
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

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