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing Heinrich Köhne für die Förderung und Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Pfennig und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Conradt danke ich sehr für die freundliche Übernahme der Korreferate und das Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. Klaus Lucka danke ich für seine Unterstützung bei der Entstehung dieser Arbeit, für vielfältige, interessante Aufgaben und für zahlreiche, nicht nur fachliche Gespräche.

Ich bedanke mich bei allen meinen Kollegen am Oel-Waerme-Institut, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ferner möchte ich mich bei Herrn Prof. Jan T. Andersson für die analytische Unterstützung und engagierten Diskussionen rund um diese Arbeit bedanken.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich meiner Frau Maike und meinen Söhnen Theo und Fritz aussprechen, die nicht nur am Wochenende viele Stunden auf mich verzichten mussten, sondern darüber hinaus viel Verständnis und Unterstützung aufgebracht haben.

Aachen, im Oktober 2009

Oliver van Rheinberg

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen und Stand der Technik.....	3
2.1	Eigenschaften und Zusammensetzung flüssiger Kohlenwasserstoffe.....	3
2.1.1	Mineralölstämmige Produkte	3
2.1.2	Pflanzenöl und Fettsäuremethylester als biogene Brenn- und Kraftstoffe der ersten Generation.....	7
2.2	Degradation und Desaktivierung von Katalysatoren in Brennstoffzellensystemen...7	
2.2.1	Grundlagen der Katalysatordegradation.....	9
2.2.1.1	Thermische Degradation.....	9
2.2.1.2	Chemische Degradation	10
2.2.1.3	Physikalische Degradation.....	12
2.2.2	Reformierungsverfahren	14
2.2.3	Brennstoffzellen	15
2.3	Entschwefelung von flüssigen Kohlenwasserstoffen	17
2.3.1	Hydrierende Verfahren	17
2.3.1.1	Konventionelle Hydrierende Entschwefelung (HDS) und deren Weiterentwicklung.....	17
2.3.1.2	Reaktive Adsorption.....	20
2.3.1.3	Katalytische Destillation.....	21
2.3.2	Nicht-Hydrierende Verfahren	22
2.3.2.1	Selektive Adsorption	22
2.3.2.2	Extraktion.....	28
2.3.2.3	Oxidation und Oxidation/Extraktion.....	29
2.3.2.4	Biologische Verfahren.....	30
2.3.2.5	Destillative Trennung.....	31
2.4	Entschwefelung technischer Synthesegase für Brennstoffzellensysteme.....	31
2.5	Anforderungen an die adsorptive Entschwefelung flüssiger Kohlenwasserstoffe für Brennstoffzellensysteme und ihre Bewertung	34
3	Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung.....	39
3.1	Aktivierungs- und Grundlagenuntersuchungen	39
3.1.1	Grundlagenprüfstände	39
3.1.2	Versuchsdurchführung.....	41
3.2	Systemintegrationsprüfstände	43
3.2.1	Aufbau des Systemprüfstands zur Untersuchung der Autothermen Reformierung.....	43
3.2.2	Aufbau des Systemprüfstands zur Untersuchung der Dampfreformierung	44
3.2.3	Versuchsdurchführung.....	45

3.2.3.1	Untersuchungen zur Autothermen Reformierung	45
3.2.3.2	Untersuchungen zur Dampfreformierung.....	45
3.3	Übersicht der eingesetzten Brenn- und Kraftstoffe.....	46
4	Selektive Adsorption zur Entschwefelung flüssiger Kohlenwasserstoffe.....	48
4.1	Adsorptive Entschwefelung mineralölstämmiger flüssiger Kohlenwasserstoffe	48
4.2	Einflussparameter der selektiven Adsorption von Schwefel über Ni / Al ₂ O ₃ - Adsorbentien	51
4.2.1	Einfluss der Reaktionstemperatur, des Drucks und der Aufenthaltszeit.....	51
4.2.2	Bestimmung der Kapazität.....	54
4.2.3	Selektivität der adsorptiven Entschwefelung	56
4.2.4	Funktionsweise der Adsorption über Ni/Al ₂ O ₃ -Adsorber und kinetische Auswertung über den Ansatz chemischer Reaktionen	61
4.2.5	Verfahrenstechnische Verbesserung der Adsorption durch Zugabe von Wasserstoffdonatoren.....	66
4.2.6	Auslegung eines Entschwefelungsreaktors	68
4.3	Einflüsse und Auswirkungen der Kohlenwasserstoffmatrix auf die adsorptive Entschwefelung über Ni / Al ₂ O ₃ -Adsorbentien.....	69
4.3.1	Aliphatische Kohlenwasserstoffe	69
4.3.2	Aromatischen Kohlenwasserstoffe	70
4.3.3	Olefine – ungesättigte aliphatische Verbindungen	76
4.3.4	Phenole – hydroxysubstituierte Verbindungen	77
4.3.5	Performanceaddivierung.....	80
4.3.6	Auswirkungen der adsorptiven Entschwefelung auf technische Eigenschaften flüssiger Kohlenwasserstoffe	83
4.4	Einfluss von Fatty-Acid-Methyl-Ester (FAME) auf die selektive Adsorption von Schwefel über Ni/Al ₂ O ₃ -Adsorbentien.....	84
4.4.1	Hemmung der selektiven Adsorption durch Zugabe von 5% Fettsäuremethylester in flüssige Brenn- und Kraftstoffe.....	85
4.4.2	Härtung der Fettsäuremethylester als Vorstufe zur adsorptiven Entschwefelung	88
5	Einsatz der adsorptiven Entschwefelung flüssiger Kohlenwasserstoffe bei der Reformierung.....	94
5.1	Autotherme Reformierung	94
5.2	Dampfreformierung.....	98
6	Zusammenfassung	103
7	Literaturverzeichnis	106
8	Formelzeichen und Indizes.....	117

9	Abkürzungen	119
	Anhang A.1 - Abbildungen	1
	Anhang A.2 - Tabellen.....	14
	Anhang A.3 - Herleitungen und Berechnungen.....	17
	Anhang A.4 - Messtechnik und Analytik.....	21

