

Inbetriebnahme einer Testanlage und experimentelle Untersuchung zur katalytischen Dehydrierung ausgewählter Komponenten von Kerosin für die Wasserstoffherzeugung im Flugzeug



Bachelorarbeit



am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.

Institut für Technische Thermodynamik

Betreuerin: Dipl.-Ing. Karolina Pearson

Hochschule Ansbach

Energie- und Umweltsystemtechnik

Prof. Dr. Hans-Achim Reimann

vorgelegt von

Christopher Müller-Braun

Matrikelnummer: 36854

Juli 2012

Erklärung

Ich versichere, dass ich die Arbeit selbstständig angefertigt, nicht anderweitig für Prüfungszwecke vorgelegt, alle benützten Quellen und Hilfsmittel angegeben, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate gekennzeichnet habe.

Ort, Datum _____ Unterschrift _____

Inhaltsverzeichnis

Erklärung	1
Inhaltsverzeichnis	I
Formelzeichen	IV
Abkürzungsverzeichnis	IV
Formelverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	VII
1. Hintergründe zu dem Projekt Green Air	1
1.1. Vorstellung des Projekts	1
1.1.1. Elektrifizierung im Flugzeug	2
1.1.2. Einsatz der Brennstoffzelle	2
1.2. Methoden der Wasserstofferzeugung	4
1.2.1. Elektrolyse	4
1.2.2. Dampfreformierung	5
1.2.3. Partielle Oxidation	6
1.2.4. Autotherme Reformierung	7
1.2.5. Kväerner-Verfahren	7
1.2.6. Vergasung	8
1.2.7. Biochemische Herstellung	8
1.3. Dehydrierung in der Industrie	9
1.3.1. Adiabatischer Festbettreaktor	9
1.3.2. Isothermer Festbettreaktor	10
1.3.3. Wanderbettverfahren	11
1.3.4. Fließbettverfahren	11

1.4.	Katalytische Dehydrierung von Kerosin für Fahrzeuge	12
2.	Grundlagen zu den Versuchen	15
2.1.	Chemische Grundlagen der Dehydrierung	15
2.2.	Eigenschaften von Kerosin	16
2.3.	Funktion des Katalysators.....	19
2.4.	Versuchsbedingungen aus der Literatur	22
3.	Experimente	23
3.1.	Auslegung der Testanlage.....	23
3.1.1.	Aufbau des Teststandes	23
3.1.2.	Regelung der Stellelemente	26
3.1.3.	Analysegeräte und Messtechnik	27
3.2.	Versuchsplan zur Ermittlung der Betriebsbedingungen	29
3.3.	Durchführung der Versuche	30
3.3.1.	Aufbereitung des Katalysators	30
3.3.2.	Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen.....	32
3.3.3.	Rektifikation von Jet A-1 Kerosin	33
4.	V Versuchsergebnisse und Auswertung.....	35
4.1.	Auswerteprogramm in Visual Basic for Applications	35
4.2.	Diskussion der Ergebnisse	40
4.2.1.	Einfluss der Durchflussmenge	40
4.2.2.	Einfluss des Drucks	43
4.2.3.	Einfluss der Kontaktzeit zum Reaktorbett.....	47
4.2.4.	Auswirkung eines Wasserstoff Co-Feeds	51
4.2.5.	Versuche mit Reinstoffen.....	57
4.2.6.	Untersuchung von Kerosinfraktionen	61
4.2.7.	Versuch zur Reduzierung der Verkokung.....	65

5. Zusammenfassung und Ausblick	67
5.1. Zusammenfassung	67
5.2. Fazit.....	67
5.3. Ausblick.....	68
Literaturverzeichnis.....	70
Anhang.....	71

Formelzeichen

Symbol	Erläuterung	Einheit
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /h
X_{H_2}	Wasserstoffkonzentration	vol-%
\dot{m}	Massenstrom	kg/h
$x_{Lehrraum}$	Lehrraum zwischen Pellets	-
<i>i.N.</i>	in Normzustand	-
M	Masse	Kg
P	Druck	Bar
<i>ppm</i>	parts per million	%
T	Zeitpunkt der Messung	S
V	Volumen	m ³
ΔH	Energie	kJ/mol
P	Dichte	kg/m ³

Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Erläuterung
ABB	Asea Brown Boveri
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
APU	auxiliary power unit
Ausb.	Ausbeute
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
EADS	European Aeronautic Defence and Space Company
FBD	fluized bed dehydrogenation
FBG	Fernleitungs-Betriebsgesellschaft
FC	Fuel Cell
FCV	Fuel Cell Vehicle
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
JTI	Joint Technology Initiative

Symbol	Erläuterung
K	Kalium
MFC	mass flow controller
MS	Massenspektroskopie
NECAR	new electric car
PAF	microwave plasma assisted reforming
PDh	partial dehydrogenation fuel processing
Pt	Platin
R	Reaktor
r.K.	reale Kontaktzeit
Sec	Sekunde
Sn	Zinn
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung
STAR	steam activated reforming
ULSK	ultra low sulphur kerosine
VBA	Visual Basic for Applications
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Formelverzeichnis

Formel 1.1: Oxidation an der Anode	3
Formel 1.2: Reduktion an der Kathode	3
Formel 1.3: Wasserstoff aus Elektrolyse	5
Formel 1.4: Bei der Reduktion entsteht Sauerstoff	5
Formel 1.5: Aus Methan wird Wasserstoff und Kohlenmonoxid.....	5
Formel 1.6: Wassergas-Shift-Reaktion	6
Formel 1.7: Summengleichung der Dampfreformierung.....	6
Formel 1.8: Aus dem Kohlenwasserstoff wird Wasserstoff und Kohlenmonoxid	6
Formel 1.9: Die Shift-Reaktion	6
Formel 1.10: Die autotherme Reformierung	7
Formel 1.11: Das Kvaerner-Verfahren	8
Formel 1.12: Boudouard-Reaktion.....	8
Formel 1.13: Vergasungsreaktion	8

Formel 1.14: Wassergas-Shift-Reaktion 8

Formel 1.15: Wasserstoff aus bakteriellem Stoffwechsel 9

Formel 1.16: Steamreforming mit Methanol 14

Formel 2.1: Methylcyclohexan zu Toluol $\Delta H=205\text{kJ/mol}$ 16

Formel 2.2: Cyclohexan zu Benzol $\Delta H=206\text{kJ/mol}$ 16

Formel 2.3: Decalin zu Naphthalin $\Delta H=332\text{kJ/mol}$ 16

Formel 2.4: Aufbereiten des Katalysators 21

Formel 3.1: Theoretischer Volumenstrom an produziertem Wasserstoff 23

Formel 3.2: Decalin dehydriert über Tetrahydronaphthalin zu Naphthalin 29

Formel 3.3: Volumenstrom Gas 30

Formel 3.4: Masse an nötigem Katalysator aus Reaktorbett und Reaktorbettdichte 30

Formel 4.1: Wasserstoffstrom im Produktgas 37

Formel 4.2: Zunahme des Wasserstoffs in der Anlage 37

Formel 4.3: Zunahme des Wasserstoffs in den Leitungen 37

Formel 4.4: Insgesamt erzeugter Wasserstoff 38

Formel 4.5: Definition der Ausbeute 38

Formel 4.6: Definition der Produktivität 38

Formel 4.7: Berechnung der realen Kontaktzeit 40

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Vergleich der Wasserstoff-Herstellungsverfahren (7) 7

Tabelle 2.1: Stoffgruppenverteilung des verwendeten Jet A-1 Kerosins in gew-% 18

Tabelle 3.1: Versuchsplan zur Ermittlung der besten Versuchsbedingungen 29

Tabelle 4.1: Gemittelte Ergebnisse bei 1 bar Druck 42

Tabelle 4.2: Gemittelte Ergebnisse bei 5 bar Druck 44

Tabelle 4.3: Kohlenstoff auf dem Katalysator in Masseprozent nach den Versuchen 46

Tabelle 4.4: Bisherige Erkenntnisse aus Druck, Space Time und Feed-Menge für die Ausbeute 49

Tabelle 4.5: Übersicht über die Versuche mit Wasserstoff als Co-Feed 55

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: APU am Heck eines Flugzeugs (20)	1
Abbildung 1.2: Funktionsprinzip der Brennstoffzelle (6)	3
Abbildung 1.3: Schema zur Stromerzeugung mit Brennstoffzelle im Flugzeug (1)	3
Abbildung 1.4: Schema der Dampfreformierung	6
Abbildung 1.5: Partielle Oxidation	7
Abbildung 1.6: Schema der autothermen Reformierung	7
Abbildung 1.7: Adiabates Festbettverfahren	10
Abbildung 1.8: Isothermer Festbettreaktor	10
Abbildung 1.9: Wanderbettverfahren	11
Abbildung 1.10: Fließbettverfahren	12
Abbildung 1.11: Das Schema eines möglichen Kohlenwasserstoffkreislaufs als Wasserstoffspeicher (9)	13
Abbildung 1.12: Nocar 5 von Daimler Chrysler	14
Abbildung 2.1: Stoffzusammensetzung des verwendeten Jet A-1 Kerosins	19
Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Metallen	19
Abbildung 2.3: Links vorne der Pulverkatalysator, rechts vorne die Pellets. Im Hintergrund ein Glaswollestopfen zum fixieren des Katalysators im Reaktorrohr mit Überwurfmutter	21
Abbildung 3.1: Schema zum Aufbau der Anlage	24
Abbildung 3.2: Versuchsbereich zur katalytischen Dehydrierung	26
Abbildung 3.3: Die Benutzeroberfläche der SPS-Steuerung	27
Abbildung 3.4: Gesamter Versuchsstand zur partiellen Dehydrierung	28
Abbildung 3.5: Reaktorrohr mit Überwurfmutter für einfaches entnehmen. Im Vordergrund der Katalysator in Pulver- und Pelletform und ein Glasstopfen zum Packen des Katalysators	31
Abbildung 3.6: Start der automatischen Aufbereitung	32
Abbildung 3.7: Charakteristischer Temperatureinbruch (grün) zu Beginn des Versuchs	33
Abbildung 3.8: Teststand zur Rektifikation und katalytischen Dehydrierung	34
Abbildung 4.1: Vergleich der beiden Wasserstoffmessungen an einem beliebigen Versuch ..	36
Abbildung 4.2: Beispielhaftes Ergebnis der automatischen Versuchsauswertung (Mittelwerte)	39
Abbildung 4.3: Beispielhaftes Ergebnis der automatischen Versuchsauswertung (Verlauf) ..	39

Abbildung 4.4: Mittelwerte der Produktivität bei 2 Sekunden Space Time und 1 bar Druck . 41

Abbildung 4.5: Verkokung der Katalysatorpellets nach dem Versuch..... 41

Abbildung 4.6: Mittelwerte der Ausbeute bei 2 Sekunden Space Time und 1 bar Druck 42

Abbildung 4.7: Produktivität Wasserstoff bei 1 bar Druck 43

Abbildung 4.8: Ausbeute Wasserstoff bei 1 bar Druck 43

Abbildung 4.9: Produktivität Wasserstoff bei 5 bar Druck 44

Abbildung 4.10: Ausbeute Wasserstoff bei 5 bar Druck 44

Abbildung 4.11: 1 bar Druck, 2 Sekunden Space Time 45

Abbildung 4.12: 5 bar Druck, 2 Sekunden Space Time 45

Abbildung 4.13: 1 bar Druck, 6 Sekunden Space Time 45

Abbildung 4.14: 5 bar Druck, 6 Sekunden Space Time 45

Abbildung 4.15: 1 bar Druck, 10 Sekunden Space Time 45

Abbildung 4.16: 5 bar Druck, 10 Sekunden Space Time 45

Abbildung 4.17: Kohlenstoff auf dem Katalysator 47

Abbildung 4.18: Ausbeute angeordnet nach realer Kontaktzeit 48

Abbildung 4.19: Produktivität angeordnet nach realer Kontaktzeit..... 48

Abbildung 4.20: Vergleich Druck und reale Kontaktzeit 49

Abbildung 4.21: Reinheit des produzierten Wasserstoffs 50

Abbildung 4.22: Farbunterschied der Katalysatoroberfläche nach dem Versuch..... 51

Abbildung 4.23: Bisherige Verkokung 51

Abbildung 4.24: Produktivität der beiden bisher besten Versuche..... 51

Abbildung 4.25: Versuch mit fünf Volumenprozent Wasserstoff als Co-Feed 52

Abbildung 4.26: Verkokung mit H₂..... 52

Abbildung 4.27: Drei Versuche mit Bedingungen der Green Air Partner 53

Abbildung 4.28: Vergleich eines Green Air Versuchs (7,5 bar) mit Versuchen mit 5 bar Druck
..... 54

Abbildung 4.29: Entstehende Gase bei den Versuchen..... 55

Abbildung 4.30: Versuch mit 6 Sekunden Space Time im Vergleich mit den Vorangegangenen
bei 2 Sekunden 56

Abbildung 4.31: Versuch mit 20 g/h Feed im Vergleich mit den Vorangegangenen bei 30 g/h
..... 57

Abbildung 4.32: Versuch mit Decalin und 30 g/h Feed-Strom 58

Abbildung 4.33: Kondensat aus dem Versuch mit Decalin. Am Boden des Behälters viel Naphthalin Sediment.....	59
Abbildung 4.34: Versuch mit Decalin und 10 g/h Feed-Strom	60
Abbildung 4.35: Verkokung mit Decalin.....	60
Abbildung 4.36: Reinheit Wasserstoff.....	61
Abbildung 4.37: Stoffzusammensetzung der Kerosinfraktionen	62
Abbildung 4.38: Fraktioniertes Kerosin 5 w-%.....	63
Abbildung 4.39: Fraktioniertes Kerosin 10 w-%.....	63
Abbildung 4.40: Fraktion Kerosin 15 w-%	63
Abbildung 4.41: Fraktion Kerosin 20 w-%	64
Abbildung 4.42: Fraktion Kerosin 30 w-%	64
Abbildung 4.43: Kohlenstoff auf dem Katalysator	64
Abbildung 4.44: Leitungen vor dem Ofen ohne Isolierung und Heizschnüre	65
Abbildung 4.45: Verbesserung durch eine niedrigere Temperatur in der Vorheizstrecke.....	66

1. Hintergründe zu dem Projekt Green Air

1.1. Vorstellung des Projekts

Europa nimmt eine entscheidende Position ein, wenn es um die Bekämpfung des Klimawandels geht. Deshalb wurden auch in der Luftfahrt Ziele zur Verbesserung der energetischen Nutzung und der Reduzierung von Abgasen festgelegt (1).

Umweltauflagen bis 2020 fordern von Triebwerkherstellern eine Reduzierung des spezifischen Brennstoffverbrauchs von etwa 25 %, einer Reduzierung der Stickoxide um 85 % gegenüber dem Grenzwert von 1996 und eine 55 % geringere Lärmemission gegenüber heutigem Niveau (2).

Daher wird europaweit an ganz neuen Flugzeugkonzepten gearbeitet. Green Air ist ein von der EADS Deutschland GmbH geleitetes, drei Jahre laufendes, europäisches Projekt mit 13 Projektpartnern aus sieben Ländern. Ziel des mit 7,8 Millionen Euro finanzierten Projekts ist es, den zunehmenden Bedarf an elektrischer Energie in Flugzeugen durch den Einsatz von Brennstoffzellen abzudecken. Diese haben einen höheren elektrischen Wirkungsgrad als die bisher als Auxiliary Power Unit (APU) eingesetzten Hilfsturbinen.



Abbildung 1.1: APU am Heck eines Flugzeugs (20)

Die beteiligten Unternehmen setzen sich aus vier Industrieunternehmen, sieben Hochschulen beziehungsweise Instituten und zwei kleinen und mittleren Unternehmen, welche sich in den Bereichen der Katalyse und der Brennstoffzelle auszeichnen, zusammen. Auch mit anderen europäischen „Joint Technology Initiative“ (JTI) Projekten soll eng zusammen gearbeitet werden (3).

1.1.1. Elektrifizierung im Flugzeug

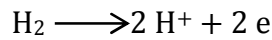
Im Laufe der Zeit sind immer mehr Elemente im Flugzeug hinzugekommen, die elektrische Energie benötigen. Außerdem werden Flugzeuge immer größer, was auch die Steuereinrichtungen wie das Ruder immer größer werden lässt. Somit wird auch die dafür bestimmte Pneumatikleitung immer länger und der Energieaufwand für den Druck größer. Das zunehmende Gewicht hat Einfluss auf den Treibstoffverbrauch und die Schadstoffemissionen. Das DLR befasst sich daher unter anderem mit dem „Power Optimised Aircraft“ Projekt. Dabei sollen die bisherigen Systeme, Hydraulik, Pneumatik und elektrische Energie in Zukunft durch ein rein elektrisches System ersetzt werden, mit dem notfalls kleine, stationäre Pneumatiksysteme betrieben werden können, sollten sich Komponenten nicht weiter substituieren lassen (4).

Im Flugzeug werden bisher Hilfstriebwerke, sogenannte APUs, benutzt, um elektrische und pneumatische Energie zur Verfügung zu stellen. Das Triebwerk ist eine autonome Gasturbine, die am Boden elektrische Energie für das Bordnetz liefert und das Flugzeug unabhängig macht. Weiterhin kann sie abhängig von der Flughöhe auch als Reservequelle für das elektrische Bordnetz genutzt werden. Moderne APUs laufen mit konstanter Drehzahl, die auf einen Generator zur Stromerzeugung übertragen wird und so Strom erzeugt. Der spezifische Brennstoffverbrauch solcher Kleingasturbinen ist relativ ungünstig und nur dann zu rechtfertigen, wenn ein geringes Gewicht wichtiger ist als ein geringer Treibstoffverbrauch, also nur kurze Laufzeiten vorliegen (2). Diese Einheit soll nun durch eine Brennstoffzelle ersetzt werden.

1.1.2. Einsatz der Brennstoffzelle

Bei dieser dient Wasserstoff als Brenngas, Sauerstoff als Oxidans und eine Polymermembran als Elektrolyt. Zwischen zwei Elektroden besteht eine Potentialdifferenz. An der Anode wird das Brenngas H_2 zu H^+ und e^- oxidiert. Das Wasserstoff-Ion wandert durch den Elektrolyt, während das Elektron, wegen der Potentialdifferenz, über einen äußeren Stromkreis zur Kathode wandert. An der Kathode wird Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen zu O^{2-} reduziert und es entsteht Wasser. Zu sehen in Abbildung 1.2.

Formel 1.1: Oxidation an der Anode



Formel 1.2: Reduktion an der Kathode

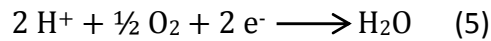
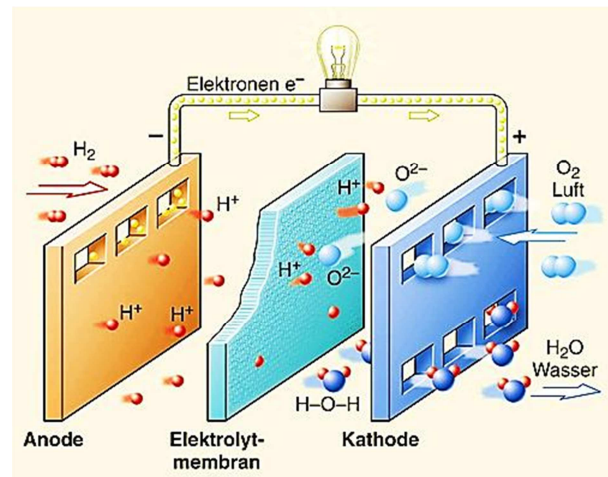


Abbildung 1.2: Funktionsprinzip der Brennstoffzelle (6)



Green Air zielt auf das Schlüsselproblem der Brennstoffzellenanwendung an Bord eines Flugzeuges ab. Kerosin wird in absehbarer Zeit der Treibstoff für Flugzeuge bleiben, und so soll der Wasserstoff aus dem vorhanden Medium gewonnen werden (Abbildung 1.3). Während andere Verfahren zur Treibstoffreformierung bereits intensiver erforscht sind, untersucht der Zusammenschluss der Projektpartner zwei völlig neue und unkonventionelle Methoden:

- Mikrowellen unterstützte Plasmareformierung (microwave plasma assisted reforming „PAF“)
- Partielle Dehydrierung von Kerosin (partial dehydrogenation fuel processing „PDh“)

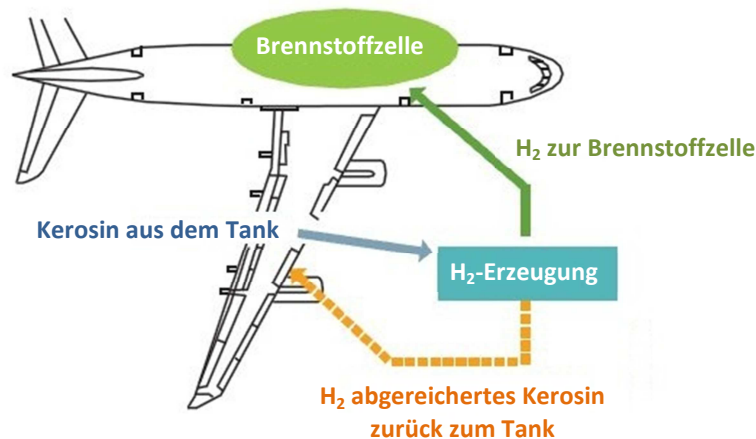


Abbildung 1.3: Schema zur Stromerzeugung mit Brennstoffzelle im Flugzeug (1)

Ergänzend wird die Kerosinfraktionierung erforscht. Es sollen günstige Fraktionen aus dem Kerosin destilliert werden, welche den PDh Reformierungsprozess erleichtern.

Sowohl die physikalischen als auch die chemischen Grundlagen dieser Methoden, als auch Sicherheitskonzepte zur Integration in Flugzeugen, werden im Projekt ausgearbeitet. Im Laufe dieser Arbeit, soll ein Teststand zum PDh-Verfahren aufgebaut werden (3).

1.2. Methoden der Wasserstoffherzeugung

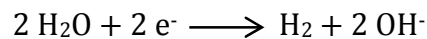
Insgesamt werden in Deutschland jährlich 20 Milliarden Kubikmeter Wasserstoff erzeugt, was in etwa 1,5 % des Energiebedarfs entspricht. 40 % des erzeugten Wasserstoffs könnten gedeckt werden, würde der Wasserstoff verwendet werden, der in der Industrie als Nebenprodukt anfällt. Jedoch werden davon wiederum nur ca. 5 % auf dem Markt gehandelt. Ein Prozess bei dem erheblich Mengen Wasserstoff freigesetzt werden ist zum Beispiel die Produktion von Chlor. Bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse fällt neben Natronlauge auch Rohwasserstoff an. Im Fall des Chemieparks Knapsack wird dieser über Rohrleitungen an das benachbarte Abfüllwerk Köln-Hürth geliefert. Die Standardreinheit beträgt 99,9 % und kann, mittels Adsorption, auf 99,999 % gesteigert werden. Das Gasunternehmen Messer Griesheim hat mit diesem Abfüllwerk eine Leistungsfähigkeit von 2500 m³/h Wasserstoff. Das Abfüllwerk ist ein wichtiger Wasserstofflieferant in Deutschland geworden. In den meisten Fällen, wird der bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse anfallende Wasserstoff jedoch einfach über Fackeln verbrannt (7).

Der Wasserstoff wird fast ausschließlich in chemischen Prozessen verwendet. Die energetische Nutzung ist am ehesten bei Fahrzeugen gebräuchlich. Einige Autos oder Busse sind mit solchen Systemen ausgestattet. Auch U-Boote nutzen Wasserstoff in Brennstoffzellen, um die Tauchzeit zu verlängern und die Ortung zu erschweren. Insgesamt jedoch ist die energetische Nutzung bisher sehr gering. Zur tatsächlichen Wasserstoffherstellung, bei der auch Wasserstoff das primäre Ziel ist, gibt es viele unterschiedliche Methoden, die im Folgenden näher erläutert werden.

1.2.1. Elektrolyse

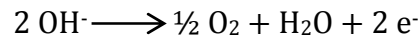
Die Brennstoffzelle ist die Umkehrung des Prinzips der schon früher entdeckten Elektrolyse. Elektroden, welche an eine Gleichstromquelle angeschlossen sind, werden in ein Wasserbad eingetaucht. Wird das Wasser mit Ionen aus Salz, Säure oder Lauge angereichert, übernimmt es den Ladungstransport. Ist der Stromkreis geschlossen, bildet sich an der positiven Anode gasförmiger Sauerstoff und an der negativen Kathode gasförmiger Wasserstoff. An der Kathode läuft folgende Reaktion ab:

Formel 1.3: Wasserstoff aus Elektrolyse



Die Elektronen, welche an der Anode abfließen, lösen folgende Reaktion aus:

Formel 1.4: Bei der Reduktion entsteht Sauerstoff

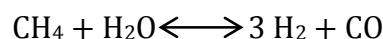


Damit sich die Gase nicht wieder vermischen, teilt das Diaphragma die beiden Zellenhälften. Zwei Gasabscheider trennen die entstandenen Gase dann von der Flüssigkeit ab. Auf diese Weise produzierter Wasserstoff macht jedoch nur 4 vol-% der Gesamtproduktion aus (7). Der Energieverbrauch der Elektrolyse beträgt 4,3 bis 4,6 kWh/m³i.N. Wasserstoff und macht bei der Erzeugung erneuerbaren Energien, wie der Windkraft sin. Wird überschüssig Energie erzeugt, kann diese so gespeichert werden.

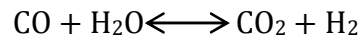
1.2.2. Dampfreformierung

Den größten Anteil an der Wasserstoffherstellung der verschiedenen Herstellungsverfahren hat zurzeit die Dampfreformierung mit etwa 50 vol-%. Als Ausgangsprodukt eignen sich alle fossilen und biogenen Brennstoffe mit einem hohen Wasserstoffanteil. Die erste Verfahrensstufe des Reformers erzeugt unter Wärmezufuhr aus Wasserdampf und dem Energieträger ein wasserdampfreiches Gemisch. Mit einem Katalysator, welcher die Reaktion einleitet, entsteht ein Gas mit einem noch hohen Anteil an Kohlenmonoxid. Während bei einem einfachen Alkohol wie Methanol eine Temperatur von etwa 300 °C ausreicht, sind bei Erdgas, überwiegend aus dem Alkan Methan bestehend, bereits 800 °C und bei einem Gemisch aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen, wie Benzin, bis 900 °C nötig. Die Reaktionsgleichung des Prozesses lautet am Beispiel von Erdgas (Methan) wie folgt:

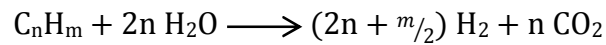
Formel 1.5: Aus Methan wird Wasserstoff und Kohlenmonoxid



Der zweite Schritt ist die Hochtemperatur-Konvertierung bei 320 °C bis 400 °C mit der anschließende Niedertemperatur-Konvertierung, die bei etwa 180 °C bis 240 °C abläuft. Bei dieser Wassergas-Shift-Reaktion in nachgeschalteten Konvertern wird aus dem Kohlenmonoxid und Wasserdampf, Kohlendioxid und weiterer Wasserstoff erzeugt. Ist der Kohlenmonoxidanteil nach der ersten Reformierung noch bei 10 bis 15 vol-%, so liegt er nach der zweiten nur noch bei 0,3 bis 0,6 vol-%. Die Konvertierung funktioniert folgendermaßen:

Formel 1.6: Wassergas-Shift-Reaktion


Die Gesamtreaktion lautet somit:

Formel 1.7: Summengleichung der Dampfreformierung


Durch eine Druckwechsel-Adsorption kann das Produktgas von weiteren störenden Anteilen, wie zum Beispiel Methan, befreit werden. In Abbildung 1.4 sind die Schritte noch einmal veranschaulicht.

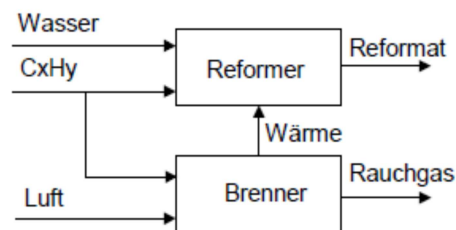
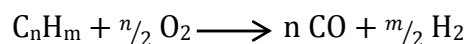


Abbildung 1.4: Schema der Dampfreformierung

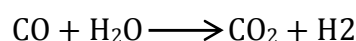
Der auf den unteren Heizwert, des eingesetzten Kraftstoffs, bezogenen Wirkungsgrad beträgt heutzutage über 80 % (7).

1.2.3. Partielle Oxidation

Bei der partiellen Oxidation (Abbildung 1.5) werden Kohlenwasserstoffe unterstöchiometrisch mit Sauerstoff anstelle des Wasserdampfs gemischt. Die Reaktion läuft stark exotherm ab. Die katalytische partielle Oxidation läuft bei Temperaturen bis 900 °C ab. Bei der nicht katalytischen partiellen Oxidation von beispielsweise Erdgas kommt es zu Temperaturen von 1300 bis 1400 °C. Bei diesem Verfahren entsteht Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.

Formel 1.8: Aus dem Kohlenwasserstoff wird Wasserstoff und Kohlenmonoxid


In der anschließenden Wassergas-Shift-Reaktion wird mit hier zugeführtem Wasserdampf Kohlenmonoxid entfernt.

Formel 1.9: Die Shift-Reaktion


Der thermische Wirkungsgrad beträgt etwa 70 % und der Anteil am gesamten produzierten Wasserstoff in Deutschland macht etwa 25 % aus (7).

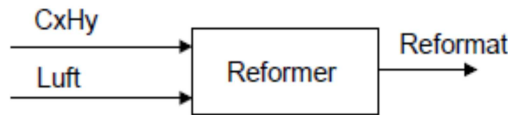


Abbildung 1.5: Partielle Oxidation

1.2.4. Autotherme Reformierung

Die autotherme Reformierung (Abbildung 1.6) ist eine Kombination der Dampfreformierung und der partiellen Oxidation.

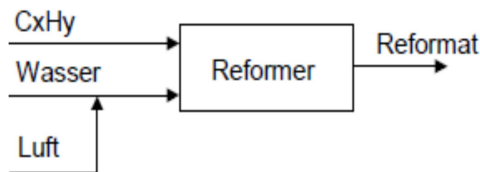
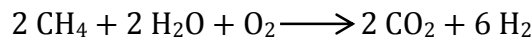


Abbildung 1.6: Schema der autothermen Reformierung

Die benötigte Wärme wird im Reformer selbst erzeugt, daher die Bezeichnung autotherm. Durch präzise Dosierung der Luftmenge, definiert durch die Kenngröße Lambda, entspricht die bei der Verbrennung erzeugte Wärme, genau der bei der Reformierung benötigten Wärme.

Formel 1.10: Die autotherme Reformierung



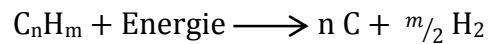
Da die Temperatur jedoch über der des Dampfreformers liegt, entstehen aus dem Luftstickstoff vergleichsweise mehr Stickstoff-Oxide (7). In Tabelle 1.1 ist der Wasserstoffgehalt der drei üblichsten Reformierungsverfahren im Vergleich zu sehen.

Tabelle 1.1: Vergleich der Wasserstoff-Herstellungsv erfahren (7)

	Dampf reformer	partielle Oxidation	autothermer Ref.
max. H ₂ -Gehalt	80 vol-%	34 vol-%	45 vol-%
typischer H ₂ -Gehalt	75 vol-%	31 vol-%	40 vol-%
zusätzl. Energieaufwand	> 0	< 0	= 0

1.2.5. Kværner-Verfahren

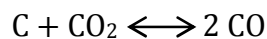
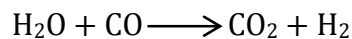
Bei diesem Verfahren der Kværner Engineering S.A. aus Norwegen handelt es sich um eine CO₂-freie Erzeugung von Wasserstoff und Aktivkohle aus Erdgas oder Schweröl mittels Elektrizität. In einem Plasmabogenprozess werden Kohlenwasserstoffe bei etwa 1600 °C in Kohlenstoff und Wasserstoff getrennt. Es entstehen somit keine nennenswerten Nebenprodukte.

Formel 1.11: Das Kværner-Verfahren

Der bei der Kühlung entstehende Heißdampf kann wieder zur Stromerzeugung genutzt werden. Werden so alle verwertbaren Produkte wie der Wasserstoff, die Kohle und der Dampf berücksichtigt, arbeitet solch eine Anlage mit fast 100 Prozent Wirkungsgrad. Sinn macht dieses Verfahren, wenn genügend Erdgas, aber zu wenig Kohle vorhanden ist und der Wasserstoff vollständig gespeichert werden kann, oder direkt verwendet wird (7).

1.2.6. Vergasung

Speziell durch die Suche nach alternativen Energiequellen und der Möglichkeit Biomasse zu vergasen, ist das Interesse an diesem Verfahren stark gestiegen. Da in Forst und Holzbetrieben, aber auch in der Landwirtschaft eine große Menge an Biomasse anfällt, bietet sich diese Methode zur energetischen Nutzung an. In Zukunft kann mit einem zunehmenden Anteil an Biomassevergasung gerechnet werden. Traditionell sind jedoch Kohlevergasungen. Vergasen bedeutet, einen Teil eines Feststoffs oder einer Flüssigkeit in ein gasförmiges Endprodukt mittels erwärmen zu überführen. Vergasen kann feste Rückstände hinterlassen. Die Vergasung fester Brennstoffe ist mittels verschiedenster Methoden möglich. Die Temperaturen bewegen sich hierbei zwischen 800 °C und 2000 °C und der Druck kann bis zu 40 bar betragen. Die elektrischen Wirkungsgrade dieser Verfahren liegen je nach Ausgangsprodukten bei etwa 55 % (7). Die ablaufenden Reaktionen sind:

Formel 1.12: Boudouard-Reaktion**Formel 1.13: Vergasungsreaktion****Formel 1.14: Wassergas-Shift-Reaktion**

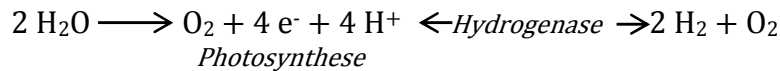
(7)

1.2.7. Biochemische Herstellung

Ein weiteres interessantes Verfahren, welches, wie so oft, von der Natur selbst gefunden wurde, ist die Wasserstoffherstellung mittels Mikroorganismen. Einige Bakterien und Algen bilden bei der Photosynthese nicht nur Kohlenhydrate, sondern unter bestimmten Bedingungen auch Wasserstoff. Sie nutzen Photolyse, das Zersetzen von Molekülen mittels

Licht, um Wasser im Rahmen der Photosynthese zu Sauerstoff, Wasserstoff-Ionen und Elektronen zu zersetzen. Mit dem Enzym Hydrogenase kann aus den entstandenen Elektronen und H^+ -Ionen Wasserstoff erzeugt, aber auch wieder gespalten werden, sobald Elektronen zum Wachstum benötigt werden.

Formel 1.15: Wasserstoff aus bakteriellem Stoffwechsel



Da der Stoffwechsel mit den Umgebungsbedingungen wie aerob oder anaerob zusammen hängt, kann eine Kultur zuerst „gezüchtet“ und nach Veränderung der Bedingungen gezielt zur Produktion von reinem Wasserstoff eingesetzt werden (7).

1.3. Dehydrierung in der Industrie

Die Dehydrierung ist das Abspalten von Wasserstoff aus einer Verbindung und somit das Gegenstück zur Hydrierung bei der reiner Wasserstoff an ein Molekül gebunden wird. Katalysatoren ermöglichen, da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen die Reaktion in beide Richtungen.

Bisherige industrielle Dehydrierungsanlagen, wie sie in der Produktion von Alkenen und Aromaten verwendet werden, erzeugen Wasserstoff nur als Nebenprodukt. Diese sind wichtige chemische Zwischenprodukte für Polymere, Kautschuk, Reinigungsmittel, Lösungsmittel, Arzneimittel und Schädlingsbekämpfungsmittel. Die Dehydrierung bietet einen flexiblen, wirtschaftlichen Weg einzelne Kohlenwasserstoffe zu produzieren. Aldehyde und Ketone können bereits durch Oxidation von Alkanen oder Alkoholen hergestellt werden, jedoch tritt bei der Dehydrierung nicht der Nachteil der niedrigen Selektivität auf (8). Im Folgenden werden einige Verfahren aus der Industrie vorgestellt.

1.3.1. Adiabatischer Festbettreaktor

Im adiabatischen Festbettreaktorsystem arbeiten mehrere Reaktoren parallel. Jeder erfüllt im Wechsel eine der drei Aufgaben: Reaktion, Regeneration und Wärmezufuhr. Die endotherme Reaktion gewinnt ihre Energie aus dem überhitzten Katalysator, welcher in einem Reaktor aufgewärmt wird. Im gerade aktiven Reaktor läuft die Reaktion ab, welche den Katalysator abkühlt und deaktiviert. Der Katalysator wird anschließend wieder aufbereitet (Abbildung 1.7).

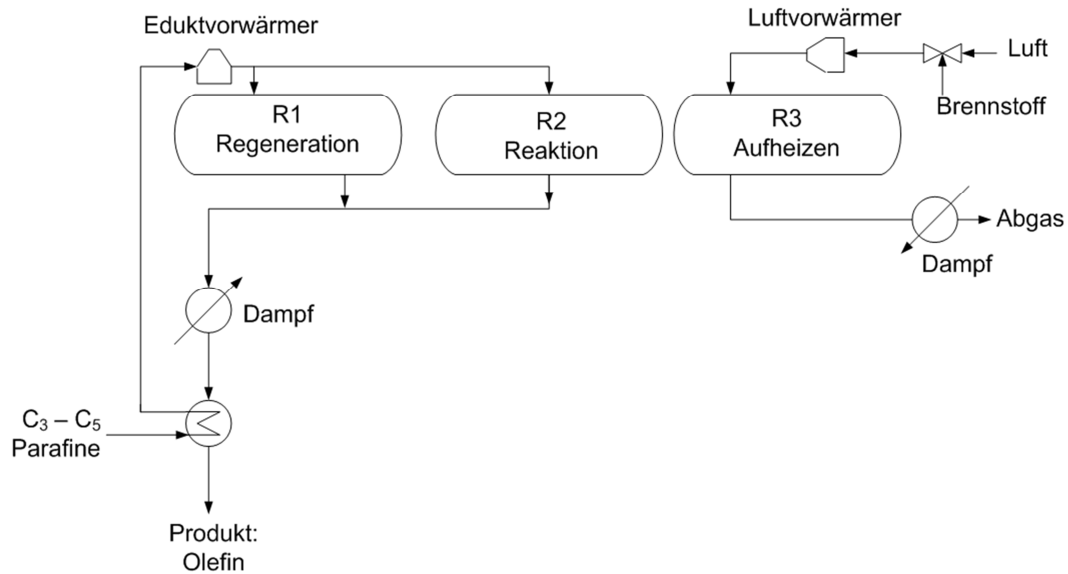


Abbildung 1.7: Adiabates Festbettverfahren

Der Catofin Alkan-Dehydrierungsprozess von *ABB Lumas* nutzt diesen Reaktortyp. Ein Vorteil ist die hohe Selektivität für Alkene, welche trotz geringem Rohstoffeinsatz hohe Ausbeuten zur Folge hat. Ein Nachteil ist der wechselnde Zyklus mit An- und Abfahrphasen (8).

1.3.2. Isothermer Festbettreaktor

Der isotherme Festbettreaktor wurde entworfen, um mit heißen Flüssigkeiten oder Gasen die Temperatur im Reaktor über die Reaktion annähernd konstant zu halten. Der Reaktor ist ähnlich wie ein Wärmetauscher aus vielen dünnen Röhren in einem Behälter mit heißem Medium aufgebaut.

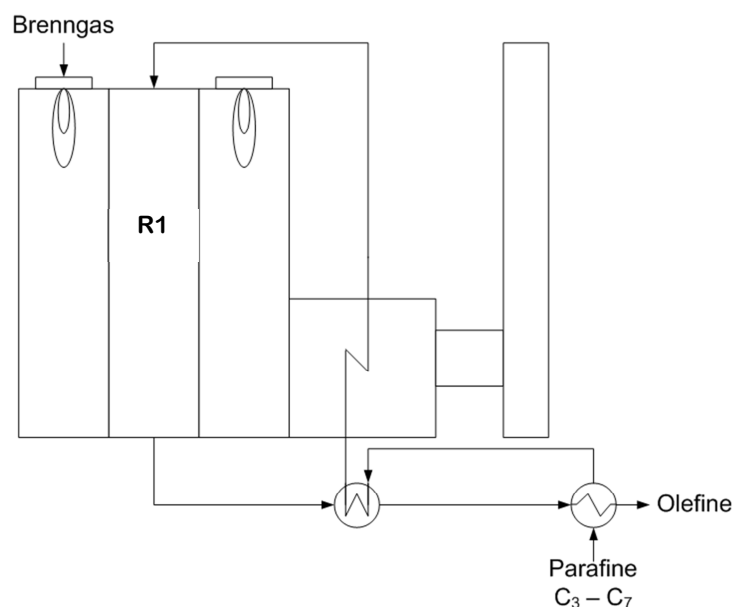


Abbildung 1.8: Isothermer Festbettreaktor

Das Verfahren mit der gasgeheizten Reaktortechnologie wird bei der *Phillips STAR* (Steam Activated Reforming) und bei der *Linde-BASF Alkan Dehydrierung* eingesetzt. Ein Vorteil ist, dass die isothermen Bedingungen das Cracken und die Entstehung von Dialkenen minimieren. Weiter wird das Verkoken verringert, während die Selektivität für Alkene steigt. Der Nachteil ist das regelmäßige Abfahren, um den Katalysator aufbereiten zu können (8).

1.3.3. Wanderbettverfahren

Bei dem Wanderbettverfahren (Abbildung 1.9) läuft der Katalysator langsam durch mehrere, separate Reaktoren bis in einen Regenerator. Von dort gelangt er durch einen Erhitzer zurück zum ersten Reaktor.

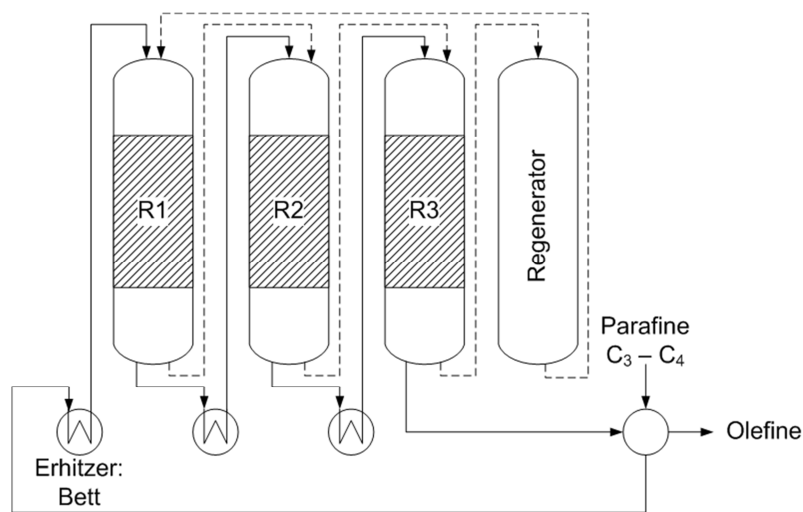


Abbildung 1.9: Wanderbettverfahren

Das Verfahren wird unter dem Namen Oleflex angewandt. Der größte Vorteil ist die kontinuierliche Prozessführung und, des Weiteren, hohe Selektivität und Ausbeute. Ein Problem ist die physische Abnutzung des Katalysators im bewegten Bett (8).

1.3.4. Fließbettverfahren

Am Fließbettverfahren sind zwei Fließbettreaktoren beteiligt. Der erste ist für die Dehydrierung und der zweite für die Regeneration und Erwärmung verantwortlich. Im FBD (Fluidized Bed Dehydrogenation) oder auch *Snamprogetti Yarsintez* Prozess werden Alkene in einem Wirbelschichtverfahren dehydriert. Der Katalysator wird mit dem Produktgas ausgetragen und dann abgetrennt, allerdings wird er nicht zurück in den Reaktor, sondern in den Regenerator eingebracht. Dort wird er ebenfalls mit einem Wirbelschichtverfahren aufbereitet und wie in Abbildung 1.10 zu sehen, geringe Mengen ausgetragenes Material wieder zurück in den Reaktor geleitet.

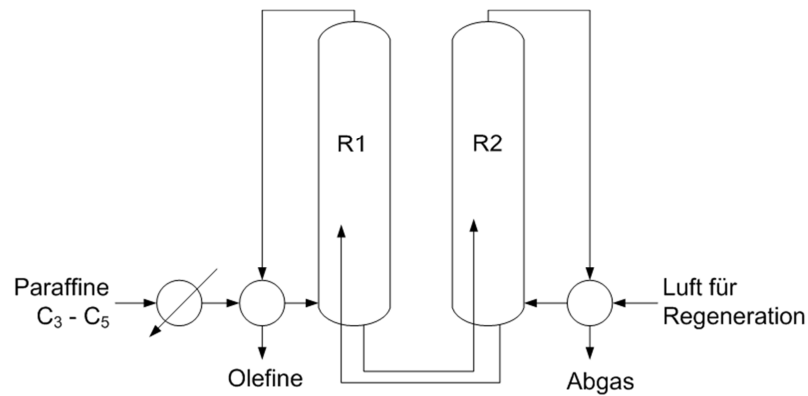


Abbildung 1.10: Fließbettverfahren

Somit besteht auch hier der Vorteil des kontinuierlichen Prozesses, ohne separate Aufbereitungszeit. Ein Nachteil ist die geringere Selektivität im Vergleich zum Festbett und die Katalysatorabnutzung. Die Regelung zum Transport der richtigen Katalysatormenge zwischen dem Reaktor und dem Regenerator macht die Prozessführung komplex (8).

1.4. Katalytische Dehydrierung von Kerosin für Fahrzeuge

Die Verfahren, welche Wasserstoff nur als Abfallprodukt erzeugen, sollen nun zur Erzeugung von eben diesem abgewandelt werden. Die Reinheit des Wasserstoffs macht eine Reinigung wie bei bisherigen Reformierungsverfahren überflüssig. Dass eine On-board-Erzeugung sinnvoll ist, zeigen Überlegungen, die bereits mit der Einführung der Brennstoffzelle in der Automobilbranche erörtert wurden.

Die möglichen Speichermöglichkeiten von Reinwasserstoff wären:

- bei niedriger Temperatur von 20 °K in flüssiger Form und in thermisch hoch isolierten Behältern, wobei ein erheblicher Energieaufwand für die Verflüssigung notwendig ist
- bei hohem Druck und gasförmig bei bisher 350 bar, seit kurzem aber auch bei Drücken bis 700 bar, wobei die Kompressionsleistung zu berücksichtigen ist
- in Metallhydriden, was prinzipiell einfach ist und eine sichere Handhabung bedeutet. Jedoch stellt die speicher- und nutzbare Menge an Wasserstoff nur wenige Prozent des Speichergewichts dar, was in der Luftfahrt noch problematischer ist als beim Automobil

In den oben aufgezeigten Optionen der Wasserstoffspeicherung ist die gespeicherte Energiedichte beträchtlich niedriger als bei konventionellen, flüssigen Kraftstoffen (5).

Die Nutzung der bisherigen Treibstoffe als *Speichermedium* ist daher eine logische Konsequenz, welche den positiven Nebeneffekt hat, dass die bisherige Infrastruktur

beibehalten werden kann. Im International „Journal of Hydrogen Energy“ erschien diesbezüglich ein Artikel, welcher das Konzept vorschlägt Diesel, Öl oder Kerosin wie gewohnt mit Schiffen, Zügen und Lastern an Tankstellen, Firmen und private Haushalte zu liefern (Abbildung 1.11). Dort wird das Medium jedoch nicht verbrannt, sondern dehydriert und der gewonnene Wasserstoff energetisch genutzt. Das verbrauchte Speichermedium wird über denselben Weg zurück an Industrieanlagen gebracht, welche Wasserstoff als Neben- oder Hauptprodukt erzeugen, um dort wieder hydriert zu werden. Der Transport der Flüssigkeiten kann unter normalen Temperaturen und Drücken ablaufen.

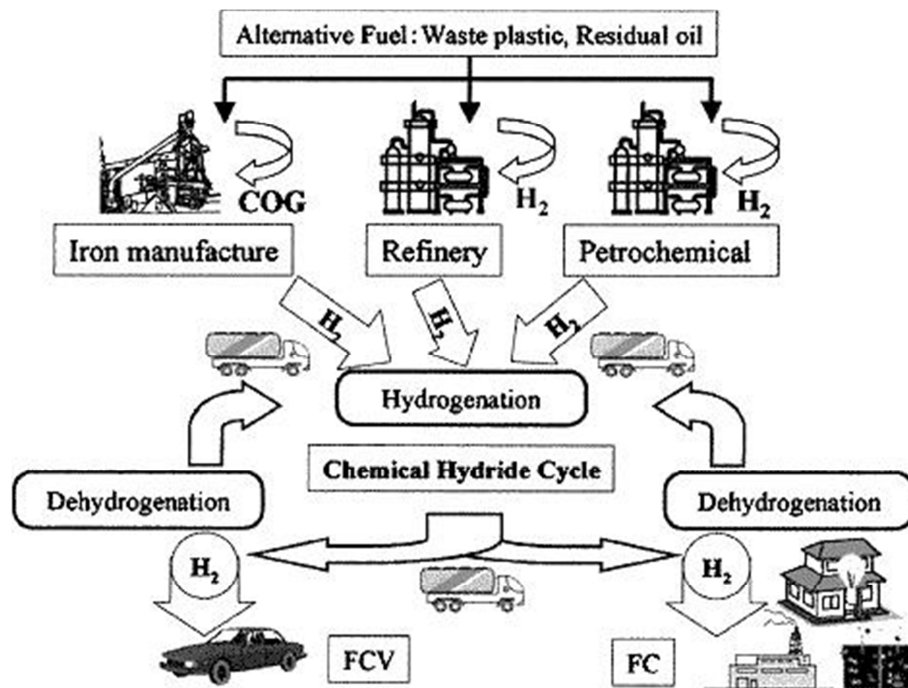


Abbildung 1.11: Das Schema eines möglichen Kohlenwasserstoffkreislaufs als Wasserstoffspeicher (9)

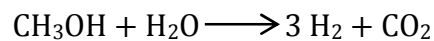
Das Dehydrieren und direkte Nutzen von Wasserstoff an stationären Anlagen, wie in einzelnen Haushalten oder auch im Zusammenschluss von Häuserblöcken stellt ein sinnvolles System dar (9).

Mitte 1997 bis 2000 wurde in Hamburg erfolgreich eine Straße probeweise mit Strom und Wärme einer Brennstoffzelle versorgt. Diese wurde noch mit Flüssigwasserstoff aus einem Tank betrieben. Dieselbe Brennstoffzelle wurde 2001 nach Frankfurt in einen Industriepark versetzt und mit Wasserstoff aus der bereits erwähnten, ergiebigen Chlor-Alkali-Elektrolyse direkt gespeist (5).

Bei dem Einsatz einer katalytischen Dehydrierungsanlage an einer Tankstelle wäre das Speicherproblem des Wasserstoffs jedoch nur weiter auf das Fahrzeug verlegt worden.

Dieses müsste weiterhin auf Systeme mit zu hohem Gewicht, oder energetisch ungünstigen Speichermethoden zurückgreifen, um den Wasserstoff zu speichern. Die Daimler AG, ein Unternehmen welches mehr an Brennstoffzellen als an Batterien forscht, hat bereits Versuchsfahrzeuge mit einer On-Board Reformierung von Methanol aufgebaut. Bei etwa 280 °C wird Methanol und Wasser verdampft und zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid umgesetzt, wobei Kohlenmonoxid weiter oxidiert wird. Die Gesamtformel lautet:

Formel 1.16: Steamreforming mit Methanol



Die Dynamik des Reformierungsprozesses ist für den Fahrzeugbetrieb ausreichend. Das Fahrzeug NECAR 5 (Abbildung 1.12), vorgestellt im November 2000, ist mit herkömmlichen Autos in der Antriebsdynamik und, wegen dem flüssigen Speicher, in seiner Reichweite vergleichbar. Aufgrund der Toxizität und wegen technischer Probleme wurde das Konzept mit Methanol jedoch wieder verworfen (10).



Abbildung 1.12: Necar 5 von Daimler Chrysler

2. Grundlagen zu den Versuchen

2.1. Chemische Grundlagen der Dehydrierung

Die Hydrierung und Dehydrierung typischer organischer Kohlenwasserstoffe unterscheidet, dass die Hydrierung exotherm und die Dehydrierung endotherm abläuft. Die Energie der Reaktion beträgt ca. 70 kJ/mol H₂ (9).

Die Gleichgewichtsreaktion wird mittels eines Katalysators durchgeführt. Wegen der geringeren Partialdrücke ist die Dehydrierung in der Gasphase bevorzugt durchzuführen. Mit dem steten Entfernen des Wasserstoffs vom Katalysator durch eine Strömung, wird die Reaktion zur Dehydrierung hin verschoben.

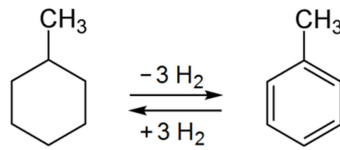
Probleme der Dehydrierung sind unter anderem das thermische Cracken des Feeds bei hohen Temperaturen. Für die Ausbeute thermodynamisch günstige Bedingungen, wie hohe Temperaturen, verringern jedoch wieder die Selektivität und begünstigen auch das Verkoken des Katalysators. Die Wärme für die endotherme Reaktion muss so bereitgestellt werden, dass sich die Reaktanden nicht thermisch zersetzen. Die durch das Verkoken des Katalysators immer wieder nötige Aufbereitungsphase, bei hohen Temperaturen, ist nachteilig für die Prozessführung. Bei manchen Katalysatoren kommt es zu irreversibler Deaktivierung durch Verdampfen oder Sintern der Katalysatorbestandteile. Auch muss der Energiebedarf bei eventuellen hohen Drücken und Temperaturen berücksichtigt werden (8).

Wichtige Dehydrierungsprozesse in der Industrie sind:

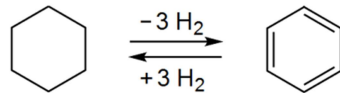
- Alkane zu Alkenen
- n-Butan zu Isobuten
- Ethylbenzol zu Styrol
- Naphthen zu Benzol
- Alkohol zu Aldehyden
- Zyklohexanol zu Zyklohexanon (8)

Hierzu einige Reaktionsbeispiele häufig genutzter Kohlenwasserstoffe:

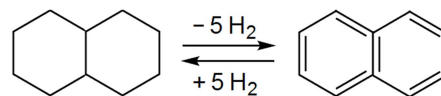
Formel 2.1: Methylcyclohexan zu Toluol $\Delta H=205\text{kJ/mol}$



Formel 2.2: Cyclohexan zu Benzol $\Delta H=206\text{kJ/mol}$



Formel 2.3: Decalin zu Naphthalin $\Delta H=332\text{kJ/mol}$



(9)

Die Rolle und Funktion des Katalysators wird in Kapitel 2.3. näher erläutert.

2.2. Eigenschaften von Kerosin

Kerosin wird aus Rohöl gewonnen und die Zusammensetzung hängt stark vom Herkunftsort ab. Sogar von Bohrloch zu Bohrloch kann es Abweichungen in der Zusammensetzung geben. Grundsätzlich ist Rohöl ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen mit 1 bis über 60 Kohlenstoffatomen pro Molekül. Der Schwefelanteil beträgt zwischen 0,5 bis 1,5 Gewichtsprozent, kann teilweise sogar bis zu 8 Gewichtsprozent betragen. Der Siedebereich beginnt bei Umgebungsdruck bei 70 °C und geht bis 525 °C. Durch Destillation können, aufgrund der unterschiedlichen Siedetemperaturen, verschiedene Fraktionen voneinander getrennt werden.

Kerosine sind meist farblose Mischungen relativ schwerflüchtiger Rohölkomponenten mit einem Siedebereich von etwa 150 °C bis 300 °C und einer Dichte um 800 kg/m³. Kerosin ist ein Mitteldestillat mit einer mittleren Mol-Masse zwischen Benzin und Diesel. Die wichtigsten gebräuchlichen Kerosine sind Jet A-1, Jet A, Avtur, JP-8 und JP-5. Dies sind keine Gemische mit definierter Zusammensetzung, sondern Raffinate, welche durch eine Liste von chemischen Eigenschaften gekennzeichnet sind. Verschieden Chargen desselben Kerosins können daher stark voneinander abweichen. Das hauptsächlich verwendete Kerosin in der zivilen Luftfahrt für Düsentriebwerke ist in den USA Jet A und im Rest der Welt Jet A-1.

Die universelle Summenformel von Jet A-1 wird, vom Institut für Antriebstechnik im DLR in Köln, mit $C_{12}H_{23}$ angegeben und setzt sich aus Kohlenwasserstoffen mit 5 bis 17 Kohlenstoffatomen zusammen. Sie können in drei wesentliche Klassen eingeordnet werden.

- Alkane (Paraffine) = gesättigte Kohlenwasserstoffe ohne Ringstruktur
- Cycloalkane (Cycloparaffine) = gesättigte Kohlenwasserstoffe mit Ringstruktur
- Aromaten = Kohlenwasserstoffe mit einem oder mehreren Benzolringen (11)

Alkane sind im Allgemeinen sehr reaktionsträge und lassen sich bei Raumbedingungen auch von starken Säuren oder Basen nicht verändern. Verzweigte Alkane (Iso-Alkane) sind etwas reaktiver als die geradkettigen (n-Alkane) und haben auch einen niedrigeren Siedepunkt. Durch die ungewöhnlichen Bindungswinkel treten häufig Spannungen auf, die das Molekül reaktiver machen. Die zu Ringen geschlossenen Kohlenstoffketten (Cycloalkane) verhalten sich ähnlich wie die übrigen Alkane. Schmelz- und Siedepunkt eines cyclischen Alkans sind immer höher als die des entsprechenden n-Alkans, da seine starrere Struktur stärker ist als die flexible des n-Alkans. Sind zwei Ringe verbunden spricht man von Di-Cycloalkanen (12).

Es finden sich auch Alkene im Kerosin, welche wegen ihrer chemisch reaktiven Doppelbindung aber unerwünscht sind. Definitionsgemäß liegt der Anteil unter 2 gew-%. Der Schwefelgehalt von Jet A-1 liegt bei höchstens 0,3 gew-%.

Die Spezifikation dieses Kerosins begrenzt den Aromatenanteil auf maximal 22 vol-%, da diese stärker zur Rußbildung neigen und zum Leuchten der Flamme, was eine höhere Strahlenbelastung in der Brennkammer bedeutet.

Das DLR in Köln analysierte neun Jet A-1 Lieferungen von Shell und der FBG (Betreiber der NATO-Pipeline-Systeme (13)) in den Jahren 1989 bis 1996 auf ihren durchschnittlichen Aromatengehalt. Der Mittelwert entsprach 18,6 vol-% mit einer Streuung von 14,5 bis 20,3 vol-% (11).

Die in den Green Air Versuchen verwendete Charge wurde genau analysiert. Die Analyse wurde zunächst Qualitative anhand mit einem GCMS (Gaschromatographie und Massenspektroskopie) und anschließend Quantitative im GCFID (Gaschromatographie und

Flammenionisationsdetektor) untersucht. Es stellt sich die in Tabelle 2.1 gezeigte Zusammensetzung heraus:

Tabelle 2.1: Stoffgruppenverteilung des verwendeten Jet A-1 Kerosins in gew-%

C _n	Iso-Alkane	Cyclo-alkane	Di-Cyclo-alkane	Aromaten	Di-Aromaten	n-Alkane	Sum.
6	0,12	0	0	0	0	0	0,12
7	0	0,01	0	0,20	0	0	0,21
8	0,11	1,50	0	0,13	0	0,64	2,38
9	2,02	2,72	0	6,15	0	2,87	13,76
10	6,42	7,13	0,96	5,99	0,68	7,33	28,51
11	4,09	2,02	1,19	6,08	0,68	9,12	23,18
12	2,90	1,52	0	2,85	1,11	6,67	15,05
13	3,76	0,32	0	0,89	0	5,03	10,00
14	2,23	0,16	0	0	0	2,78	5,17
15	0,45	0	0	0	0	0,92	1,37
16	0	0	0	0	0	0,20	0,20
17	0	0	0	0	0	0,05	0,05
Sum.	22,10	15,38	2,15	22,29	2,47	35,61	100

Die Stoffe sind unterteilt in langkettige n-Alkane, verzweigte Iso-Alkane, einfach zyklische Cycloalkane, mehrfach zyklische Di-Cycloalkane, Aromaten und Di-Aromaten. Von oben nach unten nehmen die Kohlenstoffatome im Molekül zu. Bei dem Flammenionisationsdetektor (FID) wird die Summe der Kohlenwasserstoffe detektiert. Die Angaben der Tabelle sind annäherungsweise mit Gewichtsprozent identisch.

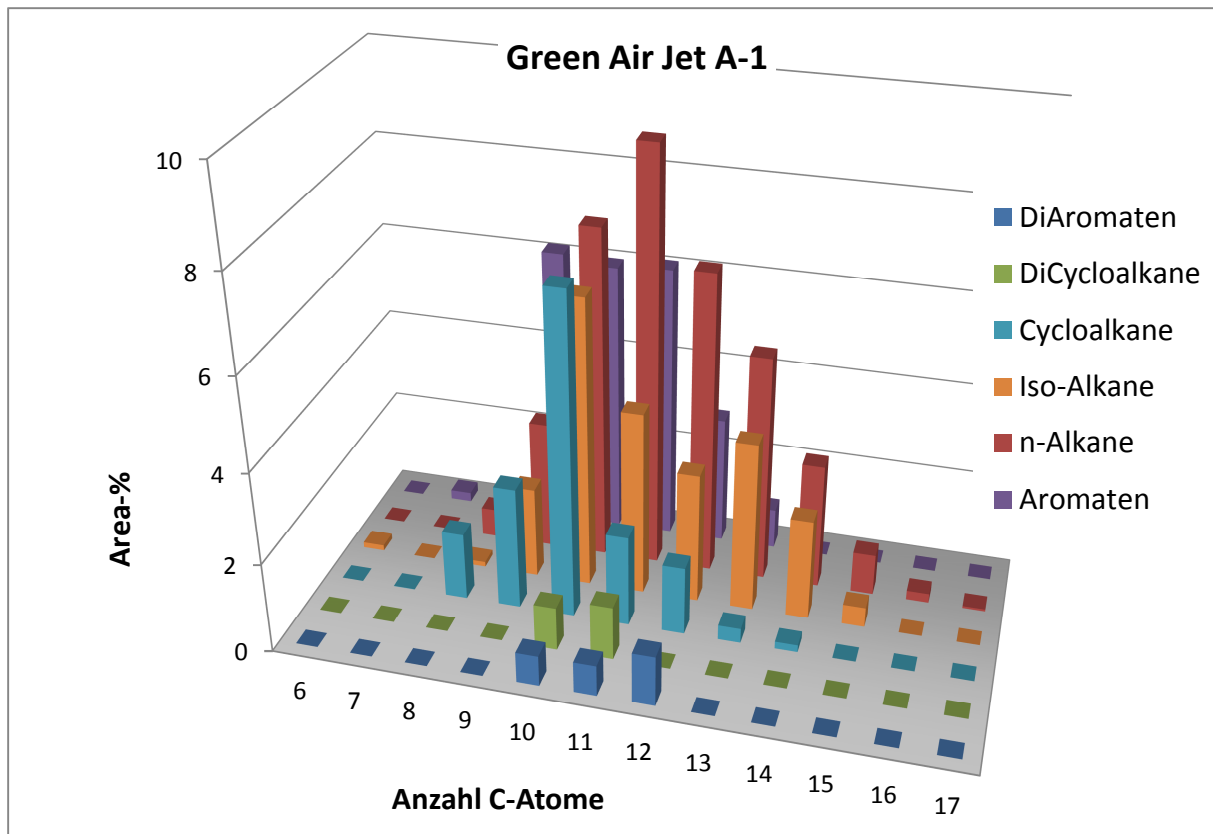


Abbildung 2.1: Stoffzusammensetzung des verwendeten Jet A-1 Kerosins

In dem Säulendiagramm (Abbildung 2.1) sind auf der vertikalen Achse die Area-Prozent und auf der waagerechten Achse die Anzahl der C-Atome aufgetragen. In der Tiefenachse sind die Stoffgruppen aufgeteilt. Die größte Gruppe wird von den n-Alkanen gestellt, gefolgt von den Iso-Alkanen und Aromaten. Cycloalkane sind weniger stark vertreten. Die Verteilung der C-Atome bildet eine Häufung bei zehn und elf Kohlenstoffatomen pro Molekül.

2.3. Funktion des Katalysators

Mit Übergangsmetallen der 3. bis 5. Nebengruppe im Periodensystem bildet Wasserstoff *Einlagerungsverbindungen*. Es handelt sich um nicht stöchiometrische Verbindungen, bei denen Wasserstoffatome in die Kristallstruktur der Metalle eingelagert werden. Palladium kann zum Beispiel ein 900-fach größeres Volumen an Wasserstoff in das eigene Volumen aufnehmen. Wie Platin hat es eine kubisch flächenzentrierte Kugelpackung (Abbildung 2.2), auch kubisch dichteste Kugelpackung genannt. Bevorzugt werden die dort vorhandenen, engen Tetraeder-lücken besetzt. Bei der Einlagerung wird H_2 in zwei H-Atome aufgespalten und das Wasserstoffatom unter anderem bei Erwärmung wieder

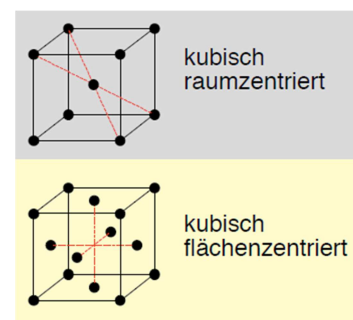


Abbildung 2.2: Kristallstruktur von Metallen

abgegeben. Dies erklärt nicht nur das Abspalten von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen, sondern auch die Spaltung von H_2 -Molekülen bei dem Vorgang der Hydrierung. Die Einlagerung läuft kontinuierlich bis zu einer Grenzbeladung ab. Druck kann diesen Prozess begünstigen. (12)

Katalysatoren für wichtige Dehydrierungsprozesse umfassen Chromoxid, Molybdän, Platin, Eisen, Kalium, Silber, Kupfer, Nickel und Zink auf einem Träger aus Aluminiumoxid, Chromoxid, Siliziumoxid, Aktivkohle oder Magnesium. (8)

Um gezielt Wasserstoff zu produzieren, wurden bereits Nickel- und Platin-Katalysatoren untersucht. Während Nickel viel billiger als Platin ist, ist jedoch einerseits die Selektivität bei Platin viel höher und andererseits neigt Nickel stärker zur Begünstigung von Crackprozessen bei hohen Temperaturen. Im Projekt wird daher ein Platinkatalysator verwendet.

Im „Journal of Catalysis“ Nr. 253 (2008) gibt es eine Untersuchung zum Umsatz von Cyclohexan und Decalin mit einem Platinkatalysator auf verschiedenen Trägermaterialien. Die besten Ergebnisse erzielte Aluminiumoxid, gefolgt von Siliziumoxid und zuletzt Aktivkohle. (14)

2010 wird in „Catalysis Today“ eine Untersuchung eines GreenAir-Partners zu einem Pt/Al_2O_3 Katalysator veröffentlicht. Es wurden Katalysatoren mit einem Gewichtsprozent Platin und jeweils null, einem und drei Gewichtsprozent Zinn zur Dehydrierung von Decalin, Tetralin, Dodecan und Cyclohexan verglichen. Bei allen Versuchen war die Variante $1\%Pt-1\%Sn/Al_2O_3$ die produktivste. (15)

Ein weiterer Partner aus dem Projekt Green Air, die Universität Bologna, führte Untersuchungen zur Stabilität des Katalysators durch. Bei einem Treffen der Projektpartner wurde präsentiert, dass ein halbes Gewichtsprozent Kalium die Deaktivierung des Katalysators reduziert. (16)

Der Katalysator, welcher für die Versuche verwendet wird, stammt von dem Projektpartner *Johnson Matthey Catalysts*. Diese auf Katalysatoren spezialisierte Firma, produzierte nun einen $1\%Pt-1\%Sn-0,5\%K/Al_2O_3$ Katalysator und stellt ihn dem DLR in Stuttgart zur Verfügung.

Der Katalysator hat bei Johnson Matthey den vorläufigen Namen GA8 und ist der favorisierte Kandidat einer langen Versuchsreihe ähnlicher Katalysatoren mit unterschiedlicher

Zusammensetzung. Die meisten Katalysatoren wurden zunächst als Pulver gefertigt. Auch einige Projektpartner haben den Katalysator als Pulver erhalten und selbst verpresst. Ein so verarbeitetes Material ist schwer handhabbar, sowohl thermisch als physikalisch weniger stabil als sphärische $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Pellets. Das Institut Technische Thermodynamik vom DLR in Stuttgart erhielt als erstes ein Produkt in Pelletform (Abbildung 2.3).

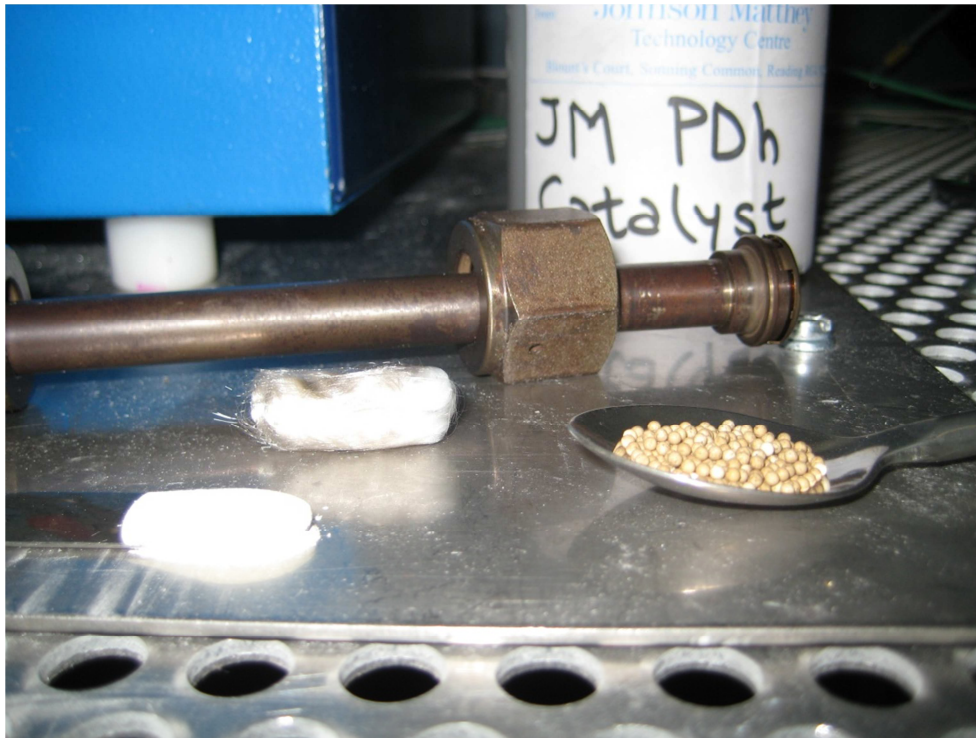
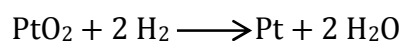


Abbildung 2.3: Links vorne der Pulverkatalysator, rechts vorne die Pellets. Im Hintergrund ein Glaswollestopfen zum fixieren des Katalysators im Reaktorrohr mit Überwurfmutter

Die Kugeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von zwei Millimetern werden aus Aluminiumoxid gefertigt und bekommen die katalysierenden Stoffe unter Vakuum, mit der sogenannten Kapillarimprägnierung, auf die Oberfläche aufgetragen. Die Beschichtung der Oberfläche ist bei diesem Verfahren noch nicht so homogen wie es bei einem Katalysator in Pulverform ist. Die Versuche dieser Arbeit sind daher nicht mit den Vorversuchen der Projektpartner zu vergleichen. (16)

Das Platin wird als Platinoxid aufgebracht und muss vor den Versuchen erst reduziert werden.

Formel 2.4: Aufbereiten des Katalysators



2.4. Versuchsbedingungen aus der Literatur

Die ersten Anhaltspunkte, welche als grundlegende Versuchsbedingungen ausprobiert werden, stammen aus Thesenpapieren oder Informationen von Projektpartnern.

Die Reaktionstemperatur wird immer sehr ähnlich angegeben. Die *Pakistan Academy of Sciences* veröffentlicht 2011 eine Untersuchung zur Dehydrierung von Methylzyklohexan mit einem Pt/Al₂O₃ Katalysator. Der Versuch wurde bei 380 °C und 430 °C durchgeführt. Dabei ist bei der höheren Temperatur eine Steigerung der Produktivität deutlich (17). Im „Journal of Catalysis“ wird von Versuchen mit Jet A Kerosin und einem Pt/Al₂O₃ Katalysator berichtet. Die Produktivität von Wasserstoff steigt bis 480 °C an und fällt dann wieder, wobei zwischen 440 °C und 480 °C keine weiteren Werte aufgenommen wurden und dazwischen der Wendepunkt, also das Maximum, liegen muss. (14) Aus einer Veröffentlichung des Projektpartners im „Catalysis Today“ wurde mit einem Pt-Sn/Al₂O₃ Katalysator Schwefelarmes Jet A-1 Kerosin bei Temperaturen von 350 °C - 550 °C dehydriert. Im Abschnitt zum Versuch ist zu lesen: *„Die Aktivität steigt stark mit der Temperatur bis 450 °C an, während eine weitere Steigerung der Temperatur die Produktion von H₂, mitsamt einer Deaktivierung des Katalysators, rapide herabsetzt.“* (15) Für die Versuche wurde daher 450 °C als bevorzugte Temperatur gewählt.

In den erwähnten Veröffentlichungen ist der Druck sowohl mit Normdruck, als auch mit 5 bar angegeben. Es werden daher Versuche mit 1 bar und 5 bar verglichen.

Eine weitere Überlegung ist, während dem Versuch einen H₂-Co-Feed von 7 vol-% im Feedstrom mitzuführen. Bei Versuchen mit Reinstoffen wurde dabei eine Reduzierung der Produktivität beobachtet, da Wasserstoff ein Reaktionsprodukt ist und so die Reaktion in die Richtung der Dehydrierung hemmt. (17) Bei der Verwendung unbekannter Gemische aus Kohlenwasserstoffen wie bei Kerosin kann Wasserstoff jedoch das Verkoken reduzieren. Die Gleichgewichtsreaktion zwar auch gehindert, jedoch ist das Verkoken über längere Zeiträume ein entscheidender Faktor der Deaktivierung des Katalysators (14). Daher wird diese Option weiter untersucht werden.

3. Experimente

3.1. Auslegung der Testanlage

Die Testanlage wurde nach den Erkenntnissen der erörterten Bedingungen geplant. Ein Problem vieler Informationsquellen ist, dass bei den Versuchsbedingungen nur die Space Time (Verweilzeit) oder die Gas hourly Space Velocity (Raumgeschwindigkeit) angegeben werden. Die Space Time ist definiert als $\frac{m^3 \text{ Kat}}{m^3 \text{ Gas i.N./h}}$ und drückt aus, wie lange das Medium Kontakt mit dem Katalysatorbett hat. Die Space Velocity ist die Inverse der Space Time und gibt Auskunft über die Belastung des Katalysators mit dem umzusetzenden Medium, also wie viel Gas im Reaktor umgesetzt werden muss. (8) Da bei der Berechnung das Gasvolumen in Normbedingungen angegeben wird, erhält man eine Größe, die unabhängig von der Geometrie oder den Bedingungen während des Versuchs einen Vergleich der Ergebnisse unterschiedlichster Anlagen zulässt. Somit gehen aber auch viele Informationen über das Reaktorrohr, den Druck oder die Temperatur verloren.

Für die Anlage am DLR sind die Bauteile so gewählt, dass sie bis 10 bar stabil sind. Um bei einem unvorhergesehenen Reaktionsablauf und einem Druckanstieg nicht Gefahr zu laufen, die teuren Messgeräte zu zerstören, sind Versuchsbedingungen bis 7,5 bar vorgesehen. Für die Auslegung wurde ein Kerosinstrom von 30 g/h als Standard angesetzt.

Mit der Dichte von 788,1 g/l (18) ergibt sich ein Volumenstrom von 38 ml/h. Die mittlere Ausbeute wird bei einem Treffen der Projektpartner im Jahr 2011 mit 80 l_{H₂}i.N./l_{Kerosin} angegeben.

Formel 3.1: Theoretischer Volumenstrom an produziertem Wasserstoff

$$\dot{V}_{H_2} = 0,038 \frac{l}{h} \cdot 80 \frac{l_{H_2} \text{ i.N.}}{l} = 3,04 \frac{l_{H_2} \text{ i.N.}}{h}$$

Der „mass flow controller“ (MFC), welcher das Produktgas misst, wird daher auf 4,5 l/h als maximalen Auslass ausgelegt. Bei einem zu großen Ventil verschiebt sich der untere Messbereich nach oben und kleine Durchflüsse beim An- und Abfahren, können nicht mehr gemessen werden.

3.1.1. Aufbau des Teststandes

Die Anlage wurde nach folgendem Schema in Abbildung 3.1 aufgebaut:

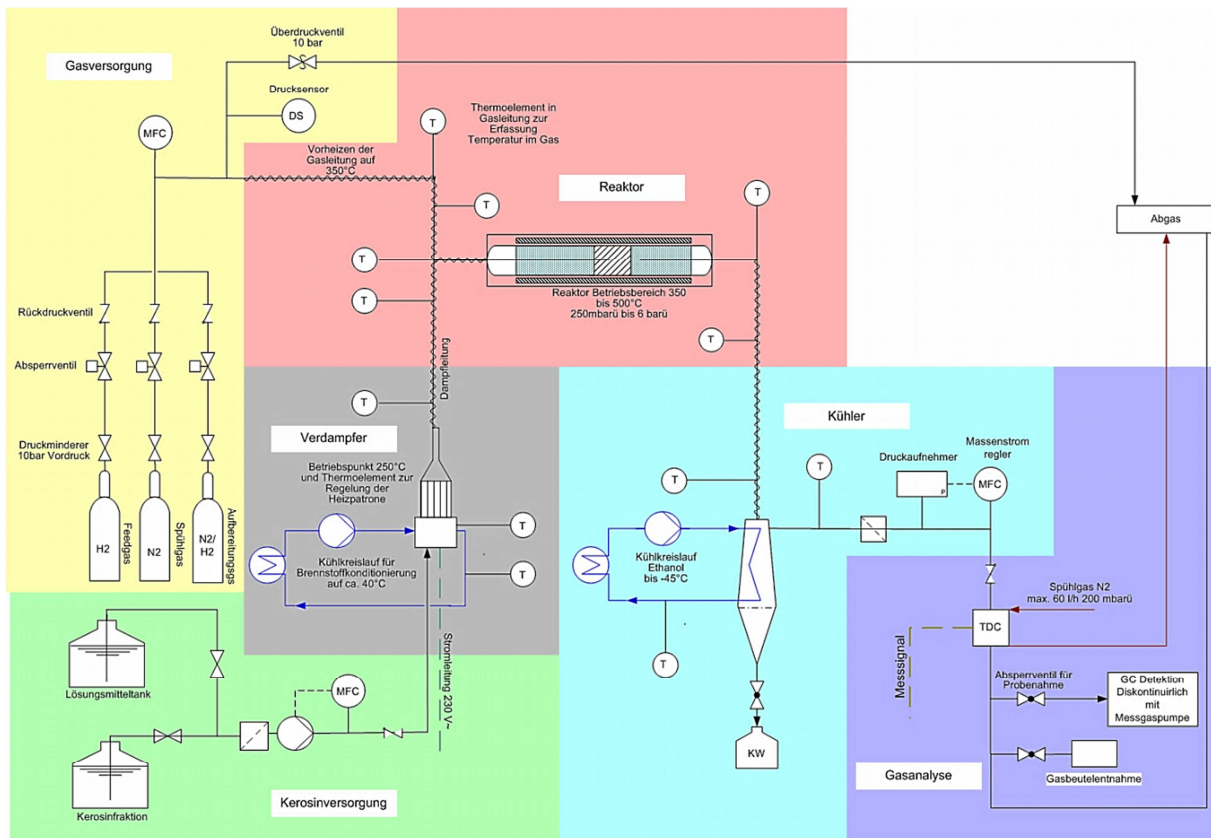


Abbildung 3.1: Schema zum Aufbau der Anlage

Von einem Behälter mit Kerosin wird der Treibstoff über eine Mikrozahlringpumpe zu einem Kapillarverdampfer mit Heizpatrone gefördert. Die Pumpe ist eine Mikrozahlringpumpe MZR-2905 von *HNP Mikrosystem GmbH* mit 1,08 l/h Förderleistung und einer Differenzleistung von 5 bis 30 bar, abhängig von der Viskosität des Mediums. Die Pumpendrehzahl wird von einem MFC geregelt. An dieser Stelle ist ein Liquid Flow mit 150 g_{Wasser}/h Höchstdurchfluss angebracht. Alle MFC sind von der Firma *Bronkhorst*.

Das bei 250 °C in Kapillaren verdampfte Kerosin wird über beheizte Rohre zu einem Ofen geleitet, in dem sich das Reaktorrohr mit dem Katalysator befindet. Zur Kühlung des Verdampfers wird der Mantel mit auf 40 °C gehaltenem Wasser gekühlt. Der Zweck der Kühlung ist das Feed bei einer immer konstanten Temperatur in die Kapillaren des Verdampfers zu leiten und so eine pulsierende Verdampfung wie sie bei Kapillarverdampfung auftritt zu minimieren. Der Kühlkreislauf wird von einem *Julabo F10*, einem Kälte-Umwälzthermostat zum Heizen und Kühlen, gesteuert.

Der Ofen der Firma *Gero* hat eine Heizleistung von 1,5 kW und kann Temperaturschwankungen bei der endothermen Reaktion leicht ausgleichen. Vor dem Reaktor vereint sich der Treibstoff mit einem zweiten Gasstrom.

Durch Magnetventile gesteuert kann entweder 100 % Stickstoff, 100 % Wasserstoff oder auch synthetische Luft aus 20 % Sauerstoff und 80 % Stickstoff durch einen weiteren MFC dosiert werden. Am Gaseintritt befindet sich ein El-Flow (MFC) mit 1200 ml/h Höchstdurchfluss. Die Zuleitung der Gase ist nach dem MFC ebenfalls beheizt. Mit dem Stickstoff wird die Anlage vor der Aufbereitung und nach den Versuchen gespült. Der Wasserstoff wird für die Aufbereitung des Platinkatalysators, oder als Co-Feed während des Versuchs verwendet. Wenn die Leitungen Verkoken, kann mit der synthetischen Luft das System ausgebrannt werden. In dem Reaktor befindet sich ein Thermoelement, dessen Spitze genau in der Mitte des Katalysatorbetts die Temperatur misst, nach welcher der Ofen geregelt wird. Die Thermoelemente in unterschiedlichen Ausführungen zum Einschrauben oder oberflächlich anlegen stammen von dem Unternehmen *Electronic Sensor*. Die eingeschraubten Elemente messen die Temperatur des Feeds und nach diesen Werten werden die Heizelemente gesteuert. Die zwischen dem Rohr und der Heizleitung liegenden Elemente sind Sicherheiten, welche nur zur Kontrolle angebracht sind.

Nach dem Reaktor führt eine kurze, beheizte Rohrleitung, um vorzeitiges Auskondensieren zu vermeiden, in einen Kühler. Der kleine Wärmetauscher wird mit einem *Lauda Proline RP 845* betrieben, der mit Ethanol bis auf -45°C kühlen kann. Die gewöhnliche Betriebstemperatur während der Versuche ist -15°C . Hier werden die Kohlenwasserstoffe wieder auskondensiert, während das Produktgas weitergeführt wird.

Nach einem Filter, der eventuelle Restfeuchte entfernen soll, wird der Gasstrom durch einen dritten MFC geführt. Der El-Flow am Produktgasaustritt besitzt die berechneten 4,5 l/h maximalen Durchfluss. Dieser MFC zeigt zwar den Durchfluss an, sein Ventil wird aber von einem in der Nähe angebrachten Druckmesser gesteuert, eine sogenannte Flow-Druck Regelung über die SPS (speicherprogrammierbare Steuerung) von *Siemens*. Der Drucksensor der Serie 6S der Firma *Keller* arbeitet im Druckbereich von 0,3 bis 15 bar absolut. Somit kann in dem System der gewünschte Druck von bis zu 7,5 bar erzeugt werden. Beim Überschreiten von 8 bar schaltet die SPS die Zuleitungen und die Heizungen aus und ab ca. 8,5 bar öffnet ein Überdruckventil mechanisch. Nach dem dritten MFC führt eine Leitung auf kürzestem Weg zu den Analysegeräten, die unter dem Teststand angeordnet sind.

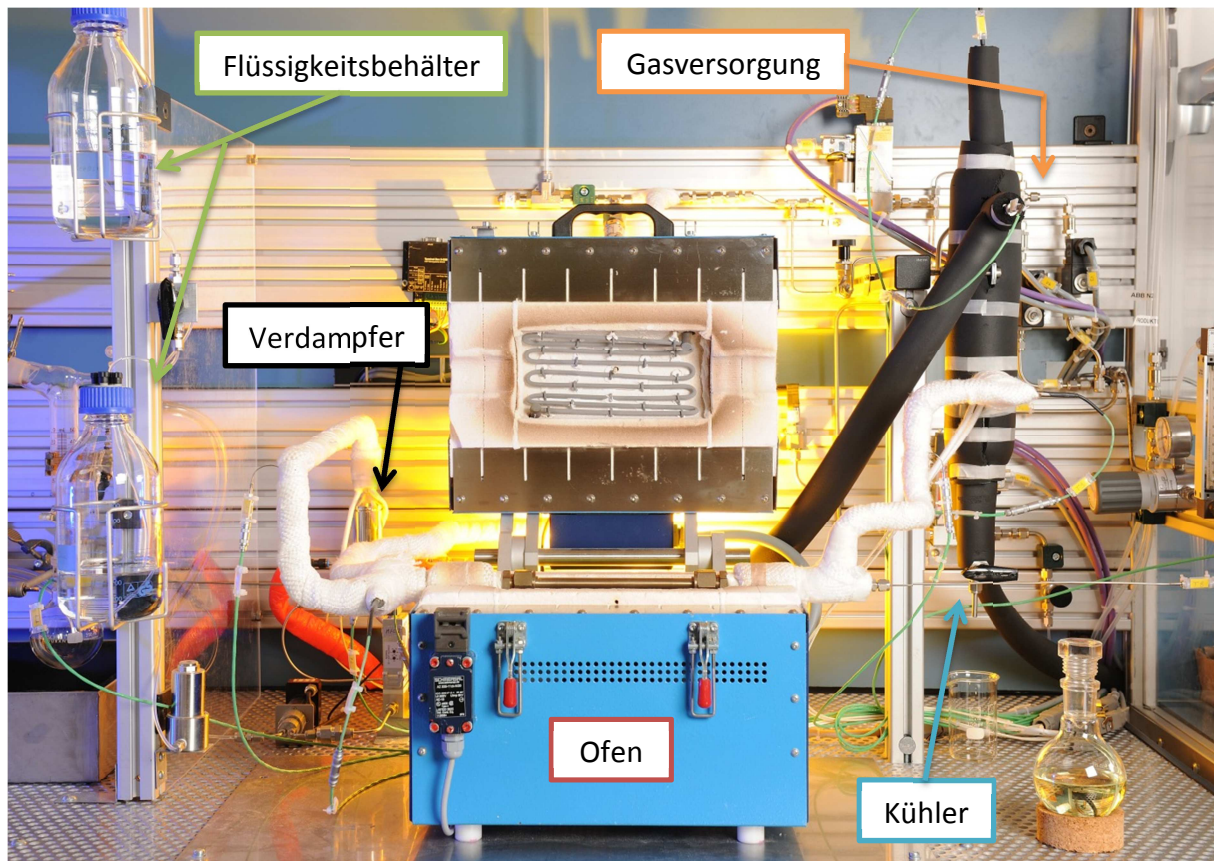


Abbildung 3.2: Versuchsbereich zur katalytischen Dehydrierung

In Abbildung 3.2 ist der Teil zur partiellen Dehydrierung des Versuchstands abgebildet. Links die Gefäße für den Feed, welches zum Verdampfer gelangt. Deutlich zu erkennen ist der blaue Ofen und der schwarz isolierte Kühler. Dahinter befinden sich die Magnetventile zur Gasversorgung.

3.1.2. Regelung der Stellemente

Die elektrisch betriebenen Elemente im Teststand der Dehydrierung werden mit Strom aus der SPS, in welcher auch die Messdaten zusammen laufen, versorgt. Dies ermöglicht eine zentrale Steuerung und Regelung der Ventile und Heizelemente. Die SPS von *Siemens* wird über das Programm *WinCC* programmiert, womit auch eine Benutzeroberfläche visualisiert ist. Auch geregelt Abfahren bei Überschreitung kritischer Werte lässt sich so realisieren. Es konnte auch ein Programm geschrieben werden, die das Aufbereiten des Katalysators automatisiert, so dass die Versuche immer bei gleichen Voraussetzungen beginnen können. In der grafischen Benutzeroberfläche (Abbildung 3.3) werden Temperaturen, Durchflüsse und der Druck angesteuert und eingestellt.

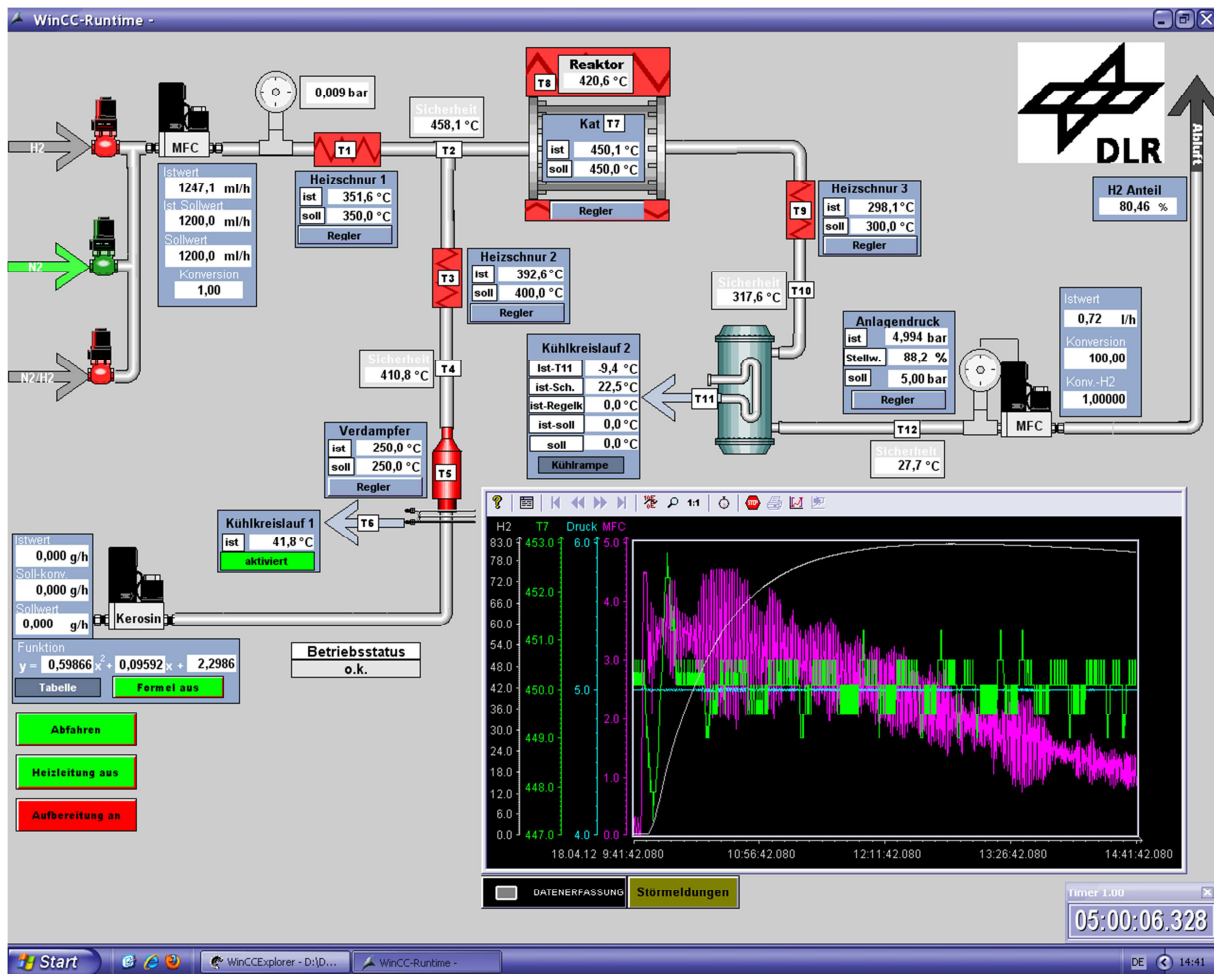


Abbildung 3.3: Die Benutzeroberfläche der SPS-Steuerung

3.1.3. Analysegeräte und Messtechnik

Zunächst durchströmt das Produktgas aus der Anlage einen permanenten Gasanalysator der Firma *ABB*. Der AO 2020 mit einem Caldos 27 Analysator Modul misst die Konzentration von Wasserstoff. Die Messung erfolgt über die Wärmeleitfähigkeit (WLD) der Stoffe und benötigt daher einen Mindestdurchfluss um genau messen zu können. Das Produktgas wird bei diesem Messverfahren nicht beeinflusst und kann anschließend weiter analysiert werden.

Direkt nach der kontinuierlichen Aufzeichnung des Wasserstoffgehalts werden diskontinuierlich Proben von einem Gaschromatographen über eine Messgaspumpe gezogen. Der CP 4900 Micro Gas Chromatograph von *Varian* kann verschiedene Gase detektieren. Das Analysegerät mit zwei Trennsäulen ist für die Stoffe Wasserstoff, Stickstoff, Methan, Ethen, Ethan und Propan kalibriert. Beide Messgeräte stehen im Versuchsstand (Abbildung 3.4).

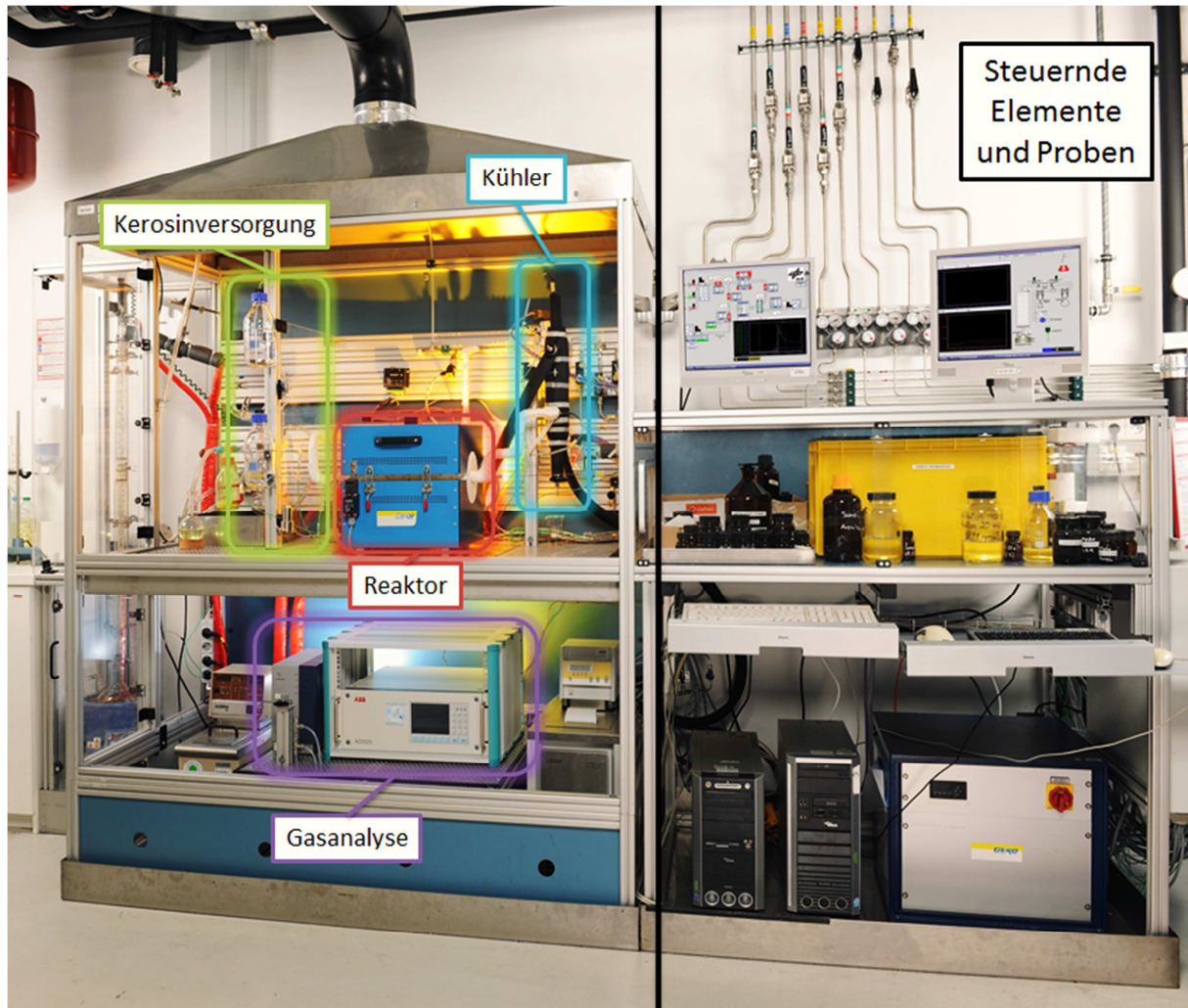


Abbildung 3.4: Gesamter Versuchsstand zur partiellen Dehydrierung

Unter dem Versuchsaufbau befinden sich die Kühlgeräte in einer Stahlwanne. Die Analysegeräte sind etwas erhöht auf einem Lochblech. Rechts im Bild befindet sich die SPS, zwei PCs als Schnittstelle mit dem Benutzer und ein Fach zur Probenaufbewahrung. Dieses Fach ist wie die Rektifikationskolonne und der Versuchsteil mit Plexiglas eingehaust und so mit dem Abzug verbunden.

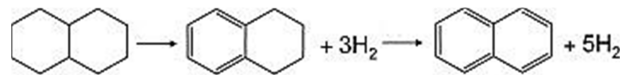
Um an weiteren Geräten Untersuchungen vornehmen zu können, ist in der folgenden Abgasleitung noch ein Anschluss für Gasbeutel angebracht.

Der Katalysator wird nach den Versuchen an einem Elementaranalysator von *Analytik Jena* auf Kohlenstoff untersucht. Die Verkokung wird in dem multi EA 5000 durch Pyrolyse und anschließender thermischer Oxidation gemessen.

3.2. Versuchsplan zur Ermittlung der Betriebsbedingungen

Um das Verhalten der Anlage und die Einflüsse von Druck, Temperatur, Kontaktzeit, Co-Feed, Feed-Menge und Feed-Zusammensetzung erkennen zu können, wurde ein umfangreicher Versuchsplan aufgestellt. Zunächst wurden Versuche mit Decalin und noch vorhandenem Pulverkatalysator durchgeführt, um die aufgebaute Anlage in Betrieb zu nehmen und Erfahrung mit der Prozessführung zu erlangen. Decalin ist ein bicyklisches Alkan, welches mit Wasserstoff gesättigt ist. Dieser Kohlenwasserstoff mit der Summenformel $C_{10}H_{18}$ kann zu Tetrahydronaphthalin ($C_{10}H_{12}$) und weiter zu Naphthalin ($C_{10}H_8$) dehydriert werden.

Formel 3.2: Decalin dehydriert über Tetrahydronaphthalin zu Naphthalin



Der Reinstoff bietet sich für Versuche an, um erste Erfahrungen mit der Anlage zu sammeln. Decalin und Tetrahydronaphthalin sind zwei transparente Flüssigkeiten, Naphthalin ein weißer Feststoff. Es wird jedoch bei den ersten Versuchen keine vollständige Dehydrierung erwartet und die Gefahr, dass sich der Kühler mit Naphthalin zusetzt, wird ausgeschlossen. Das unbekannte Kohlenwasserstoffgemisch des Kerosins wird anschließend genauer untersucht. Die Parameter zur Dehydrierung werden nicht mit Original Jet A-1 Kerosin durchgeführt, sondern mit einer schwefelarmen Version, welche die EADS Deutschland für alle beteiligten Projektpartner gleich herstellt und zur Verfügung stellt. Somit wird die Katalysatordeaktivierung durch Schwefel erst einmal unterbunden, um Effekte wie Verkoken genauer beobachten zu können.

Das ULSK (ultra low sulphur kerosine) mit maximal 3 ppm Schwefel wird nach dem in Tabelle 3.1 gezeigten Plan untersucht.

Tabelle 3.1: Versuchsplan zur Ermittlung der besten Versuchsbedingungen

	1 bar			5 bar	
2 Sec Space Time	20 g/h Feed	30 g/h Feed	50 g/h Feed	20 g/h Feed	30 g/h Feed
6 Sec Space Time	20 g/h Feed	30 g/h Feed	50 g/h Feed	20 g/h Feed	30 g/h Feed
10 Sec Space Time	20 g/h Feed	30 g/h Feed	50 g/h Feed	20 g/h Feed	30 g/h Feed

Es werden Versuche bei 1 bar mit einer Space Time von 2, 6 und 10 Sekunden und einem Feed-Strom von 20, 30 und 50 g/h durchgeführt. Die Versuche mit 20 und 30 g/h Feed sollen

bei 5 bar nochmals wiederholt werden. Im Anschluss daran werden ausgewählte Versuche mit einem Co-Feed aus Wasserstoff durchgeführt.

Mit den Parametern mit denen die besten Ergebnisse erzielt werden, sollen Einzelkomponenten separat untersucht werden. Auch Jet A-1 Kerosin wird rektifiziert und die erhaltenen Fraktionen dehydriert.

3.3. Durchführung der Versuche

Das Wissen über die Anlage wächst mit jedem der vielen Versuche und viele Details tragen dazu bei, die Arbeitsschritte immer gleich und repräsentativ zu gestalten. Der Arbeitsablauf ist nachfolgend beschrieben.

3.3.1. Aufbereitung des Katalysators

Die benötigte Katalysatormenge wird aus dem Feed-Strom und der Space Time berechnet. Der Volumenstrom des verdampften Feeds multipliziert mit der Space Time ergibt das Volumen des Reaktorbettes, aus welchem sich mit der Reaktorbettdichte die benötigte Katalysatormenge errechnen lässt.

Formel 3.3: Volumenstrom Gas

$$\dot{V}_{Gas} = \frac{\dot{m} \cdot V_{ideales\ Gas}}{M_{Feed}} \quad \frac{\frac{g}{h} \cdot \frac{m^3}{mol}}{\frac{g}{mol}} = \frac{m^3}{h}$$

Formel 3.4: Masse an nötigem Katalysator aus Reaktorbett und Reaktorbettdichte

$$m_{Kat} = (\dot{V}_{Gas} \cdot Space\ Time) \cdot \rho_{Reaktorbett}$$

Der Katalysator wird dann abgewogen und in der Mitte des Reaktorrohres mit Hilfe von Glasfaserstopfen fixiert. Das Rohrstück kann dank Überwurfmutter leicht entnommen und eingesetzt werden. Gezeigt in Abbildung 3.5.



Abbildung 3.5: Reaktorrohr mit Überwurfmuttern für einfaches entnehmen. Im Vordergrund der Katalysator in Pulver- und Pelletform und ein Glasstopfen zum Packen des Katalysators

Ist das Rohr wieder fixiert wird das Thermoelement in die Schüttung gedrückt. Der Programmablauf zur Aufbereitung (Abbildung 3.6) sieht vor, das Zuleitungsrohr der Gase und den Ofen auf 350 °C zu erwärmen und lässt 1,2 lH₂/h durch die Anlage laufen. Sobald der Ofen 345 °C und der Wasserstoffanteil im Abgas 95 % erreicht haben, beginnt das Programm die Zeit zu zählen. Nach zwei Stunden werden die Heizleitungen abgeschaltet und das Magnetventil des Wasserstoffs geschlossen.

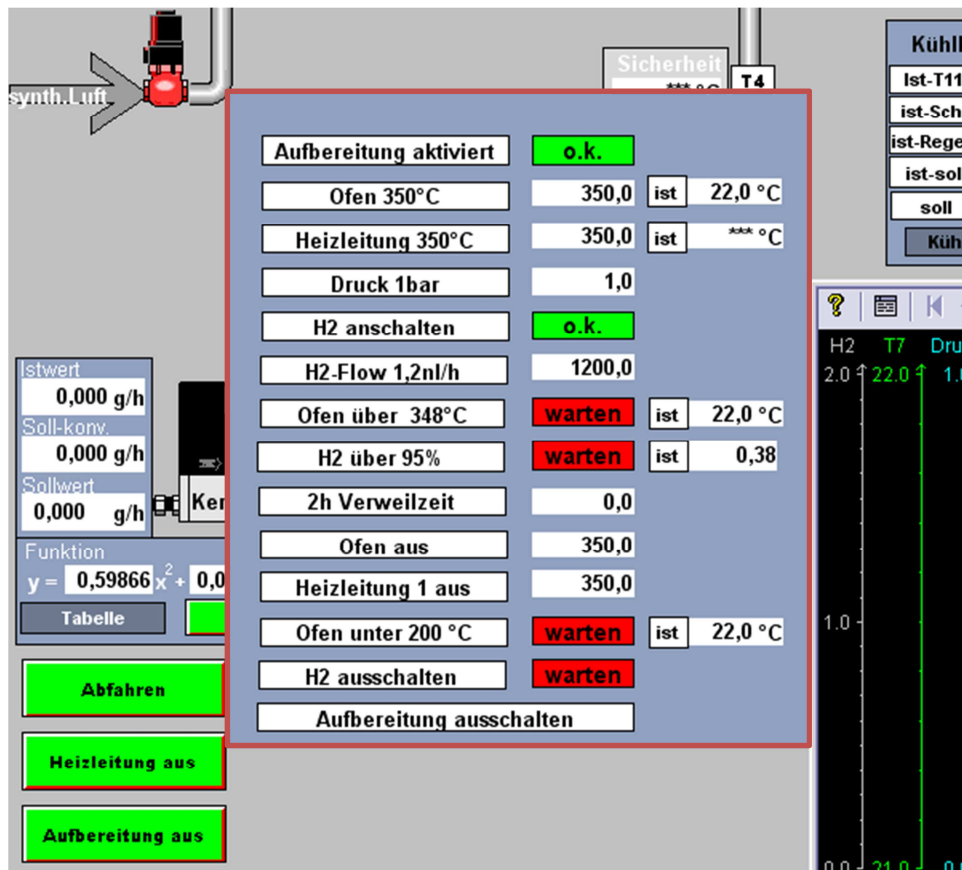


Abbildung 3.6: Start der automatischen Aufbereitung

Die Automatisierung läuft so zuverlässig, dass über Nacht aufbereitet werden kann und an jedem Arbeitstag ein fünfständiger Versuch mit Vorbereitung für eine neue Aufbereitung möglich ist.

3.3.2. Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen

Vor dem Versuch wird der Wasserstoff der Aufbereitung mit Stickstoff aus der Anlage verdrängt um eine inerte Umgebung zu schaffen und alle Heizelemente auf Temperatur gebracht. Nach wenigen Messungen mit dem Varian GC ist auch dieser mit Stickstoff gespült und es befinden sich keine Abgase des letzten Versuchs mehr in dem Zuleitungsstück zu der diskontinuierlichen Messeinheit. Ist dann der gewünschte Druck eingestellt und konstant, wird die Datenerfassung eingeschaltet. Mit dem Start des Feed-Stroms wird die Zeitmessung gestartet.

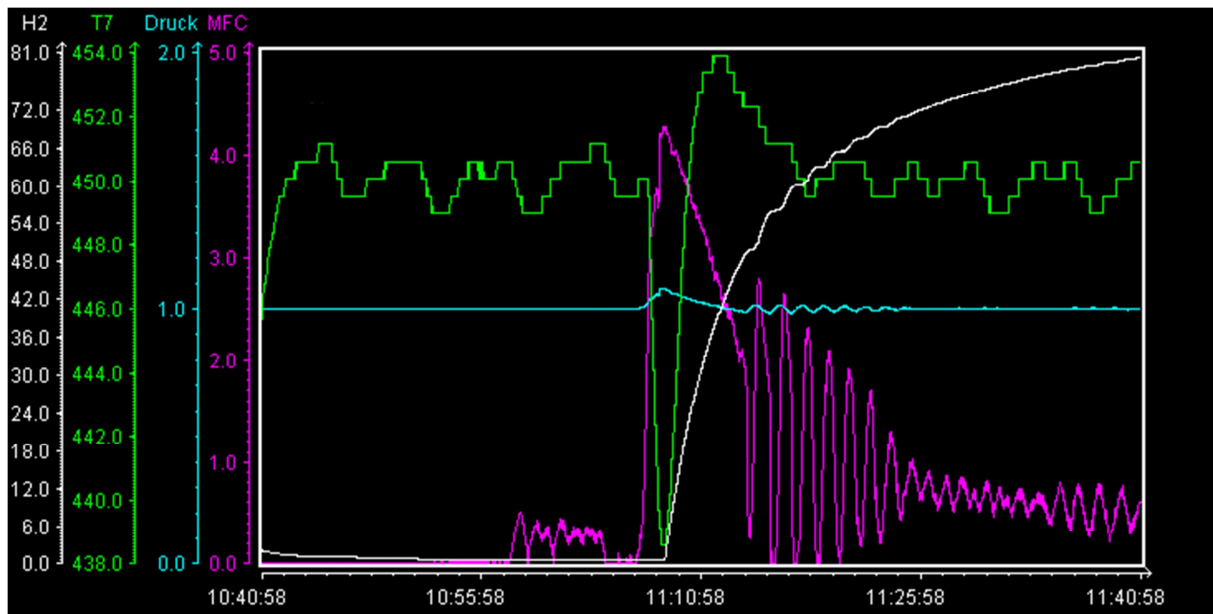


Abbildung 3.7: Charakteristischer Temperatureinbruch (grün) zu Beginn des Versuchs

In Abbildung 3.7 ist ein Screenshot von der Benutzeroberfläche dargestellt, in dem das charakteristische Verhalten beim Anfahren des Versuchs zu sehen ist. Grün ist die Ofentemperatur dargestellt, welche bei Reaktionsbeginn um ca. 12 °C einbricht und beim Gegenregeln kurz überschwingt. Gleichzeitig steigt die Menge an austretendem Gas (pink: die Messkurve des MFC) schlagartig an, um den Druck (blau) konstant zu halten.

Nach fünf Stunden wird die Pumpe zur Förderung des Feeds gestoppt und die komplette Anlage mit Stickstoff gespült. Ist die Anlage abgekühlt, kann der Reaktor geöffnet werden. Nach Entnahme des Katalysators wird dieser auf Kohlenstoffablagerungen untersucht und ein unverbrauchter Katalysator für die Aufbereitung eingewogen.

3.3.3. Rektifikation von Jet A-1 Kerosin

Die Rektifikation ist als Laborapparatur im Batchverfahren aufgebaut. Das Kerosin wird in einem Rundkolben mit einem 600 Watt Heizpilz auf ca. 180 °C erwärmt. Das Medium wird also nicht auf Höhe einer bestimmten Trennstufe eingebracht, wie bei einer kontinuierlichen Fraktionierung, sondern wird aus einem Behälter am unteren Ende der Kolone verdampft. Die erste Massenfraktion von 5 gew-% Kerosin erreicht bei atmosphärischem Druck den Kopf der Kolonne und wird über eine Kühlleitung auskondensiert. Fraktionen mit höheren Siedetemperaturen werden nur durch absenken des Druck in der Kolonne mit Hilfe einer Pumpe erreicht. An der 15-stufigen Trennsäule befindet sich auch keine Vorrichtung für einen geregelten Rücklauf, sie hat einen sogenannten wilden Rücklauf. So werden von dem Kerosin 5, 10, 15, 20 und 30 Gewichtsprozent gewonnen. Die Fraktion wird im

Elementaranalysator auf den Schwefelgehalt gemessen und anschließend in der Anlage zur partiellen Dehydrierung eingesetzt.



Abbildung 3.8: Teststand zur Rektifikation und katalytischen Dehydrierung

Links in Abbildung 3.8 ist die Rektifikationskolonne zu sehen. In der Mitte der Versuchsaufbau zur Dehydrierung und, gut zu sehen, die Analysegeräte unter dem Aufbau zur Dehydrierung. Rechts das Fach zur Probenaufbewahrung und die SPS mit 2 PCs.

4. Versuchsergebnisse und Auswertung

4.1. Auswerteprogramm in Visual Basic for Applications

Zur Auswertung der Versuche wurde mit Visual Basic for Applications (VBA) ein Programm geschrieben, mit dem alle Messwerte zusammen in Excel eingelesen und sortiert werden können. Aus diesen Werten werden automatisch die Produktivität und Ausbeute berechnet und zwei einfache Diagramme zum schnellen Bewerten des Versuchs erstellt. Diese aufwendige Programmierung, automatisiert die Auswertung ebenfalls. Somit ist eine effiziente, zeitsparende und gleichbleibende Prozessführung von der Aufbereitung bis zur Auswertung gegeben. Anhand des Programms soll die Auswertung erläutert werden.

Der erste Teil des Programms befasst sich nur mit dem Einlesen der Rohdaten aus den Dateien der Datenerfassung. Die SPS zeichnet alle fünf Sekunden die erfassten Werte auf und gibt ein Textdokument (.txt) aus, welches auch über Excel eingelesen werden kann. Aus dem Messprogramm des *Varian* GC erhält man das firmeninterne Format (Endung „ESTDConc“), welches auch mit Excel eingelesen werden kann. Liegen die Dateien der SPS und der beiden Säulen des Gaschromatographen in einem Ordner kann dieser nach Starten des Excel-Makros über ein Auswahlfenster ausgewählt werden. Die Daten werden in zwei Arbeitsblätter eingelesen. Im Fenster des GC wird außerdem überprüft ob die richtige Kalibrierung vorliegt. Da von der SPS alle 5 Sekunden und von der diskontinuierlichen Messung nur alle 4 Minuten eine Messung aufgenommen wird, werden die Daten in ein weiteres Arbeitsblatt kopiert, wobei die Werte nach der Uhrzeit sortiert werden. Die Excel Datei wird automatisch im selben Ordner gespeichert, in dem sich auch der Ordner mit den Rohdaten befindet.

Das manuelle Zuordnen der ca. 75 Messungen aus dem *Varian* GC an die Uhrzeit der SPS beanspruchte vor der Automatisierung der Auswertung sehr viel Zeit.

Im zweiten Teil wird die eigentliche Auswertung vorgenommen. Zunächst werden alle aufgenommenen Werte, bis der Feed-Strom größer Null ist, gelöscht und ab den verbleibenden Werten bis zur Minute 300 ausgewertet. Die mitgeschriebenen Werte des Massenflussreglers, welcher das austretende Produktgas misst, sowie die

Wasserstoffkonzentration aus der Wärmeleitfähigkeitsanalyse werden zwischen den Werten, die vom Varian GC aufgezeichnet werden gemittelt. So erhält man ca. alle 4 Minuten eine Spalte mit Werten, mit der die Auswertung weiter durchgeführt werden kann. Die geringe Abweichung des Wasserstoffwertes zwischen *ABB* und *Varian GC* lässt sich mit Messfehlern der beiden Geräte erklären. Das Analysegerät der Firma *ABB* weicht um 1 % des kalibrierten Bereichs ab. Da dieser von 0 bis 100 vol-% kalibriert ist, hat es einen Fehler von 1 vol-%. Bei dem *Varian GC* war die Kalibriergerade mit 20 Messpunkten im oberen Bereich nicht mehr linear. Die Kalibrierung muss bei Eintreffen von passendem Prüfgas verbessert werden. Ein Prüfgas mit 40 vol-% Wasserstoff und 60 vol-% Stickstoff ergab bei der Wärmeleitfähigkeitsanalyse des *ABB* 39,99 vol-%. Auch wenn der *ABB* eine Querempfindlichkeit hat werden dessen Werte bevorzugt.

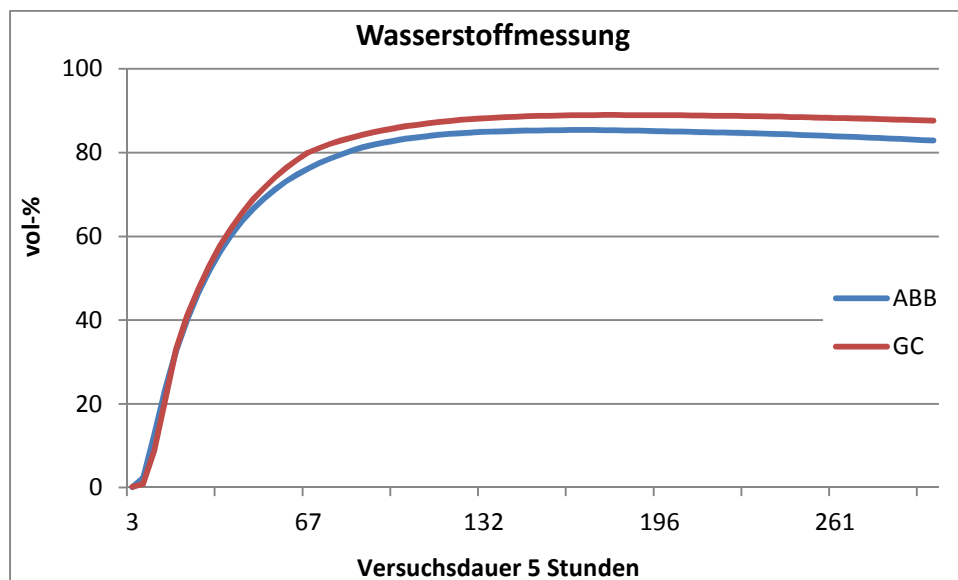


Abbildung 4.1: Vergleich der beiden Wasserstoffmessungen an einem beliebigen Versuch

Die blaue Kurve stellt den Volumenprozentwert des *ABB* dar, die rote Kurve die Werte des *Varian GC*, über die Versuchsdauer von 5 Stunden. Die Abweichung nimmt, wie in Abbildung 4.1 zu sehen, gerade bei hohen Werten zu. Werden bis zu 4 vol-% Unterschied angezeigt, macht dies gegen Ende hin 4,5 % Gesamtabweichung aus. Zur weiteren Auswertung werden von nun an nur noch die Wasserstoffwerte des *ABB* berücksichtigt.

Anschließend erfolgt die Berechnung des Wasserstoffvolumenstromes. Zunächst kann das austretende Gas errechnet werden, indem der Mittelwert des Gasaustritts mit dem Mittelwert der korrigierten Wasserstoffvolumenprozentante multipliziert wird.

Formel 4.1: Wasserstoffstrom im Produktgas

$$\dot{V}_{H_2} = \dot{V}_{Produkt} \cdot X_{H_2}/100$$

Es gilt zu beachten, dass auch die Wasserstoffkonzentration in der mit Stickstoff gefüllten Anlage mit der Zeit ansteigt. Dieser Erzeugte aber nicht am Auslass erfasste Wasserstoff muss zu dem Produktgasstrom dazu addiert werden. Die Anlage wurde bei Betriebsbedingungen ausgelitert und fasst bei 1 bar Druck 0,45 Liter. Mit zunehmendem Druck steigt das Gasvolumen in der Anlage. Gerade der Kühler macht einen entscheidenden Teil des Volumens aus. Da sich in diesem das inkompressible Kondensat ablagert, wird das Volumen des eingebrachten Mediums vom Anlagenvolumen wieder abgezogen. Das Feed wird von dem MFC am Eintritt gemessen und ist daher bekannt. Im Programm erscheint an dieser Stelle eine Abfrage in der die Dichte des Mediums ausgewählt oder eingegeben werden muss.

Formel 4.2: Zunahme des Wasserstoffs in der Anlage

$$\dot{V}_{H_2} = (0,45 \text{ l} - V_{Feed \ t_1-t_2}) \cdot (X_{t_1}/100 - X_{t_2}/100) \div \left(\frac{(t_1 - t_2)}{3600} \right) \cdot P$$

Im ersten Term wird das Anlagenvolumen abzüglich des aufgefangenen Kondensats berechnet. Im zweiten Term wird die Differenz der Wasserstoffkonzentration zu dem vorher verwendeten Wert gebildet. Dividiert durch die Zeit, über die man die Differenz des Wasserstoffs bildet, erhält man wieder eine zeitabhängige Größe. Anschließend wird diese mit dem Druck in der Anlage multipliziert.

Auch der Rohrleitungsabschnitt zwischen Systemaustritt und Eintritt in die Gasanalyse wird berücksichtigt. In diesem Abschnitt herrscht kein Überdruck mehr.

Formel 4.3: Zunahme des Wasserstoffs in den Leitungen

$$\dot{V}_{H_2} = 0,00166 \text{ l} \cdot X_{H_2}/100$$

Zuletzt wird der in das System eingebrachte Wasserstoff berücksichtigt. Ist das Magnetventil für den Wasserstoff geöffnet, also aktiviert, wird der Volumenstrom am Gaseinlass von dem Volumenstrom am Produktgasaustritt automatisch abgezogen.

Der Einfluss des Co-Feeds auf den Prozentanteil von Wasserstoff im Produktgas kann hier vernachlässigt werden, da er nicht erfasst werden kann und nur sehr geringen Einfluss hat. Aus 30 g/h Kerosin werden nach Formel 3.1 bei maximaler Ausbeute etwa 3,1 Liter pro Stunde Wasserstoff umgesetzt. Bei einem Co-Feed von 7 % des Feed-Gases bei

Normbedingungen ergibt sich bei 30g/h Kerosin nur 0,258 Liter pro Stunde Wasserstoff. Die Abweichung von der Konzentration ist gering aufgrund des sehr geringen Anteils am gesamten Produktgasstrom und wird daher vernachlässigt.

Damit ergibt sich aus den Formeln für den Wasserstoffvolumenstrom:

Formel 4.4: Insgesamt erzeugter Wasserstoff

$$\dot{V}_{H_2} = \dot{V}_{Produkt} \cdot \frac{X_{H_2}}{100} + (0,45l - V_{Feed} t_1 - t_2) \cdot \frac{X_{H_2} t_1 - t_2}{100} \div \left(\frac{t_1 - t_2}{3600} \right) \cdot P + 0,00166l \cdot \frac{X_{H_2}}{100} - \dot{V}_{CoFeed}$$

Müsste jeder Mittelwert und jede Differenz von Hand berechnet werden, wäre dies eine mögliche Fehlerquelle und sehr zeitaufwendig.

Die Ausbeute ist austretender Produktgasvolumenstrom in Normliter pro Stunde durch eingebrachten Feed in Kilogramm pro Stunde.

Formel 4.5: Definition der Ausbeute

$$Ausbeute_{H_2} \left(\frac{l i.N.}{kg_{Feed}} \right) = \frac{\dot{V}_{H_2} \left(\frac{l i.N.}{h} \right)}{\dot{m}_{Feed} \left(\frac{kg}{h} \right)}$$

Die Produktivität ist der Quotient des austretenden Produktgasvolumenstroms und der verwendeten Masse Katalysator. Im Programm erscheint eine Abfrage zur eingewogenen Menge an Katalysator.

Formel 4.6: Definition der Produktivität

$$Produktivität_{H_2} \left(\frac{l i.N.}{kg_{Kat} \cdot h} \right) = \frac{\dot{V}_{H_2} \left(\frac{l i.N.}{h} \right)}{m_{Kat} (kg)}$$

Mit diesen Funktionen werden die Volumenströme, Ausbeuten und Produktivität der anderen Kohlenwasserstoffen automatisch berechnet.

Im dritten Teil der automatischen Auswertung wird der Mittelwert der Ausbeuten des Wasserstoffs und der Kohlenwasserstoffe über die gesamte Versuchszeit gebildet und diese in einem Säulendiagramm (Abbildung 4.2) abgebildet.

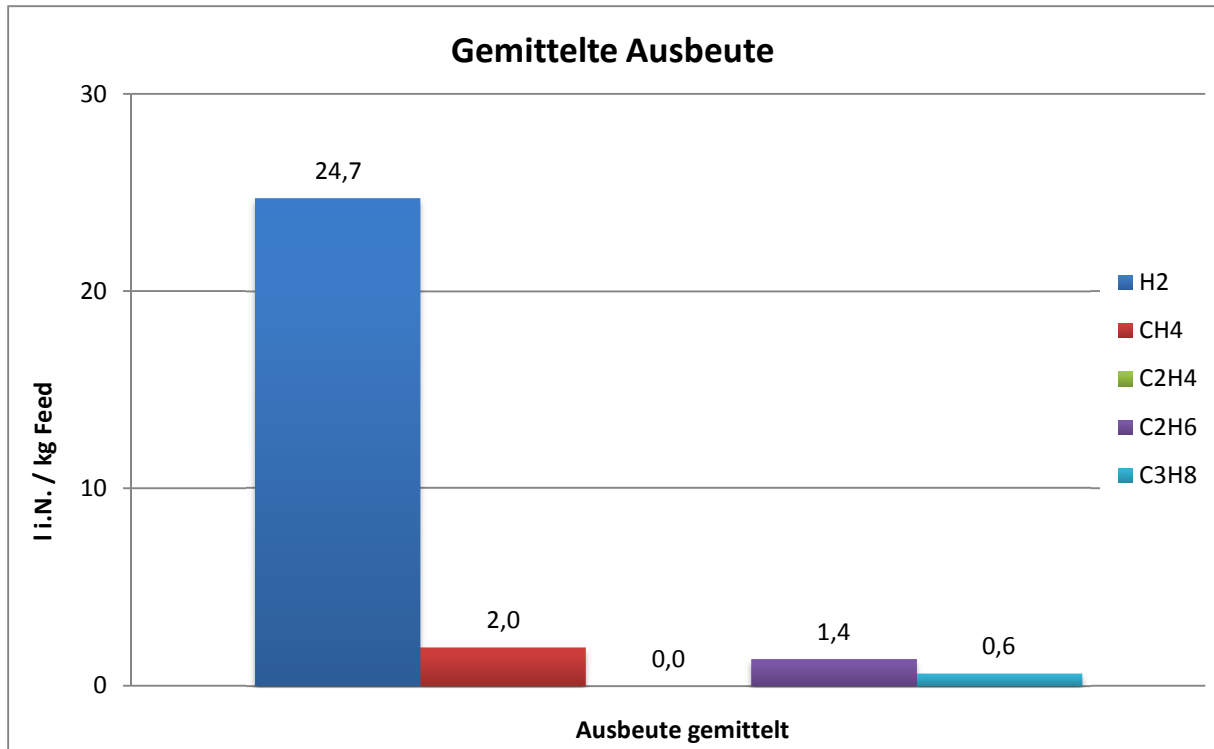


Abbildung 4.2: Beispielhaftes Ergebnis der automatischen Versuchsauswertung (Mittelwerte)

Außerdem werden der Volumenanteil an Wasserstoff, die Ausbeute und Produktivität und der Druck über den Versuchszeitraum in einem Liniendiagramm (Abbildung 4.3) dargestellt.

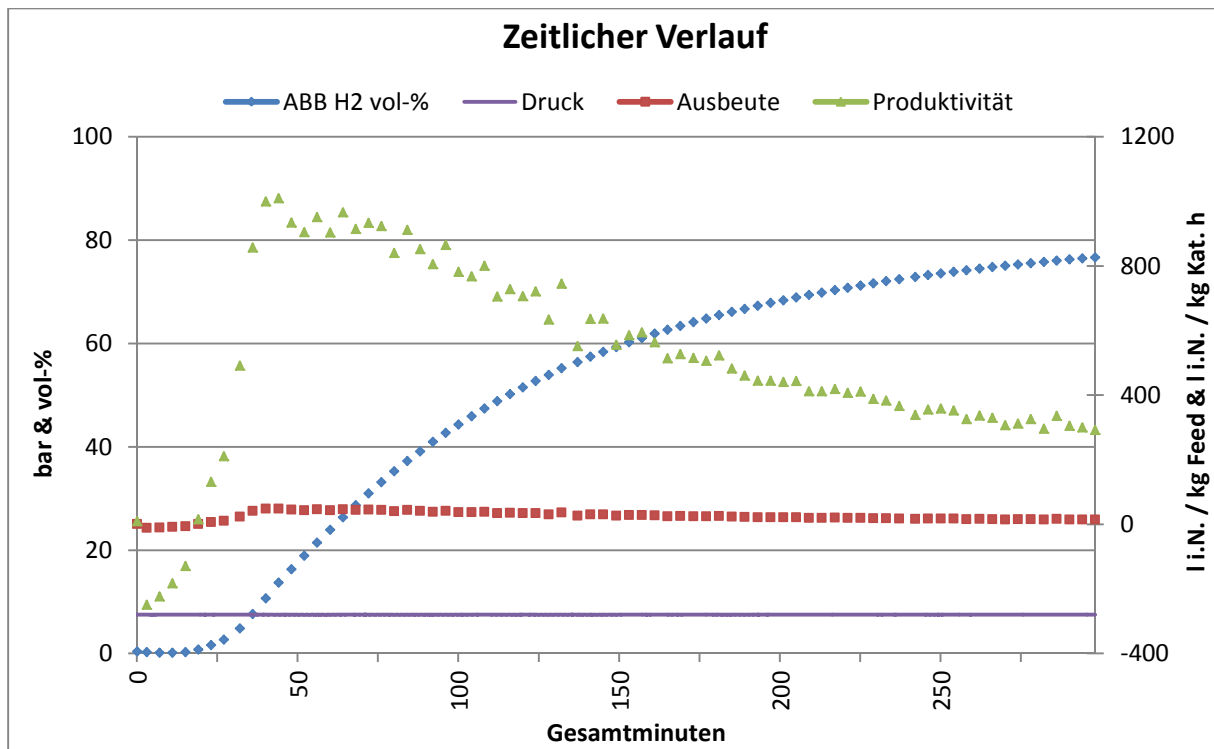


Abbildung 4.3: Beispielhaftes Ergebnis der automatischen Versuchsauswertung (Verlauf)

Aus diesen immer gleichen Darstellungen kann eine schnelle Aussage zu dem Erfolg der Versuche getroffen werden. Somit ist eine erste Auswertung eines Versuchs immer gleich und die Zeit kann besser für Überlegungen über den Prozess genutzt werden.

Das Programm wurde im Code ausführlich kommentiert und mit einem technischen Mitarbeiter der Abteilung besprochen, um die fortführende Nutzung und eventuell nötige Erweiterungen zu gewährleisten. Der Programmcode befindet sich auf einer CD im Anhang.

4.2. Diskussion der Ergebnisse

Die ersten Versuche werden mit Pulverkatalysator und Decalin durchgeführt, um die Funktionstüchtigkeit und Stabilität der Anlage austesten zu können, ohne das spezielle Kerosin oder die Charge an Pelletkatalysator zu verbrauchen. Nach Verbesserung der Regelung am auslassenden MFC, welcher den Druck einstellt, ist die Anlage funktionsbereit.

4.2.1. Einfluss der Durchflussmenge

Die erste untersuchte Größe ist der Durchfluss des Kerosins. Es werden mit gleichbleibender Space Time unterschiedliche Mengen an schwefelarmen ULSK gefördert. Mit zunehmendem Durchfluss im gleichen Reaktorrohr steigt die Durchflussgeschwindigkeit des Gases an. Damit die reale Kontaktzeit gleich bleibt, muss auch die Menge an Katalysator im Rohr zunehmen. Gleich in den ersten Versuchen wird deutlich, dass bei gleichbleibender Kontaktzeit aber niedrigerer Rohrrohrgeschwindigkeit eine bessere Produktivität und eine höhere Ausbeute erreicht werden kann. Bei 1 bar Druck und 2 s Space Time beträgt die reale Kontaktzeit mit dem Reaktorbett 0,283 s. Die Temperatur im Reaktorbett wird auf 450 °C gehalten.

Formel 4.7: Berechnung der realen Kontaktzeit

$$t_{\text{Kontakt}} = 1 / \frac{\dot{m}_{\text{Feed}} / \rho_{\text{Dampf}}}{V_{\text{Reaktionsbett}} \cdot x_{\text{Lehrraum}}} \quad 1 / \frac{\frac{\text{kg} / \text{kg}}{\text{s} / \text{m}^3}}{\text{m}^3} = \text{s}$$

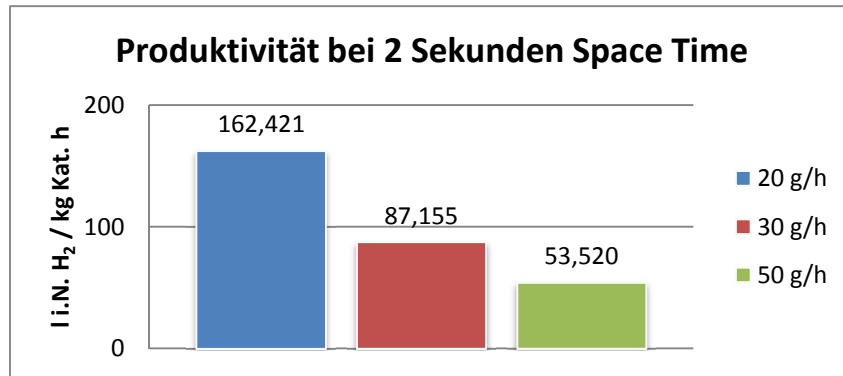


Abbildung 4.4: Mittelwerte der Produktivität bei 2 Sekunden Space Time und 1 bar Druck

Obwohl die Menge an Katalysator bei 20 g/h Feed am geringsten ist, zeigen sich hier die besseren Ergebnisse bei den geringen Durchflüssen mit niedrigeren Geschwindigkeiten. Bei langsam strömendem Feed ist die Flächenbelastung für den Katalysator nicht so hoch, wie bei großen Mengen Feed in kurzer Zeit. Auf dem Katalysator wurde mittels einem Elementaranalysator nach dem Versuch der Kohlenstoff auf den Katalysatorpellets gemessen.

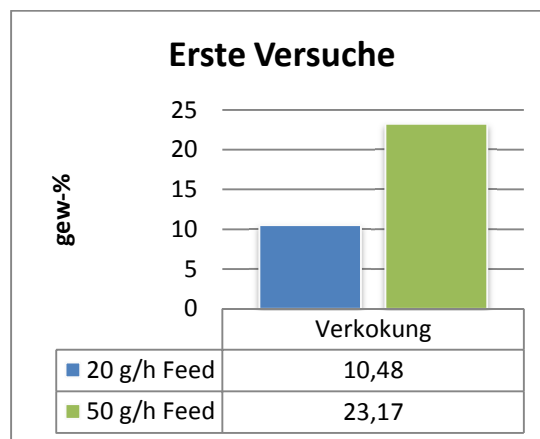


Abbildung 4.5: Verkokung der Katalysatorpellets nach dem Versuch

Die Verkokung in Abbildung 4.5 zeigt, dass bei dem Versuch mit 20 g/h viel weniger Kohlenstoff entsteht als bei dem Versuch mit 50 g/h. Wird die Flächenbelastung zu hoch, nimmt das Cracken an dem Katalysator zu und die Ergebnisse der Versuche nehmen deutlich ab.

Die Ausbeute der ersten Versuche sind separat dargestellt, um anschaulich dargestellt werden zu können.

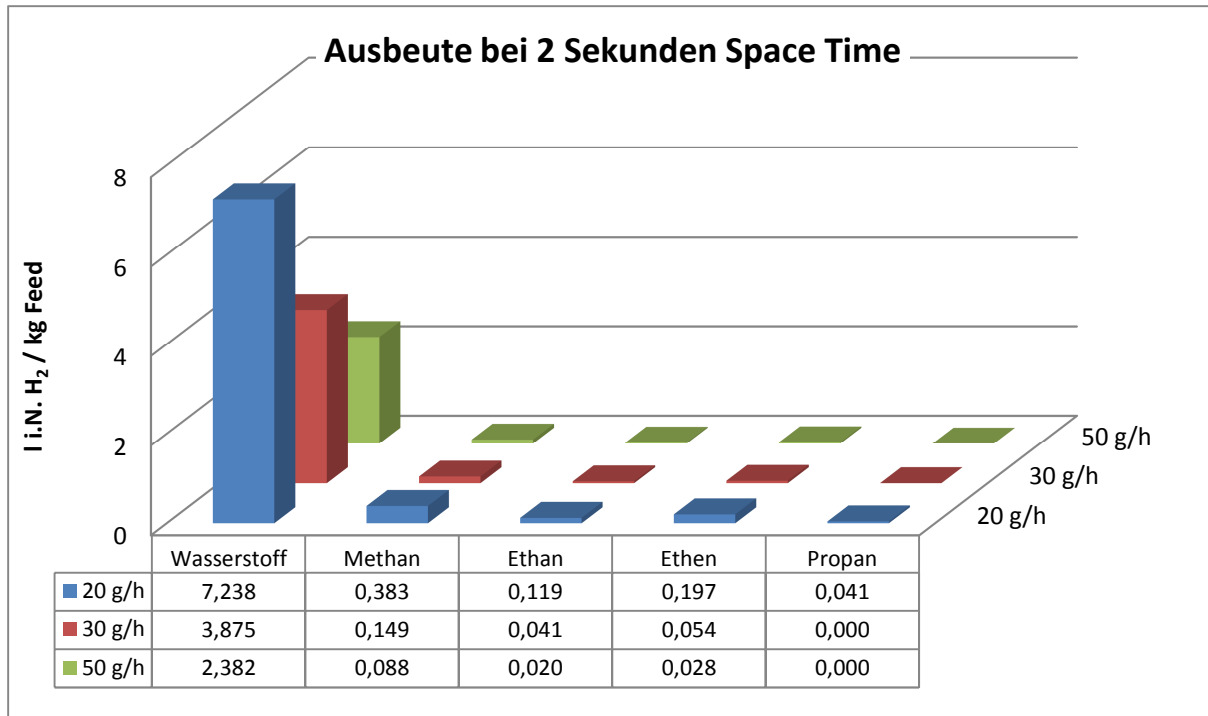


Abbildung 4.6: Mittelwerte der Ausbeute bei 2 Sekunden Space Time und 1 bar Druck

In den Diagrammen in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.6 sind die Mittelwerte über den gesamten Versuchszeitraum von 5 Stunden abgebildet. Ein Unterschied zwischen den Ergebnissen der variierten Durchflüsse ist deutlich zu erkennen.

Die Versuche wurden bei 6 s Space Time aber gleichen Durchflüssen und gleichem Druck wiederholt, was einer realen Kontaktzeit von 0,8499 s entspricht. Die Space Time wurde ebenfalls auf 10 s festgelegt, was dann einen Kontakt von 1,4 s bedeutet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zu sehen.

Tabelle 4.1: Gemittelte Ergebnisse bei 1 bar Druck

Feed-Strom	Space Time 2 Sec			Space Time 6 Sec			Space Time 10 Sec		
	20 g/h	30 g/h	50 g/h	20 g/h	30 g/h	50 g/h	20 g/h	30 g/h	50 g/h
Produktivität H ₂	162,4	87,2	53,5	107,5	87,7	423,6	56,3	168,8	-
Ausbeute H ₂	7,2	3,9	2,4	14,3	11,7	56,6	12,6	37,6	-
Ausb. Methan	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	1,7	0,6	0,8	-
Ausb. Ethan	0,1	0,0	0,0	0,01	0,0	0,0	0,1	0,0	-
Ausb. Ethen	0,2	0,1	0,0	0,4	0,1	0,8	0,3	0,4	-
Ausb. Propan	0,04	0,0	0,0	0,1	0,0	0,6	0,1	0,2	-

Die Ausbeute und Produktivität werden in folgenden Graphen veranschaulicht.

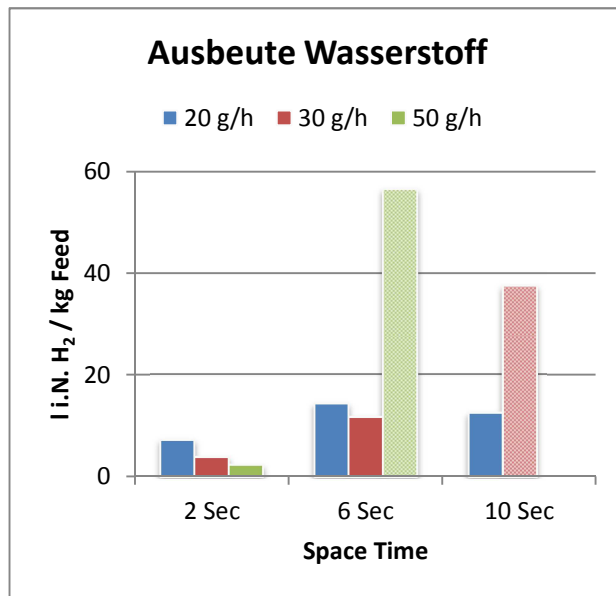


Abbildung 4.8: Ausbeute Wasserstoff bei 1 bar Druck

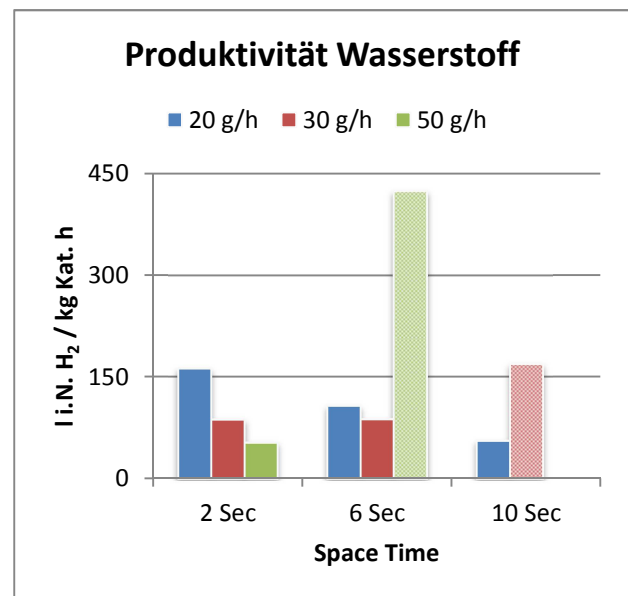


Abbildung 4.7: Produktivität Wasserstoff bei 1 bar Druck

Bei Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 lassen sich die Ausreißer bei 6 Sekunden Space Time und 50 g/h ULSK und bei 10 Sekunden Space Time und 30 g/h ULSK dadurch erklären, dass das erzeugte Produktgas bereits die 4,5 l/h, auf welche der MFC begrenzt ist, überschreitet. Wenn der Druck in der Anlage ansteigt, sind die Bedingungen der Versuchsreihe nicht mehr identisch. Ansonsten zeigt sich, dass sich mit 20 g/h bessere Ergebnisse erzielen lassen.

Die letzte Messung von 50 g/h bei 10 s Space Time wird nicht mehr durchgeführt, da die benötigte Menge Katalysator von 11,12 g nicht mehr in dem Rohrabschnitt im Ofen untergebracht werden kann.

FÜR DEN VERSUCH IST EINE GERINGE STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT DES FEEDS BESSER, DA IM VERGLEICH MIT EINER HOHEN, AUCH BEI GLEICHBLEIBENDER REALER KONTAKTZEIT MIT DEM KATALYSATORBETT, DIE FLÄCHENBELASTUNG DES KATALYSATORS GERINGER IST. DIES BEWIRKT EINE MINDERUNG DES CRACKENS UND EINE STEIGERUNG DER AUSBEUTE UND PRODUKTIVITÄT BEDEUTET.

4.2.2. Einfluss des Drucks

Durch die guten Ergebnisse bei den ungewollten Druckerhöhungen war sogleich die nächste Variable in den Blick gerückt. In der nächsten Versuchsreihe, werden 5 bar als Anlagendruck eingestellt. In Tabelle 4.2 ist ein deutlicher Anstieg der Produktivität und Ausbeute zu sehen.

Da bei der Katalysatorberechnung mittels der universellen Space Time, die Menge an Katalysator gleich bleibt, die Flussgeschwindigkeit bei höherem Druck aber abnimmt, ist die Lehrrohrgeschwindigkeit bei 5 bar erheblich niedriger. Dies bedeutet automatisch eine viel höhere reale Kontaktzeit und eine geringere Flächenbelastung.

Tabelle 4.2: Gemittelte Ergebnisse bei 5 bar Druck

Space Time	2 Sec	r.K. 1,42	6 Sec	r.K. 4,25	10 Sec	r.K. 7,08
Feed-Strom	20 g/h	30 g/h	20 g/h	30 g/h	20 g/h	30 g/h
Produktivität H ₂	352,6	312,4	424,8	374,6	431,6	-
Ausbeute H ₂	15,7	13,9	81,0	50,1	96,4	-
Ausb. Methan	3,6	1,2	8,7	2,7	8,0	-
Ausb. Ethan	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	-
Ausb. Ethen	1,2	0,7	4,3	1,8	4,9	-
Ausb. Propan	0,6	0,2	0,9	0,8	1,9	-

In folgenden Graphiken ist die Ausbeute und Produktivität der Durchflüsse über die Space Time veranschaulicht.

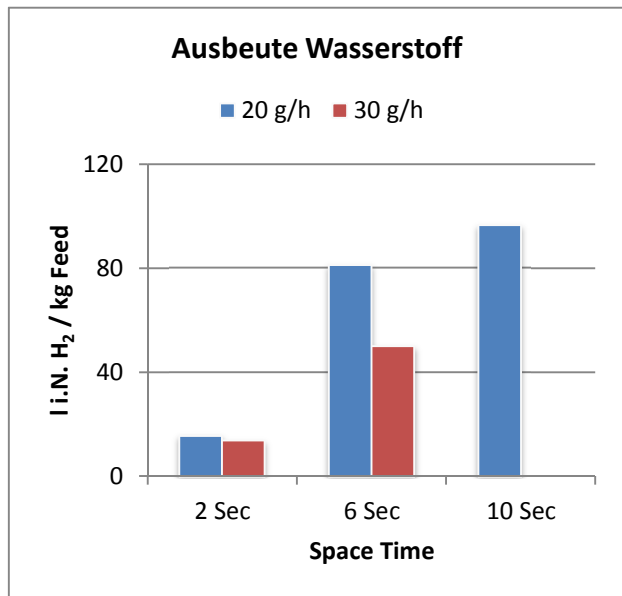


Abbildung 4.10: Ausbeute Wasserstoff bei 5 bar Druck

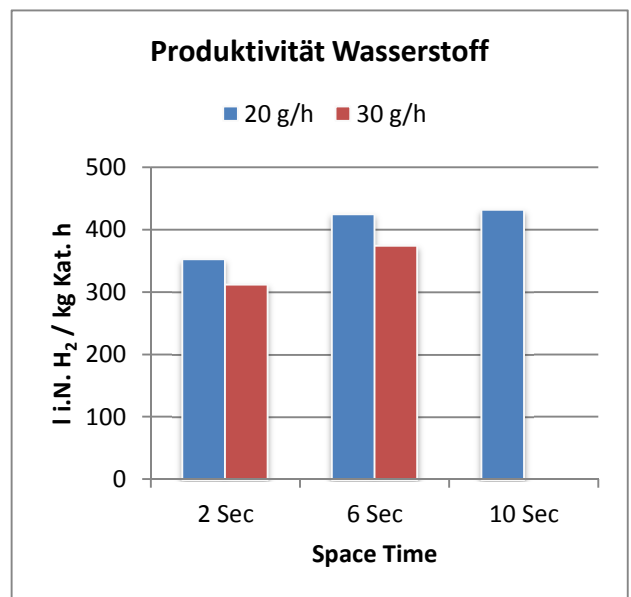


Abbildung 4.9: Produktivität Wasserstoff bei 5 bar Druck

Die Produktivität (Abbildung 4.9) und die Ausbeute (Abbildung 4.10) sind bei 5 bar deutlich höher, als bei 1 bar, doch steigen auch die Werte der Kohlenwasserstoffe (Tabelle 4.2) etwas an.

Betrachtet man nicht nur die Mittelwerte der gesamten Zeit, sondern auch den Verlauf ergibt sich das auf folgender Seite dargestellte Bild mit den Abbildung 4.11 bis Abbildung 4.16.

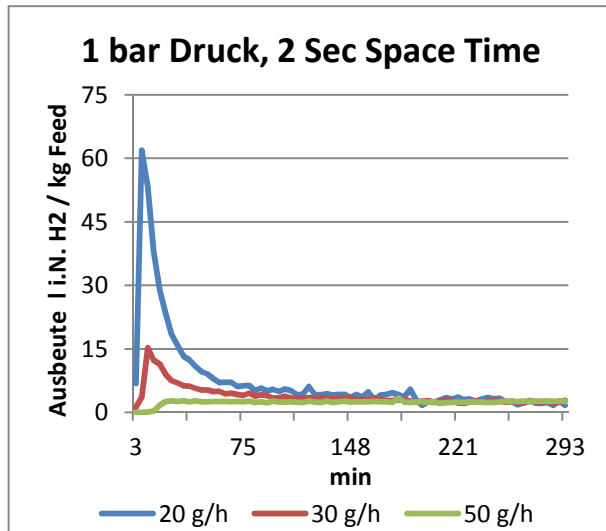


Abbildung 4.11: 1 bar Druck, 2 Sekunden Space Time

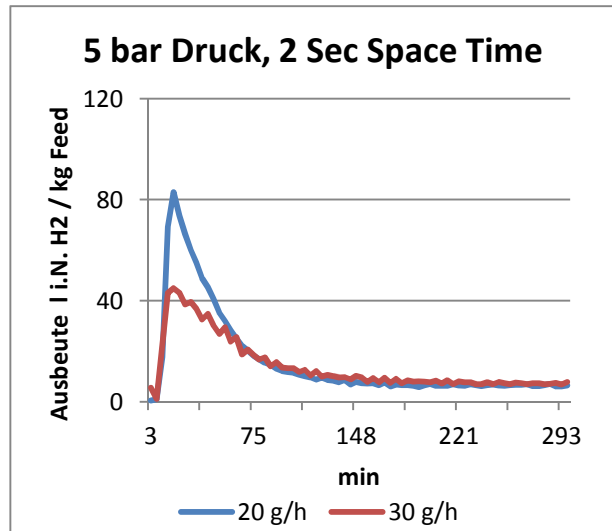


Abbildung 4.12: 5 bar Druck, 2 Sekunden Space Time

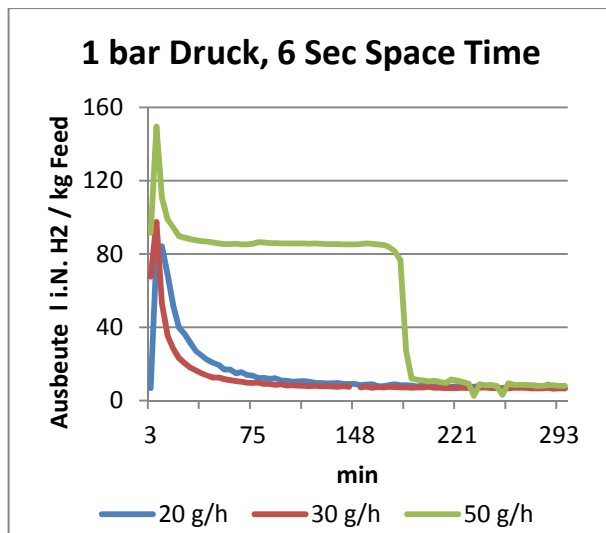


Abbildung 4.13: 1 bar Druck, 6 Sekunden Space Time

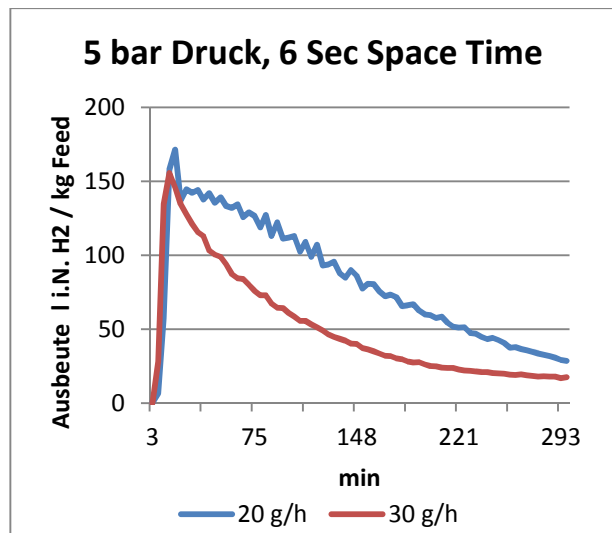


Abbildung 4.14: 5 bar Druck, 6 Sekunden Space Time

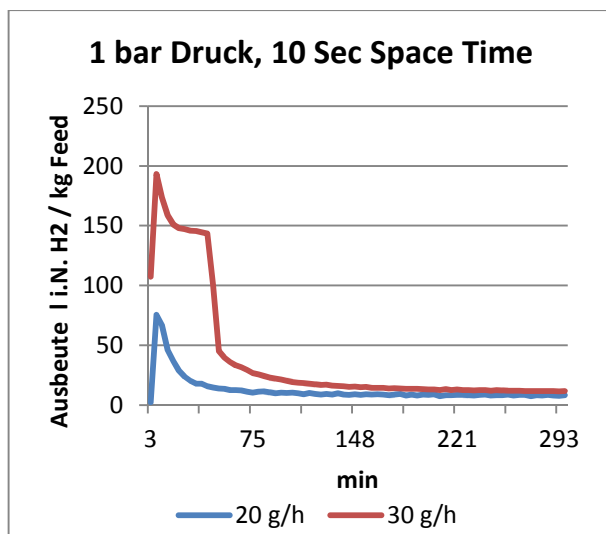


Abbildung 4.15: 1 bar Druck, 10 Sekunden Space Time

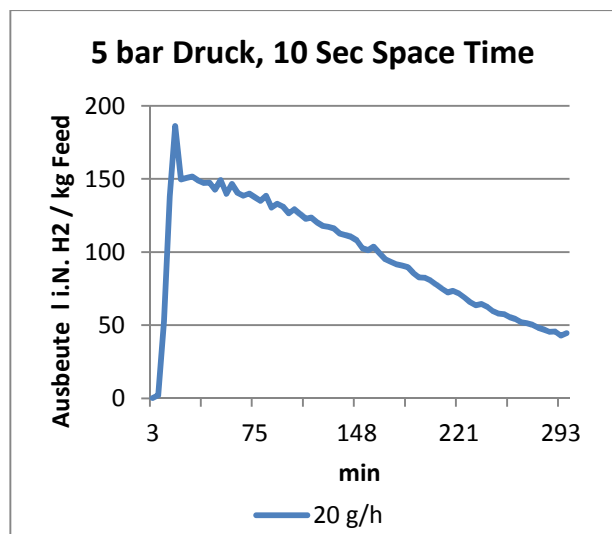


Abbildung 4.16: 5 bar Druck, 10 Sekunden Space Time

An der linken Ordinate ist die Ausbeute aufgetragen. Da die Produktivität und Ausbeute von dem erzeugten Wasserstoff abhängen, liegen die Linien übereinander und es ist nur eine zu sehen. Die Produktivität ist im Anhang I dargestellt.

Bei Versuchen mit verhältnismäßig viel Katalysator ist der Einbruch der Werte gleich zu Beginn der Reaktion nicht so drastisch. Mit einem längeren Katalysatorbett dauert die Verkokung über die gesamte Bettlänge länger. Die starke Deaktivierung der Versuche mit dem Testkerosin ULSK, welches nur 3 ppm Schwefel besitzt, wird allein durch das Verkoken des Katalysators hervorgerufen.

Man kann auch sehen, dass sich alle Versuche am Ende trotz Verkokung einem Gleichgewichtswert nähern. Das kommt daher, dass auch wenn die Oberfläche des Katalysators durch Verkokung inaktiv ist, der Feed durch thermische Einflüsse weiterhin zu Kohlenstoff umgesetzt wird. Wenn Kohlenstoff entsteht, muss auch Wasserstoff freigesetzt werden. Deshalb erreicht die Produktivität nicht Null trotz inaktivem Kat.

Tatsächlich ist der Kohlenstoffwert auf der Oberfläche des verwendeten Katalysators sehr hoch. In der Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse aus dem Elementaranalysator aufgeführt.

Tabelle 4.3: Kohlenstoff auf dem Katalysator in Masseprozent nach den Versuchen

	1 bar			5 bar	
	20 g/h Feed	30 g/h Feed	50 g/h Feed	20 g/h Feed	30 g/h Feed
2 Sec Space Time	10,48 gew-%	-	23,17 gew-%	18,09 gew-%	13,23 gew-%
6 Sec Space Time	7,15 gew-%	6,54 gew-%	10,65 gew-%	16,13 gew-%	11,81 gew-%
10 Sec Space Time	5,46 gew-%	9,90 gew-%	-	12,77 gew-%	-

Trotz höherer Verkokung auf dem Katalysator bei hohen Drücken ist die Produktivität besser. Das heißt, dass bei hohem Druck der Kontakt des Feed mit dem Katalysator intensiviert wird. Die Verkokung belegt allerdings sehr schnell die Aktiven Zentren der Fläche und lässt keinen Stofflichen Kontakt mehr zu.

Mit abnehmender Space Time, höherem Druck und niedriger Flussgeschwindigkeit nimmt das Verkoken zu. Dies erklärt sich mit der größeren Menge Katalysator bei gleichem Feed-Strom. Der Kohlenstoff auf dem Katalysator ist in Gewichtsprozent in Abbildung 4.17 dargestellt.

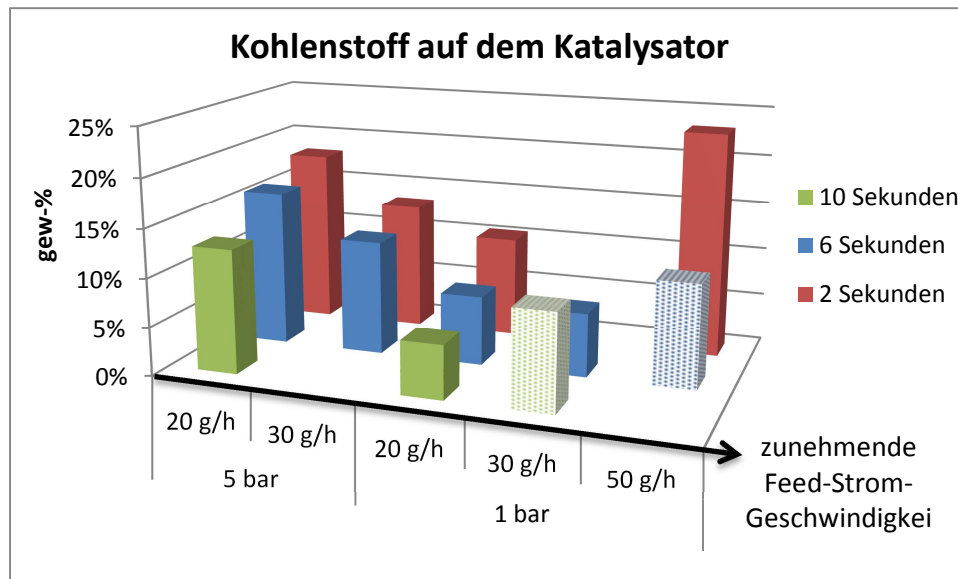


Abbildung 4.17: Kohlenstoff auf dem Katalysator

In der Graphik sieht man deutlich, dass der Kohlenstoff mit zunehmender Feed-Ström-Geschwindigkeit und ebenso mit steigender Space Time abnimmt. Die Versuche mit ungewolltem Druckanstieg wurden wieder farblich abgesetzt. So bleibt nur ein Versuch, der nicht in die Reihe passt. Dieser Versuch mit 50 g/h Feed bei 1 bar und 2 Sekunden Space Time war der erste Versuch der Testreihe und kann deshalb aufgrund fehlender Routine beim Aufbereiten und Anfahren von den anderen Versuche abweichen.

DER DRUCK AUF DIE OBERFLÄCHE, DIE HOHE KONTAKTZEIT UND DIE HÖHERE DICHT E DES FEED-GASES BEI HÖHEREN DRÜCKEN, BEGÜNSTIGEN DEN KONTAKT MIT DEM KATALYSATOR ÜBER DIE ZEIT. DER VERSUCH LÄUFT LÄNGER.

4.2.3. Einfluss der Kontaktzeit zum Reaktorbett

Zusammenhänge mit der Space Time sind weniger deutlich zu erkennen, als bei den bisherigen Größen.

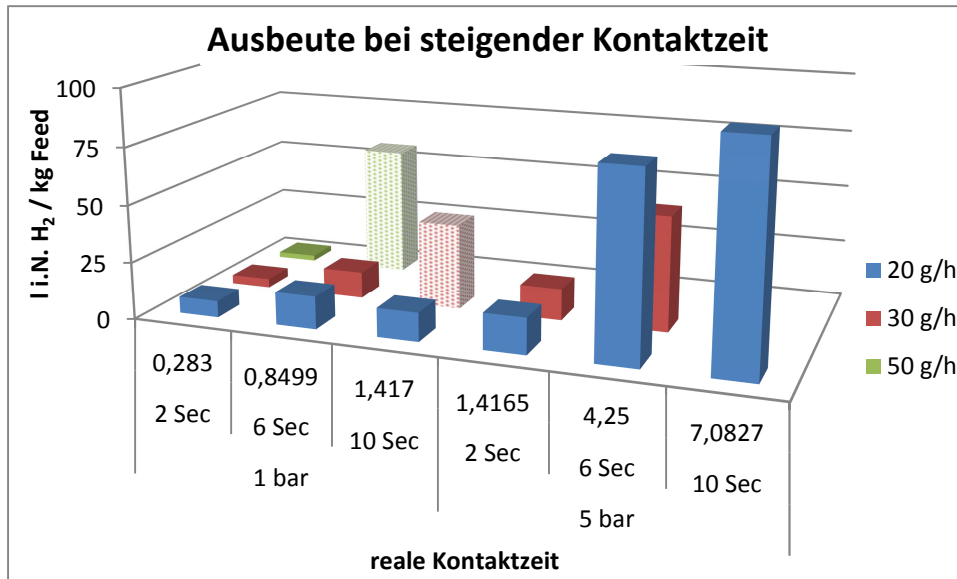


Abbildung 4.18: Ausbeute angeordnet nach realer Kontaktzeit

Die Ausbeute in Abbildung 4.18 steigt mit der Kontaktzeit des Feeds zum Katalysator an. Die Produktivität in Abbildung 4.19 hingegen nur bedingt.

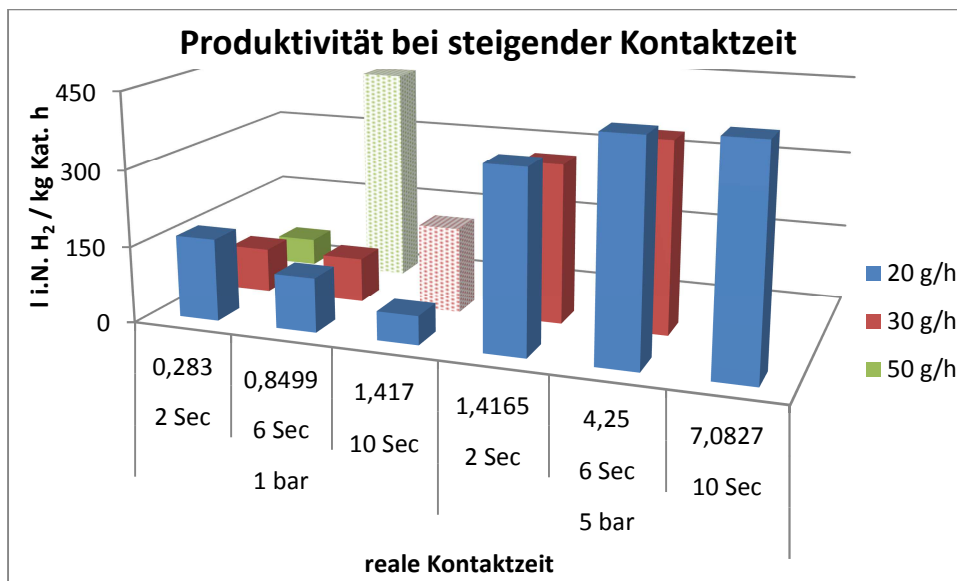


Abbildung 4.19: Produktivität angeordnet nach realer Kontaktzeit

Die Produktivität ist das Verhältnis von umgesetztem Wasserstoff zu eingesetztem Katalysator. Bei den Versuchen mit 5 bar nimmt die reale Kontaktzeit von 1,4 über 4,3 bis 7 Sekunden zu. Bei den großen Differenzen wird die größere Menge an Katalysator beim Umströmen des Reaktorbetts genutzt um die Kohlenwasserstoffe zu katalysieren. Bei den Versuchen mit 1 bar Druck nimmt die Kontaktzeit von 0,3 über 0,9 bis 1,4 Sekunden zu. Bei dieser geringen Steigerung der Kontaktzeit wirkt sich die zunehmende Menge des Katalysators weniger auf die Größe der Produktivität aus. Auch wenn die Ausbeute des Wasserstoffs aus dem Kerosindampf insgesamt zunimmt, wird die Produktivität schlechter.

Außerdem ist zu sehen, dass bei einer Steigerung der realen Kontaktzeit über 4 Sekunden die Produktivität nicht mehr zunimmt.

Bisherige Erkenntnisse sind in Tabelle 4.4 noch einmal veranschaulicht.

Tabelle 4.4: Bisherige Erkenntnisse aus Druck, Space Time und Feed-Menge für die Ausbeute

Zunahme →	1 bar			5 bar	
	20 g/h Feed	30 g/h Feed	50 g/h Feed	20 g/h Feed	30 g/h Feed
2 Sec Space Time					
6 Sec Space Time				Zweitbester Versuch	
10 Sec Space Time				Bisher bester Versuch	

DIE UNIVERSELLE SPACE TIME ALLEINE IST KEINE AUSREICHENDE GRÖÖE, UM VERSUCHSBEDINGUNGEN VOLLSTÄNDIG ZU BESCHREIBEN. ES SOLLTE IMMER DIE REALE KONTAKTZEIT MIT BERÜCKSICHTIGT WERDEN.

Deutlich ist der Einfluss des Drucks und somit auch der realen Kontaktzeit, wird der Versuch über den zeitlichen Verlauf betrachtet. Hier werden nochmals die Versuche mit jeweils 450 °C Reaktortemperatur, 20 g/h Feed-Strom 10 s Space Time aber einmal 1 bar Druck mit 1,4 s realer Kontaktzeit und einmal 5 bar Druck mit 7 s realer Kontaktzeit in Abbildung 4.20 gegenübergestellt.

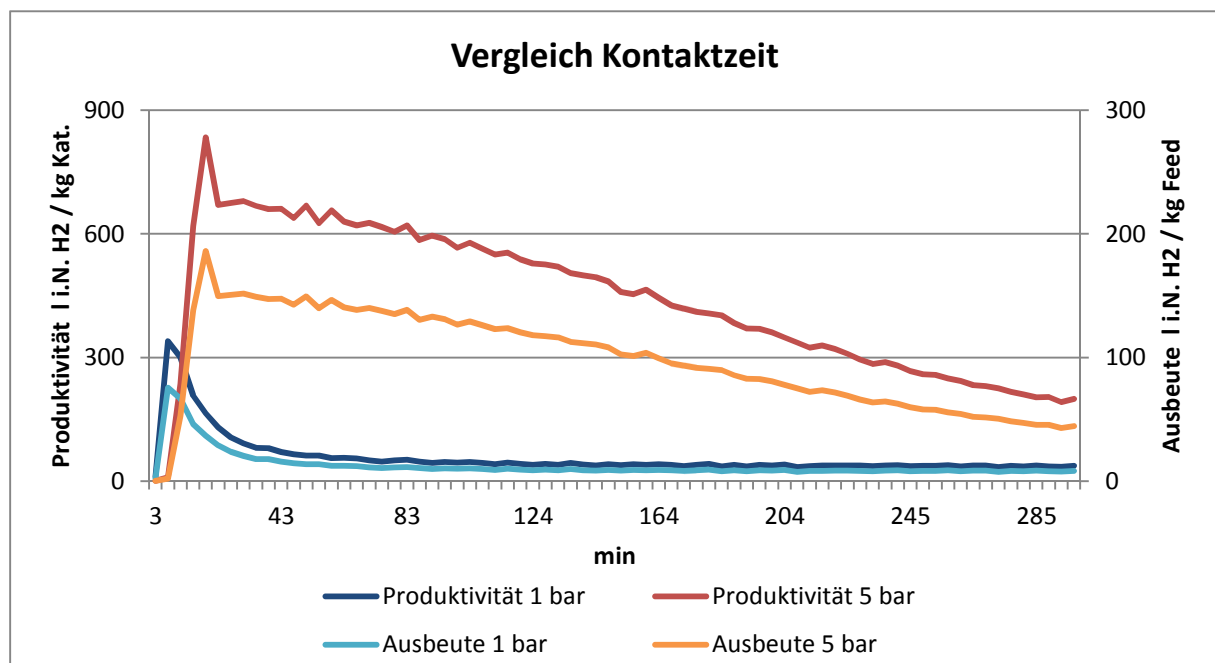


Abbildung 4.20: Vergleich Druck und reale Kontaktzeit

Obwohl die gleiche Menge an Katalysator verwendet wird, ist die Ausbeute und Produktivität stark unterschiedlich. Auch wenn im Versuch mit 5 bar wegen der längeren Aktivität des Katalysators mehr Kohlenwasserstoffe entstehen, ist die Zunahme an Wasserstoff erheblich. Für Abbildung 4.21 wurde der Stickstoff aus dem Produktgas gerechnet und die entstandenen Kohlenwasserstoffe als Differenz zu 100 vol-% Wasserstoff abgezogen.

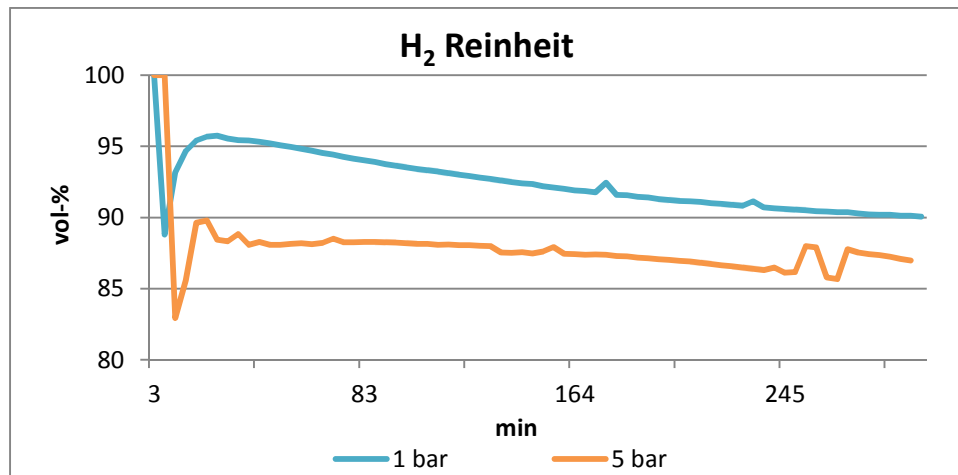


Abbildung 4.21: Reinheit des produzierten Wasserstoffs

Der gemittelte Produktgasstrom beträgt bei dem Versuch mit 1 bar 0,289 l/h, davon 0,250 l/h an Wasserstoff. Bei dem Versuch mit 5 bar sind es 2,359 l/h Produktgas und 1,920 l/h Wasserstoff. Der Kohlenstoff auf den Pellets beträgt bei dem niedrigeren Druck nur 5,5 gew-% des Katalysatorgewichts, bei dem höheren sind es bereits 12,8 % des Gewichts. Obwohl der Wasserstoffstrom um das 7,7-fache ansteigt, ist die Verkokung nur um das 2,3 fache gestiegen. Der hohe Druck begünstigt zudem den Kontakt der Kohlenwasserstoffe mit dem Katalysato.

Trotzdem ist das Verkoken in diesem hohen Grad sehr problematisch für eine kontinuierliche Prozessführung. Bei den bisher betrachteten Zeiträumen handelte es sich nur um jeweils 5 Stunden.

Optisch ließ sich an den Kügelchen des Katalysators eine kräftige, rußige schwarze Färbung feststellen (Abbildung 4.22). Die Oberfläche färbte leicht ab und hinterließ feinen Kohlestaub. Nach der Messung im Elementaranalysator, bei der der Kohlenstoff verbrannt wird, war die Farbe wieder annähernd wie vor dem Versuch.



Abbildung 4.22: Farbunterschied der Katalysatoroberfläche nach dem Versuch

DAS VERKOKEN DER KATALYSATORPELLETS IN HOHEM MAÑE NACH NUR KURZER ZEIT STELLT MOMENTAN DAS GRÖÑTE PROBLEM AN DER PROZESSFÜHRUNG DAR.

4.2.4. Auswirkung eines Wasserstoff Co-Feeds

Dieses Problem der Verkokung soll mit Wasserstoff als Co-Feed verringert werden. Dazu wird vor dem Ofen des Reaktors der Kerosindampf mit Wasserstoff gemischt. Man wählte den zweitbesten Versuch mit 4 Sekunden Kontaktzeit (6 Sekunden Space Time), da bei den 7 Sekunden (10 Sekunden Space Time) keine große Steigerung erreicht wird (Abbildung 4.24) und der Anfangswert vor der Deaktivierung niedriger ist als bei den 4 Sekunden. Kann die Verkokung (Abbildung 4.23) reduziert werden, gelänge ein besseres Ergebnis.

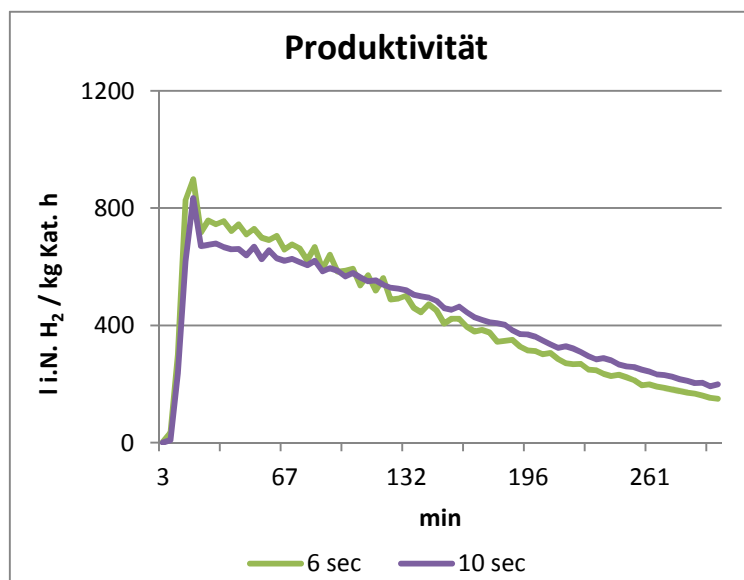


Abbildung 4.24: Produktivität der beiden bisher besten Versuche

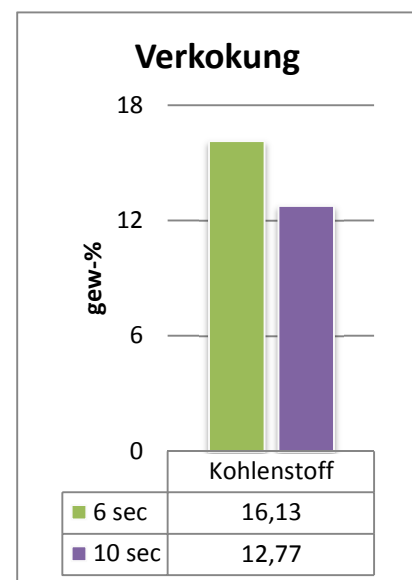


Abbildung 4.23: Bisherige Verkokung

Die Anlage wird wie bisher mit Stickstoff gespült und erst zu Versuchsbeginn wird der Wasserstoffstrom angeschaltet.

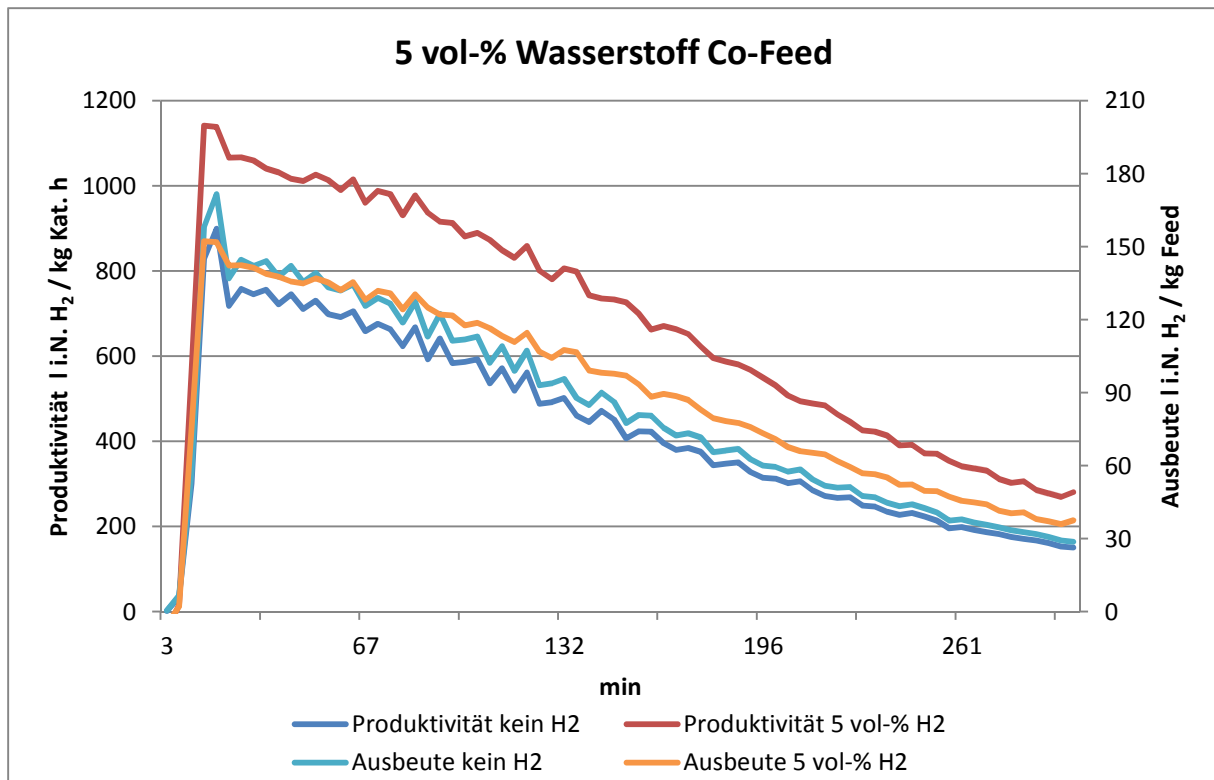


Abbildung 4.25: Versuch mit fünf Volumenprozent Wasserstoff als Co-Feed

In Abbildung 4.25 ist wieder Produktivität und Ausbeute aufgetragen. Die Produktivität und Ausbeute bei dem Versuchs mit Co-Feed (rot) sind höher als bei den Versuchen ohne Co-Feed (blau). Obwohl die Produktivität zunimmt, wird der Einbruch der Kurven nicht reduziert. Bei beiden Versuchen liegt die gleiche Steigung der Kurven vor und es kann keine Verbesserung der Stabilität erreicht werden.

Die Verkokung des Katalysators hingegen, zeigt eine deutliche Verbesserung. In Abbildung 4.26 ist zu sehen, dass der Kohlenstoff auf dem Katalysator sich fast um die Hälfte reduziert. Dies zeigt, dass die Produktivität steigt, da der Katalysator besser genutzt wird.

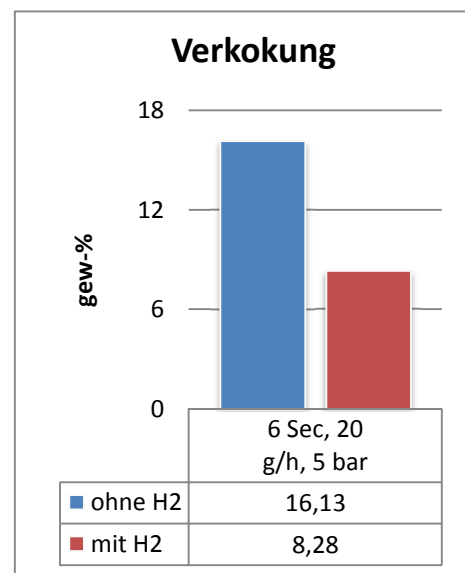


Abbildung 4.26: Verkokung mit H₂

Laut Berichten von einem Projektpartner waren die besten Ergebnisse mit den Bedingungen 10 bar Druck, 450 °C Reaktortemperatur, 2 Sekunden Space Time, 30 g/h ULSK und 7 % H₂ Co-Feed erreicht worden. Diese Bedingungen werden ebenfalls getestet. Da die Anlage nicht bei diesem Druck betrieben werden kann, werden die Versuche bei 7,5 bar Druck gefahren.

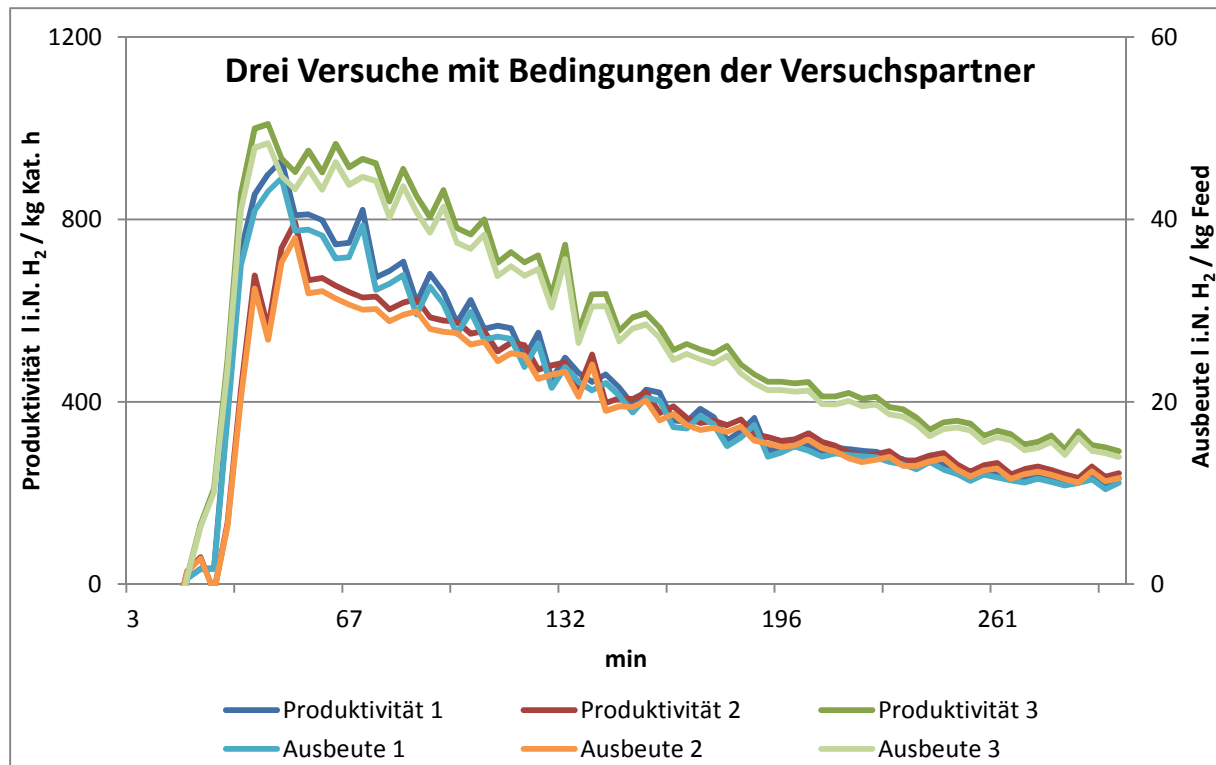


Abbildung 4.27: Drei Versuche mit Bedingungen der Green Air Partner

Der Versuch wurde drei Mal durchgeführt und die Werte der Messungen zeigten keine Verbesserung (Abbildung 4.27). Das ein Test ein etwas höheres Niveau hat als die anderen Beiden kann an der Katalysatorzusammensetzung liegen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei der Herstellung nicht identische Pellets entstanden sind. Das zeigt auch die unterschiedliche Färbung der unverbrauchten Katalysatorpellets (Abbildung 4.22).

Die bisherigen Ergebnisse mit höherer Space Time und niedrigerem Durchfluss sind besser. Auch zu Ende dieses Versuchs sind die Werte niedriger und die Deaktivierung läuft sogar etwas schneller ab.

Um die Versuche mit den vorangegangenen Ergebnissen vergleichen zu können, wird ein Versuch mit gleichen Bedingungen, jedoch bei 5 bar durchgeführt (Abbildung 4.28).

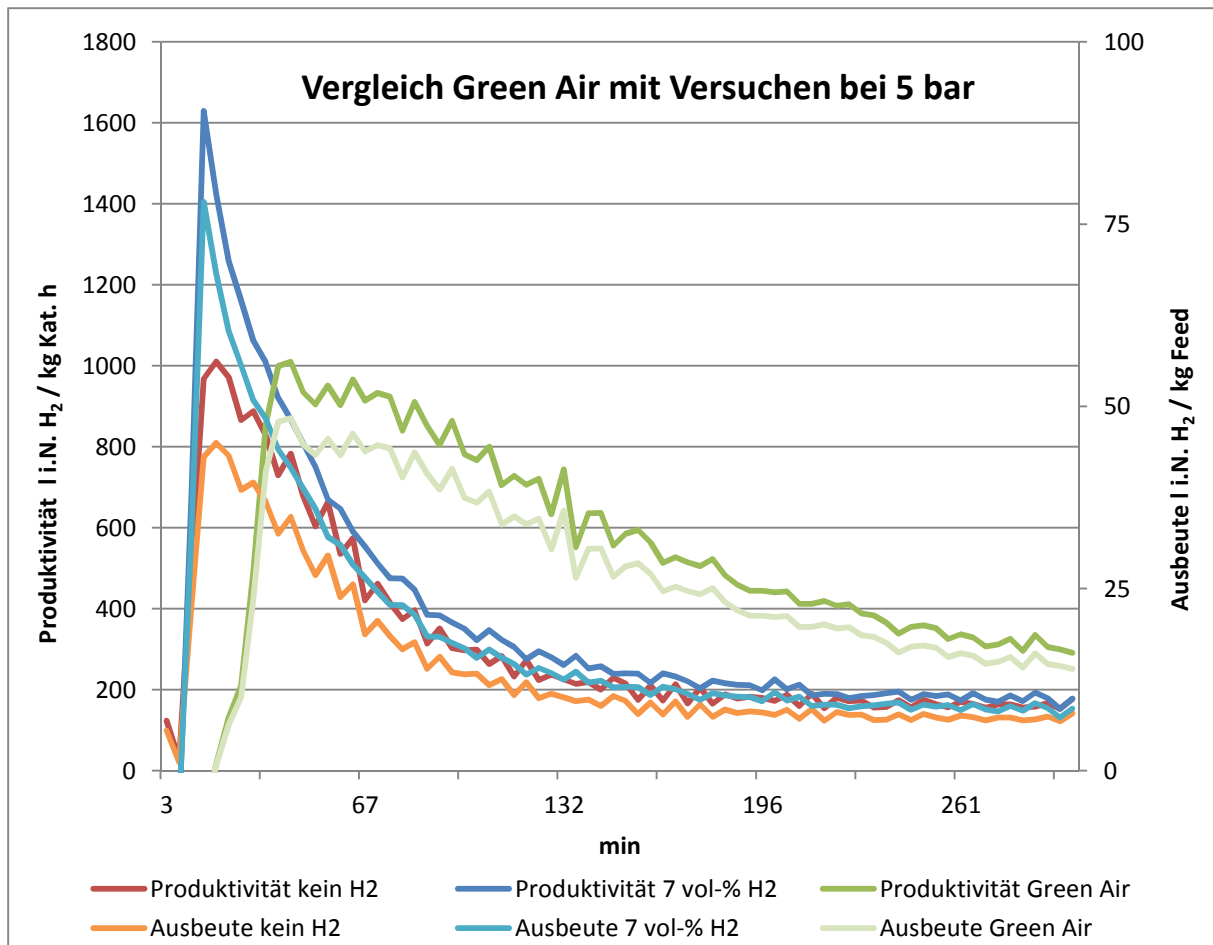


Abbildung 4.28: Vergleich eines Green Air Versuchs (7,5 bar) mit Versuchen mit 5 bar Druck

Von den Green Air Versuchen ist nur die beste Messreihe dargestellt. Zu erkennen ist, wie bereits festgestellt, dass der Versuch bei 5 bar und mit dem Wasserstoff-Feed (blau) auf einem höheren Niveau startet als der Versuch ohne Co-Feed (rot). Die Deaktivierung ist jedoch ähnlich. Der Green Air Versuch (grün) wird zwar auch mit 7 vol-% Co-Feed durchgeführt, jedoch bei einem höheren Druck von 7,5 bar.

Die Produktivität von Wasserstoff setzt bei hohen Drücken später ein, da zu Beginn des Versuchs ein großer Anteil an gasförmigen Kohlenwasserstoffen entsteht. Erst nach ein paar Minuten entsteht mehr Wasserstoff als Kohlenwasserstoffe.

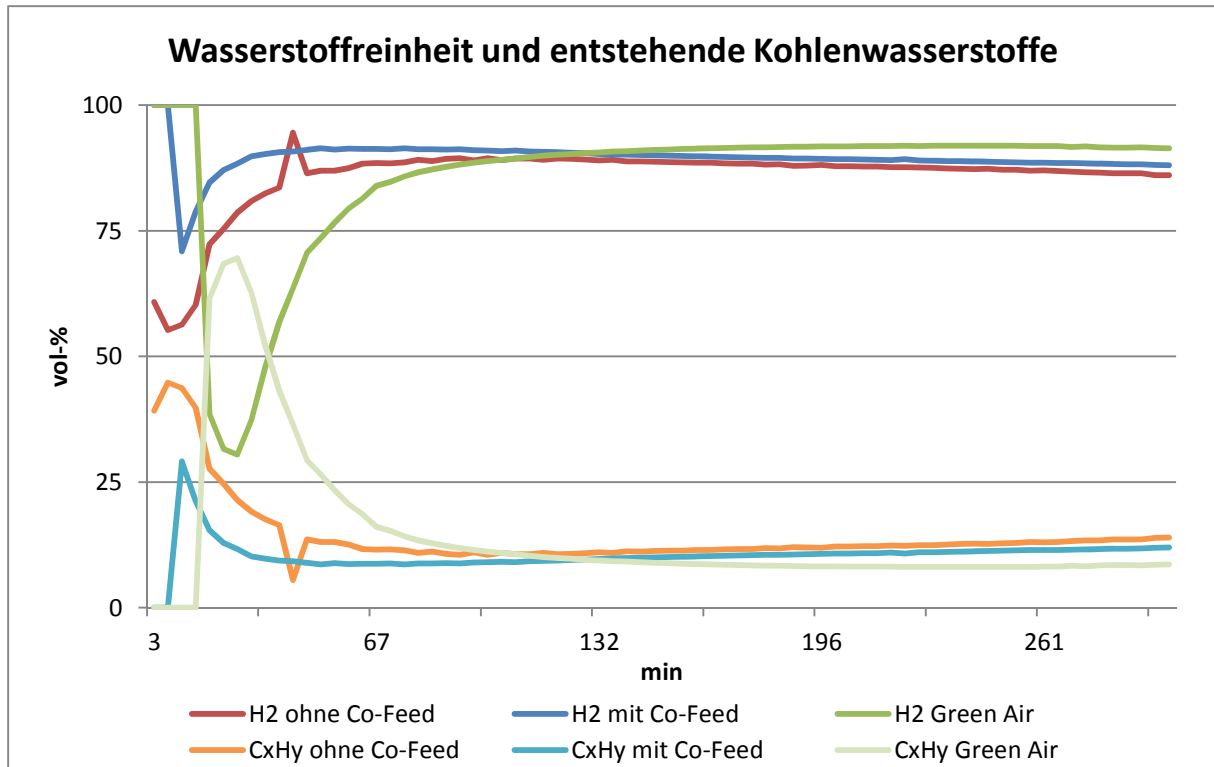


Abbildung 4.29: Entstehende Gase bei den Versuchen

In Abbildung 4.29 ist zu sehen, wie bei dem Versuch mit den Betriebsbedingungen der Projektpartner (grün), zeitweise mehr Kohlenwasserstoffe als reiner Wasserstoff entsteht. Das erklärt, warum die Wasserstoff Ausbeute und Produktivität erst später ansteigt. In der Graphik ist auch zu sehen, dass der Versuch mit einem H₂-Co-Feed eine höhere Wasserstoffreinheit hat als der Versuch ohne Co-Feed.

Weiter wird ein Versuch bei 6 Sekunden Space Time und 30 g/h Feed gefahren, da nach eigenen Erkenntnissen, mit höherer Kontaktzeit ein geringerer Einbruch der Produktivität und Ausbeute erwartet wird. Diese Ergebnisse können mit dem bisher besten Versuch mit nur 20 g/h Feed verglichen werden, auch wenn dieser nur mit 5 vol-% Wasserstoff durchgeführt wird.

Tabelle 4.5: Übersicht über die Versuche mit Wasserstoff als Co-Feed

	1 bar			5 bar		7,5 bar Green Air
	20 g/h Feed	30 g/h Feed	50 g/h Feed	20 g/h Feed	30 g/h Feed	30 g/h Feed
2 sec	-	-	-	-	7 vol-%	7 vol-%
6 sec	-	-	-	5 vol-%	7 vol-%	-
10 sec	-	-	-	-	-	-

In Tabelle 4.5 ist zu sehen, wie von dem Green Air Versuch ausgehend der Druck, die Space Time und zuletzt der Feed-Strom an die bisherigen Erkenntnisse angepasst werden.

Zunächst die Versuche bei 5 bar mit 2 Sekunden und 6 Sekunden Space Time und dem Green Air Versuch in Abbildung 4.30.

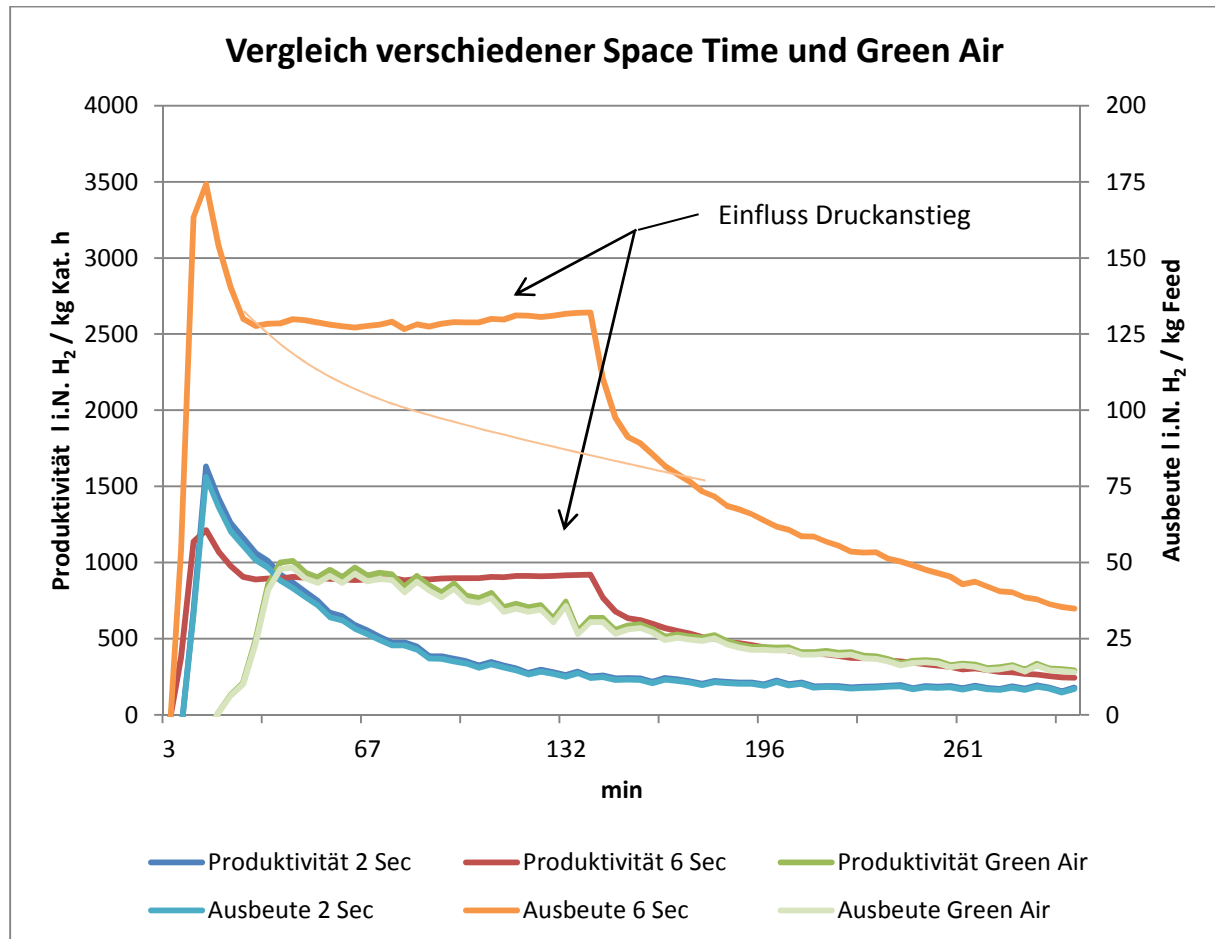


Abbildung 4.30: Versuch mit 6 Sekunden Space Time im Vergleich mit den Vorangegangenen bei 2 Sekunden

Diese Abbildung ist gleich wie die Abbildung 4.28, allerdings wurde der Versuch ohne Co-Feed durch den Versuch mit Co-Feed und 6 Sekunden Space Time ersetzt. Dieser Versuch produzierte anfangs wieder mehr als 4,5 l/h Produktgas. Die Produktivität ist nicht bedeutend angestiegen, doch ist die Ausbeute um ein vielfaches besser.

Zur Vollständigkeit ist noch der Vergleich mit den besten Betriebsbedingungen bei 20 anstatt 30 g/h Feed in Abbildung 4.31 abgebildet.

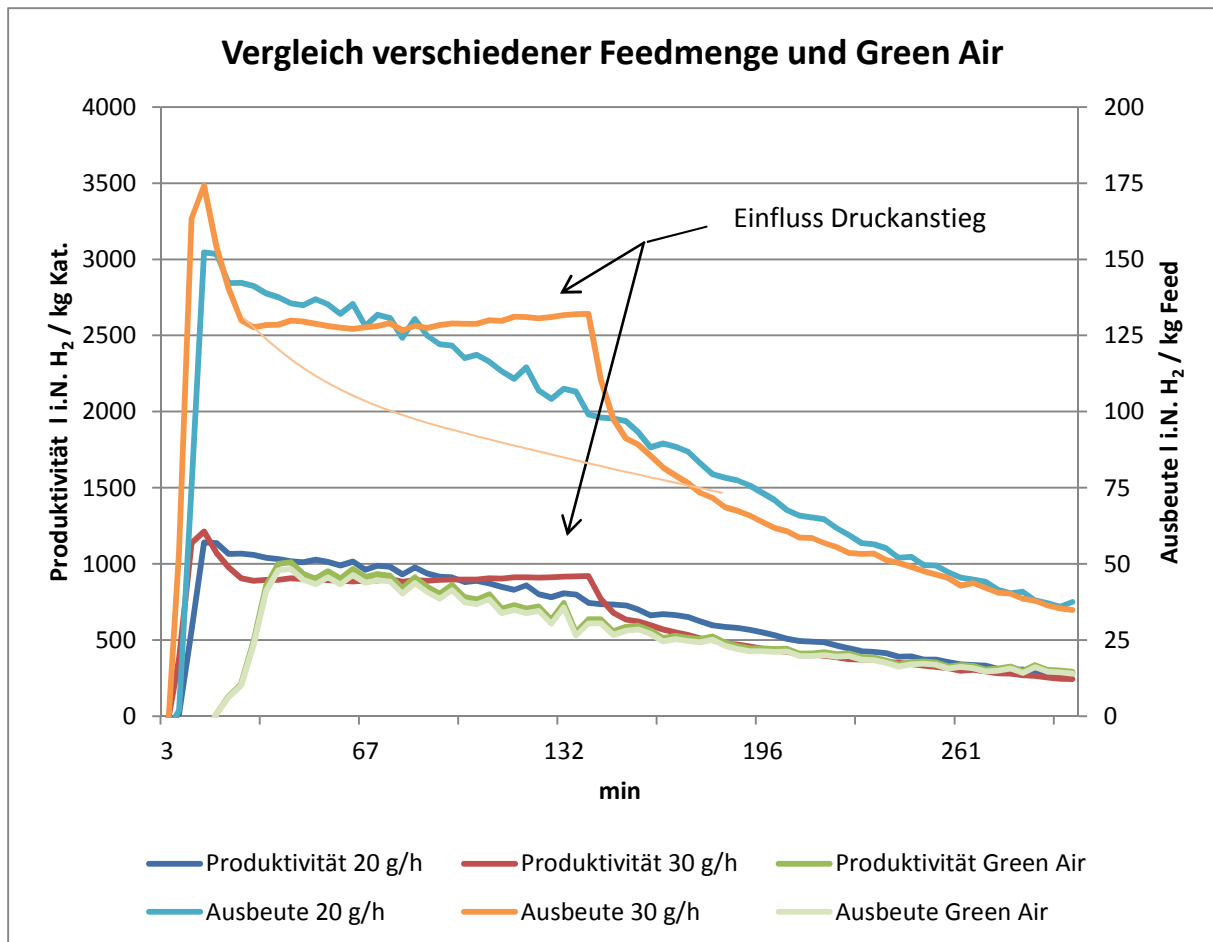


Abbildung 4.31: Versuch mit 20 g/h Feed im Vergleich mit den Vorangegangenen bei 30 g/h

Mit den geringen Durchflüssen wird wieder ein gutes Ergebnis erzielt. Die Startwerte der Produktivität und Ausbeute erzielen die bisher höchsten Werte insgesamt und der Versuch zeigt den bisher stabilsten Verlauf, auch wenn er wieder stetig fällt. Die bisherigen Erkenntnisse bestätigen sich also auch bei den Versuchen mit Wasserstoff als Co-Feed.

EIN WASSERSTOFFSTROM IM VERDAMPFTEN FEED VERZÖGERT DAS VERKOKEN DES KATALYSATORS UND HÄLT DIE REAKTION ETWAS LÄNGER IN GANG.

4.2.5. Versuche mit Reinstoffen

Da nun das Verhalten eingeschätzt werden kann, werden Versuche mit Reinstoffen durchgeführt. Durch Untersuchung von Cycloalkanen wie beispielsweise Decalin, Aromaten wie n-Butylbenzol oder Alkane wie Decan oder Dodecan, soll erkannt werden, wie sich die Stoffe einzeln verhalten. So können am Ende Versuche mit idealen Stoffgemischen durchgeführt werden.

Begonnen wurde mit Decalin, mit dem bereits zur Inbetriebnahme Versuche ohne Druck und mit 350 °C gefahren wurden. Der erste Versuch wird mit 5 bar, 7 % Wasserstoff Co-Feed, 450 °C und 6 Sekunden Space Time gefahren, womit bisher die besten Ergebnisse erzielt werden können. Um die Vergleichbarkeit mit den anderen Versuchen mit Co-Feed zu bewahren, wird ein Feed-Strom von 30 g/h verwendet. In den ersten 25 Minuten nahm der Druck nicht bedeutend zu, der Produktgasstrom lag jedoch am Maximum von 4,5 Litern pro Stunde. Dann stieg der Druck plötzlich innerhalb von etwa 9 Minuten auf 9,2 bar an (Abbildung 4.32).

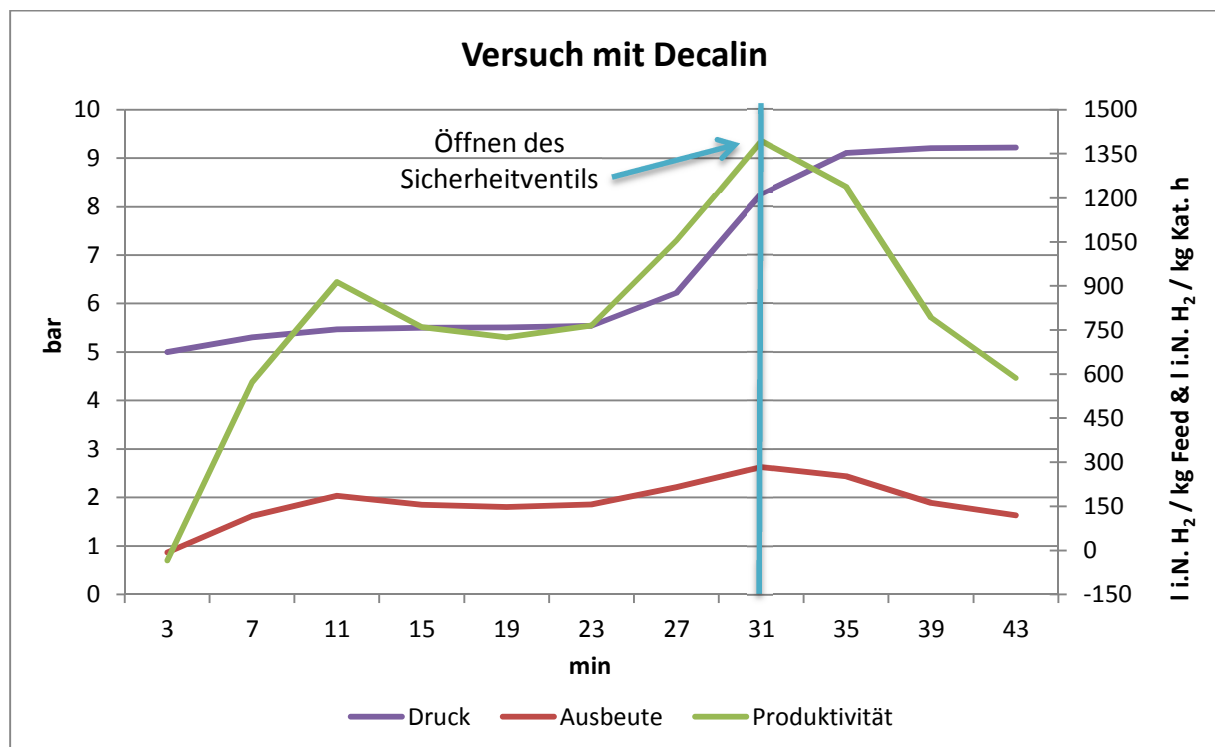


Abbildung 4.32: Versuch mit Decalin und 30 g/h Feed-Strom

Die Stellsfeder des Sicherheitsventils hielt den Druck der Anlage zwar dann konstant, doch wurde das austretende Gas nicht mehr gemessen und der Versuch musste abgebrochen werden. Die verwendeten Bedingungen dehydrierten den Reinstoff so gut, dass die Anlage nicht in der Lage ist, die Katalyse vernünftig durchzuführen. Für weitere Versuche muss ein größeres Ventil in den MFC, welches das Produktgas ausströmen lässt, eingebaut werden.

Der Kondensatenauslass am Kühler ist nach dem Versuch mit einer weißen, körnigen und zähflüssigen Masse zugesetzt. Decalin ist das einzige eingeplante Mittel, welches bei vollständiger Dehydrierung zu einem Feststoff reagiert. Decalin wird zu Tetralin und dieses wird zu Naphthalin, welches getrocknet ein weißes Pulver ist.

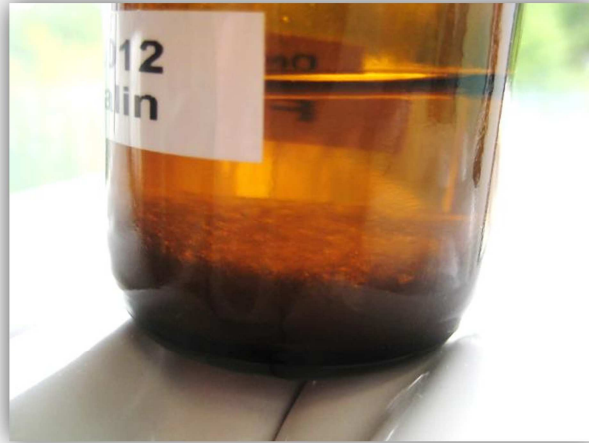


Abbildung 4.33: Kondensat aus dem Versuch mit Decalin. Am Boden des Behälters viel Naphthalin Sediment

In Abbildung 4.33 ist das Kondensat zu sehen, in dem sich der Feststoff abgesetzt hat. Der Kühler wurde nach diesem Versuch gut gespült und gereinigt. Es wurde noch ein weiterer Versuch gestartet, bei dem nur ein Massenstrom von 10 g Decalin in einer Stunde in das System gegeben wird. Bei diesem kleinen Volumenstrom, den die Pumpe gerade noch kontinuierlich und konstant fördern kann, soll ein Versuch gefahren werden, bei dem das Überdruckventil nicht auslöst. Es werden außerdem wieder 450 °C, 6 Sekunden Space Time aber nur 1 bar Druck, um mehr Spielraum nach oben zu haben, eingestellt. Der Versuch läuft ebenfalls nur ca. 3 Stunden, bevor das Überdruckventil öffnete. Der Druck wurde aber über den Kondensatauslass wieder auf etwa 1 bar Druck abgelassen und bis zur fünften Stunde weiter geführt (Abbildung 4.34).

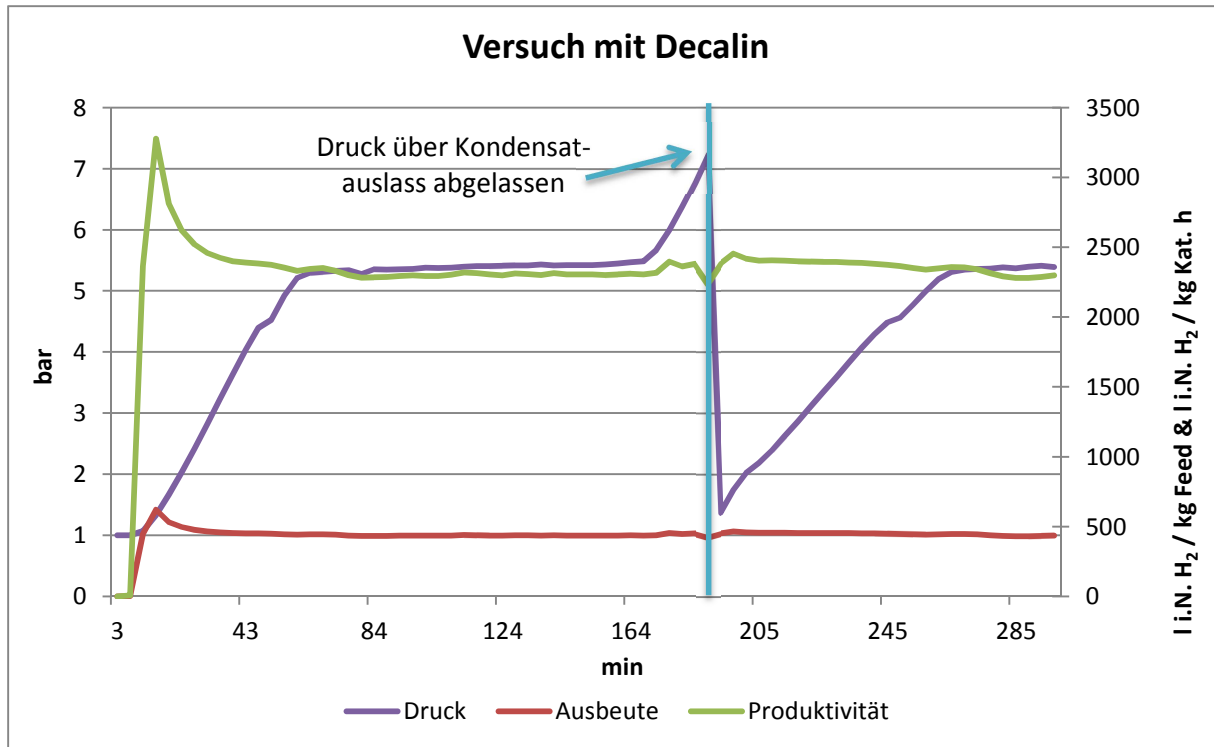


Abbildung 4.34: Versuch mit Decalin und 10 g/h Feed-Strom

Interessant ist das Plateau bei etwa 5,3 bis 5,5 bar Druck. Auch bei dem vorangegangenen Versuch kam der starke Anstieg nach 25 Minuten mit dem Überschreiten von 5,5 bar. Dieses Phänomen soll mit allen weiteren Reinstoffversuchen genauer untersucht werden, sobald der MFC mit einem größeren Ventil ausgestattet ist. Da das Einsenden des Geräts mehrere Wochen beanspruchen kann, werden diese Versuche an einen Nachfolger weitergegeben.

Insgesamt ist bei der Dehydrierung mit Decalin fest zu halten, dass es zu fast keiner Verkokung kommt.

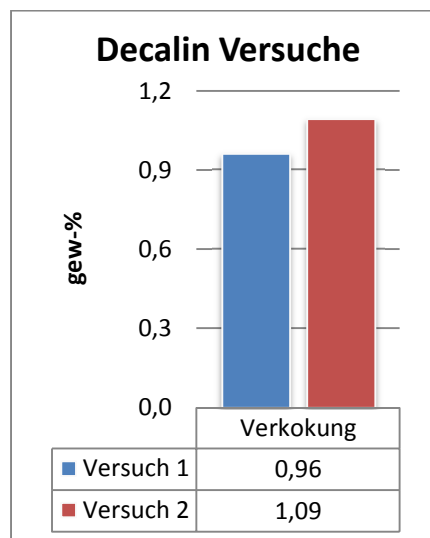


Abbildung 4.35: Verkokung mit Decalin

In Abbildung 4.35 ist zu sehen, dass die Menge an Kohlenstoff auf der Oberfläche des Katalysators lediglich ein Gewichtsprozent beträgt. Dieser Reinstoff mit der stabilen Ringstruktur ist gegen Veränderungen durch Reaktionen besser geschützt.

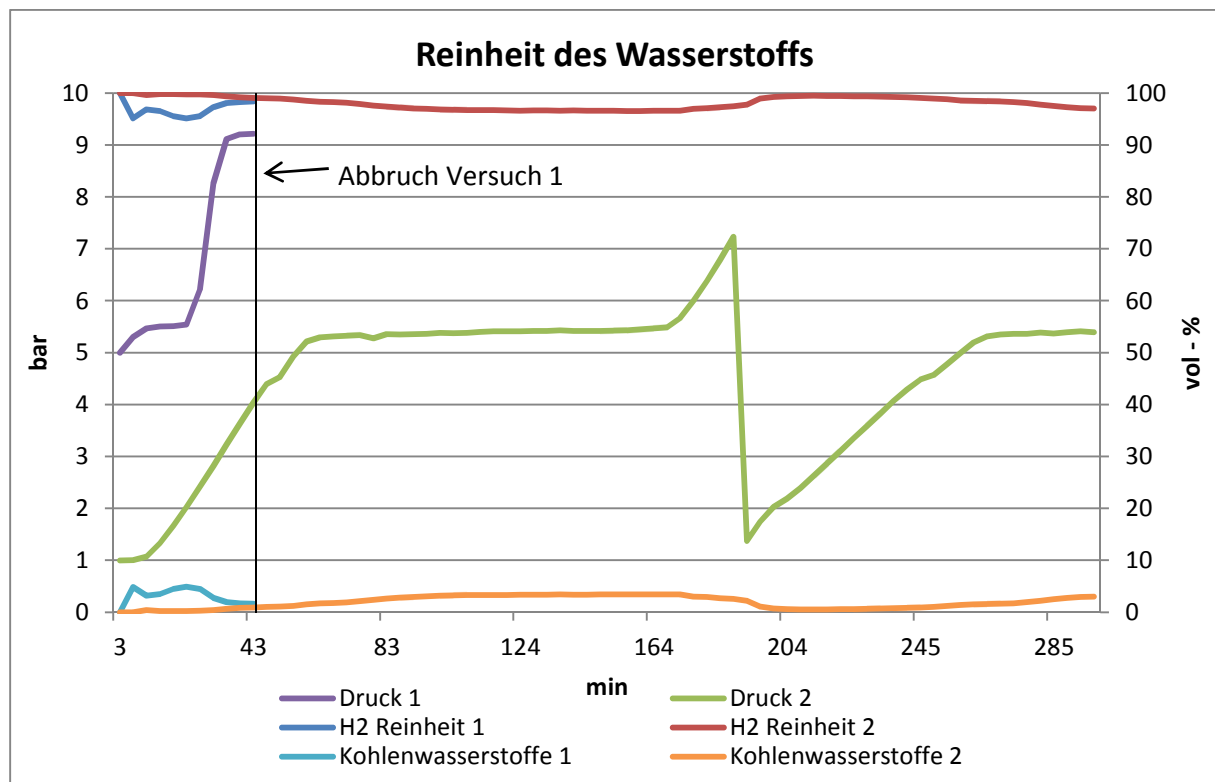


Abbildung 4.36: Reinheit Wasserstoff

Abbildung 4.36 zeigt die Kohlenwasserstoffe im Produktgas im Verhältnis zum Druck. Man kann sehen, dass mit höherem Druck, welcher die Reaktion verstärkt, auch mehr Kohlenwasserstoffe gebildet werden und die Wasserstoffreinheit sinkt.

Für die Untersuchung der Einzelkomponenten muss das Ventil des MFC, das den Produktgasstrom erfasst für einen höheren Durchfluss umgebaut werden. Da dies im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr stattfinden kann wird die Versuchsreihe der Fraktionsuntersuchungen für spätere Betrachtungen vorgezogen. Original Jet A-1 Kerosin wird in der Rektifikationskolonne aufgetrennt und die verschiedenen Fraktionen zur Dehydrierung verwendet.

4.2.6. Untersuchung von Kerosinfraktionen

Zur Untersuchung wurde von dem Flugzeugkerosin eine bestimmte Menge durch Rektifikation abgetrennt. Es werden 1200 Gramm an Kerosin in den Sumpfbehälter eingewogen und erwärmt. Auf diese Weise werden 5, 10, 15, 20 und 30 gew-% an Kerosin abgetrennt und untersucht.

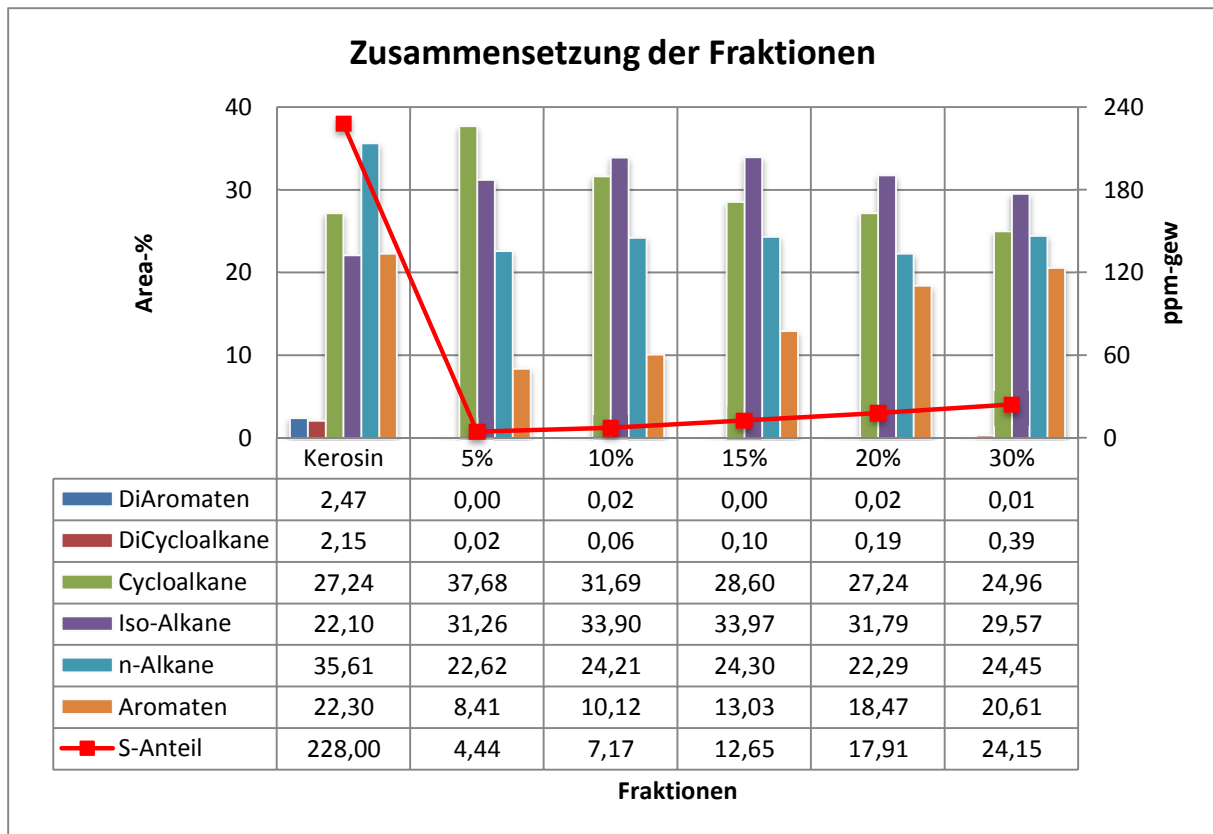


Abbildung 4.37: Stoffzusammensetzung der Kerosinfraktionen

In der Abbildung 4.37 sind die Stoffzusammensetzungen der verschiedenen Fraktionen in Area-Prozent angegeben. Das Jet A-1 Kerosin und die einzelnen Fraktionen sind von links nach rechts in den Balkendiagrammen dargestellt. Unter der x-Achse sind die Werte noch einmal tabellarisch dargestellt. Die zum Balkendiagramm gehörenden Prozentwerte sind auf der linken y-Achse aufgetragen. Auf der rechten y-Achse sind die ppm-Massenwerte für die Schwefelkurve angegeben. Die rote Kurve zeigt deutlich eine Reduzierung des Schwefelgehalts, welcher für den Katalysator so schädlich ist.

In den Fraktionen 5 gew-% bis 20 gew-% ist zu sehen, dass die Cycloalkane zu Gunsten der Aromaten abnehmen. Wie bereits erwähnt sind die Cycloalkane stabile Ringe, welche voll gesättigt sind und sich leichter dehydrieren lassen und weniger Cracken. Aromaten sind gleichermaßen Ringstrukturen, welche jedoch mehrfach ungesättigt sind. Die Dehydrierung ist nur über eine Substitution möglich, was Cracken anderer Stoffe erfordert. In Iso-Alkanen treten wegen der ungewöhnlichen Bindungswinkel Spannungen auf, die diese Stelle des Moleküls sehr reaktiv macht. Über die Fraktionierung ist bei den iso-Alkanen, wie auch bei den unverzweigten n-Alkanen, nur eine geringe Änderung zu sehen.

Die Versuche nahmen folgenden Verlauf:

In den Abbildung 4.38 bis Abbildung 4.42 sind die Ausbeute und Produktivität auf der linken y-Achse dargestellt. Auf der rechten sind die Wasserstoffreinheit und die Kohlenwasserstoffanteile in Volumenprozent aufgetragen.

Auch wenn geringfügig eine abnehmende Aktivität zu erkennen ist, lässt sich bei der starken Verkokung kein Einfluss des höheren Schwefelgehaltes erkennen. Erst wenn das Problem des Crackens behoben ist, können die Versuche diesbezüglich wiederholt werden.

Bei zunehmend schwerer siedenden Bestandteilen, sinkt der Anfangswert des erzeugten Wasserstoffs. Zu Beginn der Reaktion wird anfangs eine geringe Menge Wasserstoff gebildet, weshalb der Volumenprozent Anteil der Kohlenwasserstoffe sehr hoch ist. Die Produzierte Menge an Nebenprodukten ist jedoch weiter gering.

Auch der Endwert der Wasserstoffreinheit fällt von anfangs knapp unter 90 vol-% bis am Ende auf nur noch 78 vol-%. Wie schon erwähnt nehmen die stabilen Cycloalkane zu Gunsten der reaktionsfreudigeren

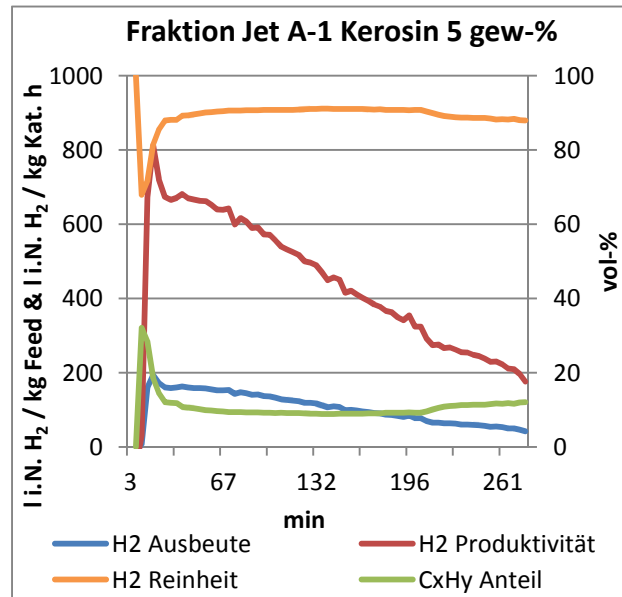


Abbildung 4.38: Fraktioniertes Kerosin 5 w-%

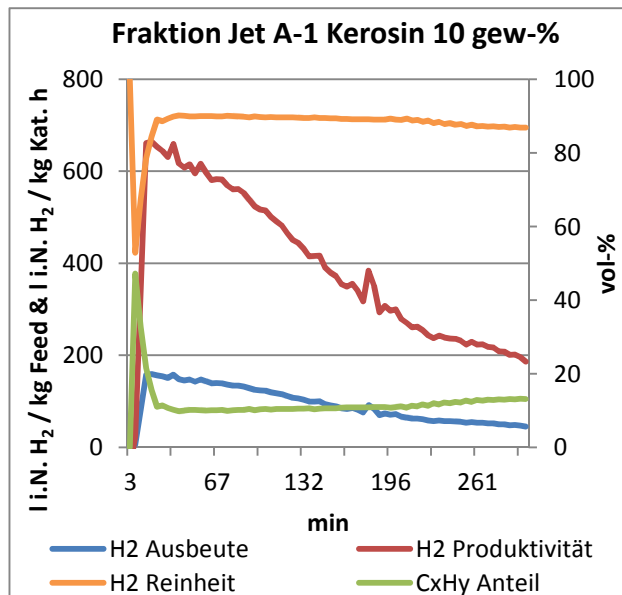


Abbildung 4.39: Fraktioniertes Kerosin 10 w-%

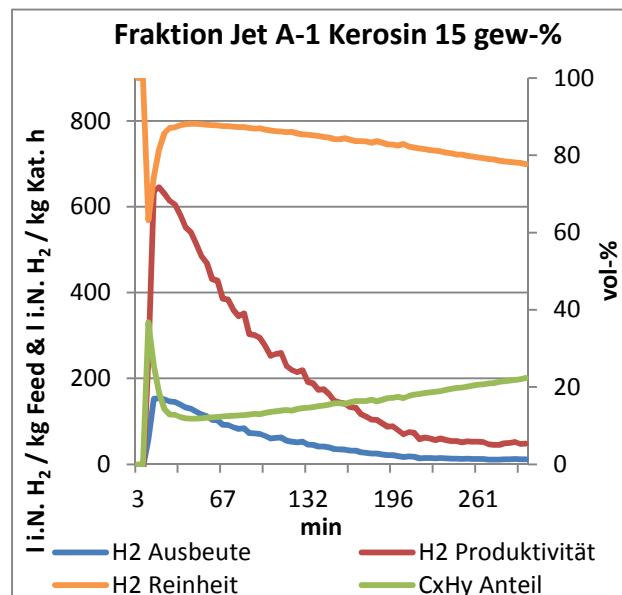


Abbildung 4.40: Fraktion Kerosin 15 w-%

Aromaten ab. Somit steht wieder das Problem des Verkokens im Vordergrund.

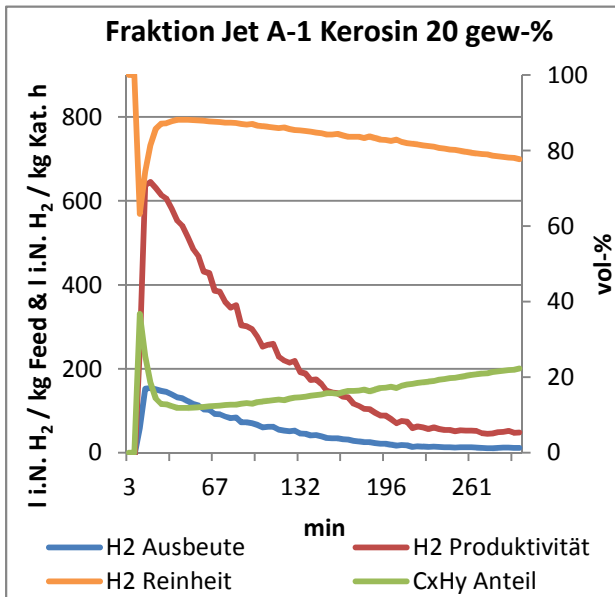


Abbildung 4.41: Fraktion Kerosin 20 w-%

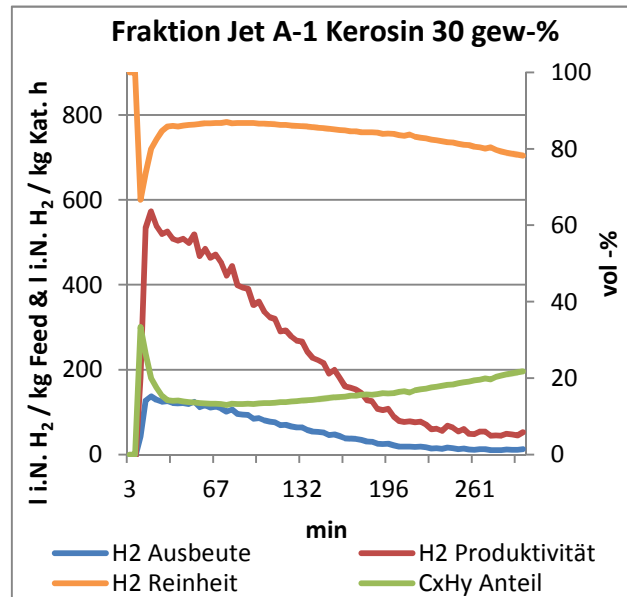


Abbildung 4.42: Fraktion Kerosin 30 w-%

Die Messungen des Kohlenstoffs am Elementaranalysator ergaben auch keine ersichtlichen Tendenzen, wie in Abbildung 4.43 gezeigt. Die Unregelmäßigkeiten sind im Bereich der Messabweichung.

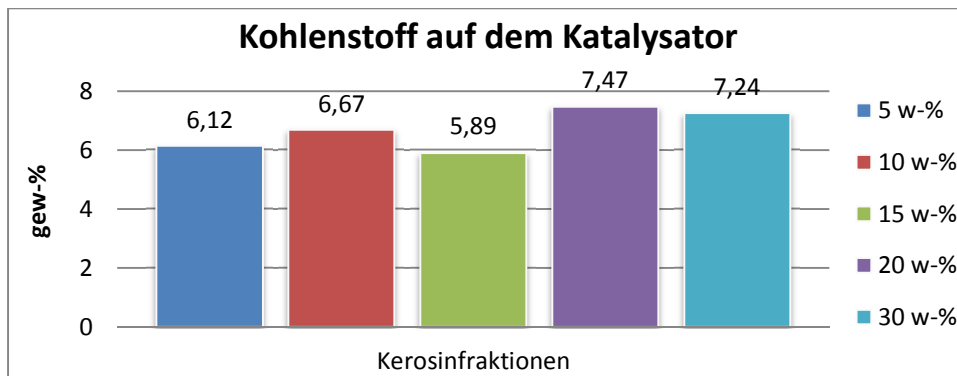


Abbildung 4.43: Kohlenstoff auf dem Katalysator

DER EINFLUSS DES SCHWEFELS LÄSST SICH ERST UNTERSUCHEN, NACHDEM DAS VERKOKEN DES KATALYSATORS REDUZIERT WERDEN KANN.

4.2.7. Versuch zur Reduzierung der Verkokung

Beim thermischen Cracken in der Industrie werden die Kohlenstoffketten ab ca. 500 °C gespalten. Unter Druck ist dies auch schon früher möglich. (19) Wie bereits erwähnt, wurden die Ergebnisse einer anderen Versuchsgruppe ab einer Temperatur von 480 °C wieder schlechter. In Abbildung 4.44 sind die Bauteile vor dem Ofen zu sehen.

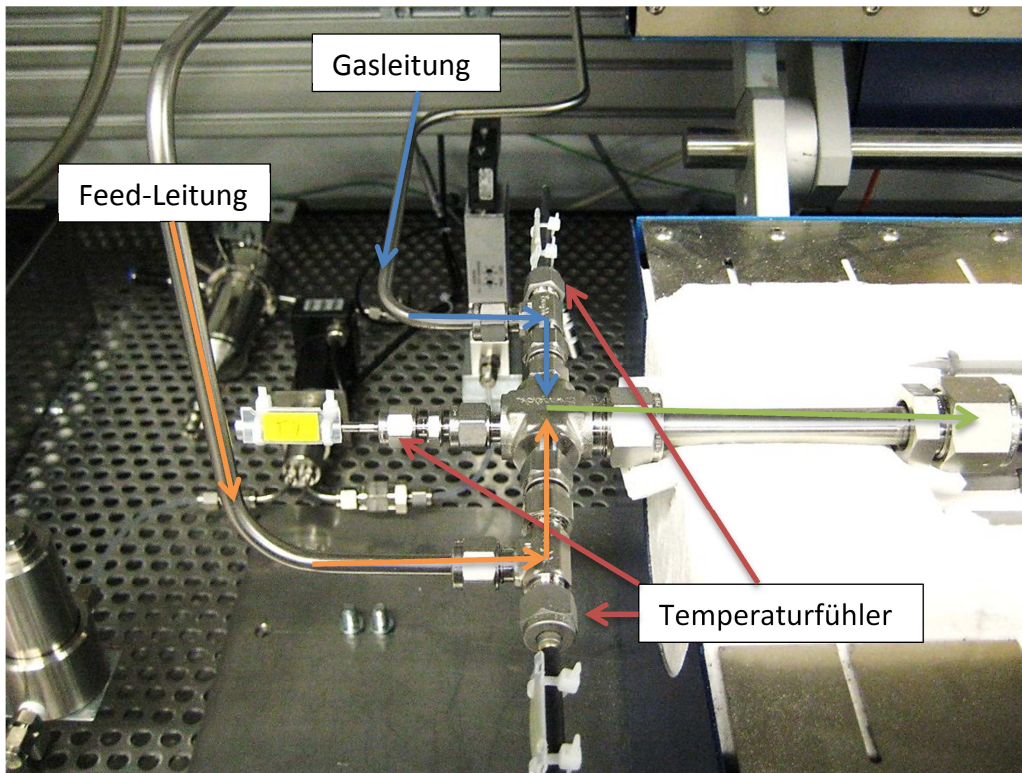


Abbildung 4.44: Leitungen vor dem Ofen ohne Isolierung und Heizschnüre

Die Feed-Leitung wird mit einer Heizleitung auf 400 °C gewärmt, um Auskondensieren zu verhindern und keine große Temperaturdifferenz zum Reaktor zu haben. Die Temperatur zur Regelung der Heizleitung wird an einem der beiden T-Stücke gemessen, welche an dem Kreuzstück vor dem Reaktor hängen. An dieser Stelle der beheizten Strecke muss viel Energie eingebracht werden, um diese massiven Teile auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Dies kann aber dazu führen, dass an anderen Stellen der Rohre mit nur einem Millimeter Wandstärke die Temperatur viel höher ist.

In dem verbleibenden Versuchszeitraum wird noch ein Versuch gefahren bei dem die Heizleitung des Feed-Stroms niedriger eingestellt wird. Damit soll überprüft werden, ob das Verkoken durch das Überhitzen der Leitung bereits vor dem Ofen verursacht wird. Man

wählt die Versuchsbedingungen von 5 bar, 20 g/h Feed, 6 Sekunden Space Time und 450 °C im Reaktor. Die Heizleitung wird nur auf 300 °C erwärmt.

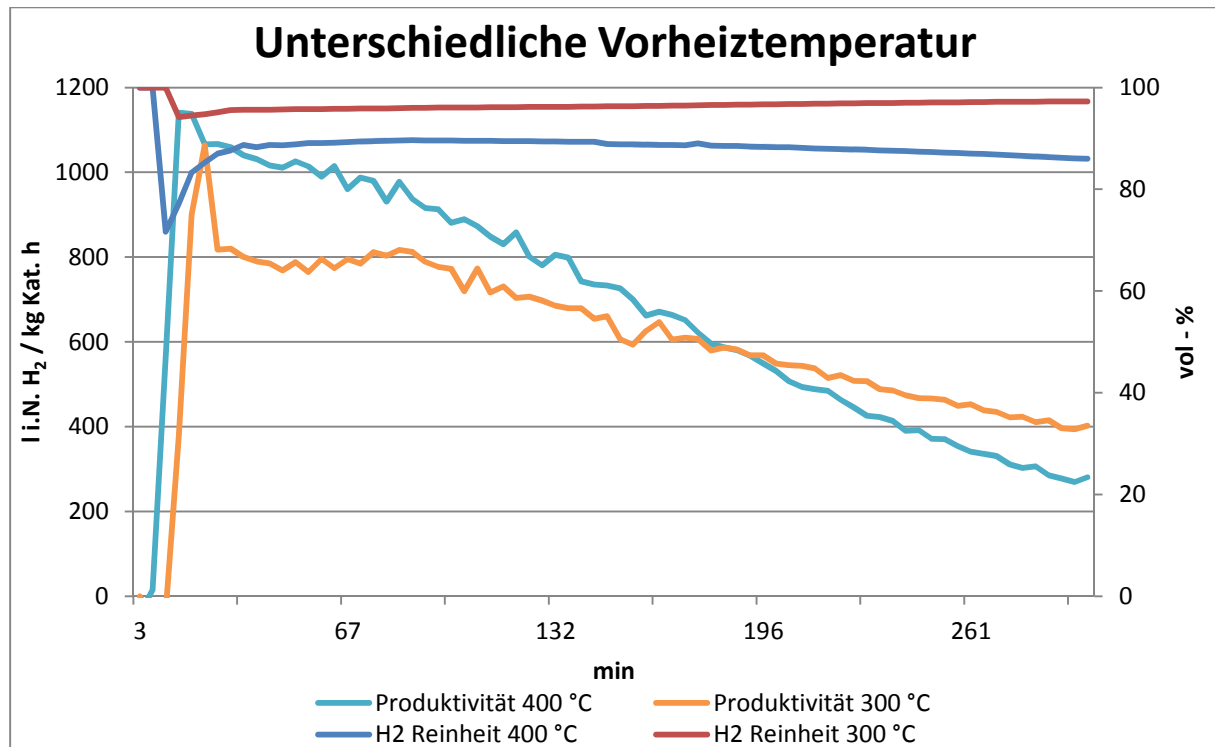


Abbildung 4.45: Verbesserung durch eine niedrigere Temperatur in der Vorheizstrecke

Die Produktivität und die Wasserstoffreinheit in Abbildung 4.45 zeigen bei der niedrigeren Vorheiztemperatur von nur 300 °C anstelle von 400 °C eine deutliche Verbesserung. Die Steigung der Produktivitätskurve ist flacher und die Reinheit liegt bei fast 100 vol-%. Das momentane Verkoken resultiert demnach aus einer ungeeigneten Einspeisung des Mediums in den Reaktor. Aktuell werden jetzt Verbesserungsvorschläge zur Beseitigung des Problems durchdacht.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1. Zusammenfassung

Da bis 2020 die Abgase in der Luftfahrt reduziert werden sollen, wird von der EADS Deutschland ein EU-Projekt geleitet, welches das Ziel hat, eine kerosinbetriebene Hilfsturbine gegen eine Brennstoffzelle auszutauschen. Im Projekt Green Air soll unter anderem die Wasserstofferzeugung aus Kerosin mittels katalytischer Dehydrierung untersucht werden.

Zwar werden in Deutschland jährlich 2 Milliarden Kubikmeter Wasserstoff erzeugt, und sogar noch mehr als Nebenprodukt ungenutzt verbrannt, doch ist der Speicher an Bord eines Fahrzeugs ineffizient. In der Industrie wird das Verfahren zur katalytischen Dehydrierung schon verwendet um geringe Mengen Wasserstoff als Nebenprodukt gezielt abzutrennen. Dieses Verfahren soll nun genutzt werden um Wasserstoff als Hauptprodukt in großen Mengen von dem *Speichermedium* Kerosin abzutrennen. Diese Speicherform erleichtert die Handhabung und erleichtert die Lagerung bei großer Energiedichte.

Der Vorgang der Dehydrierung ist die Reverse zur Hydrierung und läuft exotherm ab. Probleme des Verfahrens sind das Cracken bei hohen Temperaturen. Als Katalysator wird Platin genutzt, welches ein kubisch flächenzentriertes Atomgitter hat. In dieses lagert sich der Wasserstoff ein, wobei die Bindung zu den Kohlenstoffatomen stark geschwächt wird.

Anhand von Berichten aus allgemeinen Veröffentlichungen und Besprechungen mit Projektpartnern werden die Dimensionen der Testanlage berechnet. Zur Auswertung der Versuche wurde noch ein Programm in VBA-Excel geschrieben, welches die Versuchsdaten automatisch einliest und die wichtigsten Kenngrößen berechnet.

5.2. Fazit

Mit den Versuchen konnten die Einflüsse der möglichen Variablen untersucht werden. Bei entsprechenden Betriebsbedingungen in der Anlage zur katalytischen Dehydrierung wurden sehr gute Startwerte ermittelt, welche die Erwartung an die Ausbeute übertraf.

Mit niedriger Flussgeschwindigkeit kann die Reaktion besser ablaufen und erhöhter Druck verbessert den Kontakt zu dem Katalysator. Beides steigert die Ausbeute und die

Produktivität der Versuche. Während die Space Time keine Aussagekraft hat, kann mit einer realen Kontaktzeit von ca. 4 Sekunden mit dem Katalysatorbett die besten Ergebnisse von Ausbeute und Produktivität erzielt werden.

Es wurden auch Schwächen der momentanen Versuchsanordnung aufgedeckt. Bei der hohen Verkokung und dem starken Cracken des Feeds, kann die Beurteilung nur anhand des Startwerts und der negativen Steigung der stark, oder weniger stark, abfallenden Ergebnisse vorgenommen werden. Eine kontinuierliche Prozessführung über mehrere Stunden ist noch nicht möglich.

Um das Verkoken zu verringern wurde ein Co-Feed aus Wasserstoff in den Reaktor mit eingebracht. Das Resultat war aber nicht ausreichend um den Prozess deutlich zu verbessern. Da die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe möglicherweise bereits vor dem Reaktor stattfindet, ist ein Umbau der Zuleitungen nötig.

Da die Reaktion jedoch zu Anfang sehr ergiebig ist, sind Versuche mit wasserstoffhaltigen Reinstoffen mit den gegenwärtigen Bauteilen nicht möglich. Schnell steigt das Produktgasstrom über den erwarteten Volumenstrom an und führt zu einem Druckanstieg in der Anlage, welcher unerwünscht ist und sogar den ausgelegten Maximaldruck der Anlage übersteigen würde, wären keine Sicherheiten eingebaut. Daher werden Reinstoffe erst nach dem Auswechseln der begrenzenden Ventile weiter untersucht.

Die Untersuchungen der verschiedenen Fraktionen mit abweichender Zusammensetzung, die dem Jet A-1 Kerosin immer ähnlicher wird, zeigen zunehmend schlechtere Ergebnisse. Der Einfluss des höheren Schwefelgehalts konnte wegen dem Verkoken des Katalysators nicht eindeutig erkannt werden.

Das Verkoken ist das größte Problem der Prozessführung bisher.

5.3. Ausblick

Um das Problem mit dem ungewollten Druckanstieg bei Versuchen zu beseitigen, wird das Ventil des auslassenden MFC mit 4,5 l/h gegen eines mit 10 l/h ausgetauscht.

Das größere Problem mit der Verkokung soll beseitigt werden, indem der Verdampfer direkt vor dem Ofen angebracht wird und die Strecke bis in den Reaktor minimiert wird. Diese wird dann bei niedrigeren Temperaturen beheizt. Zudem soll der Wasserstoff, welcher als Co-

Feed genutzt wird, bereits vor dem Verdampfer in den noch flüssigen Kerosinstrom untergemischt werden.

Die Reaktivierung kann untersucht werden, indem die abgebrannten Pellets aus dem EA noch einmal in einem Versuch eingesetzt werden. Es sind annähernd gleiche Startwerte wie bei frischem Katalysator zu erwarten.

Versuche mit reinen Einzelkomponenten können weitere Aufschlüsse ergeben, bei welcher Zusammensetzung des Kerosins, bestimmte Parameter besonders vorteilhaft sind, oder Nachteile mit sich bringen.

Desweiteren soll ein Reaktorrohr mit einem größeren Durchmesser verwendet werden, um bei der Untersuchung der Kontaktzeit und Flussgeschwindigkeit eine größere Variabilität zu schaffen.

In einem parallel laufenden Projekt wird ein Partialverdampfer untersucht, welcher aus dem Kerosin kontinuierlich nur leichtsiedende Bestandteile heraus destillieren soll. Diese Einheit soll anstatt der diskontinuierlichen Fraktionierung des Kerosins mit der partiellen Dehydrierung verbunden werden. In dem speziellen Verdampfer, bildet sich ein flüssiges Sumpfprodukt welches in den Tank zurückgegeben werden kann und ein schon dampfförmiges Kopfprodukt, welches weiter in den Reaktor mit dem Katalysator geleitet wird.

Literaturverzeichnis

1. **European Commission.** GreenAir. [Online] [Cited: 07 03, 2012.]
http://ec.europa.eu/research/transport/projects/items/greenair_en.htm.
2. **Bräunling, Willy J. G.** *Flugzeugtriebwerke*. 2. Auflage. Berlin Heidelberg New York : Springer-Verlag, 2004. pp. 55, 210.
3. **Cordis.** Generation of Hydrogen by Kerosene Reforming via efficient and low emission new alternative, innovative, refined technologies for aircraft application. [Online] [Cited: 07 03, 2012.]
http://cordis.europa.eu/search/index.cfm?fuseaction=proj.document&PJ_RCN=10924034.
4. **DLR.** The Power Optimised Aircraft Project. [Online] [Cited: 07 03, 2012.]
http://www.dlr.de/rm/desktopdefault.aspx/tabid-3837/5985_read-8790/.
5. **Heinzel, Mahlendorf, Roes.** *Brennstoffzellen*. 3. Auflage. Heidelberg : C.F. Müller Verlag, 2006. pp. 3 - 4, 196, 226.
6. SBZ Monteur. [Online] [Cited: 07 13, 2012.] <http://www.sbz-monteur.de/2009/01/06/strom-und-warme-selbst-gemacht/>.
7. **Geitmann.** *Wasserstoff & Brennstoffzellen*. Kremmen : Hydrogeit Verlag, 2004. pp. 61 - 73.
8. **Bartholomew, C. H. and Farrauto, R. J.** *Fundamentals of industrial catalytic processes*. 2. Auflage. New Jersey : John Wiley, 2006. pp. 206, 533 - 536.
9. **Nishijoma, Okada, Sasaki, Watanabe, Hyodo.** Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen generation in organic chemical hydride method. [ed.] Science Direct. *International Journal of Hydrogen Energy*. Paper, 01 2006.
10. **Wallentowitz, Reif.** *Handbuch Kraftfahrzeugelektronik*. Wiesbaden : Vieweg Verlag, 2006. p. 95.
11. **Rachner.** *Die Stoffeigenschaften von Kerosin Jet A-1*. Stuttgart : DLR-Mitteilungen 98-01, 1998.

12. **Mortimer, Müller.** *Chemie*. 9. Auflage. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2007. pp. 182, 380, 527.
13. **FBG.** Auftrag der FBG. [Online] [Cited: 07 03, 2012.] <http://www.fbg.de/3b5fe999-9bfb-4913-9e9d-49d9ff720c2d.html?1341326073411>.
14. **Wang, Froment, Goodman.** Co-free hydrogen production via dehydrogenation of a Jet A hydrocarbon mixture. [ed.] Science Direct. *Journal of catalysis*. Paper, 2008.
15. **Lucarelli, Albonetti, Vaccari, Resini, Taillades, Roziere, Lien, Ohnesorge, Wolff, Gabellini, Wales.** On-board H₂ generation by catalytic dehydrogenation of hydrocarbon mixtures or fuels. [ed.] Elsevier. *Catalysis Today*. Paper, 2011.
16. *Green Air Meeting*. **Pearson, Karolina.** 2011. Mündliche Überlieferung.
17. **Usman, Muhammad.** Methylcyclohexane Dehydrogenation over Commercial 0.3 Wt% Pt/Al₂O₃ Catalyst. [ed.] Pakistan Academy of Sciences. Paper, 2011.
18. **TOTAL.** Certificate of Analysis. *Batch 97884*. 2008.
19. **Jeromin.** *Organische Chemie*. 2. Auflage. Frankfurt am Main : Harri Deutsch Verlag, 2006. p. 66.
20. Lexikon der Flugzeuge und Hubschrauber. [Online] [Cited: 07 24, 2012.] http://www.bredow-web.de/Berlin_Tegel/Boeing_737-300_Lufthansa/boeing_737-300_lufthansa.html.

Anhang

- I. Produktivität bei unterschiedlichem Druck und unterschiedlicher Space Time
- II. Certificate of analysis (18)
- III. Datenblatt Kerosin Jet A-1
- IV. Datenblatt Decalin
- V. CD mit den Ergebnissen der Versuche und dem Auswertungsprogramm in VBA-Excel

I. Produktivität bei unterschiedlichem Druck und unterschiedlicher Space Time

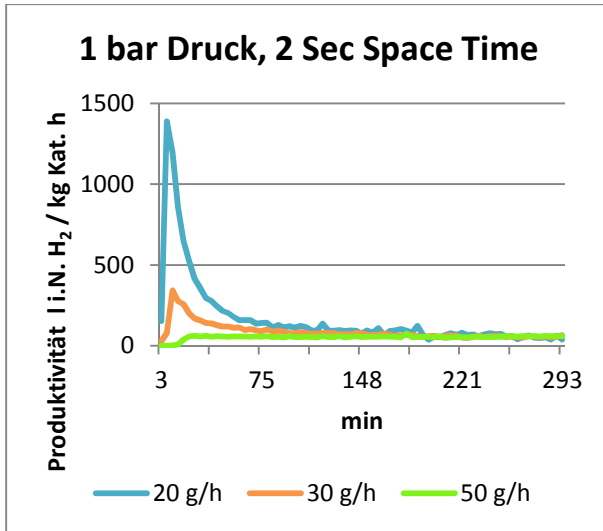


Figure 1: 1 bar Druck, 2 Sekunden Space Time

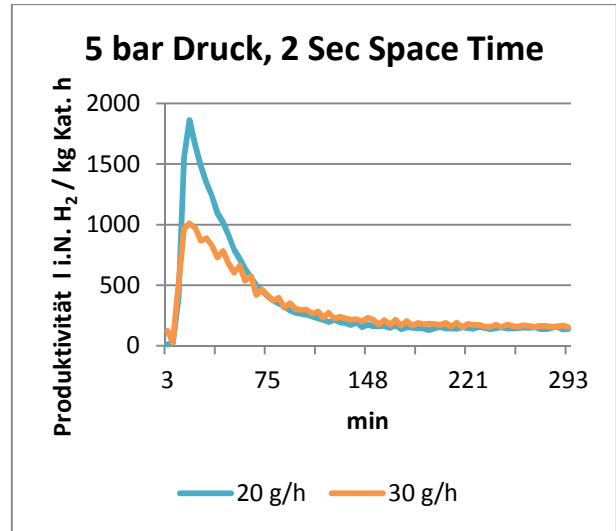


Figure 2: 5 bar Druck, 2 Sekunden Space Time

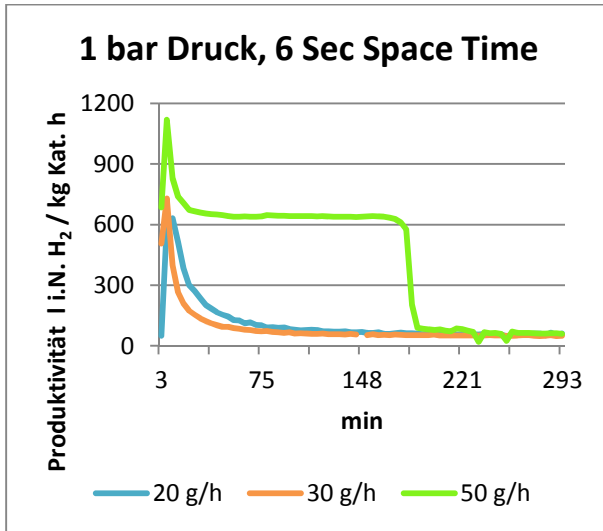


Figure 3: 1 bar Druck, 6 Sekunden Space Time

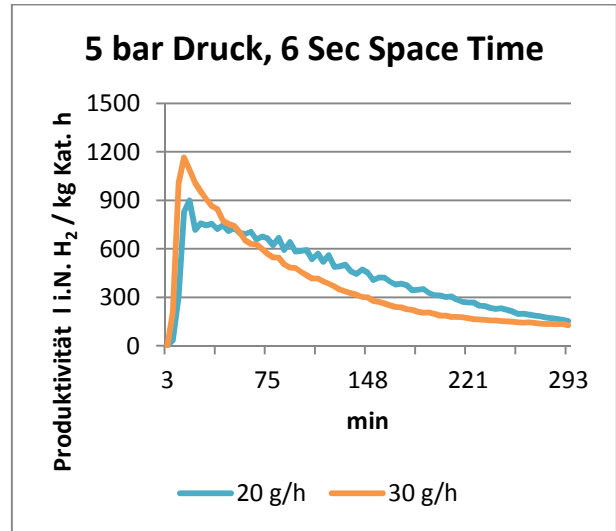


Figure 4: 5 bar Druck, 6 Sekunden Space Time

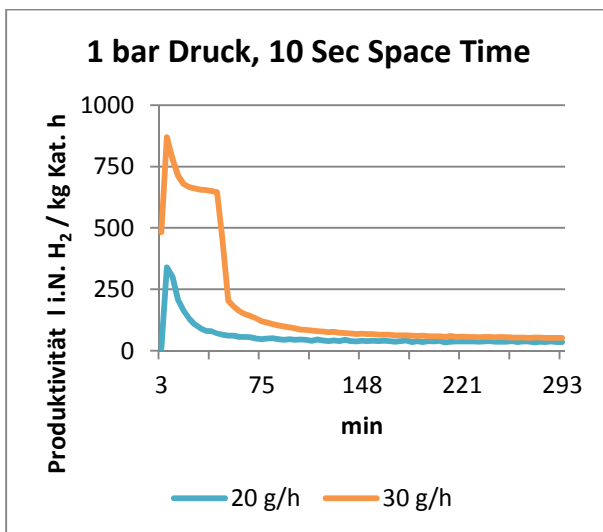


Figure 5: 1 bar Druck, 10 Sekunden Space Time

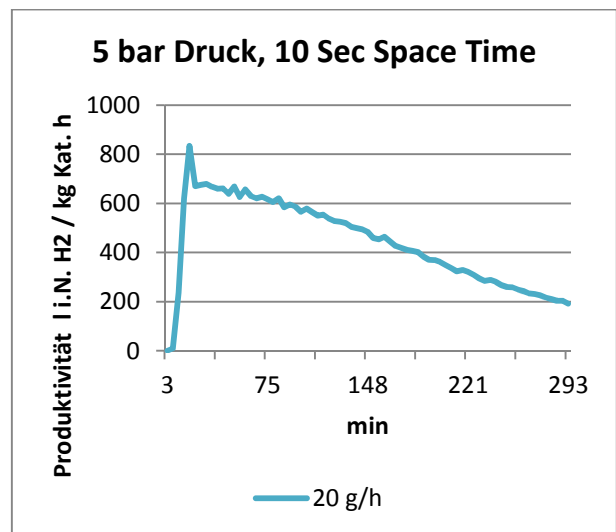


Figure 6: 5 bar Druck, 10 Sekunden Space Time

II. Certificate of analysis

Fax reçu de : 33 04 42 78 51 26

LABO TOTAL RP

22-10-02 16:55

Pg: 2

CERTIFICATE OF ANALYSIS
CERTIFICAT D'ANALYSE

"Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated Systems"

AFQRJOS ISSUE 23 - Check List Jet A-1 (July 2008)

Based on the most stringent requirements of the following specifications:

Basé sur les exigences les plus strictes des spécifications suivantes:

a) British MoD DEF STAN 91-91/Issue 6, dated 8 April 2008, Jet A1.

b) ASTM D 1655-08, Jet A-1.

The Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated System for Jet A-1 are defined in the following table that should be read in conjunction with the notes on the reverse side.

Les Exigences de Qualité du Carburant Aviation pour les Installations Commensuraires (AFQRJOS) portant sur le Jet A-1 sont définies dans le tableau ci-après qui doit être lu en association avec les notes au verso.

It should be specially noted that DEF STAN 91-91/6 requires traceability of product to point of manufacture.

Il doit être particulièrement noté que la DEF STAN 91-91/6 exige la traçabilité du produit jusqu'à la fabrication.

() See remarks on the reverse side - () Voir les commentaires au verso

RESPONSABLE DE PRODUCE

La Mède
13220 CHATEAUNEUF-LES-MARTIGUES



TOTAL

JET A-1

BATCH n° 97 884

LOT n°

TEST CERTIFICATE n° 573

TANK n°

A154

CERTIFICAT D'ANALYSE n°

BAC n°

571 705

18/10/2008

Sample n°

Sampling Date

Echantillon n°

Date d'échantillonnage

EXPOSITIONS

CIL à compter du 13/10/08

Methods / Méthodes	Properties	Caractéristiques	Résultats	Limites	Limites
Visual / Visuelle	APPEARANCE	ASPECT	LIMPIDE	Clear and bright	Clear & Limpid
D156	Colour (1)	Couleur (1)	30	Report	Report
ASTM	COMPOSITION (3)	COMPOSITION (3)			
D3242	Total Acidity	Acidité totale mg KOH/g	0.001	0.015 max.	
D1319	Aromatics (4)	Aromatiques (4) % vol.	15.6	25.0 max.	
D4294 or D5453	Sulfur, Total	Soufre Total mg/kg	3.0	3000 max.	
D3227	Sulfur Mercaptans	Soufre Mercaptan % mass.		0.0030 max.	
D4952	OR Doctor Test (5)	OU Doctor Test (5)	NEGATIF	Negative	
D5452	Particulate contamination (2)	Contamination particulaire (2) mg/l	0.4	1.0 max.	
	VOLATILITY (7)	VOLATILITE (7)			
D86	Distillation Initial Boiling Point (8)	Point Initial (8) °C	139.6	Report	
D86	10 % vol. rec.	10 % vol. réc. °C	163.2	205.0 max.	
D86	50 % vol. rec.	50 % vol. réc. °C	177.2	Report	
D86	90 % vol. rec.	90 % vol. réc. °C	215.7	Report	
D46	End Point	Point Final °C	252.5	300.0 max.	
D46	Residue	Résidu % vol.	1.5	1.5 max.	
D46	Loss	Perte % vol.	0.0	1.5 max.	
D5828	Flash Point (9)	Point d'Éclair (9) °C	41.5	38.0 min.	
D4052	Density à 15° C	Masse volumique à 15° C kg/m3	788.1	775.0 - 840.0	
	FLUIDITY	FLUIDITE			
D2386 or D5972 or D7153	Freezing Point (10)	Point de disparition de cristaux (10) °C	-58.6	-47.0 max.	
D445 (5)	Viscosity at +20° C	Viscosité à +20° C mm2/s (cSt)	2.873	3.000 max.	
	COMBUSTION	COMBUSTION			
D3338 or D4529	Specific Energy, net (11)	Pouvoir calorifique inf. (11) MJ/kg	43.356	42.80 min.	
D1322	Smoke Point	Point de fumée mm	24.9	25.0 min.	
D1322	OR Smoke Point	OU Point de fumée mm	24.9	19.0 min.	
D1840	AND Naphthalenes	ET Naphthalènes % vol.	0.30	3.00 max.	
	CORROSION	CORROSION			
D130	Corrosion, Copper (2h. at 100° C)	Corrosion, Cuivre (2h. à 100° C) Classification	1	1 max.	
	THERMAL STABILITY (240° C)	STABILITE THERMIQUE (240° C)			
D3241	Control temperature	Température de contrôle °C	260	260° C min.	
D3241	JFTOT Filter Pressure Differential	Débit P du Filtre mmHg	0	25.0 max.	
D3241	Tube Deposing Rating (Visual) (12)	Cotation Tube (visuelle) (12)	1	<3 max.	
	no "Pheacock" or "Abnormal" colour deposits	sans irrisation ou dépôts anormalement colorés			
	CONTAMINANTS	CONTAMINANTS			
D381	Existent Gum (13)	Gomme Actuelles (13) mg/100 cm3	0	7 max.	
D3948	Microseparator (MSEP), ratings (14)	Cotation (MSEP) (14)			
	Fuel with Static Dissipator Additive	Carburant additivé		70 min.	
	Fuel without Static Dissipator Additive	Carburant non additivé	95	85 min.	
	CONDUCTIVITY (5)	CONDUCTIVITE (5)			
D2624	Produit additivé au chargement camion pour atteindre une conductivité comprise entre 50 et 600 pS/M			50min. to 600 max	
Brand	ADDITIVES (a) (b) (c) (d)	ADDITIFS (a) (b) (c) (d)			
	Antioxidant in Hydroprocessed	Antioxydant dans produit hydrotraité	17.5	17.0 - 24.0	
	& synthetic Fuels (mandatory) (17)	et de synthèse (obligatoire) (17) mg/l			
STADIS	First doping STADIS 450	1 ^{ère} additivation STADIS 450 mg/l		3.0 max.	
	Hydroprocessed components in batch(s)	% hydrotraité (6) % vol.	100	Report (incl. "Nil" or	
	Severely hydroprocessed components (6)	% Sévèrement hydrotraité (6) % vol.	nil	"100 %")	

The Chief Chemist certifies that the product complies with the specifications detailed above. Nom :

LABORDE

Signature

Date :

22/10/08

III. Datenblatt Kerosin Jet A-1



Sicherheitsdatenblatt

Produktbezeichnung : JET A-1	Seite : 1/9
SDB-Nr. :30141-49	Version :2.00
	Überarbeitet/Erstellt am :2009-06-30
	Ersetzt die Version vom :2006-03-29

PRODUKTETIKETT

Kennzeichnung (EG): Kennzeichnungspflichtig
 Gefahrensymbol(e) :



Gefahrensymbol(e) : Xn Gesundheitsschädlich N Umweltgefährlich

Enthält : Kerosin (Erdöl)
 Kerosin (Erdöl), hydrodesulfuriertes
 Kerosin (Erdöl), gesüsst

R-Sätze : R-10 Entzündlich
 R-38 Reizt die Haut
 R-65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen
 R-51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben

*S-Sätze : S-23 Dampf nicht einatmen.
 S-24 Berührung mit der Haut vermeiden.
 S-37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
 S-62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.
 S-61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

KENNZEICHNUNG ZUM TRANSPORT : Gefahrgut, siehe Kapitel 14

1. STOFF- / ZUBEREITUNGS- UND FIRMENBEZEICHNUNG

Produktbezeichnung : JET A-1
 Verwendung : Kraftstoff für Düsenflugzeuge
 Lieferant : TOTAL Deutschland GmbH
 Schützenstraße 25
 D-10117 BERLIN
 DEUTSCHLAND
 Tel: ++49 (0)30 2027-60
 Fax: ++49 (0)30 2027-9420
 *Kontaktperson : HSE, Tel.: ++ 49 (0) 30 2027- 9429, e-mail: msds@total.de
 Notrufnummer : Giftnotruf Berlin Tel. +49 (0)30 19 240 (24 Stunden erreichbar)

Siehe lokale Adressen am Ende des Sicherheitsdatenblattes :

2. MÖGLICHE GEFAHREN

*Gefahren für die Gesundheit : Reizt die Haut.
 Beim Verschlucken kann das Produkt aufgrund seiner niedrigen Viskosität in die Lungen gelangen und innerhalb kurzer Zeit zur Entwicklung ernster Lungenschäden führen (der Patient ist für 48 h medizinisch zu überwachen).



Sicherheitsdatenblatt

Produktbezeichnung : JET A-1 Seite : 2/9
SDB-Nr. : 30141-49 Version : 2.00 Überarbeitet/Erstellt am : 2009-06-30
Ersetzt die Version vom : 2006-03-29

Gefahren für die Umwelt : Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
Physikalisch-chemische Gefahren : Entzündlich.
 Mit Luft ist die Bildung explosiver / leichtentzündlicher Dampf-Luftgemische möglich.
Einstufung des Produkts : Entzündlich
 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
 Reizend
 Umweltgefährlich

3. ZUSAMMENSETZUNG / ANGABEN ZU BESTANDTEILEN

ZUBEREITUNG

Chemische Charakterisierung : Kerosin (Erdöl), Komplexe Kombination von Kohlenwasserstoffen, die man aus einem Erdöl-Destillat durch Einwirkung eines Süßungsverfahrens zur Konvertierung von Mercaptanen oder zum Entfernen saurer Verunreinigungen, oder aus einem Erdölgrundstoff durch Behandeln mit Wasserstoff, um organischen Schwefel in Schwefelwasserstoff zu verwandeln, der entfernt wird, erhält. Besteht aus Kohlenwasserstoffen mit Kohlenstoffzahlen vorherrschend im Bereich von C9 bis C16 und siedet im Bereich von etwa 150°C bis 290°C.
 Kann auch anerkannte Luftfahrtadditive enthalten.

Gefährliche Inhaltsstoffe	EG-Nr.	CAS-Nr.	Inhalt	Symbol(e)	R-Sätze
Kerosin(Erdöl), hydrodesulfuriertes	265-184-9	64742-81-0	<100 %	Xn,N	R-10, 65, 38, 51/53
Kerosin(Erdöl), gesüsst	294-799-5	91770-15-9	<100 %	Xn,N	R-10, 65, 38, 51/53
Kerosin(Erdöl)	232-366-4	8008-20-6	<100 %	Xn,N	R-10, 38, 65, 51/53

Die R-Sätze im vollständigen Wortlaut sind in Kapitel 16 zu finden :

Armerkungen zur Zusammensetzung : Die CAS-Nummer des Produkts kann in Abhängigkeit vom Herstellungsprozess in der jeweiligen Raffinerie variieren.

4. ERSTE-HILFE-MASSNAHMEN

BEI UNWOHLSEIN EINEN ARZT AUFSUCHEN UND DAS SICHERHEITSDATENBLATT VORLEGEN.

nach Einatmen : Gefahr besteht nur im Falle von Aerosol-Bildung oder bei Erhitzung des Produktes. Den Verletzten an die frische Luft bringen, warm zudecken und ruhen lassen.
 Reizungen der Atemwege, Bewußtlosigkeit
nach Verschlucken : Sofort Arzt rufen. Nicht zum Erbrechen bringen um einer Aspiration in die Atemwege vorzubeugen. Betroffene ruhig lagern.
 Übelkeit, Erbrechen, Bauchschmerzen
nach Hautkontakt : Verunreinigte, produktdurchtränkte Kleidung sofort ausziehen.
 Bei Berührung mit der Haut sofort mit viel Wasser und Seife abwaschen.
 Hautreizungen.
nach Augenkontakt : Die Augen sofort mit reichlich Wasser ausspülen, dabei die Augenlider öffnen. Augenarzt konsultieren.
 Brennendes Gefühl und zeitweilige Rötung
nach Aspiration : Falls der Verdacht besteht, dass das Produkt durch Aspiration in die Lunge gelangt ist (z.B. durch Verschlucken mit anschließendem Erbrechen), muss die betroffene Person sofort ärztlicher Betreuung zugeführt werden.



Sicherheitsdatenblatt

Produktbezeichnung :	JET A-1	Seite : 3/9
SDB-Nr. :30141-49	Version :2.00	Überarbeitet/Erstellt am :2009-06-30 Ersetzt die Version vom :2006-03-29

5. MASSNAHMEN ZUR BRANDBEKÄMPFUNG

Flammpunkt:
Siehe Kapitel 9 - "Physikalische und chemische Eigenschaften"

Löschmittel :
- geeignet:
Schaum, CO₂, Pulver und eventuell Wassersprühstrahl, möglichst mit Zusatz von einem Benetzungsmittel
- ungeeignet:
Wasservollstrahl VERBOTEN. Flammen könnten dadurch verteilt werden

Besondere Methoden zur Brandbekämpfung :
Behälter kühlen und die Oberflächen, die dem Feuer ausgesetzt sind, mit reichlich Wasser besprühen.
Den Gefahrenbereich absperren; Produkt gegebenenfalls kontrolliert verbrennen lassen oder geeignete Löschmittel einsetzen.

Besondere Gefährdungen :
Bei unvollständiger Verbrennung und thermischer Zersetzung entstehen unter anderem giftige Gase wie Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂), verschiedene Crackprodukte und Aldehyde. Verbrennungsprodukte organischer Substanzen sind grundsätzlich als Atemgifte einzustufen.
Es besteht Explosionsgefahr.
Bei Temperaturen in der Nähe des Flammpunktes, besteht ein so hoher Dampfdruck, daß sich über dem Produkt eine explosive Atmosphäre bilden kann.

Besondere Schutzausrüstung bei der Brandbekämpfung :
Wasservorhänge zum Schutz des Personals einsetzen.
Bei starker Rauch- oder Dampfungwicklung müssen in geschlossenen Räumen umgebungsluftunabhängige Atemschutzgeräte getragen werden.

6. MASSNAHMEN BEI UNBEABSICHTIGTER FREISETZUNG

Personenbezogene Vorsichtsmaßnahmen :
In Abhängigkeit vom Expositionsrisiko Schutzhandschuhe, Schutzbrille, Sicherheitsschuhe, ein luftunabhängiges Atemschutzgerät (bei Gefahr einer Einatmung von Dämpfen) und kohlenwasserstoffbeständige Schutzkleidung tragen (siehe auch Kapitel 8).

Maßnahmen nach Verschütten/Auslaufen :
Nicht in Oberflächengewässer, Kanalisation oder Grundwasser gelangen lassen.
Bei Auslaufen größerer Mengen umgehend die zuständigen Behörden informieren.

Verfahren zur Reinigung :
Bei kleinen Mengen: Unfallstelle mit Wasser und Reinigungsmittel säubern, keine Lösemittel verwenden.
Mit Hilfe physikalischer Verfahren (Abpumpen, Skimmen, absorbierende Materialien).
Keine Dispersionsmittel verwenden.
Verschüttetes Material eindämmen und mit Sand oder einem geeigneten Adsorptionsmittel aufnehmen.
Den Abfall in dichten, geschlossenen Behältern aufbewahren.
- Entsorgung
Das aufgenommene Material einer zugelassenen Entsorgungsfirma übergeben; siehe auch Kapitel 13.

Verhinderung weiterer Gefährdungen :
Alle Zündquellen beseitigen.
Elektrischen Strom abschalten, wenn dabei in dem Bereich, wo sich Produktdämpfe befinden, keine Funken verursacht werden können.

7. HANDHABUNG UND LAGERUNG

HANDHABUNG :



Sicherheitsdatenblatt

Produktbezeichnung :	JET A-1	Seite : 4/9
SDB-Nr. :30141-49	Version :2.00	Überarbeitet/Erstellt am :2009-06-30 Ersetzt die Version vom :2006-03-29
Hinweise zum sicheren Umgang :	<p>Dampf-, Nebel- oder Aerosolbildung vermeiden. Produkt nur in gut belüfteten Räumen handhaben. Produkt nicht zusammen mit Lebensmitteln lagern. Kontrolle, Reinigung und Wartung von Lagertanks dürfen nur nach festgelegten Verfahren und von qualifiziertem Personal durchgeführt werden. Nicht rauchen. Einatmen der Dämpfe vermeiden. Kontakt mit der Haut und den Schleimhäuten vermeiden. Sicherheitsschuhe und Schutzkleidung tragen. Elektrostatische Aufladungen vermeiden.</p>	
Hinweise zum Brand- und Explosionsschutz :	<p>Explosionssgeschützte Ausrüstung verwenden. Anlagen vorsehen, um eine Ausbreitung von brennendem Material zu verhindern (Brandschutzgäben- und -becken, Siphonabflusssystem, usw.) Von Zündquellen (offenen Flammen und Funken) sowie Wärmequellen (heißen Rohren oder Oberflächen) fernhalten. Beim Umfüllen und Umlauf der Produkte weder Druckluft noch komprimierten Sauerstoff verwenden. NUR AN KALTEN, ENTGASTEN UND ENTLÜFTETEN TANKS ARBEITEN (EXPLOSIONSGEFÄHRLICHE ATMOSPHERE) Entleerte Behälter können entzündliche oder explosive Dämpfe enthalten.</p>	
Weitere Angaben :	<p>Laden und Entladen sollte bei Umgebungstemperatur durchgeführt werden. Um Gefahren durch elektrostatische Aufladungen vorzubeugen, vergewissern Sie sich, dass Maschinen, Ausrüstungen und Tanks ordentlich geerdet sind. Ein Versprühen des Produkts beim Verladen ist zu vermeiden. Die Durchflusssgeschwindigkeit des Produktes muss besonders zu Beginn der Verladung begrenzt werden. Längerer und wiederholter Kontakt des Produkts mit der Haut kann zu Hautproblemen führen, die durch kleine Verletzungen oder Reibung mit verschmutzter Kleidung verstärkt werden. Verschmutzte oder bespritzte Kleidung sofort ausziehen. Nach Hautkontakt sofort mit reichlich Wasser und Seife waschen. Dämpfe, Rauch oder Nebel nicht einatmen. Bei der Arbeit nicht essen, trinken oder rauchen. Kontakt mit starken Oxidationsmitteln vermeiden. Nur kohlenwasserstoffbeständige Behälter, Dichtungen, Leitungen usw. verwenden.</p>	
LAGERUNG :		
Technische Maßnahmen :	Explosionssgeschützte Ausrüstung gemäß den geltenden Vorschriften verwenden.	
Lagerbedingungen :	<p>Empfohlene Bedingungen: Verpackte Produkte (Fässer, Proben,...) gut belüftet lagern Bei Raumtemperatur lagern, trocken halten und von Zündquellen fernhalten. Die Anlagen sollten so eingerichtet sein, dass Wasser- und Bodenverschmutzungen vermieden werden. Die elektrischen Anlagen müssen den geltenden Vorschriften entsprechen. Einrichtungen vorsehen, um eine Flammenfortpflanzung zu verhindern (Brandschutzgäben- und -becken, Siphonabflusssystem, usw.) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS) und örtliche Flughafenvorschriften beachten. Zu vermeidende Bedingungen: Nicht im Freien lagern.</p>	
Unverträgliche Stoffe :	Gefährliche Reaktionen bei Kontakt mit starken Oxidationsmitteln.	
Verpackungsmaterialien :	Nur kohlenwasserstoffbeständige Behälter, Dichtungen, Leitungen, usw. verwenden.	
Brandklasse :	B	
Lagerklasse VCI :	3	



Sicherheitsdatenblatt

Produktbezeichnung :	JET A-1	Seite : 5/9
SDB-Nr. : 30141-49	Version : 2.00	Überarbeitet/Erstellt am : 2009-06-30 Ersetzt die Version vom : 2006-03-29

8. EXPOSITIONSBEGRENZUNG UND PERSÖNLICHE SCHUTZAUSRÜSTUNG

Technische Maßnahmen :	Dieses Produkt nur in gut belüfteten Räumen mit explosionsgeschützter Ausrüstung verwenden. Beim Arbeiten in abgeschlossenen Räumen (Tanks, Container usw.) vorher sicherstellen, dass eine zum Atmen geeignete Atmosphäre vorhanden ist und empfohlene Ausrüstung tragen.
Expositionsgrenzwerte :	Das Produkt enthält keine relevanten Mengen an Bestandteilen mit arbeitsplatzbezogenen zu überwachenden Expositionsgrenzwerten gemäß TRGS 900/901.
Atemschutz :	Beim Arbeiten in geschlossenen Räumen (Tank, Behälter...), muss eine ausreichende Versorgung mit Luft sichergestellt sein - die empfohlene Schutzausrüstung tragen!
Handschutz :	Kohlenwasserstoffbeständige Handschuhe tragen. Empfohlene Materialien: PVA, Nitril, Fluorkautschuk
Augenschutz :	Bei Spritzgefahr Schutzbrille tragen.
Haut- und Körperschutz (zusätzlich zum Handschutz) :	Kohlenwasserstoffbeständige Kleidung und Sicherheitsschuhe tragen, wenn erforderlich Gesichtsschutz.
Arbeitshygienemaßnahmen :	Hautkontakt vermeiden Nach Hautkontakt die betroffenen Stellen sofort mit Wasser und Seife gründlich waschen. Bei Kontakt mit den Augen diese sofort reichlich mit Wasser ausspülen, dabei die Augenlider öffnen, und einen Augenarzt konsultieren.

9. PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Physikalischer Zustand :	Flüssig
Farbe :	Farblos bis hellgelb
Geruch :	Charakteristisch
Dichte :	775 - 840 kg/m ³ Temperatur (°C) 15
Flammpunkt :	>= 38 °C
Arm erkungen zum Flamm punkt :	-41 °C (ASTMD 3828)
Selbstentzündungstemperatur :	> 230 °C (ASTME 659)
Arm erkungen zur Selbstentzündungstemperatur :	Dieser Wert kann unter bestimmten Bedingungen deutlich niedriger liegen (z.B. im fein verteilten Zustand).
untere Explosionsgrenze (%) :	1,2
obere Explosionsgrenze (%) :	8,8
Arm erkungen zur Explosionsgefahr :	Mit Luft können explosive Mischungen entstehen.
Zustandsänderung :	Siedebereich: ~ 130 - 300 °C Gefrierpunkt: =< - 47 °C (ASTMD 2386)
Dampfdichte :	> 1 (Air=1)
Dampfdruck :	< 8 hPa Temperatur (°C) 20



Sicherheitsdatenblatt

Produktbezeichnung :	JET A-1	Seite : 6/9
SDB-Nr. : 30141-49	Version : 2.00	Überarbeitet/Erstellt am : 2009-06-30 Ersetzt die Version vom : 2006-03-29

Löslichkeit :	- in Wasser: praktisch unlöslich Nicht löslich. - in organischen Lösungsmitteln: Löslich in einer großen Anzahl von gebräuchlichen Lösungsmitteln.
Viskosität :	< 7 mm ² /s Temperatur (°C) 40
Weitere Angaben :	pH-Wert: nicht anwendbar LogPow = 3,3 - 6 , für die Kohlenwasserstoffbestandteile des Kerosins.

10. STABILITÄT UND REAKTIVITÄT

Stabilität :	Beständig unter den üblichen Lagerungs-, Handhabungs- und Beförderungstemperaturen.
Zu vermeidende Bedingungen :	Wärmequellen (Erhitzung über den Flammpunkt), Funken, Zündquellen, statische Aufladungen
Zu vermeidende Stoffe :	Starke Oxidationmittel.
Gefährliche Zersetzungsprodukte :	Bei unvollständiger Verbrennung und Thermolyse können u.a. giftige Gase entstehen, wie z.B. Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO ₂) sowie Crackprodukte, Aldehyde und Ruß.

11. ANGABEN ZUR TOXIKOLOGIE

Akute Toxizität / lokaler Effekt :	
Einatmen, Anmerkungen:	Das Einatmen von Dämpfen oder Aerosolen kann zu Reizungen der Atemwege und der Schleimhäute führen. Das Einatmen von hochkonzentrierten Dämpfen wirkt narkotisierend auf das Zentralnervensystem und verursacht bei leichter Wirkung Kopfschmerzen, Schwindel und Müdigkeit, bei schwerer Wirkung Bewusstlosigkeit; in diesem Fall ist sofortige Hilfe nötig.
Hautkontakt, Anmerkungen:	Reizend
Augenkontakt, Anmerkungen:	Nicht als reizend eingestuft, kann aber ein brennendes Gefühl und eine kurzzeitige Rötung hervorrufen.
Verschlucken, Anmerkungen:	Gesundheitsschädlich: Das Produkt kann beim Verschlucken auf Grund seiner niedrigen Viskosität in die Lunge gelangen und dort zur schnellen Entstehung von schweren Lungenödemen führen. (Der Patient muss daher mindestens 48h medizinisch überwacht werden).
Subakute / chronische Toxizität :	
Einatmen :	Dampf und Aerosol können die Atemwege und Schleimhäute reizen.
Sensibilisierende Wirkung :	Nicht als sensibilisierend eingestuft.

12. ANGABEN ZUR ÖKOLOGIE

Ökotoxizität :	Akute Giftigkeit. LC50 96 Stunden Fisch 7,3(WAF) - 45(OWD) mg/l Akute Giftigkeit. EC50 48 Stunden Crustacea 1 -21 mg/l Akute Giftigkeit. IC50 72 Stunden Raphidocelis subcapitata 3,7 - 8,3 mg/l
Anmerkungen zur Ökotoxizität :	Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben (CONCAWE Empfehlung).



Sicherheitsdatenblatt

Produktbezeichnung :	JET A-1	Seite : 7/9
SDB-Nr. :30141-49	Version :2.00	Überarbeitet/Erstellt am :2009-06-30 Ersetzt die Version vom :2006-03-29
Mobilität :	- Luft: Kohlenwasserstoffe mit kleinem Molekulargewicht verdampfen in der Luft und verteilen sich bis zu einem bestimmten Grad - in Abhängig von den lokalen Bedingungen. - Boden: Das Produkt kann in den Boden eindringen. Kohlenwasserstoffe mit höherem Molekulargewicht werden an Sediment absorbiert. - Wasser: Das Produkt schwimmt auf dem Wasser. Ein geringer Teil kann sich dabei im Wasser lösen.	
Bioakkumulationspotential :	Biokonzentrationsfaktor (BCF): 61-159 Potenziell bioakkumulierbar.	
Persistenz und Abbaubarkeit :	Ausgehend von den Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von C9-C16, kann Kerosin als nicht leicht biologisch abbaubar bezeichnet werden. Jedoch kann es in Gegenwart von Mikroorganismen biologisch abgebaut werden.	

13. HINWEISE ZUR ENTSORGUNG

Verordnung (EG) Nr. 1013/2006 vom 14. Juni 2006 über die Verbringung von Abfällen

Abfallentsorgung :	Recycling oder Verbrennung in einer zugelassenen Anlage wird empfohlen.
Abfallschlüssel :	Verantwortlich für die Zuordnung des Abfallschlüssels ist der Abfallerzeuger. Der Abfallschlüssel sollte in Absprache mit dem zuständigen Entsorger festgelegt werden.
Entsorgung der verunreinigten Verpackung :	Entleerte Fässer können entzündliche oder explosive Dämpfe enthalten. Durch eine zugelassene Entsorgungsfirma.
Örtliche Entsorgungsvorschriften :	Abfälle aus der Reinigung von Transport- und Lagertanks und Fässern 16 07 08 ölhaltige Abfälle Inhalte von Öl- /Wasserabscheidern 13 05 07 öliges Wasser aus Öl- /Wasserabscheidern 13 05 02 Schlämme aus Öl- /Wasserabscheidern

14. ANGABEN ZUM TRANSPORT

UN-Nummer :	1863
*Bezeichnung des Gutes (nat) :	DÜSENKRAFTSTOFF
Bezeichnung des Gutes (int) :	Fuel, Aviation, Turbine Engine
Transportkennzeichnung :	



Landtransport Straße (ADR) / Eisenbahn (RID) :	
Klasse :	3
Klassifizierungscode :	F1
Gefahrzettel :	3
Gefahr-Nr. :	30
Verpackungsgruppe :	III



Sicherheitsdatenblatt

Produktbezeichnung : JET A-1	Seite : 8/9
SDB-Nr. :30141-49	Version :2.00
	Überarbeitet/Erstellt am :2009-06-30
	Ersetzt die Version vom :2006-03-29

Binnenschifftransport (ADN/ADNR) :

Klasse :	3
Klassifizierungscode :	F1
Gefahrzettel :	3
Verpackungsgruppe :	III

Seeschifftransport (IMO/IMDG) :

Klasse :	3
Gefahrzettel :	3
Gruppenunfallmerkblatt (EmS) :	F-E, S-E
Meeresschadstoff :	Ja
Verpackungsgruppe :	III

Lufttransport (ICAO /IATA) :

Klasse :	3
Gefahrzettel :	3
Verpackungsgruppe :	III
Anmerkungen :	Tunnelbeschränkungscode: D/E
Sondervorschriften :	- ADR / RID / ADNR 640C

15. VORSCHRIFTEN

Das Produkt ist nach EG-Richtlinien/GefstoffV kennzeichnungspflichtig

Gefahrensymbole :



Gefahrensymbole : Xn Gesundheitsschädlich N Umweltgefährlich

Enthält : Kerosin (Erdöl)
Kerosin (Erdöl), hydrosulfuriertes
Kerosin (Erdöl), gesüsst

R-Sätze : R-10 Entzündlich
R-38 Reizt die Haut
R-65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen
R-51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben



Sicherheitsdatenblatt

Produktbezeichnung :	JET A-1	Seite : 9/9
SDB-Nr. : 30141-49	Version : 2.00	Überarbeitet/Erstellt am : 2009-06-30 Ersetzt die Version vom : 2006-03-29
*S-Sätze :	S-23 Dampf nicht einatmen. S-24 Berührung mit der Haut vermeiden. S-37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen. S-62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen. S-61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.	
EG-Richtlinien :	Stoffrichtlinie 67/548/EC geändert durch die Richtlinie 94/69/EG (21. ATP)	
*NATIONALE VORSCHRIFTEN :	REACH-Verordnung 1907/2006/EG	
Kennzeichnung :		
Hinweise zur Beschäftigungsbeschränkung :	Beschäftigungsbeschränkungen für Jugendliche nach dem Jugendarbeitsschutzgesetz beachten. Beschäftigungsbeschränkungen für werdende und stillende Mütter nach der Mutterschutzrichtlinienverordnung beachten.	
StörfallV :	Das Produkt unterliegt der Störfallverordnung, die dort angegebenen Mengenschwelen sind zu beachten.	
Wassergefährdungsklasse (WGK) :	WGK 2 - wassergefährdend (VwVwS vom 17.5.1999, Anhang 2)	
Angaben zur VOC-Richtlinie (1999/13/EG) :	Das Produkt enthält flüchtige organische Verbindungen.	

16. SONSTIGE ANGABEN

Sicherheitsdatenblatt gemäß Artikel 31 der REACH-Verordnung 1907/2006/EG

Vollständiger Wortlaut der R-Sätze aus Kapitel 2 :

- R-10 Entzündlich
- R-65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- R-38 Reizt die Haut
- R-51/53 Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
- R-65 Gesundheitsschädlich: kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.

EMPFOHLENE EINSCHRÄNKUNGEN DER ANWENDUNG :

Dieses Produkt ist ausschließlich als Kraftstoff für Flugzeug-Düsentriebwerke zu verwenden

*Überarbeitungsdatum : 2009-06-30

*Ersetzt Sicherheitsdatenblatt, das damit ungültig wird :
2006-03-29

Änderungen gegenüber der vorherigen Version sind gekennzeichnet mit * :

*SDB-Nr. : 30141

Dieses Datenblatt ergänzt das Produktdatenblatt, ersetzt es jedoch nicht. Die vorliegenden Angaben beruhen auf dem heutigen Stand unserer Kenntnisse, sie stellen keine Zusicherung von Produkteigenschaften dar. Benutzer werden darauf hingewiesen, daß die Verwendung eines Produkts für andere, als die vorgesehene Verwendung mit Gefahren verbunden sein kann. Die Angaben im Sicherheitsdatenblatt entbinden den Benutzer keinesfalls von der Pflicht, sich über geltende Vorschriften zu seiner Tätigkeit zu informieren und diese anzuwenden. Er hat die alleinige Verantwortung für die erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen im Umgang mit dem Produkt zu tragen. Die angegebenen Rechtsvorschriften sollen dem Benutzer bei der Erfüllung seiner Pflichten helfen. Es wird keine Gewähr für Fehlerlosigkeit und Vollständigkeit gegeben. Es liegt in der Verantwortung des Benutzers, sich zu vergewissern, daß er keine weiteren Verpflichtungen hat, als die hier angegebenen.

IV. Datenblatt Decalin



SICHERHEITSDATENBLATT

Stand vom: 16/08/02

1. Stoff- / Zubereitungs- und Firmenbezeichnung

Angaben zum Produkt

Artikelnummer: P23269

Ident Nr.: 2606500

Artikelbezeichnung: **Decahydronaphthalene (Decalin)**

Verwendung des Stoffes/der Zubereitung: Chemischereagenz

Angaben zum Hersteller / Lieferanten

Firma: VWR International GmbH* Graumanngasse 7* A - 1150 Wien*
Österreich
Tel: +43 1 97 002-0 Fax: +43 1 97 002 600
E-mail: product.support@uk.vwr.com

Notrufnummer: +43 (0)1 406 43 43

2. Mögliche Gefahren

Gesundheitsschädlich beim Einatmen. Verursacht Verätzungen. Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

3. Zusammensetzung / Angaben zu Bestandteilen

Chemische Charakterisierung

Hydrocarbon-Lösungsmittel

Artikelbezeichnung: Decahydronaphthalin (Gemisch der cis- und trans-Isomeren)
Synonyme: Decalin

CAS-Nummer: 91-17-8
Molekularformel: $C_{10}H_{18}$ = 138.25 g/mol

EWG-Nummer: 202-046-9

4. Erste Hilfe Maßnahmen

AUGENKONTAKT: Spülen Sie gründlich mit Wasser und für mindestens 10 Minuten. HOLEN SIE ÄRZTLICHE HILFE.

INHALATION: Entfernen Sie sich aus dem Gefahrenbereich; rasten Sie, und halten Sie sich warm. HOLEN SIE ÄRZTLICHE HILFE.

HAUTKONTAKT: Spülen Sie die betroffenen Hautstellen gründlich mit Wasser ab. Entfernen Sie die Kleidung, und waschen Sie sie vor neuerlichem Gebrauch. HOLEN SIE ÄRZTLICHE HILFE, außer das Opfer war dem Stoff nur kurz ausgesetzt.

EINNAHME: Waschen Sie den Mund gründlich mit Wasser aus, und verabreichen Sie reichlich Wasser. HOLEN SIE ÄRZTLICHE HILFE.

5. Maßnahmen zur Brandbekämpfung

Besondere Gefahren:

Feuergefährlich.
Explosives Dampf-Luft-Gemisch. (Bei starker Erhitzung.)

Geeignete Löschmittel:

Schaum, trockenes Pulver, Kohlendioxyd oder verdampfende Flüssigkeiten
Nicht zu verwenden: W

6. Maßnahmen bei unbeabsichtigter Freisetzung

Alle eventuellen Entzündungsursachen abschalten. Entsprechende Schutzkleidung tragen.
Absorbieren Sie alles mit einem neutralen Absorptionsmittel, transferieren es in einen Behälter und organisieren den Abtransport durch eine Entsorgungsfirma. Waschen Sie die Stelle gründlich mit Wasser und Reinigungsmittel.
Wenn viel verschüttet wurde, sollten die Flüssigkeiten mit Sand oder Erde gebunden werden, sowohl die Flüssigkeiten als auch die Feststoffe sollten dann in Aufnahmebehälter transferiert werden. Eventuelle Rückstände sollten so wie kleine verschüttete Mengen behandelt werden.

7. Handhabung und Lagerung

Handhabung:

Arbeiten unter Abzug vornehmen. Stoff nicht einatmen. Berührung mit der Haut vermeiden. Nach Arbeitsende Hände waschen. Kontaminierte Kleidung sofort wechseln. Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.

Lagerung:

Bei Raumtemperatur lagern (15 bis 25 °C empfohlen), Von Zündquellen entfernt. Gut verschlossen aufbewahren und vor direkter Sonnenbestrahlung und Feuchtigkeit schützen.

8. Expositionsbegrenzung und persönliche Schutzausrüstungen

Deutsche Aussetzungsbegrenzungen:

Nicht zugeordnet

Persönliche Schutzausrüstung:

Technische Maßnahmen zur Kontrolle bzw. Verhinderung eines Kontakts sind vorzuziehen. Die Maßnahmen könnten eine Verkleidung der Verarbeitungsbereiche oder eine mechanische Lüftung umfassen.

Je nach der verarbeiteten Menge.

Lüftung: Sicherheitsschrank, brandbeständig

Atemgerät: Unabhängiges Atemgerät

Handschuhe: Polyvinylalkohol, Viton™ oder PE/EVAL (Silver Shield). Schutzhandschuhe regelmäßig wechseln. Angegriffene oder durchlässige Handschuhe müssen entfernt und umgehend ersetzt werden.

Augenschutz: Brillen oder Gesichtsmaske

Andere Vorsichtsmaßnahmen: Plastikhürze, -ärmel, -stiefel - bei Verarbeitung großer Mengen

9. Physikalische und chemische Eigenschaften

Allgemeine Hinweise:

Form:	flüssig
Farbe:	farblos
Geruch:	charakteristisch

Gesundheit, Sicherheit und Umwelt Hinweise:

Schmelztemperatur	-40°C
Siedetemperatur	189-191°C
Dichte(g/ml)	0,88
Dampfdruck	100 hPa (50°C)
Relative Dampfdichte:	4,2 (Luft = 1)
Löslichkeit in Wasser	6 mg/l (20°C)
Flammpunkt	57°C
Explosionsgrenzen:	untere: 0,7 %v/v obere: 4,9 %v/v
Zündtemperatur	255°C
Viskosität:	dynamisch (20°C) : 3 mPa*s
Log P(o/w):	4,57 (c)
Zusätzliche Angabe:	Brechungsindex: 1,4742 (20°C, 589nm)

10. Stabilität und Reaktivität

Zu vermeidende Bedingungen : Hitze (Peroxidbildung möglich.)

Zu vermeidende Stoffe : starke Oxidationsmittel, Sauerstoff. Die Möglichkeit einer Reaktion mit anderen Substanzen kann nicht ausgeschlossen werden

11. Angaben zur Toxikologie

Nach Verschlucken: Schleimhautirritationen im Mund, Rachen, Speiseröhre und Magen-Darmtrakt.

- Nach Hautkontakt: Verätzungen. Gefahr der Hautresorption.
- Nach Augenkontakt: Verätzungen
- Nach Einatmen: Schleimhautreizungen, Husten und Atemnot.

Systemische Wirkungen: Bei Auftreten von Dämpfen/Aerosolen: Kopfschmerzen, Schwindel, Übelkeit, Erbrechen, Bewußtlosigkeit, Kopfschmerzen, Krämpfe, Herz-Kreislaufversagen, Narkose .
Schädigung von: Leber, Nieren

Weitere gefährliche Eigenschaften können nicht ausgeschlossen werden. Das Produkt ist mit der bei Chemikalien üblichen Vorsicht zu handhaben.

Weitere Angaben

- LD50 (oral, Ratte) : 4170 mg/kg .
- LD50 (dermal, Kaninchen) : 5900 mg/kg .
- LD50 (Inhalation, Ratte): 4 mg/l/4h
- Test auf Hautreizung (Kaninchen): Verätzungen
- Sensibilisierungstest (Magnussun and Kligman)(Meerschweinchen): negativ
- Ames-Test: negativ

Weitere toxikologische Angaben: Hat bei Versuchstieren im Labor Krebs ausgelöst.

12. Angaben zur Ökologie

Bioakkumulationspotential: hoch Biologische Abbaubarkeit: schwer. Substanz schwimmt auf der Wasseroberfläche. Giftig für Wasserorganismen. Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

Weitere Angaben zur Ökologie:

Henry-Konstante 10740 Pa m³/mol
Fischtoxizität: LC50 (L. idus): 4.3 mg/l/48h
Daphnientoxizität: EC50 (Daphnia pulex): 2.5 mg/l/48h
Algentoxizität: IC50 (Desmodesmus subspicatus): >2.2 mg/l/72h
Bakterientoxizität: EC (Ps putida): >1500 mg/l/5h
ThOD : 3.362 g/g
BOD 0% of ThOD / 5 d
COD 5% of ThOD

Bemerkungen:

Eine Umweltgefährdung kann bei unsachgemäßer Handhabung und Entsorgung nicht ausgeschlossen werden.

13. Hinweise zur Entsorgung

Chemische Rückstände werden im allgemeinen als Sondermüll klassifiziert und fallen als solcher unter Bestimmungen, die den örtlichen Behörden unterliegen. Setzen Sie sich mit der örtlichen Entsorgungsbehörde zwecks Beratung in Verbindung.

Verpackung:

Die restentleerte Verpackung ist nach Maßgabe der Verpackungsverordnung zu entsorgen.

14. Angaben zum Transport

UN-Nummer: 1147

Klasse: 3

Verpackungsgruppe: III

Richtiger technischer Name: DECAHYDRONAPHTHALENES

15. Vorschriften**Kennzeichnung nach EG-Richtlinien**

Symbol: C N Ätzend, Umweltgefährlich.

R-Sätze: R20-34-51/53

Gesundheitsschädlich beim Einatmen. Verursacht Verätzungen. Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.

S-Sätze: S26-36/37/39-45-61

Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren. Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen. Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen). Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.

EWG-Nummer: 202-046-9

Lokale Regelungen

UK-Transportklasse 3

Im UK muss der Einsatz dieser Substanz gemäss der " Verordnung zur Kontrolle gesundheitsgefährdender Stoffe" (Control of Substances Hazardous to Health) bewertet werden.

16. Sonstige Angaben

Überarbeitung.
Ersetzt Ausgabe vom: 11/03/02
Änderung im Kapitel: 12, 15

Stand vom: 16/08/02
Ausgabedatum: 22/10/07

V. CD mit den Ergebnissen der Versuche
und dem Auswertungsprogramm in VBA-Excel