
Untersuchung und Systembetrachtung der katalytischen Dehydrierung ausgewählter Kerosinkomponente für die Wasserstoffherzeugung im Flugzeug

Bachelorarbeit

von

Weng Khong Yoong

Matrikelnummer: 172051

Vorgelegt am

28.02.2013

an der

Hochschule Heilbronn

Bearbeitet am

Institut für Technische Thermodynamik

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.

Betreuer HS Heilbronn : Prof. Dr. Klemens Flick

Betreuerin DLR : Dipl. –Ing. Karolina Pearson

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	II
Nomenklatur	V
Abbildungsverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
1.1 Stromversorgung im Flugzeug.....	2
1.1.1 Einsatz der APU.....	2
1.1.2 Anwendung der Brennstoffzelle	3
1.1.3 Entschwefelung von Kerosin.....	5
1.2 Zielsetzung und Methodik.....	6
2 Stand des Wissens	8
2.1 Verfahren zur Wasserstofferzeugung	8
2.1.1 Elektrolyseverfahren	8
2.1.2 Dampfreformierung	10
2.1.3 Partielle Oxidation.....	11
2.1.4 Autotherme Reformierung.....	11
2.1.5 Kværner-Verfahren	12
2.1.6 Vergasung.....	12
2.2 Katalytische Dehydrierung.....	13
3 Experimentelle Untersuchung	16
3.1 Modellgemisch von 15 gew.-% Kerosinfraktion	16
3.2 Beschreibung der Testanlage.....	19
3.3 Rektifikation von Jet A-1 Kerosin.....	21
3.4 Grundlagen zu den Versuchen.....	23
4 Simulation mit Aspen Plus	25
4.1 Thermodynamische Grundlagen	25
4.2 Beschreibung des Verfahrenskonzepts.....	27

4.3	Modellierung der Rektifikationskolonne	28
4.3.1	Theoretische Grundlagen der Rektifikation	28
4.3.2	Berechnungsmodell	30
4.3.3	Übersetzung der Pseudokomponenten in realen Komponenten.....	31
4.4	Modellierung des Reaktors	32
4.4.1	Gibbs-Reaktor.....	32
4.4.2	Berechnungsmodell	33
4.5	Modellierung des Druckwechsel- Adsorbers	35
4.5.1	Theoretische Grundlage	36
4.5.2	Berechnungsmodell	37
4.6	Berechnung des Wirkungsgrades.....	38
4.7	Referenzverfahren: Verdampfung von ULSK	40
5	Prozessintegration	43
5.1	Pinch-Technologie.....	43
5.2	Wärmeintegration in Aspen Energy Analyzer	45
5.2.1	Festlegung der Hilfsströme	45
5.2.2	Festlegung der Prozessströme	46
5.2.3	Ermittlung der spezifischen Wärmekapazitäten	49
5.2.4	Konstruktion der Composite-Kurven	50
5.2.5	Konstruktion der Wärmeübertragernetzwerke.....	52
5.3	Wärmeintegration in Aspen Plus	57
5.3.1	Beschreibung des Verfahrenskonzepts mit Wärmeintegration	57
5.3.2	Prozessspezifikation	59
5.4	Berechnung des Wirkungsgrades.....	60
5.5	Referenzverfahren: Verdampfung von ULSK	62
5.6	Schlussfolgerungen	67
6	Sensitivitätsanalyse	69
6.1	Einfluss der Wasserstoffausbeute	69
6.2	Einfluss des Luftvorwärmungsgrades.....	71
6.3	Einfluss des Wirkungsgrades der PEM-Brennstoffzelle.....	72

7 Zusammenfassung und Ausblick	73
Anhang	76
A Daten zur Modellierung des Jet A-1 Kerosins aus <i>Petro Lab</i>	76
A.1 Stoffdaten.....	76
A.2 Destillationsverhalten	76
B Modellierung des Dehydrierungsreaktor	77
B.1 Fortranbefehle.....	77
B.2 Referenzwerte aus Excel	78
Literaturverzeichnis	80
Erklärung.....	84

Nomenklatur

Lateinische Zeichen

Symbol	Erläuterung	Dimension
c_p	spezifische Wärmekapazität	$\frac{kJ}{kg K}$
C_p	Wärmekapazität	$\frac{kJ}{K}$
f	Fugazität	-
G	Gibbs-Energie	J
\dot{H}	Enthalpiestrom	W
Δh_v	spezifische Verdampfungsenthalpie	$\frac{kJ}{mol}$
H_u	Heizwert	$\frac{MJ}{kg}$
k	Konversionsrate	%
l	Luftbedarf	-
\dot{m}	Massenstrom	$\frac{kg}{h}$
M	molare Masse	$\frac{g}{mol}$
n	Stoffmenge	mol
\dot{n}	Molenstrom	$\frac{mol}{h}$
\vec{n}	Vektor der Stoffmenge aller Komponente im System	mol
p	Druck	bar
\dot{Q}	Wärmestrom	W
R	allgemeine Gaskonstante	$\frac{J}{mol K}$
T	Temperatur	K
w	Massenanteil	-
W	elektrische Leistung	W

Griechische Zeichen

Symbol	Erläuterung	Dimension
γ	Aktivitätskoeffizient	-
Δ	Differenz	-
η	Wirkungsgrad	%
λ	Luftzahl	-
μ	chemische Potential	$\frac{J}{mol}$
v	spezifische Abgasmenge	$\frac{Nm^3}{kg}$
φ	Fugazitätskoeffizient	-

Indizes

Symbol	Erläuterung
<i>0</i>	Standard
<i>ad</i>	adiabat
<i>Ad</i>	Adsorber
<i>Abgas</i>	Abgas
<i>aus</i>	Ausgang
<i>BZ</i>	Brennstoffzelle
<i>ein</i>	Eingang
<i>el</i>	elektrisch
<i>Feed</i>	Feed
<i>h</i>	Phase <i>h</i>
<i>i</i>	Komponente <i>i</i>
<i>j</i>	Komponente <i>j</i>
<i>Kühler</i>	Kühler
<i>Kondensator</i>	Kondensator
<i>Luft</i>	Luft
<i>Luvo</i>	Luftvorwärmung

<i>min</i>	minimal
<i>Reaktion</i>	Reaktion
<i>S</i>	im Sättigungszustand
<i>V</i>	gasförmig
<i>verbrauch</i>	verbrauch

Chemische Formeln und Abkürzungen

Symbol	Erläuterung
Al_2O_3	Aluminiumoxid (Katalysatorträger)
<i>AP</i>	Anzahl der Phase
<i>APU</i>	Auxiliary Power Unit
<i>AS</i>	Anzahl der Spezies
<i>Aspen</i>	Advanced System for Process Engineering
<i>Au</i>	Aurum (Gold)
<i>BIP</i>	Bruttoinlandsprodukt
<i>Brennst</i>	Brennstoff
<i>C</i>	Kohlenstoff
C_mH_n	diverse Kohlenwasserstoffe
<i>CO</i>	Kohlenmonoxid
<i>CO₂</i>	Kohlendioxid
Fe_2O_3	Eisen(III)-oxid
<i>FID</i>	Flammenionisationsdetektor
<i>GC</i>	Gaschromatographie
H_2	molekularer Wasserstoff
<i>JTI</i>	Joint Technology Initiatives
<i>K</i>	Kalium
<i>MS</i>	Massenspektrometer
<i>Ni</i>	Nickel
NO_x	Stickoxid

<i>P</i>	Pumpe
<i>PEM</i>	Polymerelektrolytbrennstoffzelle
<i>ppmw</i>	parts per million weight
<i>PSA</i>	Pressure Swing Adsorber
<i>Pt</i>	Platin
<i>Rekti</i>	Rektifikation
<i>Rh</i>	Rhodium
<i>Ru</i>	Ruthenium
<i>S</i>	Schwefel
<i>SO₂</i>	Schwefeldioxid
<i>SI</i>	Stoffintegration
<i>Sn</i>	Zinn
<i>ULSK</i>	Ultra Low Sulphur Kerosene
<i>WI</i>	Wärmeintegration
<i>WT</i>	Wärmeübertrager
<i>15MASSFR</i>	Fraktion von 15 gew.-%

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: APU am Heck einer Boeing 737 [10]	3
Abbildung 2: Funktionsweise einer Brennstoffzelle [11]	4
Abbildung 3: Schema zur Stromerzeugung mit Brennstoffzelle im Flugzeug	5
Abbildung 4: Schema der Wasserelektrolyse	9
Abbildung 5: Stoffzusammensetzung der 15 gew.-% Fraktion	17
Abbildung 6: Verdampfungskurven von Jet A-1 und erstelltem Modellgemisch der 15 gew.-% Fraktion.....	19
Abbildung 7: Schema der Testanlage.....	20
Abbildung 8: Versuchsbereich der katalytischen Dehydrierung.....	21
Abbildung 9: Teststand zur Rektifikation und katalytischen Dehydrierung	22
Abbildung 10: Ergebnis der Rektifikationsversuche.....	23
Abbildung 11: Abschnitt des Entscheidungsbaums zur Wahl der Berechnungsmethode in Aspen Plus [29]	27
Abbildung 12: Verfahrenskonzept zur katalytischen Dehydrierung von Jet A-1 Kerosin	28
Abbildung 13: Rektifikation	29
Abbildung 14: Erzeugung der Pseudokomponente	30
Abbildung 15: Übersetzung der Pseudokomponenten in realen Komponenten.....	32
Abbildung 16: Modellierung mit Gibbs-Reaktor	34
Abbildung 17: Druckwechselverfahren mit zwei Adsorbern	36
Abbildung 18: Modellierung des PSA	37
Abbildung 19: Fließbild in Aspen Plus zur katalytischen Dehydrierung von Jet A-1 Kerosin (ohne Wärmeintegration).....	38
Abbildung 20: Fließbild in Aspen Plus zur katalytischen Dehydrierung von ULSK (ohne Wärmeintegration).....	40
Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Pinches in Aspen Energy Analyzer	44
Abbildung 22: Einfluss der ΔT_{\min} auf Investitions- und Energiekosten	45
Abbildung 23: Enthalpie-Temperatur Diagramm für Kerosin	49
Abbildung 24: Basisdaten in Aspen Energy Analyzer	50

Abbildung 25: Composite-Kurven für katalytische Dehydrierung mit Rektifikation....	51
Abbildung 26: Beispiel eines Temperaturdiagramms	53
Abbildung 27: Automatisch erstelltes Wärmeübertragernetzwerk (A_Design1).....	53
Abbildung 28: Automatisch erstelltes Wärmeübertragernetzwerk (A_Design2).....	54
Abbildung 29: Manuell konzipiertes Wärmeübertragernetzwerkes (Design_1).....	55
Abbildung 30: Verfahrenskonzept mit Wärmeintegration.....	58
Abbildung 31: Composite-Kurven für Referenzverfahren	63
Abbildung 32: Wärmeübertragernetzwerk für Referenzverfahren.....	64
Abbildung 33: Referenzverfahren mit Wärmeintegration	66
Abbildung 34: Wirkungsgradvergleich	68
Abbildung 35: Änderung der Enthalpieströme des Systems in Abhängigkeit von Wasserstoffausbeute.....	70
Abbildung 36: Wirkungsgrad des Systems in Abhängigkeit von Wasserstoffausbeute	70
Abbildung 37: Einfluss der Luftvorwärmung auf den Wirkungsgrad des Systems	71
Abbildung 38: Einfluss des Wirkungsgrades der PEM-BZ auf Gesamtwirkungsgrad	72

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Spezifische Eigenschaften der PEM-Brennstoffzelle [14]	5
Tabelle 2: Vergleich der Reformierungsprozesse [18].....	12
Tabelle 3: Modellgemisch der 15 gew.-% Fraktion	18
Tabelle 4: Betriebsbedingungen für katalytische Dehydrierung nach [27]	23
Tabelle 5: Übersicht über die Prozessbedingungen	28
Tabelle 6: Reaktionsgleichungen für das Modellgemisch von 15 gew.-% Fraktion ..	33
Tabelle 7: Zusammensetzung der Ströme vor und nach dem Kühler	35
Tabelle 8: Prozessströme mit deren Massenströmen und Heizwerten	38
Tabelle 9: Energiebedarf des Systems (ohne Wärmeintegration)	39
Tabelle 10: Übersicht über die Prozessbedingungen (Referenzverfahren)	41
Tabelle 11: Prozessströme mit deren Massenströmen und Heizwerten (Referenzverfahren)	41
Tabelle 12: Energiebedarf des Referenzverfahrens (ohne Wärmeintegration).....	41
Tabelle 13: Externe Heiz- und Kühlmittel	46
Tabelle 14: Basisdaten für die heißen und kalten Prozessströme	47
Tabelle 15: Spezifische Wärmekapazitäten der Prozessströme	50
Tabelle 16: Energieziele und Pinch-Temperaturen des Systems	51
Tabelle 17: Vergleich des Heiz- und Kühlmittelbedarf verschiedener Designs.....	56
Tabelle 18: Prozessdaten des ausgewählten Wärmeübertragerwerks	56
Tabelle 19: Design Specs zur Berechnung der Stöchiometrie der Verbrennung	60
Tabelle 20: Spezifikation der Wärmeübertrager	60
Tabelle 21: Prozessströme mit deren Massenströmen und Heizwerten	61
Tabelle 22: Kenngröße zur Berechnung des Wirkungsgrades des Systems mit Wärmeintegration	61
Tabelle 23: Basisdaten für die heißen und kalten Prozessströme (Referenzverfahren)	62
Tabelle 24: Spezifische Wärmekapazitäten der Prozessströme (Referenzverfahren)	62
Tabelle 25: Prozessdaten des Wärmeübertragernetzwerks (Referenzverfahren)	64

Tabelle 26: Kenngröße zur Berechnung des Wirkungsgrades des Referenzverfahrens mit Wärmeintegration	67
Tabelle 27: Stoffdaten des Jet A-1 Kerosins.....	76
Tabelle 28: Destillationsverhalten des Jet A-1 Kerosins.....	76
Tabelle 29: Nicht-reagierende Komponenten im Reaktor.....	78
Tabelle 30: Molstromverbrauch der Edukte.....	79

1 Einleitung

Durch ein steigendes Mobilitätsbedürfnis und zunehmende internationale Verflechtung gewinnt der Flugverkehr weiter an Bedeutung. Der Luftverkehrssektor trägt 7,5 % des Bruttoinlandsprodukts (BIP) der Welt bei und schafft 32 Mio. Arbeitsplätze. Der Luftverkehr befördert jährlich mehr als 2,2 Milliarden Fluggäste und 40 % der interregionalen Exportgüter, gemessen am Warenwert [1]. In der Zeit von 2010 bis 2025 wird erwartet, dass der Passagierluftverkehr um 4,7 % und der Kerosinverbrauch um 1,9 % jährlich steigen [2]. Durch diesen Zuwachs steigt auch die Menge der durch den Luftverkehr verursachten Schadstoffemissionen.

Zurzeit werden 2 % der gesamten anthropogenen Abgasemission durch den Luftverkehr freigesetzt [1]. Neben CO₂ enthalten Flugzeugemissionen unverbrannte Kohlenwasserstoffe, CO, NO_x und SO₂. Die meisten Luftfahrzeugemissionen entstehen während des Flugbetriebs, bei der Flugzeugabfertigung und bei den Energieversorgungs- und Klimatisierungsprozessen [3]. Ca. 25 % der Gesamtemission entstehen während der Start- und Landphase, davon entfallen 86 % auf NO_x [4].

Zur Reduzierung der Auswirkungen der Luftfahrt auf die Umwelt wurde 2008 die sogenannte *Clean Sky JTI (Joint Technology Initiative)* in Europa eingeführt. Sie soll strategische Forschungsagenda entwickeln, um bis 2020 die angestrebte Verringerung der CO₂-Emissionen um 50 % (gegenüber dem Jahr 2000), der NO_x-Emissionen um 80 % und der Lärmemissionen um 50 % zu erreichen [5].

Angesichts der Umweltproblematik und stetig steigenden Energiekosten steht die Verringerung des Kraftstoffverbrauchs im Mittelpunkt. Um Luftfahrzeuge und deren Betrieb zukünftig effizienter und umweltfreundlicher zu gestalten, wird an verschiedenen Maßnahmen zur Optimierung unter anderem in den Bereichen Triebwerk, Flugzeugzelle, Flugzeugaerodynamik, Werkstofftechnik sowie an effizienten Flugbetriebsverhalten gearbeitet.

1.1 Stromversorgung im Flugzeug

Die weltweite Flotte ziviler Flugzeuge erreicht heute einen durchschnittlichen Gesamtkraftstoffverbrauch von 4,8 Liter pro 100 Passagierkilometer (Pkm) [6]. Ca. 10 % der Triebwerkleistung werden für die Elektrifizierung und Versorgung der hydraulischen oder pneumatischen Systeme mit Energie genutzt.

Im Flug erfolgt die Stromerzeugung an Bord über die beiden Haupttriebwerke. Der Wirkungsgrad liegt heute bei 40-50 %. [7]. Am Boden erfolgt die Stromversorgung über die APU, deren Wirkungsgrad bei 15 % liegt.

1.1.1 Einsatz der APU

Für die Stromversorgung des Flugzeugs am Boden sowie Starten der Triebwerke ist die sogenannte Auxiliary Power Unit (APU) verantwortlich. APUs sind Hilfstriebwerke, die im Heckbereich des Flugzeugs untergebracht sind und die Flugzeugkabine mit Strom und die pneumatischen Starter mit Druckluft versorgen, wenn sich die Maschine am Boden befindet. Während des Fluges dient sie bis zu einer Flughöhe von 12000 m als Reserven für Druckluft und elektrischer Energie [4].

Die heutige APU ist eine mit Kerosin befeuerte Gasturbine. Diese Technologie verfügt zwar über eine hohe Leistungsdichte, weist aber ein sehr hohes Maß an Lärmemissionen und geringen Wirkungsgrad auf. Der spezifische Brennstoffverbrauch solcher Kleingasturbinen ist relativ ungünstig, und nur dann zu rechtfertigen, wenn kurze Laufzeiten vorliegen [8].

Aus diesen Gründen wird nach neuen Technologien zur Elektrifizierung im Flugzeug gesucht. Der Ersatz durch eine Brennstoffzellen-APU mit Wasserstoff als Kraftstoff, die auch während des Fluges Strom produziert, ist Gegenstand der heutigen Forschung. Brennstoffzellen-APUs können Wirkungsgrade zwischen 35 % und 41 % erreichen [9].



Abbildung 1: APU am Heck einer Boeing 737 [10]

1.1.2 Anwendung der Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, die chemische Energie direkt in elektrischen Strom umwandeln. Brennstoffzellen werden dazu kontinuierlich gasförmige Brennstoff und Sauerstoff bzw. Luft zugeführt.

Die Brennstoffzelle besteht aus einer Anode, einer Kathode und dem dazwischenliegenden Elektrolyt. An der Anode wird das Brenngas H_2 zu H^+ und e^- oxidiert. Das Elektron wandert über einen elektrischen Leiter, während das Wasserstoff-Ion durch den Elektrolyt zur Kathode wandert. An der Kathode wird Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen zu O^{2-} reduziert und diese reagiert mit den Wasserstoff-Ionen zu Wasser.

Die Elektrodenreaktionen der Brennstoffzelle lauten für die Anode:



und für die Kathode:



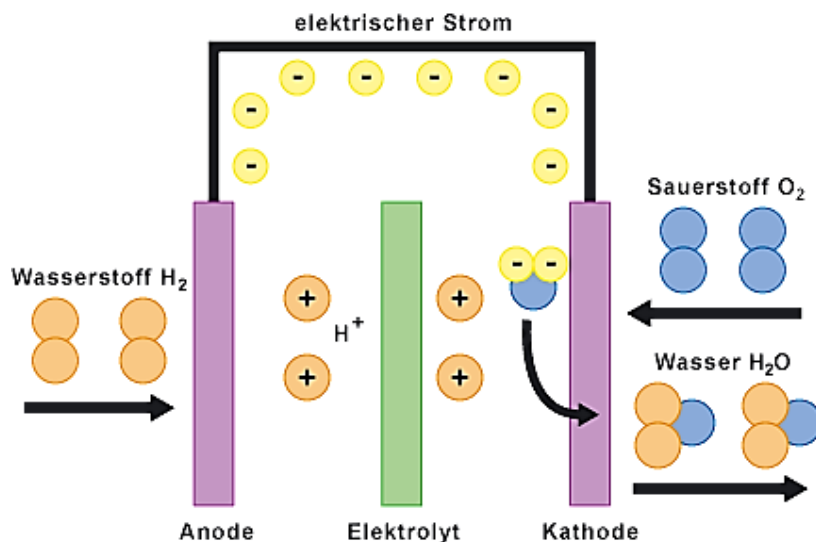


Abbildung 2: Funktionsweise einer Brennstoffzelle [11]

Der größte Vorteil von Brennstoffzellen ist die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Im Vergleich zu der heute üblichen Stromerzeugung über thermische Prozesse kann der Weg der Energieumwandlung maßgeblich abgekürzt werden. Somit erhöht sich der Wirkungsgrad der Umwandlung erheblich. Andere Vorteile der Energiegewinnung mit Brennstoffzellen sind geringe Schadstoffemissionen, keine Schallemissionen, Verlängerung der Lebensdauer und gutes Teillastverhalten [12].

Im mobilen Bereich wird die Polymermembran (PEM)-Brennstoffzelle wegen ihrer hohen Leistungsdichte bevorzugt [12]. Außerdem hat die PEM-Brennstoffzelle einen einfachen Zellaufbau und kurze Startphase, wodurch eine sehr dynamische Betriebsweise möglich ist. Nachteilig sind die hohe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigung im Wasserstoffgas (z.B. Schwefeloxid, Kohlenmonoxid), die derzeit hohen Systemkosten bei einer noch zu geringen Lebensdauer und das erforderliche Wärme- und Wassermanagement [13].

Der Elektrolyt in einer PEM-Brennstoffzelle besteht aus einer festen Kationenaustauschermembran. Diese übernimmt gleichzeitig die Funktion des Elektrolyten, des Katalysatorträgers für die anodischen und kathodischen Elektrokatalysatoren und wirkt als Separator für die gasförmigen Reaktanden. Die Eigenschaften einer PEM-Brennstoffzelle sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Spezifische Eigenschaften der PEM-Brennstoffzelle [14]

Elektrolyt	Membrandicke	Betriebstemperatur	Elektrischer Wirkungsgrad	Brenngas
Protonleitende Membran	20 bis 150 μm	60 bis 100 $^{\circ}\text{C}$	50 bis 68 %	Wasserstoff

Das große Volumen von Wasserstoff, auch im flüssigen Zustand, stellt die Herausforderung dar. Für die Bordstromversorgung mit Brennstoffzellen-APUs ist ein großer Speichertank mit bestimmter Konstruktion erforderlich. Dies hat zur Folge, dass entweder weniger Raum für Nutzlasten verbleibt oder, dass die Rümpfe von Flugzeugen entsprechend größer ausgelegt werden müssten.

Um auf diesen großen Speichertank und die Problematik bei seiner Unterbringung verzichten zu können, muss Wasserstoff in situ aus vorhandenem Medium erzeugt werden. Da Kerosin in absehbarer Zeit weiterhin als Treibstoff für Flugzeuge verwendet wird, wird seine Eignung für diesen Zweck untersucht.

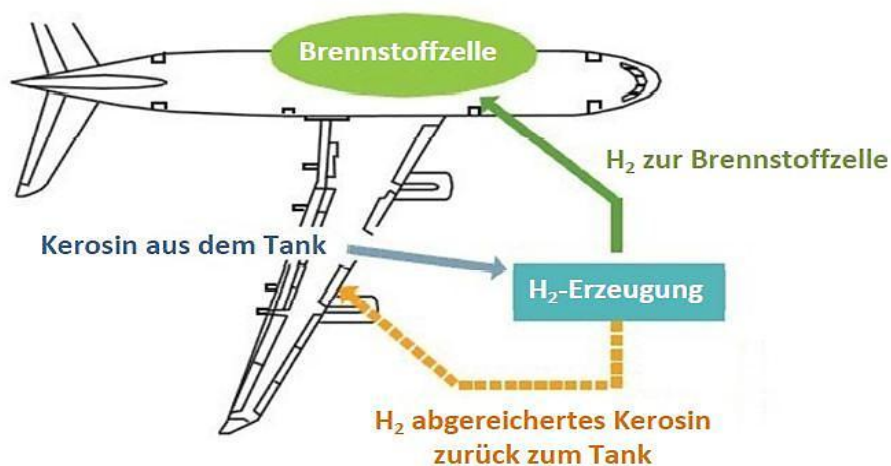


Abbildung 3: Schema zur Stromerzeugung mit Brennstoffzelle im Flugzeug

1.1.3 Entschwefelung von Kerosin

Während Dieselkraftstoffe für den Straßenverkehr in der EU raffinerieeitig entschwefelt werden, darf Kerosin Jet A-1 weltweit bis zu 3000 ppmw und Bunkergasöl zum Betrieb von Binnenschiffen in der EU weltweit bis zu 1000 ppmw

Schwefel enthalten [15]. Da die Katalysatoren sowohl im Dehydrierungsreaktor als auch in der Brennstoffzelle durch die im Kraftstoff enthaltenen Schwefelverbindungen deaktiviert werden [16], ist für den Ansatz von Brennstoffzellen-APUs in Flugzeugen eine Entschwefelung an Bord erforderlich. Zur dezentralen Entschwefelung kommen verschiedene Verfahren wie destillative Abtrennung, Pervaporation, adsorptive Entschwefelung und hydrierende Entschwefelung zum Einsatz, die in [15] ausführlich beschrieben sind.

In dieser Arbeit wird die Entschwefelung von Kerosin mittels destillativer Abtrennung untersucht. Der destillativen Abtrennung liegt eine Fraktionierung zu Grunde, bei der eine leichter siedende Kraftstofffraktion destillativ abgetrennt wird. Da die im Kerosin enthaltenen Schwefelverbindungen gewöhnlich dem oberen Siedebereich der Fraktionen zuzuordnen sind, ist der Schwefelgehalt in der leichter siedende Fraktion reduziert, während die Schwefelverbindungen im Destillationsrückstand angereichert werden. Der hochschwefelhaltige Rückstand kann vom Antriebsaggregat verbrannt werden, so dass dieses Verfahren für Brennstoffzellen-APUs geeignet ist [15].

1.2 Zielsetzung und Methodik

Ziel dieser Arbeit ist die Erarbeitung eines Verfahrenskonzepts zur on-board Wasserstofferzeugung mittels katalytischer Dehydrierung von Kerosin mit vorgeschalteter Rektifikation für den Betrieb von Brennstoffzellensystemen im Flugzeug. Dabei stehen der Energiebedarf und Prozessführung des gesamten Systems im Mittelpunkt. Um die Kenngrößen für den Energiebedarf zu ermitteln, wird das Konzept der katalytischen Dehydrierung auf Ausbeute und Umsatz experimentell untersucht. Diese experimentellen Daten werden in ein Systemmodell in Aspen Plus integriert. Im Anschluss erfolgen die thermische Integration des Systems und deren Bewertung.

In Kapitel 2 wird auf die Verfahren zur Wasserstofferzeugung aus komplexen Kohlenwasserstoffgemischen eingegangen. In Kapitel 3 wird die Testanlage beschrieben und die Grundlagen zu den experimentellen Versuchen erleuchtet. In Kapitel 4 wird die Methodik zur stationären Modellierung der wesentlichen Apparate der Dehydrierungsanlage in Simulationsprogramm Aspen Plus beschrieben und die erste Aussage über den Energiebedarf und den Wirkungsgrad getroffen. Für die

Bewertung des Verfahrenskonzepts dient katalytische Dehydrierung eines schwefelarmen Kerosins ohne vorhergehende Rektifikation als Referenzverfahren. In Kapitel 5 wird das Potential für eine Wärmerückgewinnung anhand Pinch-Technologie analysiert und eine Prozessintegration mit Aspen Energy Analyzer durchgeführt. In Kapitel 6 wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt, um die Auswirkung der einzelnen Variablen auf den Wirkungsgrad des gesamten Verfahrenskonzepts zu bewerten. In Kapitel 7 werden die wesentlichen Ergebnisse nochmals zusammengefasst und ein Ausblick gegeben.

2 Stand des Wissens

In diesem Kapitel werden die Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases aus komplexen Kohlenwasserstoffgemischen anhand der bisherigen Literaturergebnisse dargestellt. Die wesentlichen Grundlagen und energetischen Kennwerte dieser Verfahren werden beschrieben. Die Chancen und Herausforderungen für die katalytische Dehydrierung von Mitteldestillaten werden diskutiert.

2.1 Verfahren zur Wasserstoffherzeugung

Da Wasserstoff in der Natur nicht in Reinform vorliegt, muss er aus seinen vielfältigen chemischen Verbindungen gewonnen werden. Im Jahr 2003 wurden weltweit knapp 500 Mrd. Nm³ Wasserstoff zu 48 % aus Erdgas, 30 % aus Öl und Prozessgasen aus Raffinerien und der chemischen Industrie, zu 18 % aus Kohle und zu 4 % mittels Wasserelektrolyse produziert [13]. Für die Wasserstoffherzeugung kommen verschiedene Verfahren in Frage, die im Folgenden näher erläutert wird.

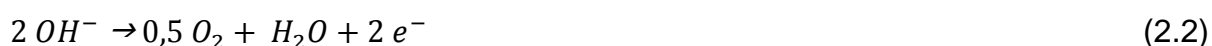
2.1.1 Elektrolyseverfahren

Die Wasserelektrolyse ist ein seit über 100 Jahren weltweit etabliertes Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff. Als Wasserelektrolyse bezeichnet man die Zerlegung des Wassermoleküls in Wasserstoff und Sauerstoff durch elektrischen Gleichstrom. Der Elektrolyt ist in diesem Fall Wasser mit den darin befindlichen Ionen (Salz, Säure oder Lauge). Ist der Stromkreis geschlossen, bildet sich an der Kathode Wasserstoff und an der Anode Sauerstoff.

Die Elektrodenreaktionen der Elektrolysezelle lauten für die Kathode:



und für die Anode:



Die Gesamtreaktion lautet: $2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + O_2$ (2.3)

Damit sich die beiden Gase nicht wieder vermischen, teilt das Diaphragma die beiden Zellenhälfte. Zwei Gasabscheider trennen jeweils die entstandenen Gase von der Flüssigkeit.

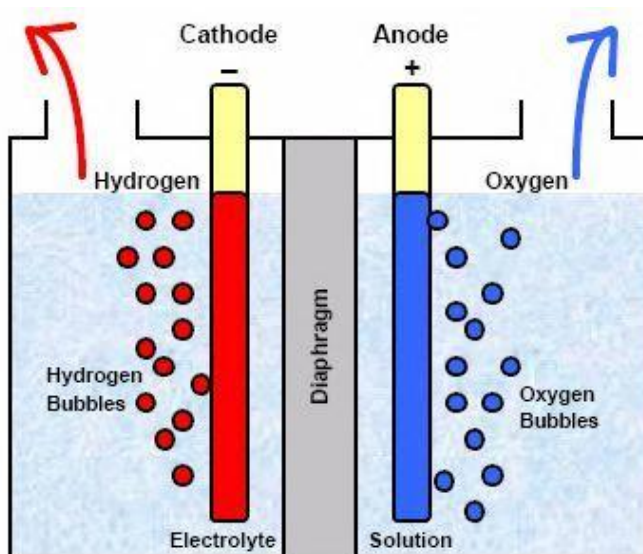


Abbildung 4: Schema der Wasserelektrolyse

Die alkalische Wasserelektrolyse hat sich im Nischenbereich in vielfältigen Anwendungsmärkten wie die Fetthärtung von pflanzlichen Ölen, Wärmebehandlung von Spezialstählen, in der Halbleiterindustrie, Pharmazie und bei der Bereitstellung von Wasserstoff zur Generatorkühlung in Kraftwerksanlagen etabliert. Sie wird unter Verwendung einer wässrigen alkalischen Lösung entweder mit atmosphärischem Druck oder Drücke bis 30 bar betrieben. Die Betriebstemperatur liegt üblicherweise bei 80 °C, bei fortgestrittenen Anlagen bei 90 bis 120 °C. Es wird eine elektrische Energie von 4 bis 4,9 kWh_{el} pro Nm³ benötigt [13]. Der Wasserbedarf der Elektrolyse liegt bei 0,43 m³ pro 500 Nm³ Wasserstoff. [17]. Der Wirkungsgrad der Elektrolysezelle liegt bei ungefähr 70 bis 80 % [18]. Allerdings ist der Anteil des auf diese Weise produzierten Wasserstoffs wegen des hohen Energiebedarfs sehr gering. Mit zunehmenden Bereitstellungsgrad von regenerativen Energien wird dieser Anteil in Zukunft weiter steigen. Dabei wird der Überschuss an produzierter Energie in Form von Wasserstoff gespeichert [18].

Während die alkalische Elektrolyse seit vielen Jahren kommerziell eingesetzt wird, sind Membranverfahren und die Hochtemperaturelektrolyse noch in der Entwicklungsphase.

2.1.2 Dampfreformierung

Zurzeit ist die Dampfreformierung mit einem Anteil von etwa 50 % des hergestellten Wasserstoffs das bedeutendste Verfahren [18]. Als Ausgangsprodukt eignen sich alle fossilen Kraftstoffe mit einem relativ hohen Wasserstoffanteil (z. B. Erdgas, Methanol, Biogas). Die Temperatur für einen Reformierungsprozess ist stark von dem verwendeten Kraftstoffe abhängig. Während bei einfachen Alkoholen eine Temperatur von 300 °C ausreicht, ist bei Erdgas eine Temperatur von etwa 800 °C und bei einem Gemisch aus Kohlenwasserstoffen eine Temperatur von etwa 900 °C erforderlich.

Bei einer Methan-Dampf-Reformierung wird Methan bei einer Temperatur von über 800 °C und einem Druck von 20 bis 40 bar endotherm katalytisch umgesetzt [13]. Dadurch entsteht ein Gemisch an H₂, CO₂, CH₄ und CO. Nach Abkühlung wird in einem zweiten Prozessschritt (Wasser- Gas- Shift-Reaktion) das entstandenen CO über eine katalytische Reaktion mit Wasserdampf zum Großteil in CO₂ und H₂ umgesetzt. Anschließend wird das Prozessgas mit einem Druckwechseladsorptions- oder Membranabtrennungsverfahren von unerwünschten Bestandteilen (z. B. CH₄ und CO) gereinigt.

Reformierung von Methan: $CH_4 + H_2O \rightarrow 3 H_2 + CO$ (2.4)

Anschließende Wasser- Gas- Shift Reaktion: $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ (2.5)

Somit lautet die Gesamtreaktion:



Dieses Verfahren wird üblicherweise zur großtechnischen Herstellung von Wasserstoff verwendet (Größenordnung 100.000 Nm³/h Methangas), da die Kosten im Vergleich zu den anderen Verfahren relativ gering sind. Für die Herstellung von 1 Nm³ werden 0,45 Nm³ Erdgas benötigt. Der Prozesswirkungsgrad bei kleineren Anlagen liegt bei 67 %, bei Großanlagen etwa bei 74 % (bezogen auf den untere Heizwert von Wasserstoff 243 kJ/mol) [13].

2.1.3 Partielle Oxidation

Bei der partiellen Oxidation werden Kohlenwasserstoffen unterstöchiometrisch mit Sauerstoff zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt. Diese Reaktion ist stark exotherm und erfolgt bei einer Temperatur von etwa 1.300 bis 1.500 °C und einem Druck zwischen 30 und 100 bar. Unter Verwendung von Katalysator liegt die Prozesstemperatur bei ca. 1000 °C [13]. Anschließend erfolgen die Entschwefelung des Prozessgases, die Shift-Reaktion und Entfernung des CO₂-Anteils.

Dieses Verfahren findet häufig seine Anwendung in Raffinerien, da dort kostengünstig Reste aus der Mineralölaufbereitung (Schweröl) als Ausgangsprodukt verwendet werden können. Die Produktion erfolgt großtechnisch und erfordert keine besonderen Anforderungen an die eingesetzten Energieträger. Der thermische Wirkungsgrad des Prozesses beträgt etwa 73 % (bezogen auf den untere Heizwert von Wasserstoff) und der Gesamtwirkungsgrad einer großtechnischen partiellen Oxidation etwa 50 % [13].

2.1.4 Autotherme Reformierung

Bei der autothermen Reformierung handelt es sich um eine Kombination aus Dampfreformierung und der partiellen Oxidation. Der Ausgangsprodukt wird mittels Wasser und Sauerstoff bei einer Temperatur zwischen 800 und 1.200 °C zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Danach erfolgen die Wasser- Gas- Shift-Reaktion und Gasfeinreinigung durch selektive CO-Oxidation, um die geforderte CO-Konzentration zu erreichen. Der Wärmebedarf des Prozesses wird durch die exotherme partielle Oxidation gedeckt. Dies geschieht durch eine präzise Dosierung von Luftmenge, so dass bei der Verbrennung produzierten Wärme genau der bei der Reformierung benötigten Wärme entspricht [19].

Eine Prozesstemperatur von über 1000 °C begünstigt die Bildung von thermischen NO_x. Wegen der damit verbundenen aufwendigen und notwendigen Nachreinigung hat sich dieses Verfahren noch nicht weit verbreitet [18].

In Tabelle 2 wird der Vergleich der Reformierungsprozesse dargestellt.

Tabelle 2: Vergleich der Reformierungsprozesse [18]

	Dampfref.	partielle Oxidation	Autotherme Ref.
max. H ₂ -Gehalt	80 %	34 %	45 %
typischer H ₂ -Gehalt	75 %	31 %	40 %
zusätzlicher Energieaufwand	> 0	< 0	= 0

2.1.5 Kværner-Verfahren

Seit Anfang der achtziger Jahre entwickelte die Kværner Engineering S.A. aus Norwegen das sogenannte Kværner-Verfahren zur CO₂-freien Erzeugung von Wasserstoff. Die Reaktion von Kohlenwasserstoff zu Wasserstoff und elementarem Kohlenstoff (Ruß) erfolgt in einer sauerstofffreien Umgebung bei ausreichend hohen Temperaturen (Plasmabrenner bei ca. 1.600 °C) und einem Katalysator.

Bei der ersten kommerziell arbeitenden Anlage wurde etwa 0,4 kg Ruß hoher Qualität pro Nm³ Wasserstoff produziert [13]. Ein weiteres Nebenprodukt ist der heiße Dampf. Unter Berücksichtigung aller potentiell verwertbaren Produkte hat die Anlage einen Wirkungsgrad von fast 100 %, wovon etwa 48 % im Wasserstoff, etwa 10 % im Heißdampf und die restliche 40 % in der Aktivkohle enthalten sind [18]. Allerdings wurde diese Anlage im Jahr 2003 stillgelegt, wobei unklar ist, ob die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens bewiesen werden konnte.

2.1.6 Vergasung

Das Vergasen von festen Brennstoffen wird bei einer Temperatur zwischen 800 und 2.000 °C und einem Druck von bis zu 40 bar betrieben [18]. Bei der Kohlevergasung wird aus Kohle mit Luft und Wasserdampf ein Synthesegas erzeugt, das einen hohen Anteil an Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid hat. Dieses Gas muss zunächst entschwefelt und entstaubt werden. Die anschließende Separierung des Wasserstoffs erfolgt entweder über eine Shift-Reaktion und Druckwechseladsorption oder über ein Membrantrennungsverfahren. Zurzeit wird die Kohlevergasung nur großtechnisch in zentralen Anlagen durchgeführt. Der Wirkungsgrad dieses Verfahrens liegt derzeit unter 60 % (bezogen auf den Heizwert des erzeugten Wasserstoffs) [13].

Da in Forst und Holzbetrieben eine große Menge an Biomasse anfallen, ist in letzter Zeit das Interesse an Vergasung von Biomasse stark angestiegen. Die Vergasung von Biomasse ist ähnlich konzipiert wie die Vergasung von Kohle. Wegen des relativ hohen Sauerstoffgehalts der Biomasse wird für die direkte Vergasung nur wenig zusätzlicher Sauerstoff benötigt. Diese Methode zur Wasserstoffherzeugung befindet sich noch in der Entwicklungsphase. Der erwarteten Wirkungsgraden der Vergasungsanlagen liegen zwischen 69 bis 72 %, bezogen auf die Heizwerte der eingesetzten Biomasse und des erzeugten Wasserstoffs [13].

2.2 Katalytische Dehydrierung

Unter Dehydrierung ist das Abspalten von Wasserstoff aus einer Verbindung zu verstehen. In der chemischen Industrie findet die Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen großtechnisch seinen Einsatz in der Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Wichtige Dehydrierungsprozesse in der Industrie sind Alkane zu Alkenen, n-Butan zu Isobuten, Ethylbenzol zu Styrol, Naphthen zu Benzol und Alkohol zu Aldehyden [20]. Die katalytische Dehydrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe laufen nach folgender Gleichung ab:



Diese Reaktion ist endotherm, reversibel und läuft unter Volumenzunahme bei relativ hohen Temperaturen (meist über 400 °C) in der Gasphase ab. Die Umsetzung des gesättigten Kohlenwasserstoffs verläuft nicht vollständig, sondern lediglich nur bis zu thermodynamischen Gleichgewicht [21]. Zur Umsatzsteigerung der Dehydrierungsreaktionen sind vor allem folgenden Optionen möglich [21]:

- *Erhöhung der Reaktionstemperatur und Verringerung des Reaktionsdrucks*

Nach dem Prinzip von Le Chatelier verschiebt sich das chemische Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur und abnehmendem Druck zugunsten der Produktseite. Allerdings können diese Größen nicht beliebig verändert werden. Eine Temperaturerhöhung verstärkt die Bildung von Nebenprodukten und verursacht somit einen Ausbeuteverlust an gewünschtem Produkt. Außerdem führen verstärkte Koksverlagerungen bei erhöhter Temperatur zu einer beschleunigten Katalysatordeaktivierung. Die Erzeugung subatmosphärischer

Drücke erfordert einen hohen apparativen und energetischen Aufwand, wodurch die Produktionskosten steigern.

- *Verdünnung der Reaktionsmischung*

In einigen katalytischen Dehydrierungen in der Industrie wird Wasserdampf oder Stickstoff dem Kohlenwasserstoff zugesetzt. Dies hat eine Erniedrigung der Partialdrücke zur Folge, was eine Steigerung des erreichbaren Gleichgewichtsumsatzgrads bedeutet.

Für die Qualität des erzeugten wasserstoffreichen Gases spielt der eingesetzte Katalysator und dessen aktiver Oberfläche eine wichtige Rolle. Ein Katalysator erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Senkung der Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion. Es ändert somit die Kinetik aber nicht die Thermodynamik der Reaktion. Verschiedene Katalysatoren basierend auf Pt/Ru, Au bis hin zu Ru, Rh und Ni werden auf verschiedenen Trägermaterialien wie Al_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und CeO_2 in unterschiedlichen Geometrien experimentell, jedoch nicht für Mehrkomponentengemische wie Kerosin, untersucht [22].

In [23] wurde ein Modellgemisch aus Jet A Kerosin mit Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysator untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Dehydrierung der Paraffine wegen geringer Acidität des Trägermaterials eine niedrige Konversionsrate aufweist. Bei Anwendung eines sauren Katalysators erhöht sich die Wasserstoffproduktion, gleichzeitig werden die Crackreaktionen und die Verkokung auf dem Katalysator intensiviert. Allerdings kann der eingesetzte Katalysator durch Oxidation bei 500 °C regeneriert werden.

Der Vorteil einer direkten Dehydrierung von Kerosin besteht in der sehr hohen Wasserstoffreinheit (von über 90 vol.-%), so dass der Aufwand der Produktgasreinigung im Vergleich zu Reformierungsverfahren relativ gering ist [24]. Die dehydrierten Kohlenwasserstoffen behalten seine ursprünglichen Brennstoffeigenschaften [16] und somit stellt Kerosin als ein sehr attraktiver Wasserstoffspeicher dar.

Eine wesentliche Herausforderung der Dehydrierung von Kerosin ist die Bildung von Ruß bei einer hohen Prozesstemperatur. Außerdem ist eine effektive Lösung zur

Entschwefelung erforderlich, da es durch Schwefel zu einer Deaktivierung der eingesetzten Katalysatoren kommt.

3 Experimentelle Untersuchung

Kerosine sind farblose komplexe Mischungen relativ schwerflüchtiger Rohölkomponenten mit einem Siedebereich von etwa 150 °C bis 300 °C und einer Dichte bei Umgebungstemperatur um 800 kg/m³. Der Hauptverwendungszweck von Kerosin ist der Einsatz als Kraftstoff der Flugturbinen. Die wichtigsten heute gebräuchlichen Kerosine sind Jet A-1, Jet A, Avtur, JP-8 und JP-5. In dieser Arbeit wird Jet A-1 betrachtet, das hauptsächlich verwendete kommerzielle Kerosin für Düsentriebwerke innerhalb Europas [25].

Das Ausgangsprodukt für die katalytische Dehydrierung ist die durch Rektifikation entschwefelte Kerosinfraktion. Da es unmöglich wäre, alle Komponente in der Kerosinfraktion experimentell zu untersuchen und deren Reaktionen in Aspen Plus Simulationsprogramm zu integrieren, wird ein Modellgemisch von Kerosinfraktion für diesen Zweck erstellt. Die einzelnen Komponenten sowie die Kerosinfraktion und das Modellgemisch werden am Teststand der katalytischen Dehydrierung auf Ausbeute und Umsatz untersucht.

3.1 Modellgemisch von 15 gew.-% Kerosinfraktion

Das Kerosin Jet A-1 hat einen Schwefelgehalt von 230 ppmw, welcher für den Katalysator schädlich ist. Daher ist es notwendig, der Schwefelgehalt durch vorgehende Rektifikation zu reduzieren. Als erstes wird die 15 gew.-% Fraktion untersucht, da der Schwefelgehalt bei dieser Fraktion unter 20 ppmw liegt (siehe Kapitel 3.3). Bei der Charakterisierung werden die Kerosinfraktionen auf seine Hauptkomponenten reduziert.

Für die qualitative Zuordnung der Stoffe wird das Kerosin zunächst in einer Gaschromatografie (GC) mit Massenspektrometer (MS) untersucht. Mittels GC wird der 15 gew.-% Fraktion in ihre Bestandteile getrennt. Durch die im MS hinterlegte Datenbank können die Stoffe identifiziert werden. Für die quantitative Auswertung ist der am Ende der Trennsäule der GCFID befindliche Flammenionisationsdetektor

(FID) zuständig. Das Funktionsprinzip des FID-Detektors beruht auf der Messung der Leitfähigkeit einer Knallgasflamme zwischen zwei Elektroden beruht.

Es stellt sich die in Abbildung 5 gezeigte Zusammensetzung heraus. Ca. 140 Stoffe aus der GC werden in langkettigen n-Paraffinen, verzweigten Iso-Paraffinen, Cycloalkanen, Di-Cycloalkane, Aromaten und Di-Aromaten unterteilt.

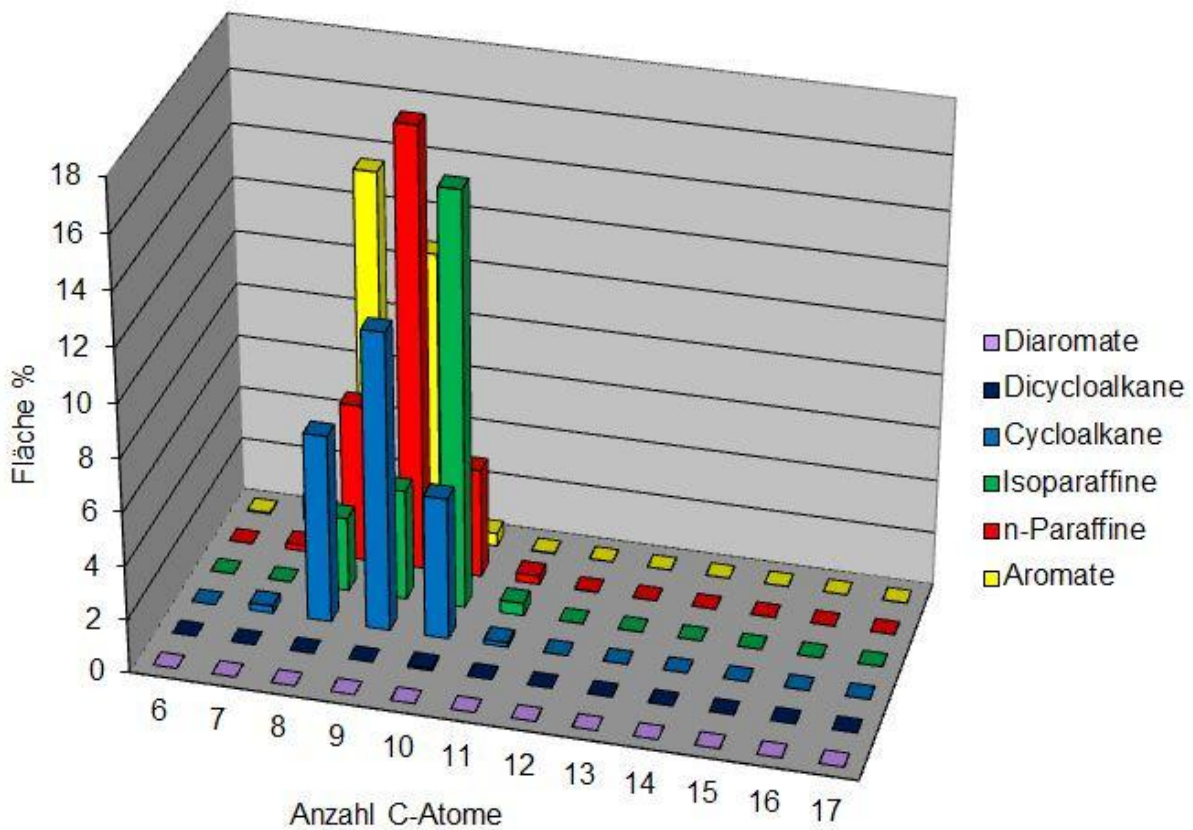


Abbildung 5: Stoffzusammensetzung der 15 gew.-% Fraktion

In dem Säulendiagramm sind auf der vertikalen Achse die Flächen-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-Paraffinen (27,11 %) gestellt, gefolgt von den Aromaten (25,97 %), Cycloalkanen (23,95 %) und Iso-Paraffinen (22,88 %). Di-Aromaten und Di-Cycloalkanen sind zu sehr geringen Anteilen vertreten. Die Verteilung der C-Atome bildet eine Häufung bei acht bis zehn Kohlenstoffatome pro Molekül.

Es wird jeweils ein bis drei Vertreter aus den vier Gruppen ausgewählt. Die Auswahlkriterien sind die Anzahl der C-Atome, die molare Masse, die Siedetemperatur und die Marktverfügbarkeit bzw. die Zugänglichkeit der

ausgewählten Stoffe. Der Massenanteil dieser Stoffe wird leicht angepasst, damit das Destillationsverhalten des Gemisches möglich gut mit dem von dem Jet A-1 Kerosin übereinstimmt. Das auf diese Weise zusammengestellte Modellgemisch der 15 gew.-% Fraktion mit seinen Komponenten und deren Eigenschaften ist Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Modellgemisch der 15 gew.-% Fraktion

Summenformel	Name	Molmasse [kg/kmol]	Siedetemperatur [°C]	Massenanteil [%]
C ₈ H ₁₈	Oktan	114,23	126	6
C ₉ H ₂₀	Nonan	128,26	151	19
C ₁₀ H ₂₂	Dekan	142,28	174	19
C ₈ H ₁₈	Isooktan	114,23	99	4
C ₈ H ₁₆	Ethylcyclohexan	112,21	130	12
C ₁₀ H ₁₂	Tetralin	138,25	206	12
C ₈ H ₁₀	p-Xylol	106,17	138	15
C ₉ H ₁₂	1,3,5-Trimethylbenzol	120,19	165	13

Abbildung 6 zeigt die Verdampfungskurve von Jet A-1 und von dem Modellgemisch der 15 gew.-% Fraktion. Die Verdampfungskurve ermöglicht eine Aussage über die Flüchtigkeit bzw. über den Siedebereich eines Mehrkomponentengemisches und liefert die Siedetemperatur über dem Massenprozent des verdampften Kraftstoffs. Die Verdampfungskurve von Jet A-1 basiert auf die vom Analyselabor *Petro Lab* mittels simulierter Destillation (ASTM D 2887) gemessenen Daten. Die Verdampfungskurve von dem Modellgemisch wird mit Aspen Plus generiert.

Daraus ist ersichtlich, dass eine zufriedenstellende Übereinstimmung des Destillationsverhaltens zwischen der 15 gew.-% Fraktion und dem Modellgemisch erreicht wird. Es ist nun möglich, mit Hilfe dieses Modellgemischs die experimentellen Untersuchungen und die Systemsimulation durchzuführen.

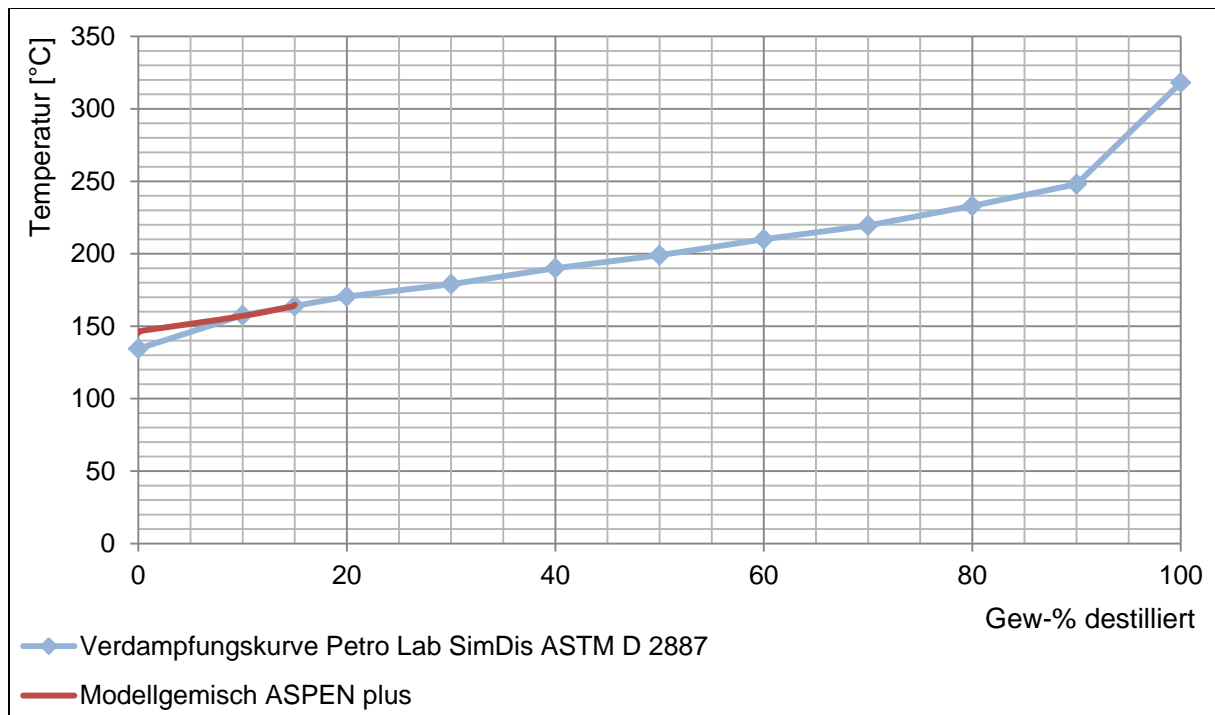


Abbildung 6: Verdampfungskurven von Jet A-1 und erstelltem Modellgemisch der 15 gew.-% Fraktion

3.2 Beschreibung der Testanlage

Die Bauteile der Testanlage sind so ausgelegt, dass sie bis zu einem inneren Überdruck von 10 bar stabil arbeiten. In Abbildung 7 wird das Schema der Testanlage dargestellt. Links sind die Gasleitungen zu sehen. Durch Steuerung mit Magnetventile kann die Testanlage entweder mit 100 % Stickstoff, 100 % Wasserstoff oder synthetischer Luft versorgt werden.

Vor dem Beginn des Versuches wird der Katalysator mit 100 % Wasserstoff bei 350 °C über zwei Stunden aufbereitet, um den Katalysator zu elementarem Platin zu reduzieren.

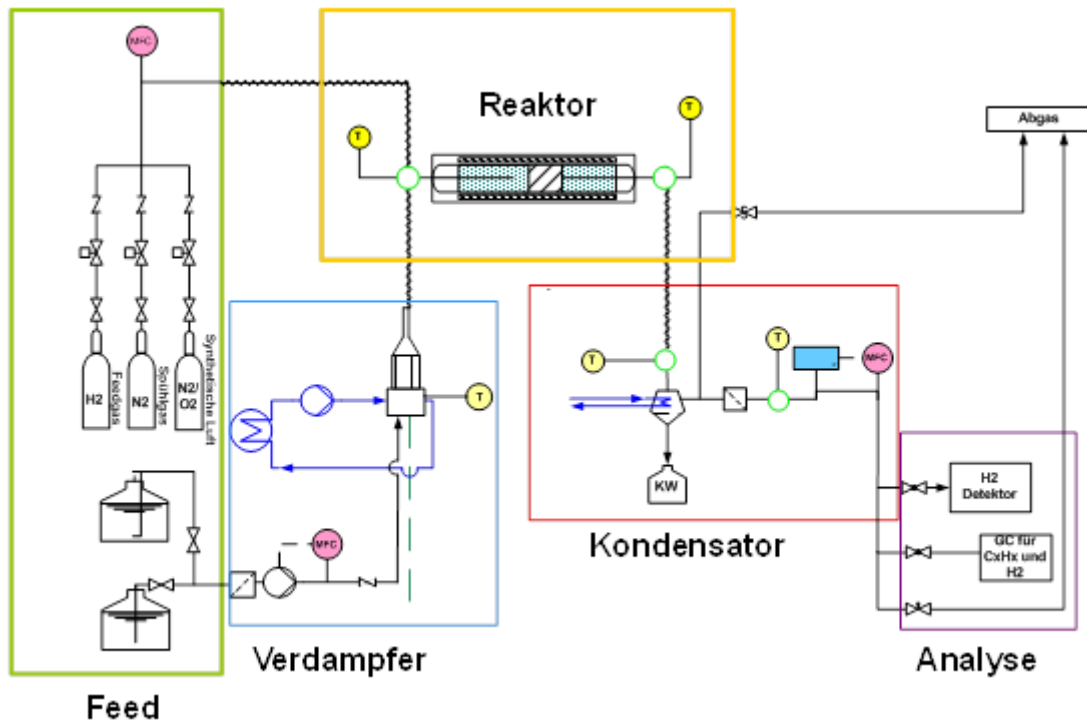


Abbildung 7: Schema der Testanlage

Das untersuchte Kerosin wird von einem Behälter über eine Mikrozahlringpumpe zu einem Kapillarverdampfer gefördert, wo es bei 350 °C verdampft. Das gasförmige Kerosin wird in den Reaktor bei 450 °C geleitet. Es besteht die Möglichkeit, einen Co-Feed zuzuführen. Bei der Zufuhr von Stickstoff als Co-Feed wird der Partialdruck von Kerosin abgesenkt, während die Wasserstoffzufuhr die Crackreaktionen reduziert.

In dem Reaktor sind zwei Thermoelemente angeordnet. Das erste Thermoelement zur Temperaturregelung des Reaktors sitzt am Anfang des Katalysatorbettes und misst die Eintrittstemperatur auf den Katalysator. Ein weiteres Thermoelement sitzt in der Mitte des Katalysatorbettes und misst dort die Temperatur. Nach dem Reaktor wird das Produktgas in einen Kühler geführt, der mit flüssigem Ethanol auf -10 °C kühlen kann. Dort werden auskondensierten Kohlenwasserstoffe aufgefangen, während das Produktgas weiter geführt wird. Nach einem Filter, der restliche kondensierbare Kohlenwasserstoffe entfernen soll, wird der Gasstrom zu den Analysegeräten geleitet. Die Analysegeräte sind unter der Ölwanne in dem Teststand angeordnet.

Als erstes gelangt das Gas zu einem permanenten Gasanalysator, der die Reinheit von Wasserstoff misst. Die Messung beruht auf der Wärmeleitfähigkeit der Stoffe und

benötigt daher einen Mindestdurchfluss. Nach der kontinuierlichen Aufzeichnung des Wasserstoffgehalts werden diskontinuierlich Proben gezogen und in einem Mikro Gaschromatograph analysiert. Der Gaschromatograph ist für Wasserstoff, Stickstoff, Methan, Ethan, Ethen, Propan und Propen kalibriert.

Nach dem Versuch wird der verbleibende Wasserstoff mit Stickstoff aus dem System gespült. Der Katalysator wird in einem Elementaranalysator auf Kohlenstoff untersucht. Die Messung beruht auf Pyrolyse und anschließende thermische Oxidation.

In Abbildung 8 ist Teil der Testanlage zur katalytischen Dehydrierung abgebildet. Links stehen die Gefäße für den Feed. Leicht erkennbar sind der blaue Ofen und der schwarze isolierte Kühler. Dahinter befinden sich die Magnetventile zur Gasversorgung.

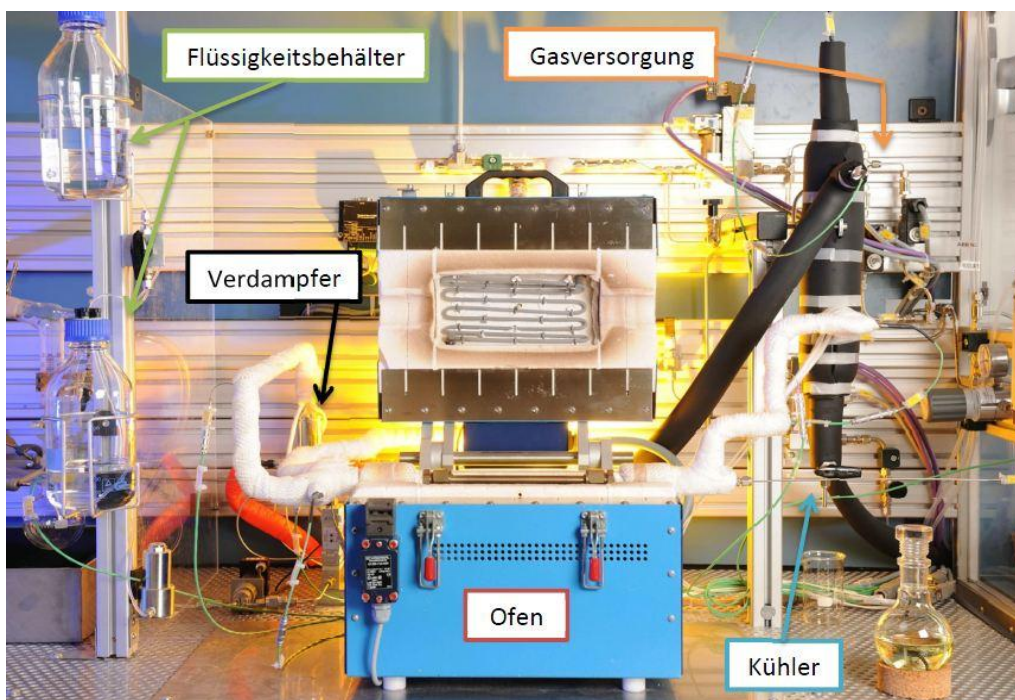


Abbildung 8: Versuchsbereich der katalytischen Dehydrierung

3.3 Rektifikation von Jet A-1 Kerosin

Die Rektifikation ist als Laborapparatur im Batchverfahren aufgebaut. Die Kolonne wird mit einer Sumpfleistung von 600 Watt angefahren. Das Kerosin wird aus einem Behälter am unteren Ende der Kolonne verdampft. Die Massenfraktion bis 15 gew.-%

kann bei atmosphärischem Druck erreicht werden. Diese wird über eine Kühlleitung auskondensiert und in kleinem Kolben gesammelt. Fraktionen mit höheren Siedetemperaturen werden durch stufenweise Druckabsenkung mit Hilfe einer Pumpe erreicht, um die thermische Zersetzung hochsiedender Komponente zu vermeiden. An der 14-stufigen Kolonne befindet sich keine Vorrichtung für einen geregelten Rücklauf; sie hat einen sogenannten wilden Rücklauf.

Die Fraktionen werden im Elementaranalysator auf den Schwefelgehalt gemessen und anschließend in der Anlage zur partiellen Dehydrierung eingesetzt.

In Abbildung 9 ist die gesamte Testanlage abgebildet. Links ist die Rektifikationskolonne zu sehen. In der Mitte liegen der Versuchsaufbau zur Dehydrierung und unten die dazugehörigen Analysegeräte.



Abbildung 9: Teststand zur Rektifikation und katalytischen Dehydrierung

Mit zunehmendem Massenanteil des destillierten Kopfprodukts am zugeführten Kerosin steigt der Schwefelanteil in der Fraktion. Daraus wird deutlich, dass sich die schwefelhaltigen Komponenten vor allem im hochsiedenden Bereich des Kerosins befinden. Die Schwefelkomponenten im Kerosin sind vor allem Benzothiophene und Thiophene [26]. Als Anhaltspunkt für die Simulation wird die Fraktion von 15 gew.-% gewählt.

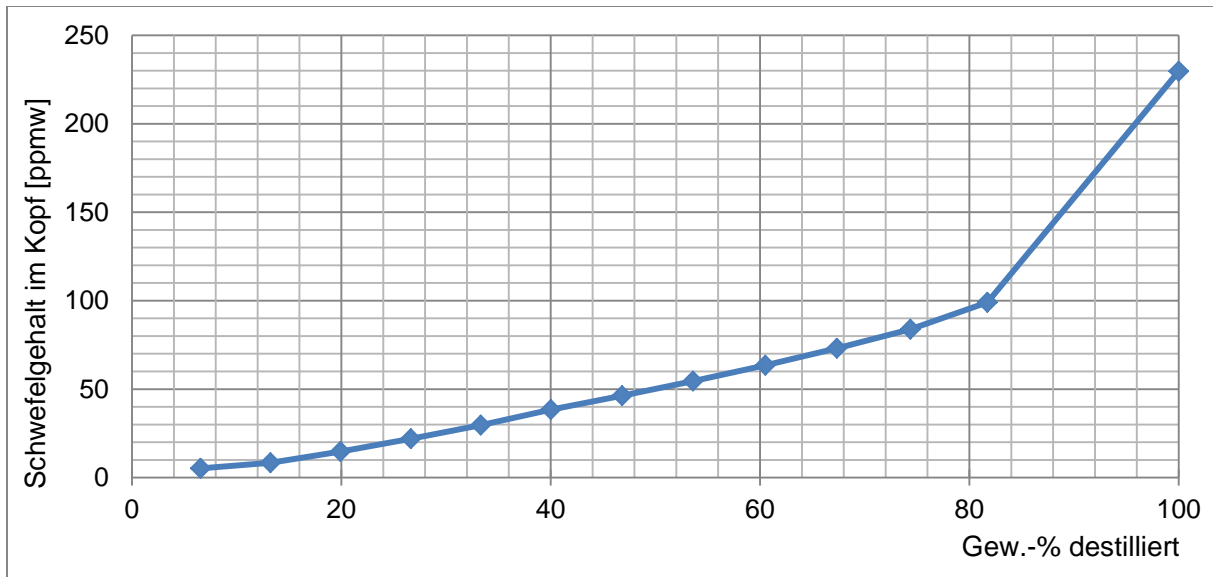


Abbildung 10: Ergebnis der Rektifikationsversuche

3.4 Grundlagen zu den Versuchen

In [27] wurde nach den optimalen Betriebsbedingungen untersucht, bei denen die größte Wasserstoffausbeute erzielt wird. In Tabelle 4 sind die Anhaltspunkte für weitere Versuche zusammengefasst.

Tabelle 4: Betriebsbedingungen für katalytische Dehydrierung nach [27]

Temperatur	450 °C
Druck	5 bar
Katalysator	1% Pt-1% Sn-0,5% K/Al ₂ O ₃
reale Kontaktzeit mit Katalysatorbett	4 Sekunde

- *Einfluss der Temperatur*

In [23] wird von Versuchen mit Jet A Kerosin und Pt/ Al₂O₃ berichtet. Dabei steigt die Produktivität von Wasserstoff steigt bis 480 °C an und fällt dann wieder. In [16] wurde das schwefelarme Jet A-1 Kerosin mit einem Pt-Sn/ Al₂O₃ Katalysator bei Temperaturen von 350 bis 550 °C untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Aktivität mit der Temperatur bis 450 °C ansteigt, während eine weitere Steigerung der Temperatur die Produktion von Wasserstoff, mitsamt einer Deaktivierung des

Katalysators, rapide herabsetzt. Diese Temperatur liegt in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur der Dehydrierungsreaktionen.

- *Einfluss des Druckes*

Es wurde in [27] Versuche mit 1 bar und 5 bar verglichen. Trotz höherer Verkokung auf dem Katalysator bei 5 bar ist die Produktivität und die Ausbeute deutlich besser. Bei hohem Druck wird der Kontakt des Feeds mit dem Katalysator intensiviert. Die aktiven Zentren werden allerdings sehr schnell von der Verkokung belegt und weiterer stofflicher Kontakt ist dann ausgeschlossen.

- *Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit*

Für den Versuch ist eine geringe Strömungsgeschwindigkeit des Feeds besser, da die Flächenbelastung des Katalysators geringer ist. Dies bewirkt eine Minderung des Crackens und der Verkokung, was eine Steigerung der Ausbeute und Produktivität bedeutet. Bei einer geringeren Strömungsgeschwindigkeit ist die reale Kontaktzeit des Feeds mit dem Katalysatorbett länger. Es wurde in [27] mit einer realen Kontaktzeit von ca. 4 Sekunden mit dem Katalysatorbett die besten Ergebnisse von Ausbeute und Produktivität erzielt.

Im Laufe dieser Arbeit wurde die Testanlage zur Verminderung des Verkokungsproblems umgebaut und liefert bisher leider noch kein aussagekräftiges Ergebnis. Das Verkoken des Katalysators wird zwar reduziert, aber eine zeitlich stabile Wasserstoffausbeute wird noch nicht erreicht.

4 Simulation mit Aspen Plus

In diesem Kapitel wird das Konzept der katalytischen Dehydrierung von ausgewählten Kerosinkomponenten mit vorgeschalteter Rektifikation in Aspen Plus abgebildet. Die Methodik zur stationären Modellierung der wesentlichen Apparate wird beschrieben. Ziel ist es, den Energiebedarf für ein System mit einer Kapazität von 1 kW_{el} zu ermitteln und anschließend eine Aussage über den Wirkungsgrad des Systems zu treffen. Als Referenzverfahren dient katalytische Dehydrierung eines schwefelarmen Kerosins (eng. ultra low sulphur kerosene, ULSK).

Das kommerzielle Simulationsprogramm Aspen Plus ist eines der meist genutzten Programmsysteme auf dem Gebiet der Fließschema-Simulation (Flowsheeting Simulation). Aspen Plus beruht auf der sequentiell-modularen Bearbeitung der Simulationsmodelle und ermöglicht die stationäre verfahrenstechnische Simulation von Trenn- und Stoffumwandlungsprozessen mit kontinuierlichen Stoff- und Energieströmen [28]. Aspen Plus verfügt über eine umfangreiche Bibliothek von Modellen zur Stoffdatenberechnung sowie die notwendigen Datenbanken für die benötigten Modellparameter.

4.1 Thermodynamische Grundlagen

Um die Stoff- und Energiebilanz eines Systems aufzustellen bzw. zu schließen, bedient sich das Simulationstool Aspen Plus der kubischer Zustandsgleichungen für reale Fluide, die von der Van-der-Waals Zustandsgleichung abgeleitet sind. Das thermodynamische Gleichgewicht ist erreicht, wenn Druck, Temperatur und die chemische Potentiale jeder Komponente in allen Phasen gleich sind.

$$T^1 = T^2 = \dots = T^n \quad (\text{thermisches Gleichgewicht}) \quad (4.1)$$

$$p^1 = p^2 = \dots = p^n \quad (\text{mechanisches Gleichgewicht}) \quad (4.2)$$

$$\mu^1 = \mu^2 = \dots = \mu^n \quad (\text{stoffliches Gleichgewicht}) \quad (4.3)$$

Die Indizes 1 bis n stellen dabei verschiedene Phasen dar, der Index i bezeichnet unterschiedliche Komponenten.

Neben dem mechanischen und thermischen Gleichgewicht stellt sich ein stoffliches Gleichgewicht ein, bei dem die chemischen Potentiale der Phasen μ gleich sein müssen. Sie lässt sich über die Fugazität f_i ausdrücken.

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p^0) + RT \cdot \ln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) \quad (4.4)$$

Somit gilt im Phasengleichgewicht die Isofugazitätsbedingung:

$$f_i^V = f_i^L \quad (4.5)$$

Da Fugazitäten allerdings keine messbaren Größen sind, muss das reale Verhalten über Fugazitätskoeffizienten und Aktivitätskoeffizienten beschrieben werden. Es gibt zwei Möglichkeiten zur Beschreibung der Dampf/ Flüssigkeits-Gleichgewicht. Die erste besteht darin, Zustandsgleichungen für jede Phase zu formulieren. Alternative kann das Gleichgewicht über Fugazitätskoeffizienten φ für die Dampfphase sowie Aktivitätskoeffizienten γ und Sättigungsdampfdrücke p^s beschrieben werden.

In Aspen Plus sind die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungsmethode (eng. property methods) in vier Gruppen unterteilt, die mit verschiedenen Ansätzen hinterlegt sind.

- Ideale Berechnungsmethode
- Zustandsgleichungen-Berechnungsmethode
- Aktivitätskoeffizienten-Berechnungsmethode
- Berechnungsmethode für spezielle Systeme

Die Wahl einer geeigneten Berechnungsmethode ist der entscheidende Schritt bei jeder Simulation und kann mit Hilfe des Entscheidungsbaums in Aspen Plus getroffen. Abbildung 11 zeigt einen Abschnitt des Entscheidungsbaums in Aspen Plus.

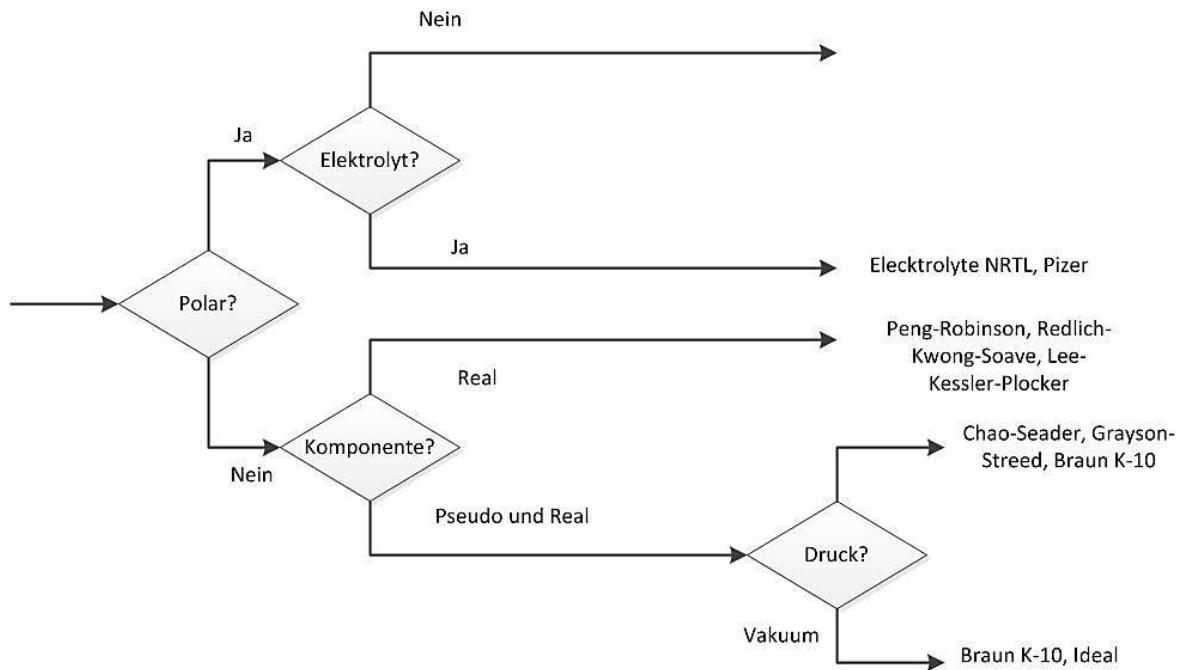


Abbildung 11: Abschnitt des Entscheidungsbaums zur Wahl der Berechnungsmethode in Aspen Plus [29]

In dieser Arbeit wird die Berechnungsmethode Braun K-10 (BK10) wegen ihrer besten Eignung zur Modellierung von Kerosin gewählt. Sie ist eine spezielle thermodynamische Berechnungsmethode für petrochemische Anwendungen und basiert auf die Braun K-10 Gleichgewichtskonstanten, die aus K-10 Kurven für reale Komponente und Erdölfractionen ermittelt werden. BK10 eignet sich für Vakuum- und Niederdruckanwendungen mit einem Temperaturbereich von 170 °C bis 430 °C [29].

4.2 Beschreibung des Verfahrenskonzepts

In Abbildung 12 wird das verwendete Modell dargestellt. Das Kerosin wird zunächst durch Wärmeübertrager WT1 vorgewärmt, bevor es der Rektifikationskolonne im Zulaufquerschnitt zugeführt wird. Die Kolonne soll nun, im Gegensatz zur diskontinuierlichen Destillation im Labor, kontinuierlich betrieben werden. Die schwefelreduzierte Fraktion wird am Kopf der Kolonne entnommen, während die restliche Kerosinfraktion am Sumpf entnommen wird. Das Sumpfprodukt soll für die Antriebsturbine weitergenutzt werden. Das flüssige Kopfprodukt wird durch die Pumpe P1 auf einen höheren Druck gebracht und in den WT2 geleitet, wo er verdampft und auf die Betriebstemperatur im Reaktor gebracht wird.

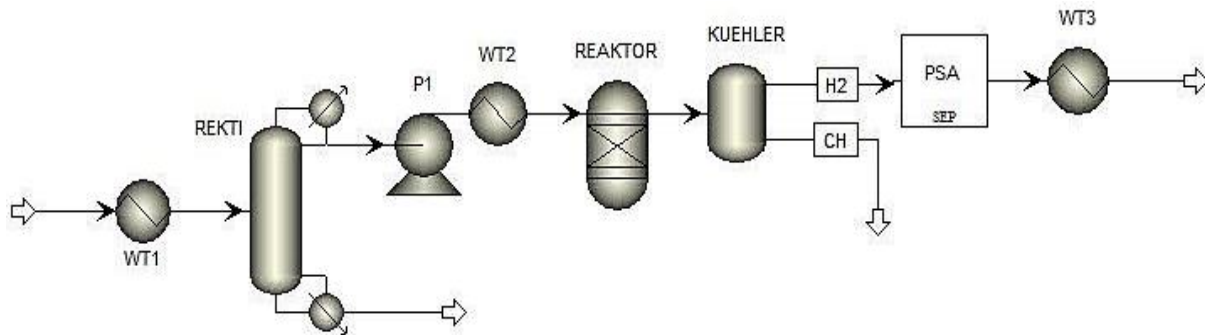


Abbildung 12: Verfahrenskonzept zur katalytischen Dehydrierung von Jet A-1 Kerosin

In dem Reaktor findet die katalytische Dehydrierung statt. Da Dehydrierung eine endotherme Reaktion ist, muss Wärme zugeführt werden. Nach dem Verlassen des Reaktors wird der Produktstrom in den Kühler geleitet. Dort werden die langkettigen Kohlenwasserstoffen auskondensiert und in die Antriebsturbine geleitet, während das Produktgas, das überwiegend Wasserstoff enthält, weiter geführt wird. Mit Hilfe des nachgeschalteten Druckwechsel-Adsorbers (PSA) wird das Endprodukt Wasserstoff mit der gewünschten Reinheit gewonnen. Schließlich wird der Wasserstoffstrom auf 80 °C erwärmt, die übliche Betriebstemperatur einer PEM-Brennstoffzelle.

Tabelle 5: Übersicht über die Prozessbedingungen

Wärmeübertrager WT1	$T = 20 \text{ °C} \rightarrow T = 196,55 \text{ °C}$
Rektifikationskolonne	Kontinuierlich mit 14 Trennstufen, $p = 1 \text{ bar}$
Pumpe P1	$P = 1 \text{ bar} \rightarrow p = 5 \text{ bar}$
Wärmeübertrager WT2	$T = 179,27 \text{ °C} \rightarrow T = 450 \text{ °C}$
Reaktor	Gibbs-Reaktor, isotherm, $T = 450 \text{ °C}$, $p = 5 \text{ bar}$
Kühler	$T = 450 \text{ °C} \rightarrow T = 30 \text{ °C}$
Druckwechsel-Adsorber (PSA)	$T = 30 \text{ °C}$, $p = 5 \text{ bar}$
Wärmeübertrager WT3	$T = 30 \text{ °C} \rightarrow T = 80 \text{ °C}$

4.3 Modellierung der Rektifikationskolonne

4.3.1 Theoretische Grundlagen der Rektifikation

Die Rektifikation wird auch Gegenstromdestillation genannt. Es handelt sich bei der Rektifikation immer um einen kontinuierlichen Prozess, der im Gegenstrom von Dampf und Flüssigkeit betrieben wird.

Im Sumpf wird das Sumpfprodukt abgezogen und ein Teil wird über einen Verdampfer wieder zurückgeführt. Dieses Dampfgemisch enthält größtenteils schwerer aber auch leichter siedende Komponente. Im Kopf wird der Brüden abgezogen und kondensiert. Auch hier wird ein Teil des Kopfproduktes wieder zurück in die Kolonne geführt. Hier besteht das flüssige Gemisch aus mehr leichter und weniger schwerer siedender Komponente.

Die flüssigen und dampfförmigen Phasen treffen sich nun im Gegenstrom und es findet ein Stoff- und Wärmeaustausch statt. Dabei gibt der Dampfstrom Wärme an den Liquidstrom ab, wobei diese Energie genutzt wird, um den im Liquidstrom enthaltenden leichter siedenden Stoff wieder zu verdampfen. Im Gegenzug wird die schwerer siedende Komponente aus dem Dampfstrom wieder verflüssigt, indem es die Wärme an den Liquidstrom abgegeben hat. Dieses Prinzip der Stofftrennung findet nun umso besser statt, je mehr Böden eingebaut sind, ist aber auch vom Rücklaufverhältnis und der Heizleistung, sowie den Siedepunkten der zu trennenden Stoffe abhängig. Die Kolonneneinbauten (Böden, Füllkörper oder geordnete Packungen) sorgen für eine größtmögliche Kontaktfläche und daher für einen besseren Stoff- und Wärmeaustausch.

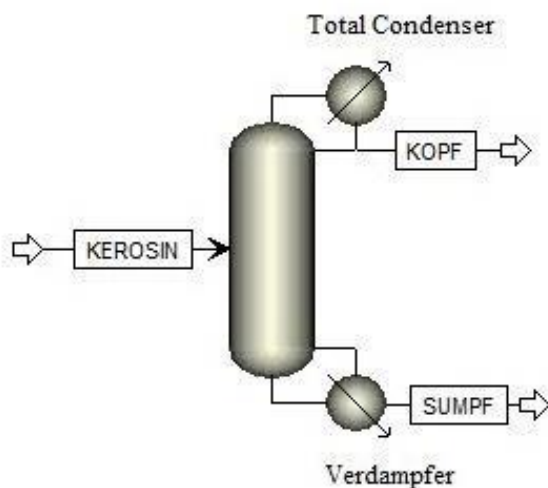


Abbildung 13: Rektifikation

Das Kerosin ist eine komplexe Mischung mit einem Siedebereich von etwa 150 °C bis 315 °C. Der Schwefel ist chemisch an den Kohlenwasserstoffen gebunden, die sich im höher siedenden Bereich wiederfinden. Das nun schwefelarme Kopfprodukt kann in den Dehydrierungsreaktor geleitet werden.

4.3.2 Berechnungsmodell

Nach [30] beträgt der Feedstrom für die katalytische Dehydrierung 15 – 20 nl/h. Dies entspricht bei einer 15 gew.-% Fraktion einem Kerosinstrom von ca. 50 kg/h. Das Kerosin wird als Assay mit Pseudokomponenten und definiertem Siedeverhalten abgebildet. Dabei wird der Siedeverlauf des Kerosins mittels simulierter Destillation ASTM D 2887 gemessen. Die daraus resultierende Verdampfungskurve wird in Intervallen geschnitten. Jedes Intervall repräsentiert eine Pseudokomponente oder hypothetischen Kohlenwasserstoff bestimmter Standardsiedetemperatur [31]. Pseudokomponenten besitzen nur physikalische aber keine chemische Eigenschaften.

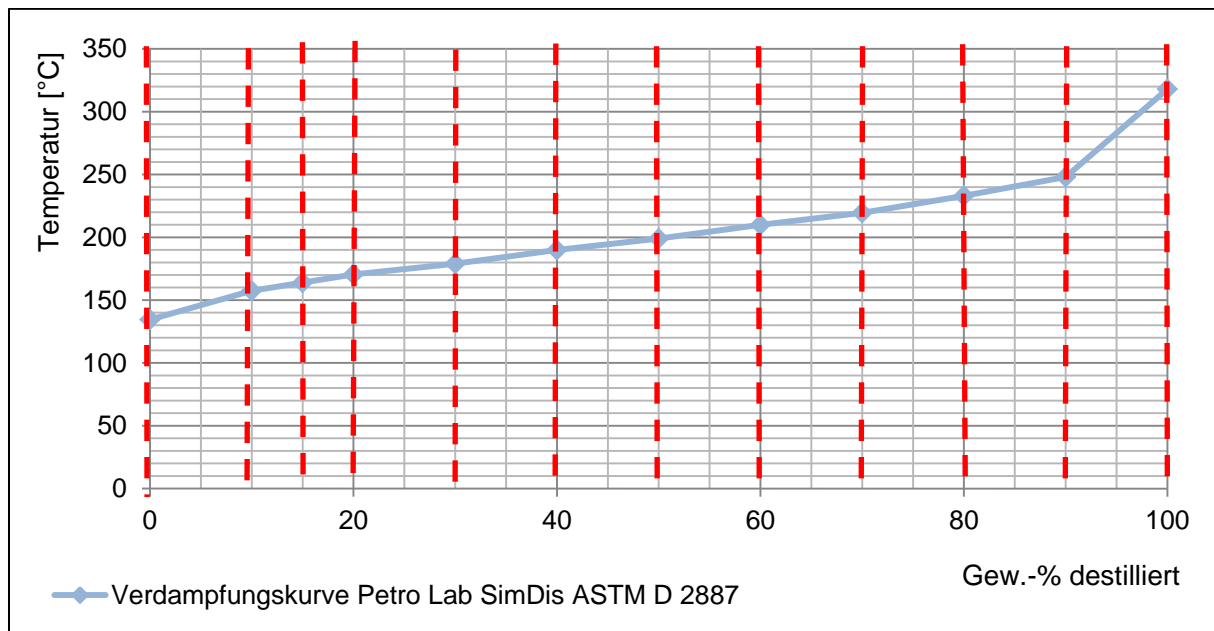


Abbildung 14: Erzeugung der Pseudokomponente

Nach Eingabe der Standardsiedetemperaturen, dem Molekulargewicht und der Dichte in Aspen Plus werden Pseudokomponenten automatisch erzeugt. Diese Daten sind dem Anhang A zu entnehmen.

Die Fraktionierung des Kerosins wird in Aspen Plus mit einer RadFrac-Kolonne (rigorous 2 or 3-phase fractionation for single columns) durchgeführt. Sie ist eine 14-stufige Kolonne, wobei der Feedstrom dem 1. Boden zugegeben wird, da eine möglichst hohe Reinheit des Kopfprodukts zu erzielen ist [32]. Jeder Boden wird idealisiert als theoretische Trennstufe betrachtet. In einer theoretischen Trennstufe findet der maximal mögliche Stoff- und Wärmeaustausch statt. Diese Bodenzahl entspricht der Bodenzahl der diskontinuierlich betriebenen Kolonne im Labor und

wird in dieser Arbeit wegen mangelnder Daten über das Gleichgewicht zwischen Kerosin und Schwefelverbindungen nicht detailliert untersucht. In der Kolonne herrscht ein Druck von 1 bar. Im Kondensator wird der gesamte Dampf kondensiert.

Der Energiebedarf der Rektifikation ist von dem thermischen Zustand des Kerosins, dem Verhältnis zwischen dem entnommenen Kopfprodukt und zugeführten Kerosinstrom und dem Rücklaufverhältnis abhängig. Der Kerosinstrom kann im Siedezustand, als unterkühlte Flüssigkeit, teilweise verdampft, dampfförmig im Sättigungszustand oder als überhitzter Dampf zugeführt werden. In der Praxis erfolgt der Zulauf häufig im flüssigen Zustand und auf Siedetemperatur erhitzt [32]. Bei diesem Zustand wird keine weitere Wärmezufuhr aus dem Verdampfer zur Erwärmung des Kerosinstroms benötigt.

Aus den experimentellen Versuchen mit diskontinuierlicher Destillation liegt der Schwefelgehalt unter 20 ppmw bei einer 15 gew.-% Fraktion. Das Verhältnis des Destillatstroms zu Kerosinstrom beträgt daher 0,15.

Eine wesentliche Herausforderung bei dieser Modellierung ist die Berechnung des erforderlichen Rücklaufverhältnisses, da die Destillation im Labor mit wildem Rücklauf arbeitet. Dafür wird eine Schwefelkurve erstellt, die den Schwefelgehalt des Kopfprodukts in Abhängigkeit von destilliertem Massenanteil darstellt. Als zusätzliche Eigenschaft können Schwefelanteile den Pseudokomponenten zugeordnet werden. Damit die Schwefelverteilung der destillierten Fraktionen den experimentellen Ergebnissen entspricht, wird das Rücklaufverhältnis auf 2,77 angepasst.

4.3.3 Übersetzung der Pseudokomponenten in realen Komponenten

Da für die Modellierung des Dehydrierungsreaktors realen Komponenten benötigt werden, müssen die Pseudokomponenten im Kopfstrom in realen Komponenten übersetzt werden. Dies erfolgt mit einem „Selector“ in Aspen Plus. Ein „Selector“ ist ein Switch zwischen mehreren Eingangsströmen. Hier sind die Eingangsströme der Kopfstrom und der 15MASSFR, ein Modellgemisch von 15 gew.-% Fraktion.

Mit der Transfer-Funktion werden der Massenstrom, die Temperatur und der Druck des Kopfstroms in den 15MASSFR-Strom übertragen. Der Feedstrom besitzt somit die Zusammensetzung des Modellgemisches, gleichzeitig auch die thermodynamischen Zustände des Kopfstroms.

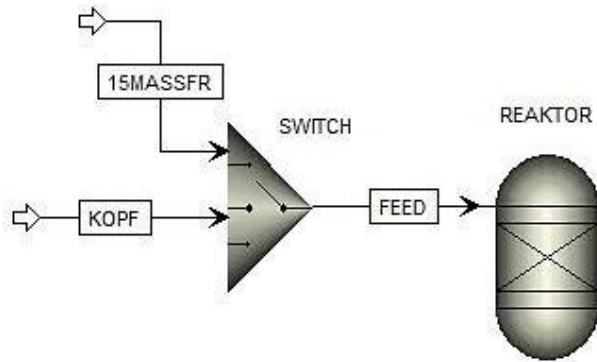


Abbildung 15: Übersetzung der Pseudokomponenten in realen Komponenten

4.4 Modellierung des Reaktors

Die 15 gew.-% Fraktion des Jet A-1 Kerosins besteht aus ca. 150 Kohlenwasserstoffen, die in einer Vielzahl von Reaktionen im Verlauf der katalytischen Dehydrierung eingehen. Eine Modellierung aller diesen Reaktionen wäre unmöglich. Es ist daher entscheidend, die ablaufenden Reaktionen mit einfachen Modellreaktionen zu beschreiben, damit die Produktgaskonzentrationen, die Umsätze und der Energiebedarf der katalytischen Dehydrierung bewertet werden können.

Nach [30] wird bei einem 1 kW_{el} System eine thermische Leistung von $0,5 - 1,6 \text{ kW}$ für den Dehydrierungsreaktor benötigt. Der Reaktor arbeitet bei 450 °C und 5 bar . Eine Ausbeute von $83 - 158 \text{ nl H}_2 / \text{kg Feed}$ ist zu erwarten. Die maximale Wasserstoffausbeute beträgt $158 \text{ nl H}_2 / \text{kg Feed}$, mit der Annahme, dass sich beinahe nur die Cycloalkane umsetzen lassen und diese nur zu einem beschränkten Anteil vorhanden sind. Der mittlere Energiebedarf der Dehydrierungsreaktionen beträgt ca. $80 \text{ kW} / \text{mol H}_2$ und entspricht einem Drittel des Heizwertes von Wasserstoff.

4.4.1 Gibbs-Reaktor

Der Dehydrierungsreaktor wird als ein Gibbs-Reaktor abgebildet. Der Gibbs-Reaktor basiert auf eine nicht-stöchiometrische Methode zur Berechnung des Gleichgewichts in Multikomponenten- und Multiphasen-System [33]. Der thermodynamische Gleichgewichtszustand wird bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p

durch die Minimierung der freien Enthalpie erreicht. Das Problem der Minimierung der freien Enthalpie kann man formulieren als:

$$\text{minimal sei} \quad G(T, p, \vec{n}) = \sum_h^{AP} \sum_{j=1}^{AS} n_j^h \mu_j^h \quad (4.6)$$

In Aspen Plus kann das chemische Gleichgewicht durch Angabe von Molstromverbrauch (eng: molar extent of a reaction) limitiert werden. So können die experimentell ermittelten Konversionsraten von jeden Komponenten des Modellgemisches in die Simulation integriert werden.

4.4.2 Berechnungsmodell

Da noch keine experimentelle Analyse zur Verfügung steht, werden folgende Reaktionsgleichungen anhand [34] und [23] erstellt. Die Dehydrierungsreaktionen von den Paraffinen und Iso-Paraffinen haben eine Konversionsrate von 20 %, während deren Crackreaktionen 6 bzw. 2,2 %. Im Gegensatz zu den sehr leicht dehydrierbaren Cycloalkanen nehmen die Aromaten wegen ihrer stabilen Strukturen an der Dehydrierungsreaktion nicht teil. Dabei wird angenommen, dass die Reaktionen parallel laufen und dass, die Produkte nicht mehr weiter reagieren.

Tabelle 6: Reaktionsgleichungen für das Modellgemisch von 15 gew.-% Fraktion

	Edukt	Produkt 1	Produkt 2	Konversion [%]
1.	Oktan	Okten	Wasserstoff	20
2.	Nonan	Nonen	Wasserstoff	20
3.	Dekan	Deken	Wasserstoff	20
4.	Isooktan	Isookten	Wasserstoff	20
5.	Ethylcyclohexan	Ethylbenzol	Wasserstoff	100
6.	Tetralin	Napthen	Wasserstoff	100
7.	Oktan	Hepten	Methan	6
8.	Nonan	Okten	Methan	6
9.	Dekan	Nonen	Methan	6
10.	Oktan	Hexen	Ethan	2,2
11.	p-Xylol	-	-	0
12.	Trimethylbenzol	-	-	0

Da bei dem Gibbs-Reaktor die Konversionsrate nicht direkt angegeben werden kann, muss diese zunächst mit folgender Beziehung in Molstromverbrauch umgerechnet werden.

$$\dot{n}_{verbrauch,i} = \frac{\dot{m}_{Feed} \cdot w_i}{M_i} \cdot k_i \quad (4.7)$$

Für die Modellierung des Reaktors wird eine separate Excel-Datei erstellt, die die stöchiometrischen Rechnungen durchführen soll. Dabei lässt sich die Zusammensetzung des Produktgases vorberechnen.

The screenshot shows the 'Edit Stoichiometry' dialog box with the following details:

- Reaction No.: 1
- Reactants:

Component	Coefficient
OCTAN	-1
*	
- Products:

Component	Coefficient
OCTEN	1
H2	1
*	
- Products generation:
 - Molar extent: 1.8121 mol/hr
 - Temperature approach: C

Below the dialog is a table of non-reacting feed components:

Component	Mole flow mol/hr	Fraction
OCTEN	2,4787	
NONEN	5,7116	
DECEN	4,6071	
ISOOCTEN	1,2081	
EBENZOL	8,0207	
NAPHTHEN	6,8076	
CH4	1,5039	
HEPTEN	0,2364	
HEXEN	0,0867	
ETHAN	0,0867	
C	0	
PXYLOL	10,5962	
TRIMBENZ	8,1122	
*		

Abbildung 16: Modellierung mit Gibbs-Reaktor

In Aspen Plus erfolgt diese Berechnung über ein Fortran oder „calculator“. Dieser Schritt ist notwendig, da der Molstromverbrauch vom Massenstrom des Feeds abhängig ist. In Abbildung 16 rechts sind alle Produkte aufgelistet. Der Molstrom von jedem Stoff ist die Summe der Molströme dieses Stoffes aus den Reaktionen in Tabelle 6. Die hier eingetragenen Werte sind nur bei einem Feedstrom von 7,5 kg/h gültig und dienen als Referenzwerte für die Fortranbefehle. Die Fortranbefehle ist dem Anhang B zu entnehmen.

Zur Berechnung des Wärmebedarfs der katalytischen Dehydrierung werden die einzelnen Reaktionsenthalpien summiert. Dabei ist die Reaktionsenthalpie die Differenz der Enthalpien der Produkte und Edukte. Nach Aspen Plus beträgt der Energiebedarf des Dehydrierungsreaktors 0.964 kW bei einer Ausbeute von 128,48 nl H₂/ kg Feed.

4.5 Modellierung des Druckwechsel- Adsorbers

Um eine Beeinträchtigung der Funktion des Anodenkatalysators der PEM-Brennstoffzelle zu vermeiden, ist eine Wasserstoffreinheit von 99,99 % erforderlich [35]. In dem Kühler erfolgt eine Grobreinigung des Produktgases bei 30 °C. Dort werden die langkettigen Kohlenwasserstoffe auskondensiert. In Tabelle 7 wird die Zusammensetzung des Produktgases vor und nach dem Kühler zusammengefasst.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Ströme vor und nach dem Kühler

Stoffe	Vor dem Kühler [Molanteil]	Nach dem Kühler [Molanteil]
Wasserstoff	0,408	0,963
Methan	0,014	0,033
Oktan	0,027	238 ppm
Nonan	0,078	237 ppm
Dekan	0,070	79 ppm
Isooktan	0,020	527 ppm
P-xylol	0,100	502 ppm
Trimethylbenzol	0,077	129 ppm
Deken	0,019	25 ppm
Nonen	0,027	96 ppm
Okten	0,014	143 ppm
Isookten	0,005	120 ppm
Ethylbenzol	0,076	444 ppm
Napthen	0,064	8 ppm
Hepten	0,002	72 ppm
Hexen	817 ppm	82 ppm
Ethan	817 ppm	0,002

Die erforderliche Reinheit von 99,99 % an Wasserstoff ist nach dem Kühler nicht erreicht. Daher ist eine Feinreinigung des Produktgases mittels Druckwechsel-Adsorption notwendig.

4.5.1 Theoretische Grundlage

Unter Adsorption wird die Anlagerung und Bindung bestimmter Komponenten aus einer fluiden Phase (flüssig oder gasförmig) an eine feste Phasengrenzfläche verstanden. Zu den technischen Adsorbentien gehören die Aktivkohle, das Kohlenstoff-Molekularsieb, das Zeolithische Molekularsieb und die Kieselgel. Die Adsorption wird bezüglich des Gleichgewichts durch erhöhten Druck und tiefe Temperatur begünstigt [32].

Bei dem Druckwechselverfahren oder auch PSA („Pressure Swing Adsorption“) wird durch Absenken des Gesamtdrucks der Partialdruck proportional abgesenkt und damit die Beladung des Adsorbens verringert. Dieses Verfahren ist bei schwach adsorbierenden Stoffen besonders geeignet und hat daher seinen Hauptanwendungsgebiet bei Adsorption leichtflüchtiger Gase, der Trennung und Reinigung von Gasen sowie der Trocknung von Luft in Druckluftanlagen [32].

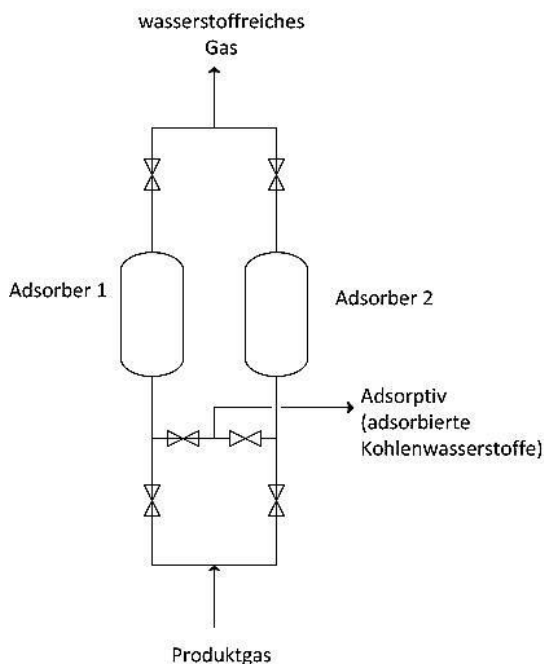


Abbildung 17: Druckwechselverfahren mit zwei Adsorbern

Druckwechselverfahren arbeiten üblicherweise mit mehreren (2 oder 4) zyklisch geschalteten Adsorbern. In einem bestimmten Zeitintervall wird das Produktgas bei hohem Druck in Adsorber 1 vom Adsorptiv gereinigt. Währenddessen wird Adsorber 2 bei geringem Druck regeneriert. Ist Adsorber 1 beladen, muss er auf Regenerationsbetrieb umgeschaltet werden, während Adsorber 2 auf Adsorption geschaltet wird. Dazu muss Adsorber 1 entspannt und Adsorber 2 auf den zur

Adsorption erforderlichen höheren Druck bespannt werden. Diesen Zyklen finden im Wechsel statt.

4.5.2 Berechnungsmodell

In Aspen Plus wird der Adsorber als Black Box mit einem „Separator“ abgebildet. Die Komponenten im Eingangsstrom teilen sich je nach ihrem Adsorptionskoeffizient in zwei Ausgangsströmen. Der Adsorptionskoeffizient wird in der Simulation durch die „Split fraction“ definiert.

Ein erhöhter Druck führt zur höheren Wasserstoffreinheit, allerdings schlechteren Wasserstoffgewinnung [36]. Bei der Modellierung wird angenommen, dass der Adsorber optimal arbeitet. Eine Wasserstoffgewinnung (Wirkungsgrad) von 80 % und Wasserstoffreinheit von 100 % ist zu erwarten. In Aspen Plus wird so definiert, dass 20 % des Wasserstoffs im Offgas abgeführt werden.

Outlet stream conditions

Outlet stream: **BRENNST**

Substream: **MIXED**

Component ID	Specification	Basis	Value	Units
CH4	Split fraction		1	
H2O	Split fraction			
CO2	Split fraction			
CO	Split fraction			
N2	Split fraction			
O2	Split fraction			
H2	Split fraction		0.2	
OCTAN	Split fraction			
NONAN	Split fraction		1	
DECAN	Split fraction		1	
ISODCTAN	Split fraction			
ETHYLCHX	Split fraction			
TETRALIN	Split fraction			
PXYLDL	Split fraction			
TRIMBENZ	Split fraction			
DECEN	Split fraction		1	
NONEN	Split fraction		1	
OCTEN	Split fraction			
ISODCTEN	Split fraction			
EBENZOL	Split fraction			
NAPHTHEN	Split fraction			
HEPTEN	Split fraction			
HEXEN	Split fraction			
ETHAN	Split fraction			

Abbildung 18: Modellierung des PSA

4.6 Berechnung des Wirkungsgrades

Bei der Berechnung des Wirkungsgrades werden die Wärmeverluste nicht berücksichtigt. Der Wärmebedarf von jeden Apparaten wird separat durch externe Heizquelle gedeckt. Das System führt seine Abwärme mit dem Kühlwasser ab.

In Tabelle 8 und 9 sind die Kennwerte zur Berechnung des Wirkungsgrades des Systems ohne Wärmeintegration zusammengefasst. Diese Kennwerte werden aus der Simulation ermittelt.

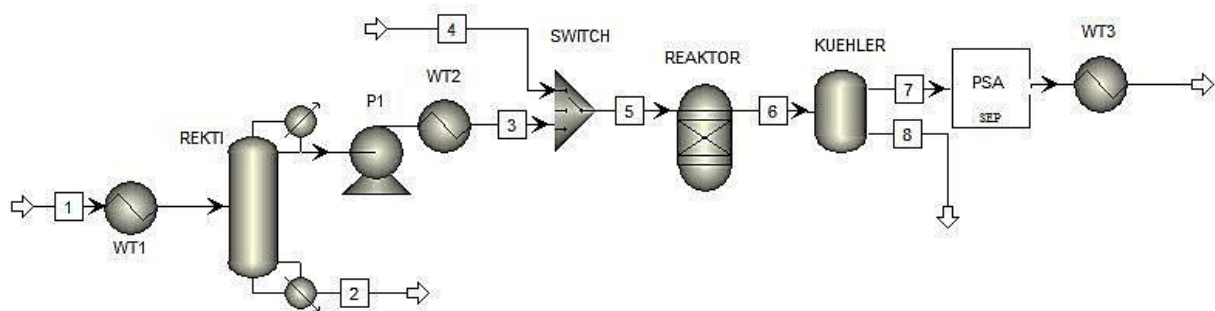


Abbildung 19: Fließbild in Aspen Plus zur katalytischen Dehydrierung von Jet A-1 Kerosin (ohne Wärmeintegration)

Tabelle 8: Prozessströme mit deren Massenströmen und Heizwerten

Nr.	Strom	Massenstrom, \dot{m} [kg/h]	Heizwerte, H_u [MJ/kg]
1	Kerosin	50,000	43,387
2	Sumpf	42,50	43,355
3	Kopf	7,500	43,555
4	15MASSFR (Modellgemisch)	7,500	42,789
5	Feed	7,500	42,789
6	Produktgas	7,500	43,211
7	Wasserstoff im Gasstrom	0,087	119,958
8	auskondensierte CH	7,374	42,285

Tabelle 9: Energiebedarf des Systems (ohne Wärmeintegration)

	Typ	Leistung [kW]
Wärmeübertrager WT1	Wärmebedarf	5,939
Verdampfer (Rektifikation)	Wärmebedarf	2,711
Kondensator (Rektifikation)	Kältebedarf	-2,652
Pumpe P1	Elektrische Leistung	0,004
Wärmeübertrager WT2	Wärmebedarf	2,168
Reaktor	Wärmebedarf	0,964
Kühler	Kältebedarf	-1,539
Wärmeübertrager WT3	Wärmebedarf	0,014

Im Allgemein ist der Wirkungsgrad η durch

$$\eta = \frac{\text{produzierte elektrische Leistung (Nutzen)}}{\text{zugeführte Leistung (Aufwand)}} \quad (4.8)$$

definiert. Zu dem Aufwand des Systems gehört außer der zugeführten Wärme- und Pumpenleistung auch der Verlust der Brennstoffleistung in Triebwerken. Dieser Verlust entspricht dem Unterschied der produzierten Wärmeleistung bei Verbrennung von Kerosin und bei Verbrennung von dehydriertem Kerosin (auskondensierten Kohlenwasserstoffen und Sumpf). Aus Tabelle 8 ist ersichtlich, dass der Heizwert des Modellgemischs von dem tatsächlichen Heizwert des Kopfprodukts abweicht. Diese Abweichung ist bei der Berechnung des zusätzlichen Systemaufwands zu berücksichtigen.

Der zusätzliche Systemaufwand durch Verlust an Kerosinleistung berechnet sich daher mit folgender Gleichung.

$$\dot{H}_{Kerosin} = \dot{m}_1 \cdot H_{u,1} - \dot{m}_2 \cdot H_{u,2} - \dot{m}_8 \cdot H_{u,8} - \dot{m}_3 \cdot (H_{u,3} - H_{u,4}) \quad (4.9)$$

Die produzierte elektrische Leistung P_{el} lässt sich mit folgender Gleichung berechnen.

$$P_{el} = \eta_{BZ} \cdot \eta_{Ad} \cdot \dot{m}_7 \cdot H_{u,7} \quad (4.10)$$

Bei Berechnung mit Excel ergibt sich den zugeführten Aufwand von 14,36 kW und produzierte elektrische Leistung von 1,16 kW. Für die Erzeugung von 1 kW_{el} muss also 12,38 kW Leistung zugeführt werden. Ohne Wärmeintegration beträgt der

Wirkungsgrad der katalytischen Dehydrierung der 15 gew.-% Fraktion somit 8,08 %. Für eine maximale Ausbeute von 158 nl H₂/ kg Feed ergibt sich rechnerisch ein maximaler Wirkungsgrad von 9,9 %. Ein Brennstoffleistungsverlust von 0,42 % ist zu erwarten.

4.7 Referenzverfahren: Verdampfung von ULSK

Für die Bewertung dieses Verfahrenskonzepts dient katalytische Dehydrierung eines schwefelarmen Kerosins (ULSK) ohne vorhergehende Rektifikation als Referenzverfahren. Dieses Kerosin wird in der Raffinerie entschwefelt. Sein Schwefelgehalt liegt bei ungefähr 7 ppmw.

In Abbildung 20 ist das Referenzverfahren dargestellt.

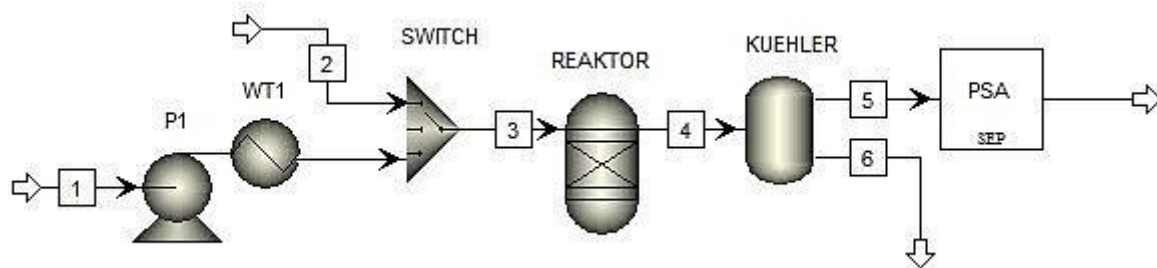


Abbildung 20: Fließbild in Aspen Plus zur katalytischen Dehydrierung von ULSK (ohne Wärmeintegration)

Das ULSK wird zunächst mit Hilfe der Pumpe P1 auf den gewünschten Druck von 5 bar gebracht. Im Wärmeübertrager WT1 finden die Vorwärmung, die Verdampfung und die Überhitzung des ULSK statt. Bei einem erhöhten Druck siedet das ULSK bei einer höheren Temperatur, was einem größeren Wärmebedarf entspricht. Alternativ könnte das ULSK bei 1 bar erhitzt und danach verdichtet werden. Allerdings wird ein unerwünschtes zwei Phasensystem durch Verflüssigung des Gases erzeugt.

Das ULSK hat in erster Näherung die gleiche Zusammensetzung wie die 15 gew.-% Fraktion des Jet A-1 Kerosins. Der Massenstrom von ULSK für 1 kW_{el} System beträgt 7,5 kg/h. Der Dehydrierungsreaktor sowie die Grob- und Feinreinigungsstufen werden mit der im Kapitel 4.4 und 4.5 beschriebenen Methodik modelliert. In Tabelle 10 werden die Prozessbedingungen zusammengefasst.

Tabelle 10: Übersicht über die Prozessbedingungen (Referenzverfahren)

Pumpe P1	P = 1 bar → p = 5 bar
Wärmeübertrager WT1	T = 20 °C → T = 450 °C
Reaktor	Gibbs-Reaktor, isotherm, T = 450 °C, p = 5 bar
Kühler	T = 450 °C → T = 30 °C
Druckwechsel-Adsorber (PSA)	T = 30 °C, p = 5 bar

Die Kennwerte zur Berechnung des Wirkungsgrades sind Tabelle 11 und 12 zu entnehmen.

Tabelle 11: Prozessströme mit deren Massenströmen und Heizwerten (Referenzverfahren)

Nr.	Strom	Massenstrom, \dot{m} [kg/h]	Heizwerte, H_u [MJ/kg]
1	ULSK	7,500	43,387
2	Modellgemisch	7,500	42,789
3	Feed	7,500	42,789
4	Produktgas	7,500	43,211
5	Wasserstoff im Gasstrom	0,087	119,958
6	auskondensierte CH	7,374	42,285

Tabelle 12: Energiebedarf des Referenzverfahrens (ohne Wärmeintegration)

	Typ	Leistung [kW]
Pumpe P1	Elektrische Leistung	0,002
Wärmeübertrager WT1	Wärmebedarf	2,814
Reaktor	Wärmebedarf	0,964
Kühler	Kältebedarf	-1,673

Für das Referenzverfahren berechnet sich der zusätzliche Systemaufwand durch Verlust an Brennstoffleistung mit folgender Gleichung.

$$\dot{H}_{ULSK} = \dot{m}_1 \cdot H_{u,1} - \dot{m}_6 \cdot H_{u,6} - \dot{m}_2 \cdot (H_{u,1} - H_{u,2}) \quad (4.11)$$

Das Referenzverfahren benötigt 6,26 kW Wärme- und Pumpenleistung, um 1,16 kW elektrische Leistung zu erzeugen. Pro kW produzierte elektrische Leistung ist eine

Leistung von 5,40 kW erforderlich. Der Wirkungsgrad des Referenzverfahrens ohne Wärmeintegration beträgt somit 18,51 %. Bei einer maximalen Ausbeute ergibt sich rechnerisch ein maximaler Wirkungsgrad von 22,6 %.

5 Prozessintegration

Bei klassischen Ansätzen der Anlagenoptimierung steht die Verbesserung der Wirkungsgrade einzelner Prozesse im Mittelpunkt. Diese vermeiden es, die Anlagenstruktur als Ganzes zu analysieren und zu optimieren.

Die oft teure Erhöhung der Wirkungsgrade durch rein technische Maßnahmen bringt meist weniger ein als das optimale Verknüpfen der Einzelprozesse [37]. Neben den Parametern der Einzelprozesse muss auch die gesamte Prozessstruktur gezielt in die Optimierung einbezogen werden. Eine systematische Vorgehensweise dazu zeigt die Prozessintegration mittels der Pinch-Technologie auf.

In diesem Kapitel wird eine optimale Wärmeintegration des im vorherigen Kapitel vorgestellten Verfahrenskonzepts konzipiert werden. Dabei steht nicht nur ein verbesserter Wirkungsgrad im Mittelpunkt, sondern in erster Linie die technische Realisierbarkeit des Systems. Als Referenzprozess dient wiederum die katalytische Dehydrierung von ULSK.

5.1 Pinch-Technologie

Die Pinch-Technologie ist eine Methode, die es ermöglicht, den Einsatz von Hilfsstoffe wie Kühl- und Heizmittel in verfahrenstechnischen Prozessen und Anlagen zu analysieren und zu optimieren. Die Bezeichnung Pinch-Technologie leitet sich aus der Darstellung ihrer Ergebnisse ab. Wenn man die Wärmequellen und Wärmesenken einer Anlage grafisch darstellt, so entsteht an der größten Annäherung der Kurven eine Art Einschnürung (engl. Pinch).

Die Pinch-Technologie ist anwendbar auf industriellen Anlagen mit Heiz- und Kühlprozessen, auf Anlagen mit Wassereinsatz/ Abwasser und Verwendung von Gasen, auf Anlagen im kontinuierlichen Betrieb, auf Batch-Anlagen, auf einzelne Anlagen, auf gesamte Produktionsstandorte und bei der Anlagenkonzeption und Projektierung.

Eines der wichtigsten Werkzeuge der Pinch-Methode ist die Analyse von so genannten Composite-Kurven. Die Composite-Kurven stellen den kumulierten Kühlbedarf und den kumulierten Heizbedarf des Prozesses auf den jeweiligen Temperaturniveaus dar. Der Überdeckungsgrad der Kurven ist ein Maß für das Potential zur Wärmerückgewinnung. Diese Wärme wird verwendet, um Teil des Heizbedarfs zu decken.

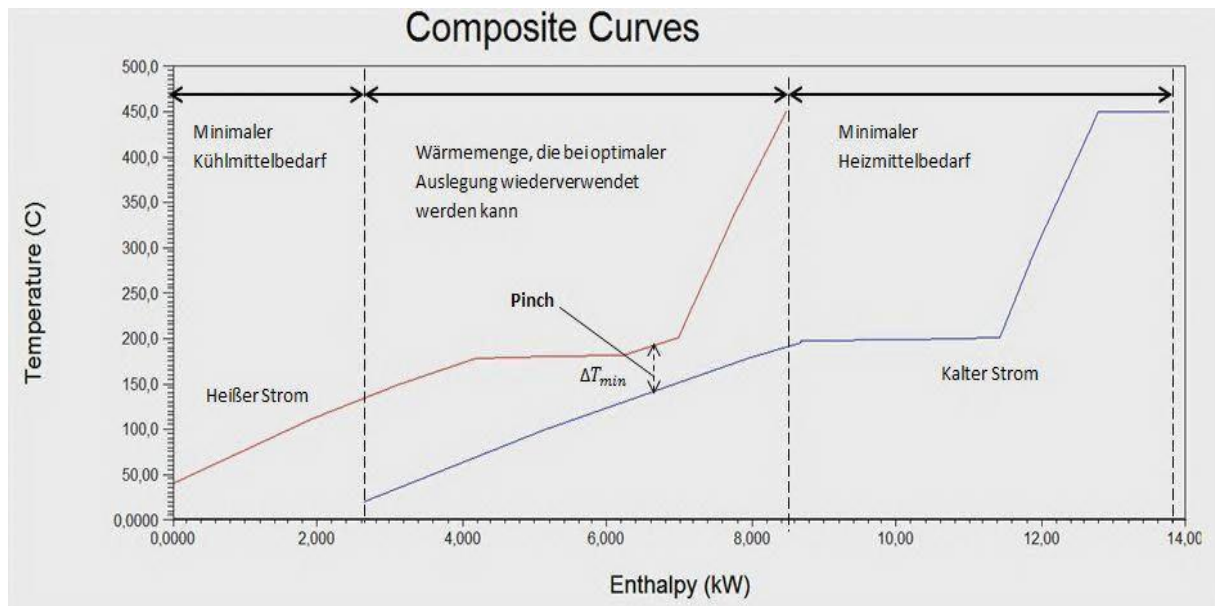


Abbildung 21: Schematische Darstellung eines Pinches in Aspen Energy Analyzer

Für die Ermittlung des Energieoptimums werden die heiße und die kalte Composite-Kurve in ein Diagramm gezeichnet. Die kalte Composite-Kurve wird solange horizontal nach links verschoben, bis sich heiße und kalte Composite-Kurve so weit annähern, dass der vertikale Abstand der Engstelle (Pinch-Punkt) der minimal zulässigen Temperaturdifferenz ΔT_{\min} entspricht. Dieser Wert ergibt sich aus Erfahrungswerten, ist prozessspezifisch und gibt den minimalen Temperaturunterschied an, bei dem die betrachteten verfahrenstechnischen Prozesse noch physikalisch und wirtschaftlich sinnvoll ablaufen. Je kleiner der Wert von ΔT_{\min} ist, desto größer ist die potentielle Wärmerückgewinnung. Allerdings steigt auch die erforderliche Wärmeaustauschfläche und somit die Investitionskosten [37].

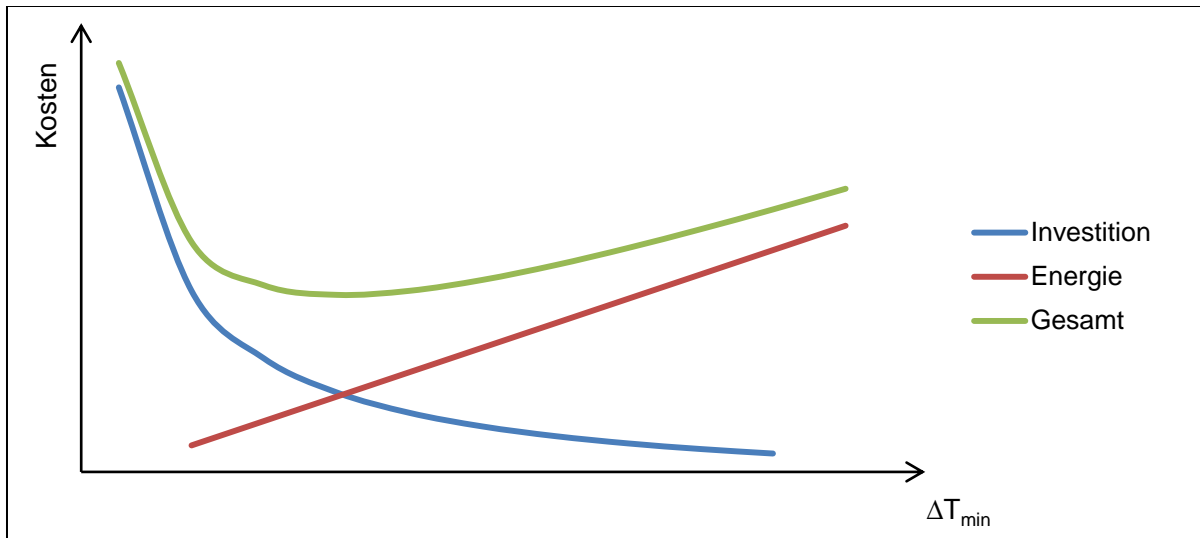


Abbildung 22: Einfluss der ΔT_{min} auf Investitions- und Energiekosten

Bei der Suche nach dem minimalen Energieverbrauch eines Prozesses sind drei Grundregeln zu beachten [37]:

- Wärme darf nicht über den Pinch hinweg übertragen werden (Cross-Pinch)
- Oberhalb des Pinches dürfen keine Kühlmittel verwendet werden
- Unterhalb des Pinches dürfen keine Heizmittel verwendet werden

5.2 Wärmeintegration in Aspen Energy Analyzer

Für die praktische Umsetzung der Pinch Analyse ist das Simulationsprogramm Aspen Energy Analyzer besonders geeignet. Dieses erspart den Aufwand bei der Erzeugung der Composite-Kurven erheblich.

5.2.1 Festlegung der Hilfsströme

Hilfsströme (eng: Utility) sind externe Ströme, die den Wärme- bzw. Kältebedarf des Systems decken. Der Wärmebedarf des Systems wird durch das aus Verbrennung von Methan entstehende Abgas (interne Heizquelle), aber auch durch ein externes Heizmittel gedeckt. Als Heizquelle für die teilweise Verdampfung des Sumpfprodukts bei der Rektifikation ist das Abgas aus dem Brenner wegen seiner kleinen spezifischen Wärmekapazität nicht geeignet. Um den erforderlichen Wärmestrom bereitzustellen, wird entweder ein sehr großer Massenstrom oder eine sehr große Temperaturgefälle benötigt. Bei größeren Massenströmen ist mit höherer

Pumpenleistung und erheblichem apparativen Aufwand zu rechnen. Bei zu hoher Abgastemperatur besteht die Gefahr der Überhitzung des Sumpfprodukts.

Des Weiteren ist Wärmerückgewinnung für den Betrieb des Verdampfers nur mit latenter Wärme durchzuführen [38]. Bei sensibler Wärme wird ein sehr hoher Wärmedurchgangskoeffizient für effektive Wärmeübertragung benötigt.

Aus diesen Gründen kommt Thermalöl (Wärmeträgeröl) wegen seiner großen spezifischen Wärmekapazität als Heizmittel zum Einsatz. Als Kühlmittel wird Kühlwasser gewählt. In Tabelle 13 werden die Hilfsströme dargestellt.

Tabelle 13: Externe Heiz- und Kühlmittel

Strom	T_{ein} [°C]	T_{aus} [°C]
Thermalöl	230	210
Kühlwasser	10	20

5.2.2 Festlegung der Prozessströme

Die Prozessströme werden durch Angabe ihrer Anfangs- und Endtemperaturen und ihrer Wärmekapazitäts-Flussraten (Massenstrom * Wärmekapazität) charakterisiert. Tabelle 14 fasst die Prozessströme mit deren Ein- und Ausgangstemperaturen sowie Massenströmen zusammen. Die Massenströme von Kerosin, Kopf, Sumpf und Produkt sind durch die Anlagekapazität festgelegt. Die Enthalpieströme werden aus der Vorsimulation in Aspen Plus ermittelt.

Tabelle 14: Basisdaten für die heißen und kalten Prozessströme

Strom	Stromtyp	T _{ein} [°C]	T _{aus} [°C]	Massenstrom [kg/h]	Enthalpie [kW]
Kopf	Kalt	176,7	450,0	7,50	
Sumpf	Heiß	201,9	30,0	42,50	
Kerosin	Kalt	20,0	196,6	50,00	
Produktgas	Heiß	450,0	220,0	7,50	
Luft	Kalt	20,0		30,00	
Q _{Kondensator}	Heiß	179,7	176,6	-	-2,652
Q _{Verdampfer}	Kalt	197,5	201,9	-	2,711
Q _{Reaktion}	Kalt	450,0	450,5	-	0,964
Abgas	Heiß	650,0	< Taupunkt	30,30	
Q _{Kühler}	Heiß	220	30	-	-1,539
Wasserstoff	Kalt	30	80	0,09	

- *Betrachtung der kalten Ströme*

Die kalte Umgebungsluft sollte so hoch wie möglich mit der vorhandenen heißen Ströme, vor allem mit Abgas, vorgewärmt werden. Dieser übertragene Wärmeanteil muss nicht vom Brennstoff bereitgestellt werden. Die erhitzte Verbrennungsluft sorgt zudem für eine bessere Zündwilligkeit des Brennstoff-Luftgemisches. Die Temperaturen von anderen kalten Strömen sind Prozess bedingt.

Aus Tabelle 14 ist ersichtlich, dass der Energiebedarf des Reaktors $\dot{Q}_{Reaktion}$ sowie des Überhitzens des Kopfprodukts \dot{Q}_{WT2} ist nur durch Abgas zu decken, da sich die anderen Prozessströme bei viel niedrigeren Temperaturniveaus befinden. Eine Abgastemperatur von 650 °C ist dazu ausreichend. Aus diesen Überlegungen wird der Methanbedarf wie folgt berechnet.

$$\dot{m}_{CH_4} = \frac{\dot{Q}_{Reaktor} + \dot{Q}_{WT2}}{H_{u,CH_4}} \quad (5.1)$$

Bei der stöchiometrischen Verbrennung von Methan wird eine adiabate Flammentemperatur (maximal erreichbarer Rauchgastemperatur in einem adiabaten Brenner) von über 2000 °C erreicht. Diese hohe Temperatur begünstigt die Crackreaktionen im Reaktor und führt zur thermisch induzierten mechanischen

Spannung. Demzufolge muss die Wandstärke der Apparate dicker ausgelegt werden, wodurch die Investitionskosten steigen. Daher wird die Verbrennung überstöchiometrisch durchgeführt, um die gewünschte Temperatur von 650 °C zu erzielen.

Aus folgender Gleichung [39] lässt sich die Stöchiometrie der Verbrennung und somit die entsprechende Luftmenge berechnen.

$$T_{ad} = T_u + \frac{H_{u,CH_4}}{(v_{a,min} + (\lambda - 1) \cdot l_{min}) \cdot c_{p,Abgas}} \quad (5.2)$$

Als Startwert wird 0,30 kg/h Methan und 30 kg/h Luft gewählt.

- *Betrachtung der heißen Ströme*

Das Abgas muss das System mit einer Temperatur unterhalb seines Taupunkts verlassen. Der Taupunkt ist die Abgastemperatur, bei der das erste Mal Kondensation von Wasser auftritt und ist vom Wasserdampfgehalt im Abgas abhängig. Die schwache Säure im Kondensat könnte zur Korrosion in Rohrleitungen führen. Der Taupunkt des Abgases lässt sich mit der Clausius-Clayperon-Gleichung berechnen:

$$\frac{p_2}{p_1} = \exp^{\frac{\Delta h_v}{R_{H_2O}} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]} \quad (5.3)$$

Dabei ist

T_1, p_1 - Referenztemperatur und -druck auf der Siedekurve (373,15 °C, 1 bar)

T_2, p_2 - Sättigungstemperatur bei Druck $p_2 = 1$ bar

Daraus ergibt sich eine Taupunkttemperatur von 21,5 °C. Allerdings wird das Abgas nicht bis auf diese Temperatur gekühlt, da eine sehr große Wärmeaustauschfläche benötigt würde.

Der Produktstrom aus dem Dehydrierungsreaktor wird nur so weit abgekühlt, dass die Sättigungstemperatur (216 °C bei 5 bar) nicht unterschritten wird. Im Kühler werden die bei 30 °C auskondensierten langkettigen Kohlenwasserstoffen aufgefangen. Die langkettigen Kohlenwasserstoffen werden gemeinsam mit dem Sumpfprodukt in die Antriebsturbine geleitet.

5.2.3 Ermittlung der spezifischen Wärmekapazitäten

Die Wärmekapazität C beschreibt das Vermögen eines Körpers, thermische Energie aufzunehmen. Sie gilt nicht über Phasengrenzen hinweg und ist innerhalb eines Aggregatzustandes von der Temperatur abhängig. Bei konstantem Druck kann man die Temperaturabhängigkeit mit folgender Differentialgleichung beschreiben.

$$C_p = \left. \frac{dH}{dT} \right|_p \quad (5.4)$$

Für die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit werden die Enthalpie und die Temperaturänderung in einem Diagramm dargestellt. Die Steigung der Kurve entspricht der Wärmekapazitäts-Flussrate. Die benötigten Daten werden in Aspen Plus generiert.

Abbildung 23 zeigt das Enthalpie-Temperatur Diagramm für Kerosin. Die Kurve verläuft nahezu linear, jedoch ist ein Knickpunkt im Temperaturbereich von 100 – 120 °C zu sehen. Der Kerosinstrom wird in zwei Bereich segmentiert, deren spezifische Wärmekapazitäten sich ein klein wenig unterscheiden.

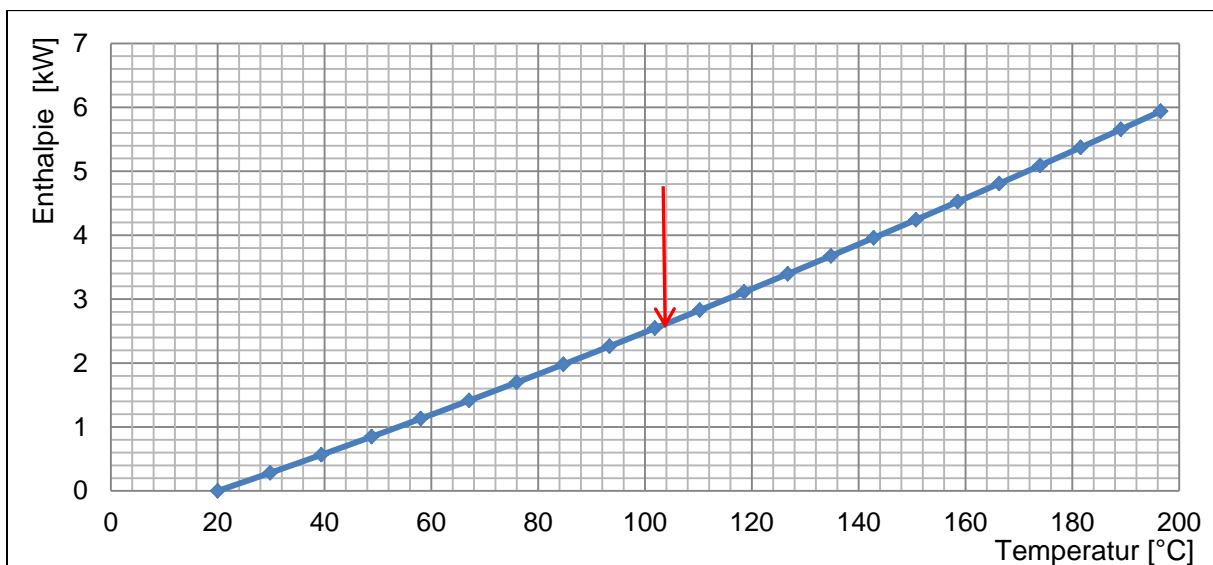


Abbildung 23: Enthalpie-Temperatur Diagramm für Kerosin

Die spezifische Wärmekapazität c_p berechnet sich mit folgender Gleichung.

$$c_p = \frac{\dot{Q}_1 - \dot{Q}_2}{\dot{m} \cdot (T_1 - T_2)} \quad (5.5)$$

Mit der gleichen Methodik werden die spezifischen Wärmekapazitäten von anderen Prozessströmen berechnet. Tabelle 15 fasst diese Werte zusammen. In dem

Temperaturbereich von 237,7 – 261,2 °C erfährt der Kopfstrom eine Phasenänderung und weist daher eine hohe spezifische Wärmekapazität auf.

Tabelle 15: Spezifische Wärmekapazitäten der Prozessströme

Strom	Temperaturbereich [°C]	Spezifische Wärmekapazität [kJ/kg K]
Kerosin	20,0 – 105,1	2,2448
	105,1 – 196,6	2,5866
Kopf	176,7 – 231,7	2,8162
	237,7 – 261,2	11,9600
	261,2 – 355,6	2,7132
	355,6 – 450,0	2,9510
Sumpf	201,9 – 120,0	2,6168
	120,0 – 30,0	2,2928
Luft	20,0 – 100,0	1,010
	> 100,0	1,030
Produktgas	450,0 – 333,8	2,7975
	333,8 – 220,0	2,4939
Abgas	650,0 - 375,8	1,1180
	< 375,8	1,0550
Wasserstoff	30,0 – 80,0	14,367

5.2.4 Konstruktion der Composite-Kurven

Als erste werden die Basisdaten aus Tabelle 14 und 15 in Aspen Energy Analyzer übertragen. Eine ausgefüllte Tabelle in diesem Simulationsprogramm zeigt Abbildung 24.

Name	Inlet T [C]	Outlet T [C]	MCp [kJ/C-h]	Enthalpy [kW]	Segm.	HTC [W/m2-C]	Flowrate [kg/h]	Effective Cp [kJ/kg-C]	DT Cont. [C]
Kerosin	20,0	196,6	---	5,939		---	50,00	---	Global
Kopf	176,7	450,0	---	2,172		---	7,500	---	Global
Sumpf(aus)	201,9	30,0	---	4,966		---	42,50	---	Global
Luft	20,0	213,2	---	1,645		---	30,00	---	Global
Produkt	450,0	220,0	---	1,269		---	7,500	---	Global
Abgas	650,0	183,6	---	4,287		---	30,30	---	Global
Wasserstoff	30,0	80,0	1,248	1,733e-002		38,74	8,684e-002	14,367	Global
Qkondensation	179,7	176,6	3110	2,652		200,00	---	---	Global
Sumpf(ver)	197,5	201,9	2236	2,711		200,00	---	---	Global
Qkuehler	220,0	30,0	29,16	1,539		200,00	---	---	Global
Qreact	450,0	450,1	3,470e+004	0,9640		200,00	---	---	Global
New									

Abbildung 24: Basisdaten in Aspen Energy Analyzer

Die kalten Ströme werden mit blauen Pfeilen dargestellt, während die roten Pfeile die heißen Ströme repräsentieren. Die Werte in blauer Schrift werden eingetragen, die in schwarzer Schrift werden berechnet. In der Spalte „Segm.“ werden die spezifischen Wärmekapazitäten eingetragen.

Für chemische Prozesse und für Prozesse, bei denen Hilfsstoffe für die Wärmeübertragung verwendet wird, liegt ΔT_{\min} in der Regel zwischen 10 °C und 20°C [37]. Für diese Simulation wird 20 °C gewählt. Nach Angabe aller erforderlichen Basisdaten werden die Composite-Kurven automatisch erstellt.

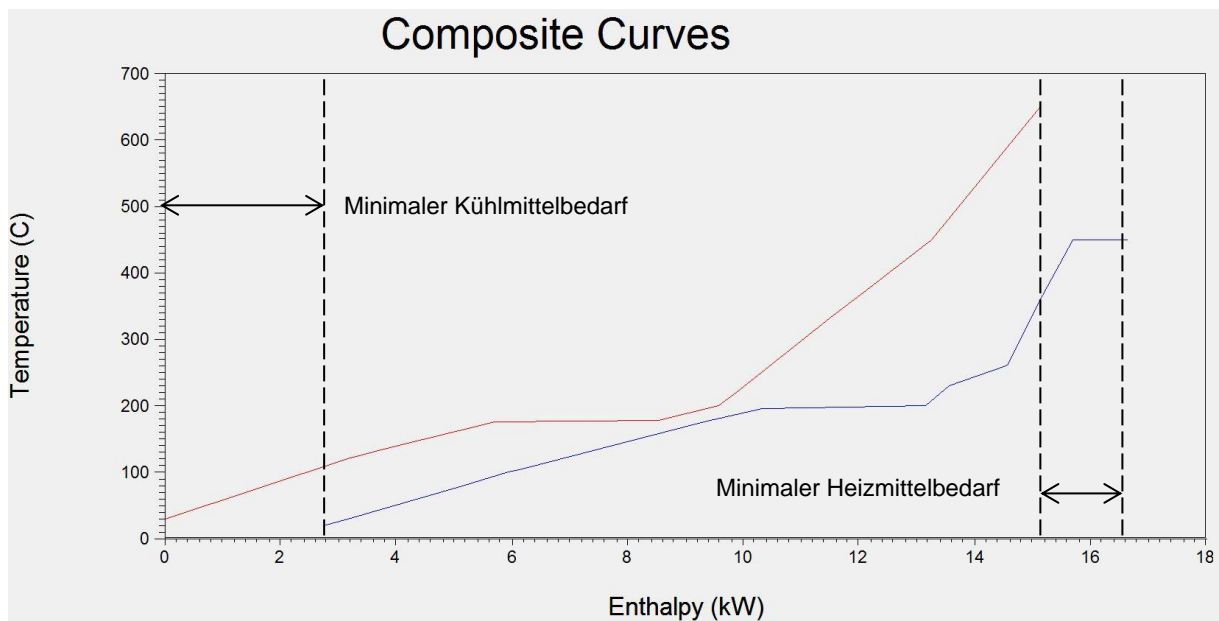


Abbildung 25: Composite-Kurven für katalytische Dehydrierung mit Rektifikation

Die minimale zuzuführende externe Heiz- (1,086 kW) und Kühlleistung (4,2 kW) lassen sich der Abbildung 25 entnehmen. Dabei kann 12,4 kW intern übertragen werden. In Tabelle 16 werden die Energieziele sowie die Pinch-Temperaturen zusammengefasst.

Tabelle 16: Energieziele und Pinch-Temperaturen des Systems

Minimaler Heizmittelbedarf	1,086 kW
Minimaler Kühlmittelbedarf	2,349 kW
Pinch-Temperatur (heiß)	196,7 °C
Pinch Temperatur (kalt)	176,7 °C

Ein Wärmeübertragernetzwerk wird nun so konstruiert, dass die Energieziele eingehalten werden. Allerdings ist zu beachten, dass die Pinch Analyse die maximal mögliche Wärmerückgewinnung darstellt. Diese berücksichtigt nicht den technischen Aufwand und die Investitions- und Betriebskosten. Übertriebene Prozessintegration als Ergebnis der angestrebten Wärmerückgewinnung kann zur Ausbreitung einer Störung in der gesamten Produktionsanlage führen, was dem Anlagenfahrer eine stabile Fahrweise unter Einhaltung aller Produktspezifikationen erschwert oder sogar unmöglich macht [40]. In der Praxis ist ein Kompromiss zwischen den Kosten und den Energiezielen zu finden.

5.2.5 Konstruktion der Wärmeübertragernetzwerke

Die Konstruktion des Wärmetauschernetzwerkes wird in einem Temperaturdiagramm (engl. Grid Diagram) durchgeführt. Dieses besteht aus den Prozessströmen, den Hilfsstoffen (Utilities) und den Wärmeübertragern.

Abbildung 26 schildert als Beispiel ein Temperaturdiagramm. Ganz oben bzw. unten auf dem Diagramm sind die Hilfsstoffe (Utilities). Die kalten Ströme werden mit blauen Linien dargestellt, während die roten Linien die heißen Ströme repräsentieren. Die Strichlinien weisen darauf hin, dass die Enthalpiebilanz nicht eingehalten ist. Die Enthalpiebilanz in dem Temperaturdiagramm erfolgt durch die Anbringung von Wärmeübertragern. Ist die Enthalpiebilanz eingehalten, erscheinen die durchgezogenen Linien.

Da Gegenstromwärmeübertrager eingesetzt werden, verlaufen die blauen und heißen Linien in entgegengesetzter Richtung. Die Wärmeübertrager werden durch die farbigen Scheiben dargestellt. Je nach Farbe symbolisieren sie ein Wärmeübertrager für Prozessströmen (grau), Wärmeübertrager mit heißem Hilfsstrom (rot) und Wärmeübertrager mit kaltem Hilfsstrom (blau).

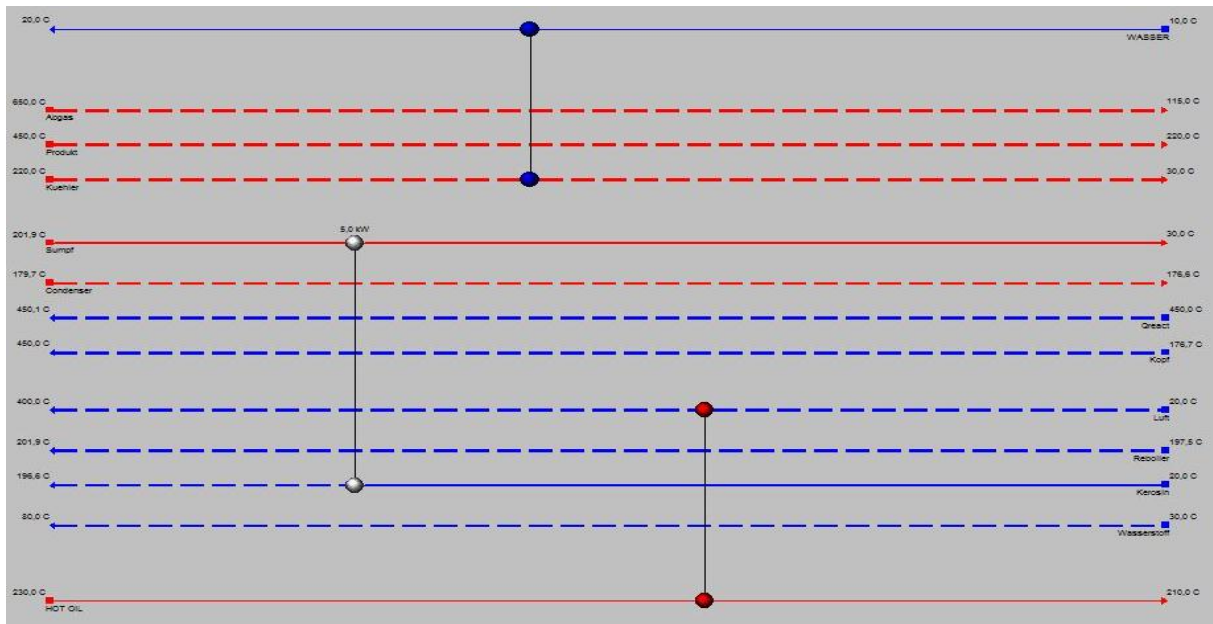


Abbildung 26: Beispiel eines Temperaturdiagramms

Nach der Eingabe der Basisdaten für die Prozess- und Hilfsströme können mit Aspen Energy Analyzer Wärmeübertragernetzwerke automatisch erstellt werden. Obwohl bei diesen die Enthalpiebilanz eingehalten wird, müssen diese jedoch auf ihre technische Realisierbarkeit und Heiz- bzw. Kühlmittelbedarf geprüft werden. Abbildung 27 und 28 zeigen zwei von Aspen Energy Analyzer automatisch erstellten Wärmeübertragernetzwerken (A_Design1 und A_Design2).

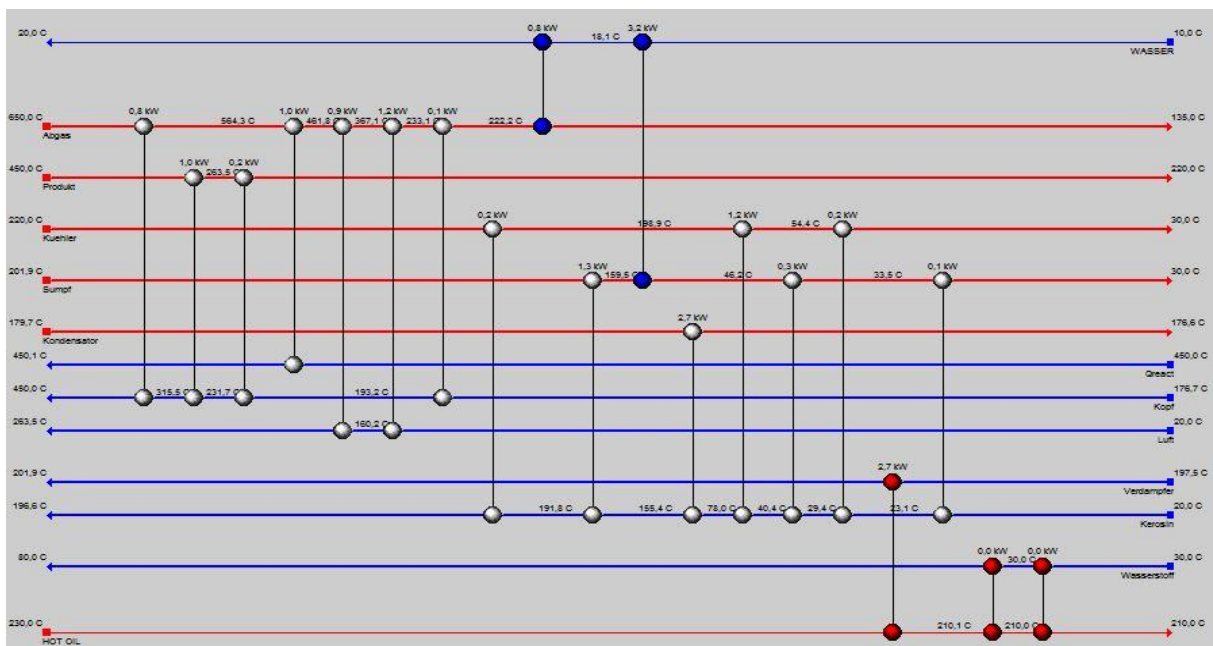


Abbildung 27: Automatisch erstelltes Wärmeübertragernetzwerk (A_Design1)

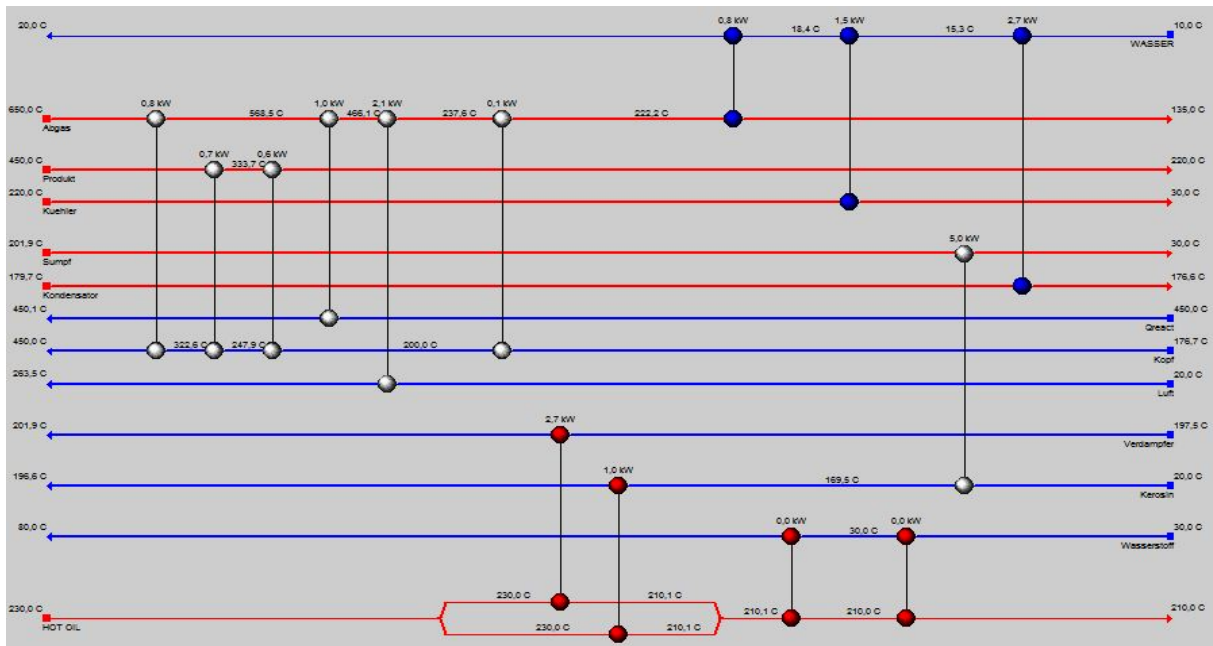


Abbildung 28: Automatisch erstelltes Wärmeübertragernetzwerk (A_Design2)

Alternativ wurde das Wärmeübertragernetzwerk manuell konzipiert. Dieses zeigt Abbildung 29. Es wird danach gestrebt, ein Wärmeübertragernetzwerk mit möglichst geringer Anzahl an Wärmeübertragern sowie kleinem Heiz- und Kühlmittelbedarf zu konstruieren.

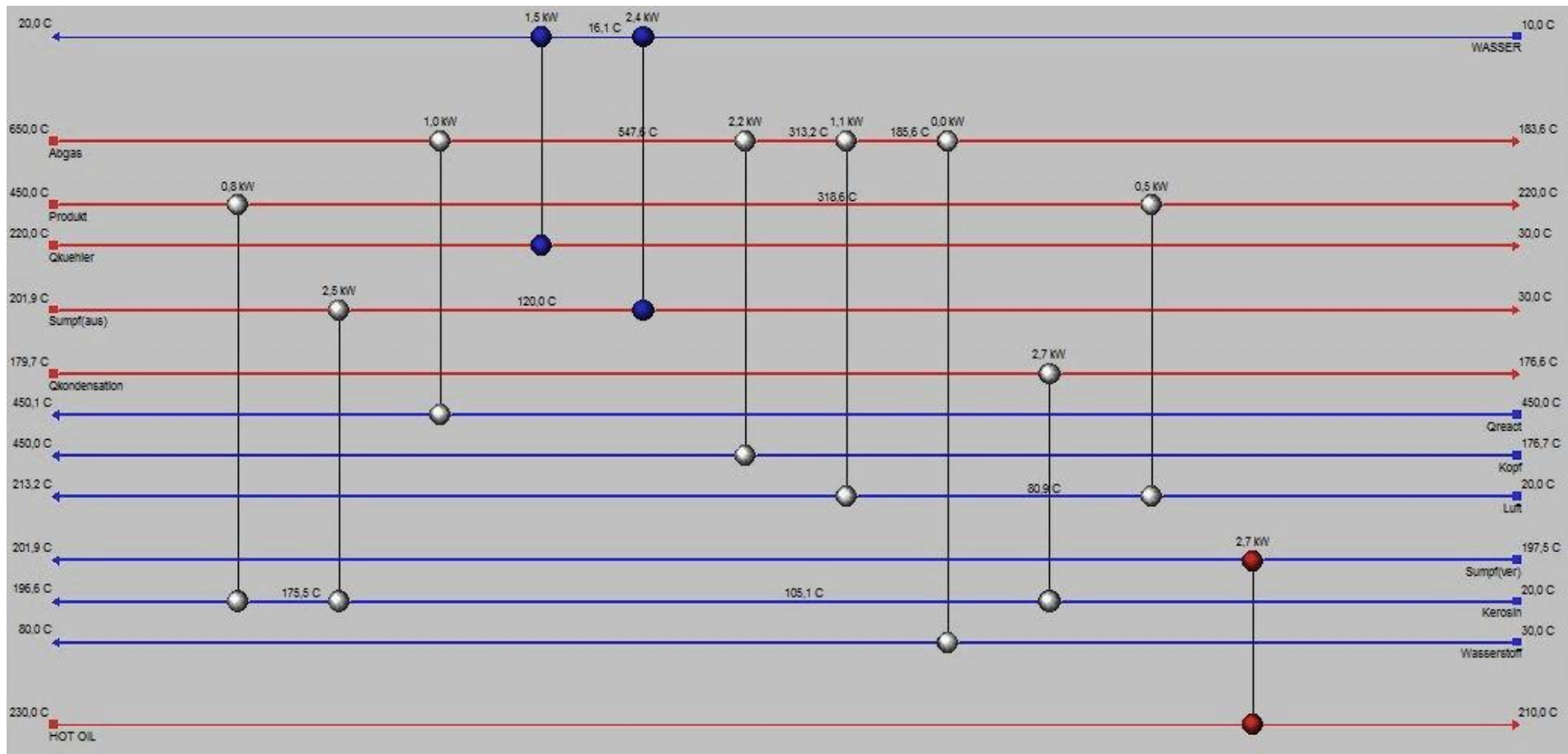


Abbildung 29: Manuell konzipiertes Wärmeübertragernetzwerkes (Design_1)

In Tabelle 17 wird die Kenngröße zur Beurteilung eines Wärmeübertragernetzwerkes zusammengefasst.

Tabelle 17: Vergleich des Heiz- und Kühlmittelbedarf verschiedener Designs

	Anzahl der Wärmeübertrager	Heizmittelbedarf [kW]	Kühlmittelbedarf [kW]
A_Design1	19	2,728	3,992
A_Design2	14	3,701	4,965
Design_1	11	2,711	3,975

Daraus ist ersichtlich, dass Design_1 nicht nur den kleinsten apparativen Aufwand erfordert, bietet aber auch die einfachste Verschaltung von Wärmeübertragern. Gleichzeitig ist der Heiz- und Kühlmittelbedarf für Design_1 am kleinsten. Das Überschreiten der Energiebedarfsziele ist hauptsächlich auf die im Kapitel 5.2.1 beschriebenen technischen Gründen zurückzuführen. Ein Heizmittelbedarf von 2,711 kW entspricht genau dem Energiebedarf des Verdampfers an der Rektifikation und ist zum stabilen Betrieb der Rektifikation notwendig.

Tabelle 18 fasst die Prozessdaten für das ausgewählte Wärmeübertragernetzwerk zusammen.

Tabelle 18: Prozessdaten des ausgewählten Wärmeübertragerwerks

Wärmeübertrager	Kalter Strom	T _{ein} [°C]	T _{aus} [°C]	Heißer Strom	T _{ein} [°C]	T _{aus} [°C]
WT1	Kerosin	20,0	105,1	Q _{Kondensation}	179,7	176,6
WT2	Kerosin	105,1	175,5	Sumpf	201,9	120,0
WT3	Kerosin	175,5	196,6	Produkt	450,0	318,6
WT4	Kopf	176,7	450,0	Abgas	547,6	313,2
WT5	Luft	20,0	80,9	Produkt	318,6	220,0
WT6	Luft	80,9	213,2	Abgas	313,2	185,6
WT7	Q _{Reaktion}	450,0	450,1	Abgas	650,0	547,6
WT8	Kühlwasser	10,0	16,1	Sumpf	120,0	30,0
WT9	Wasserstoff	30,0	80,0	Abgas	185,6	183,6
Kühler	Kühlwasser	10,0	20,0	Q _{Kühler}	220,0	30,0
Verdampfer	Sumpf	197,5	201,9	Thermalöl	230,0	210,0

5.3 Wärmeintegration in Aspen Plus

Als nächste wird eine Wärmeintegration basierend auf Design_1 in Aspen Plus durchgeführt.

5.3.1 Beschreibung des Verfahrenskonzepts mit Wärmeintegration

Das Verfahrenskonzept der katalytischen Dehydrierung mit Wärmeintegration ist in Abbildung 30 dargestellt.

Das Kerosin wird zunächst durch Wärmeübertrager WT1, WT2 und WT3 auf seine Siedetemperatur erhitzt, die jeweils mit Kondensationswärme aus Rektifikation, Sumpf und Produktgasstrom als Heizquelle betrieben werden. Nach der Rektifikation wird das Kopfprodukt mit Pumpe P1 auf 5 bar und danach im WT4 mit dem Abgasstrom auf 450 °C gebracht. Das Produktgas aus dem Dehydrierungsreaktor wird in WT3 und WT5 geleitet, wo es durch Abgabe seine Wärme zur Vorwärmung des Kerosins und der kalten Umgebungsluft bis auf 220 °C abgekühlt wird. Bei weiterer Wärmeentnahme aus dem Produktgas wird eine unerwünschte Zweiphasenströmung im WT5 erzeugt. In dem Kühler werden die langkettigen Kohlenwasserstoffe auskondensiert und zurück in den Kerosintank geleitet, während das Produktgas in den Druckwechsel-Adsorber weitergeführt wird. Nach der Feinreinigungsstufe wird der reine Wasserstoffstrom durch die verfügbare Restwärme aus Abgas erwärmt und in die PEM-Brennstoffzelle geleitet.

Bei der überstöchiometrischen Verbrennung entsteht das Abgas mit einer Temperatur von 650 °C. Das heiße Abgas kommt nur dann zum Einsatz, wenn ein kalter Strom auf ein Temperaturniveau gebracht werden muss, das höher als die im System vorhandenen Temperaturniveaus. Das ist bei dem Dehydrierungsreaktor und dem WT4 der Fall. Nach dem Verlassen des WT4 hat das Abgas eine Temperatur von 313 °C und wird genutzt, um die Verbrennungsluft bis auf 213,2 °C vorzuwärmen. Diese Temperatur ergibt sich aus der Annahme, dass bei einem Gas-Gas-Wärmeübertrager wegen der kleinen spezifischen Wärmekapazität des Gases eine Temperaturdifferenz von 100 °C benötigt wird.

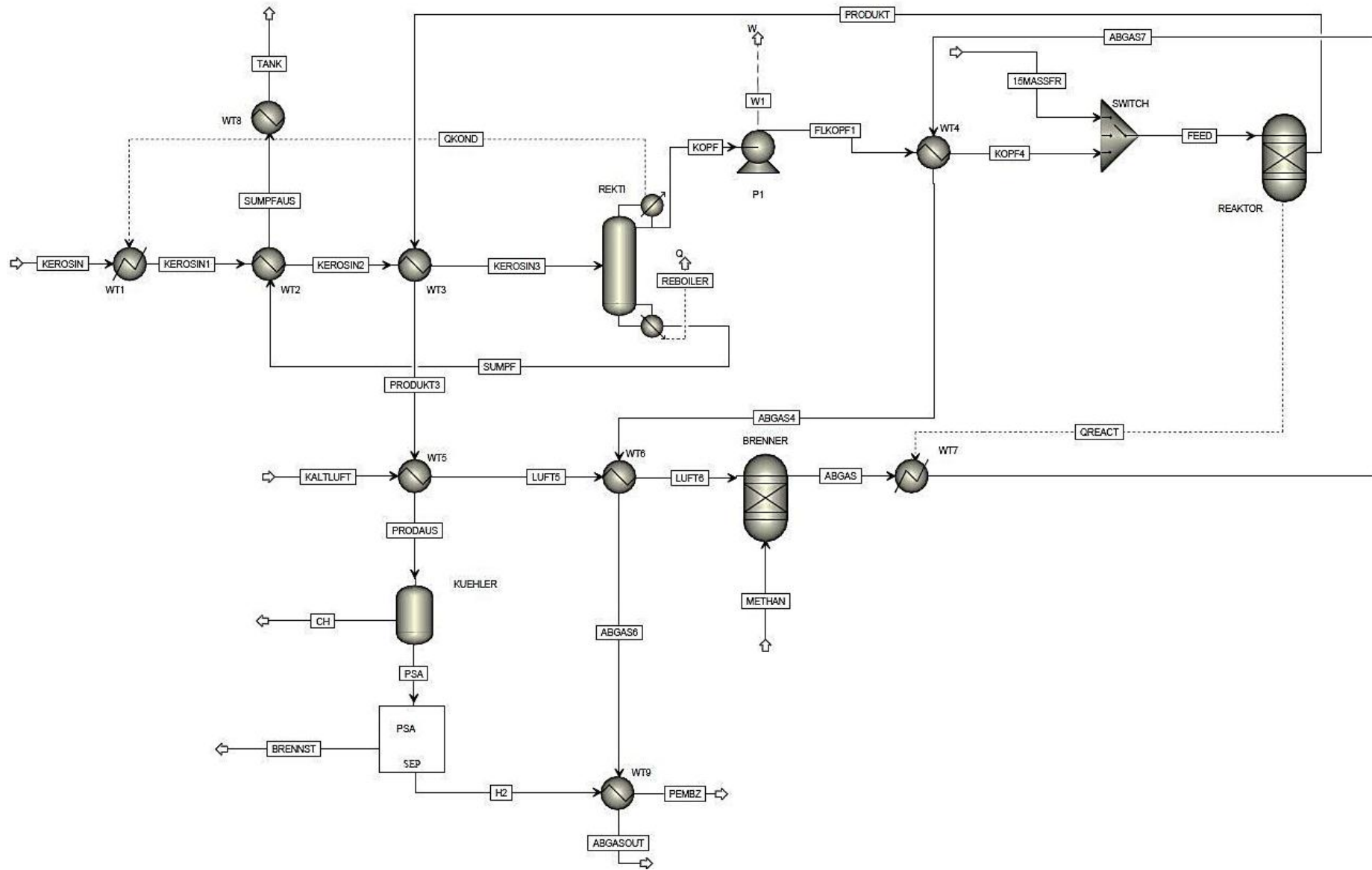


Abbildung 30: Verfahrenskonzept mit Wärmeintegration

5.3.2 Prozessspezifikation

Zusätzlich zu den bereits in Kapitel 4 beschriebenen Apparaten wird das Verfahrenskonzept mit einem Brenner vervollständigt. Der Brenner hat die Aufgabe, die Dehydrierungsreaktor und den Wärmeübertrager WT4 intern mit Heizleistung bereitzustellen. Der Brenner wird in erster Näherung als adiabat angesehen, d.h. es wird keine thermische Energie mit der Umgebung ausgetauscht.

Wie in Kapitel 5.2.2 schon erwähnt, wird die Verbrennung überstöchiometrisch durchgeführt, um die gewünschte Temperatur von 650 °C zu erzielen. Die Stöchiometrie der Verbrennung ist von dem Luftvorwärmungsgrad abhängig. Diese wird von Gleichung (5.6) veranschaulicht [39].

$$T_{ad}^* = T_u + \frac{H_u + \lambda \cdot l_{min} \cdot \bar{c}_p \cdot (T_{Luvo} - T_u)}{v_a \cdot \bar{c}_p} \quad (5.6)$$

Dabei ist

T_{ad}^* - Adiabate Flammentemperatur mit Luftvorwärmung

T_{Luvo} - Temperatur der vorgewärmten Luft (hier: T_{Luft6})

In Aspen Plus kann mit Hilfe der Funktion „Design Spec“ die richtige Stöchiometrie eingestellt werden. Dabei wird die Zielgröße mit ihrem Toleranzbereich vorgegeben und die entsprechende Stellgröße definiert. In Aspen Plus erfolgt eine iterative Berechnung, bis die Zielgröße erreicht wird. Damit die Berechnung konvergiert, darf die Stellgröße nur innerhalb eines bestimmten Bereiches liegen, der durch Angabe des oberen und unteren Grenzwerts festgelegt wird.

In Tabelle 19 sind zwei „Design Specs“ zur Berechnung der Stöchiometrie der Verbrennung dargestellt. Mit ABGASTEM wird der kalte Luftstrom so variiert, dass die Abgastemperatur 650 ± 1 °C beträgt. Mit MMETHAN wird der Methanstrom so variiert, dass die Temperatur des Stroms „Abgas7“ 550 ± 5 °C beträgt. Diese Temperatur basiert auf die Annahme, dass bei einem Gas-Gas-Wärmeübertrager eine Temperaturdifferenz von 100 °C benötigt wird.

Tabelle 19: Design Specs zur Berechnung der Stöchiometrie der Verbrennung

Design Spec	Zielgröße	Stellgröße
ABGASTEM	$T_{\text{Abgas}} = 650 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$	\dot{m}_{Luft}
MMETHAN	$T_{\text{Abgas7}} = 550 \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C}$	\dot{m}_{Methan}

Der letzte Schritt der Simulation in Aspen Plus ist die Spezifikation der Wärmeübertrager. Die Spezifikation der Wärmeübertrager wird gemäß den Prozessdaten in Tabelle 20 durchgeführt.

Tabelle 20: Spezifikation der Wärmeübertrager

Wärmeübertrager	Spezifikation
WT1	-
WT2	$T_{\text{Aus,heiß}} = 120 \text{ } ^\circ\text{C}$
WT3	Kalter Strom verlässt WT3 als gesättigte Flüssigkeit
WT4	$T_{\text{Aus,kalt}} = 450 \text{ } ^\circ\text{C}$
WT5	$T_{\text{Aus,heiß}} = 220 \text{ } ^\circ\text{C}$
WT6	$T_{\text{Ein,heiß}} - T_{\text{Aus,kalt}} = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$
WT7	-
WT8	$T_{\text{Aus,heiß}} = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$
WT9	$T_{\text{Aus,kalt}} = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$

Dabei ist

T_{Ein} - Eingangstemperatur des heißen bzw. kalten Stroms

T_{Aus} - Ausgangstemperatur des heißen bzw. kalten Stroms

5.4 Berechnung des Wirkungsgrades

Zur Berechnung des Wirkungsgrades des Verfahrenskonzepts mit Wärmeintegration werden zunächst die wichtigen Massenströme und deren Heizwerte in Tabelle 21 zusammengefasst. Diese Kennwerte werden aus der Simulation in Aspen Plus ermittelt.

Tabelle 21: Prozessströme mit deren Massenströmen und Heizwerten

Strom	Massenstrom, \dot{m} [kg/h]	Heizwerte, H_u [MJ/kg]
Kerosin	50,000	43,387
Sumpf	42,500	43,355
auskondensierte CH	7,374	42,285
Brennst	0,057	69,696
Wasserstoff im Gasstrom	0,087	119,958
Methan	0,290	50,03
Kopf	7,500	43,555
15MASSFR (Modellgemisch)	7,500	42,789

Tabelle 22 fasst den Systemaufwand und die produzierte elektrische Leistung zusammen. Der Systemaufwand setzt sich zusammen aus der Verbrennung von Methan, dem Zufuhr von Thermalöl, der Pumpenleistung sowie dem Verlust des Heizwertes des Kerosins durch Dehydrierung.

Tabelle 22: Kenngröße zur Berechnung des Wirkungsgrades des Systems mit Wärmeintegration

Aufwand [kW]		Produzierte elektrische Leistung [kW]
Verbrennung von Methan	4,030	1,160
Thermalöl	2,711	
Verlust an Brennstoffleistung	2,558	
Pumpenleistung	0,002	

Bei Berechnung mit Excel ergibt sich den zugeführten Aufwand von 9,301 kW und produzierte elektrische Leistung von 1,16 kW. Für die Erzeugung von 1 kW_{el} muss also 8,018 kW Leistung zugeführt werden. Mit Wärmeintegration beträgt der Wirkungsgrad der katalytischen Dehydrierung mit vorgeschalteter Rektifikation somit 12,47 %.

Zusätzlich könnten die in den PSA adsorbierten kurzkettigen Kohlenwasserstoffe (im Strom „Brennst“) desorbiert und für die Bereitstellung der Dehydrierungsanlage mit Wärmeleistung verbrannt werden, wodurch sich der Methanbedarf verringern wird. Ein System mit Wärme- und Stoffintegration weist einen Wirkungsgrad von 14,15 %

auf. Bei maximaler Ausbeute von 158 nl H₂/ kg Feed ist mit Wärme- und Stoffintegration einen Wirkungsgrad von 18,5 % zu erreichen.

5.5 Referenzverfahren: Verdampfung von ULSK

Mit der in Kapitel 5.2 und 5.3 beschriebenen Methodik wird eine Pinch-Analyse für das Referenzverfahren durchgeführt. Die Basisdaten für die Wärmequellen und Wärmesenken sowie deren spezifische Wärmekapazitäten sind in Tabelle 23 und 24 zusammengefasst.

Tabelle 23: Basisdaten für die heißen und kalten Prozessströme (Referenzverfahren)

Strom	Stromtyp	T _{ein} [°C]	T _{aus} [°C]	Massenstrom [kg/h]	Enthalpie [kW]
Abgas	Heiß	650,0	< Taupunkt	30,3	
Luft	Kalt	20,0		30,0	
Produktgas	Heiß	450,0	230,0	7,5	
ULSK	Kalt	20,0	450,0	7,5	
Qkühler	Heiß		30,0	-	-1,673
Qreaktor	Kalt	450,0	450,1	-	0,964

Tabelle 24: Spezifische Wärmekapazitäten der Prozessströme (Referenzverfahren)

Strom	Temperaturbereich [°C]	Spezifische Wärmekapazität [kJ/kg K]
Abgas	650,0 – 376,9	1,1225
	376,9 – 85,0	1,0556
Luft	20,0 – 100,0	1,0100
	100,0 – 327,0	1,0300
Produktgas	450,0 – 337,4	2,8019
	337,4 – 230,0	2,5389
ULSK	20,0 – 120,1	2,1763
	120,1 – 220,0	2,5694
	220,0 – 283,1	6,4348
	283,1 – 366,6	2,7074
	366,6 – 450,0	2,9358

Nach der Eintragung der Daten aus Tabelle 23 und 24 werden die Composite-Kurven für das Referenzverfahren in Aspen Energy Analyzer erstellt.

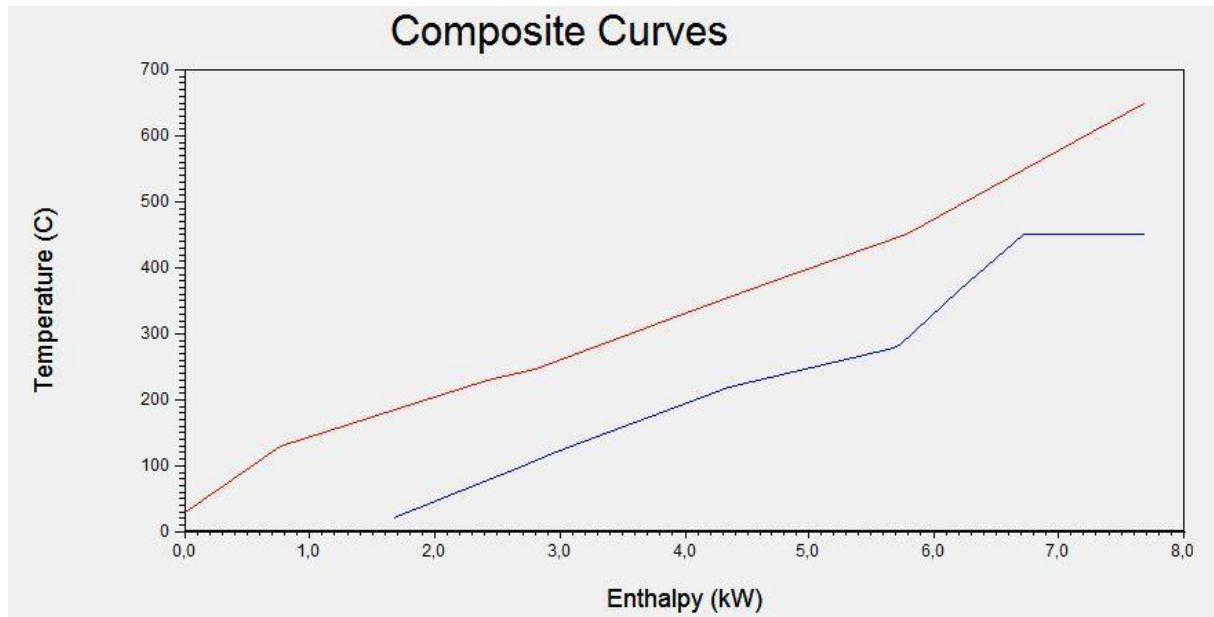


Abbildung 31: Composite-Kurven für Referenzverfahren

Aus Abbildung 31 ist ersichtlich, dass der Pinch-Punkt wegen der geringeren Menge an Prozessströmen bei gegebener ΔT_{\min} nicht auftritt. Es wird keine externe Heizquelle benötigt, da die Verbrennung gezielt eingestellt wird, um den Wärmebedarf bei hohem Temperaturniveau zu decken. Der Kühlmittelbedarf beträgt 1,673 kW. Das Wärmeübertragernetzwerk des Referenzverfahrens wird wiederum in Aspen Energy Analyzer konzipiert. Dieses ist in Abbildung 32 dargestellt. Die dazugehörigen Prozessdaten sind Tabelle 25 zu entnehmen.

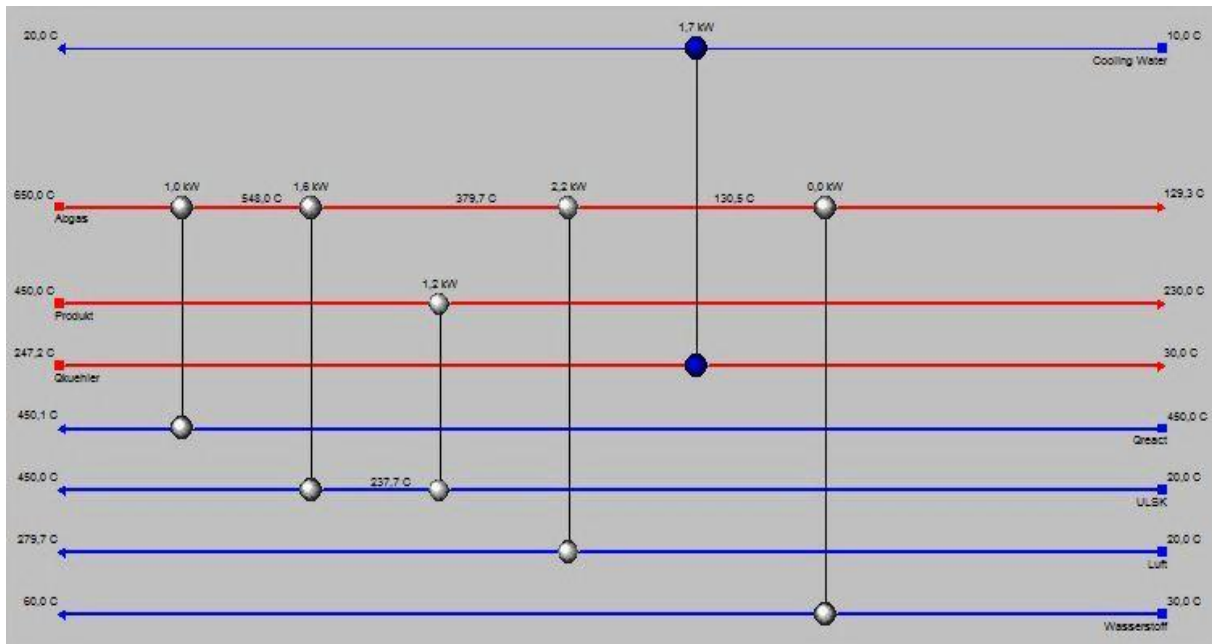


Abbildung 32: Wärmeübertragernetzwerk für Referenzverfahren

Tabelle 25: Prozessdaten des Wärmeübertragernetzwerks (Referenzverfahren)

Wärmeübertrager	Kalter Strom	T_{ein} [°C]	T_{aus} [°C]	Heißer Strom	T_{ein} [°C]	T_{aus} [°C]
WT1	ULSK	20,0	237,7	Produktgas	450,0	230,0
WT2	ULSK	237,7	450,0	Abgas	548,0	379,7
WT3	Luft	20,0	279,7	Abgas	379,7	130,5
WT4	Q_{Reaktion}	450,0	450,1	Abgas	650,0	548,0
WT5	Wasserstoff	30,0	60,0	Abgas	130,5	129,3
Kühler	Kühlwasser	10,0	20,0	$Q_{\text{Kühler}}$	247,2	30,0

In Abbildung 33 ist das Referenzverfahren mit Wärmeintegration dargestellt. Das ULSK wird zunächst mit Hilfe der Pumpe P1 auf den gewünschten Druck von 5 bar gebracht. Im Wärmeübertrager WT1 wird das ULSK mit dem Produktgasstrom bis auf seine Siedetemperatur erhitzt und danach im WT2 mit dem Abgasstrom bis auf 450 °C überhitzt. Der aus dem Dehydrierungsreaktor austretende Produktgasstrom wird zur Vorwärmung des ULSK, bevor er in den Kühler geleitet wird. Im Kühler werden die langkettigen Kohlenwasserstoffe auskondensiert, während das Produktgas in den PSA weitergeführt wird.

Auch bei dem Referenzverfahren kommt das heiße Abgas nur zum Einsatz, wenn ein kalter Strom auf ein Temperaturniveau gebracht werden muss, das höher als die im System vorhandenen Temperaturniveaus ist. Nach dem Passieren des Dehydrierungsreaktors und WT2 wird das Abgas zur Vorwärmung der kalten Luft und des reinen Wasserstoffstroms genutzt.

Die Simulation mit Aspen Plus wird ebenfalls mit den „Design Specs“ und der Spezifikation der Wärmeübertrager vervollständigt.

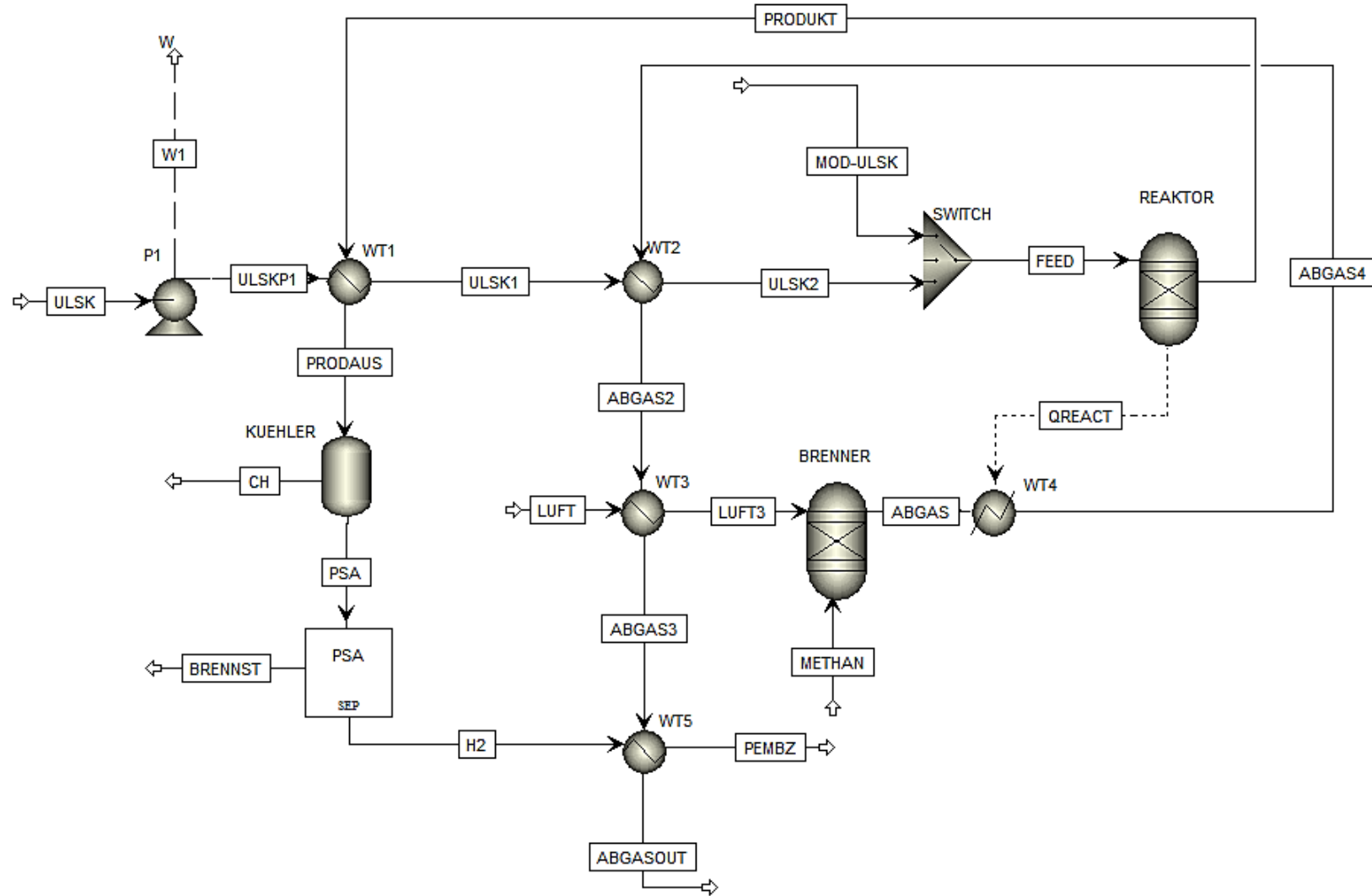


Abbildung 33: Referenzverfahren mit Wärmeintegration

Zur Berechnung des Wirkungsgrades werden die benötigten Kenngrößen in Tabelle 26 zusammengefasst. Für die Erzeugung von 1 kW_{el} muss 5,299 kW Leistung zugeführt werden. Mit Wärmeintegration beträgt der Wirkungsgrad des Referenzverfahrens 18,87 %.

Tabelle 26: Kenngröße zur Berechnung des Wirkungsgrades des Referenzverfahrens mit Wärmeintegration

Aufwand [kW]		Produzierte elektrische Leistung [kW]
Verbrennung von Methan	3,613	1,160
Verlust an Brennstoffleistung	2,530	
Pumpenleistung	0,001	

Auch hier könnten die kurzkettingen Kohlenwasserstoffe desorbiert und im Brenner verbrannt werden. Mit Wärme- und Stoffintegration weist das Referenzverfahren einen Wirkungsgrad von 23,01 % auf. Bei maximaler Ausbeute von Wasserstoff liegt der Wirkungsgrad bei 30 %.

5.6 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse in diesem Kapitel haben gezeigt, dass der Wirkungsgrad des Systems durch Prozessintegration erheblich gestiegen werden kann. Die Wirkungsgradsteigerung beruht darauf, dass der Wärmebedarf bei niedrigem Temperaturniveau durch Wärmerückgewinnung und nur der Wärmebedarf bei hohem Temperaturniveau durch interne oder externe Heizquelle gedeckt werden.

In Abbildung 34 wird ein Wirkungsgradvergleich zwischen dem System und dem Referenzverfahren dargestellt. Der Wirkungsgrad der katalytischen Dehydrierung der 15 gew.-% Fraktion mit Wärme- und Stoffintegration beträgt 14,15 %. Dabei ist mit einem Verlust der Brennstoffleistung von 0,42 % zu rechnen. Der Wirkungsgrad der katalytischen Dehydrierung von schwefelarmem Kerosin ohne vorhergehende Rektifikation beträgt 23,01 %.

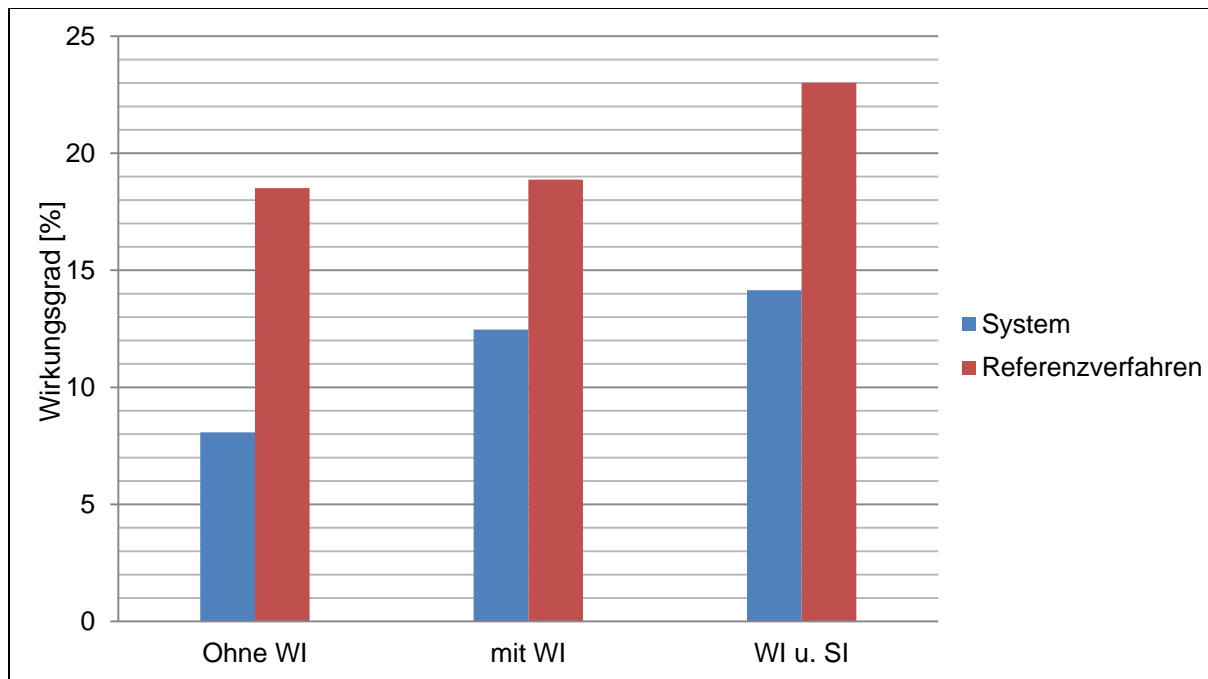


Abbildung 34: Wirkungsgradvergleich

Die Systembetrachtung basiert auf dem in Kapitel 3 erstellten Modellgemisch für 15 gew.-% Fraktion und der in Kapitel 4 vorgestellten einfachen Modellreaktionen. Um den Einfluss der Modellreaktion auf den Gesamtwirkungsgrad zu bewerten, wird eine Sensitivitätsanalyse im nächsten Kapitel durchgeführt.

6 Sensitivitätsanalyse

Im Rahmen von Sensitivitätsanalysen wird untersucht, wie die einzelnen Variablen den Wirkungsgrad des gesamten Verfahrenskonzepts beeinflussen. Dabei wird ermittelt, wie sich die Änderung der Wasserstoffausbeute sowie der Luftvorwärmungsgrad und der Wirkungsgrad der PEM-Brennstoffzelle auf den Gesamtwirkungsgrad des Systems auswirken.

6.1 Einfluss der Wasserstoffausbeute

Zunächst wird der Einfluss der Wasserstoffausbeute untersucht. Dabei wird die Konversionsrate von Paraffinen und Iso-Paraffinen zu Wasserstoff zwischen 10 bis 60 % variiert. Bei einer Konversionsrate von 60 % wird die maximale Wasserstoffausbeute von 160 nl H₂/ kg Feed [30] erreicht. Deren Crackreaktionen haben die gleiche Konversionsrate wie zuvor. Die Konversionsrate von Aromaten und Cycloalkanen bleiben ebenfalls gleich.

Bei unterschiedlichen Konversionsraten ergibt sich unterschiedliche Zusammensetzung des Produktgasstroms, die bei der Berechnung des Wirkungsgrades zu berücksichtigen ist. Abbildung 35 zeigt die Abhängigkeit der wichtigen Enthalpieströme von Wasserstoffausbeute. Bei höheren Dehydrierungsraten von Paraffinen und Iso-Paraffinen wird die produzierte elektrische Leistung größer, gleichzeitig steigen aber auch die Reaktionsenthalpie, der Methanbedarf und der Kerosinleistungsverlust.

Nach Aspen Plus beträgt der Energiebedarf der katalytischen Dehydrierung zwischen 0,865 und 1,360 kW. Dieser Bereich stimmt mit dem nach [30] überein.

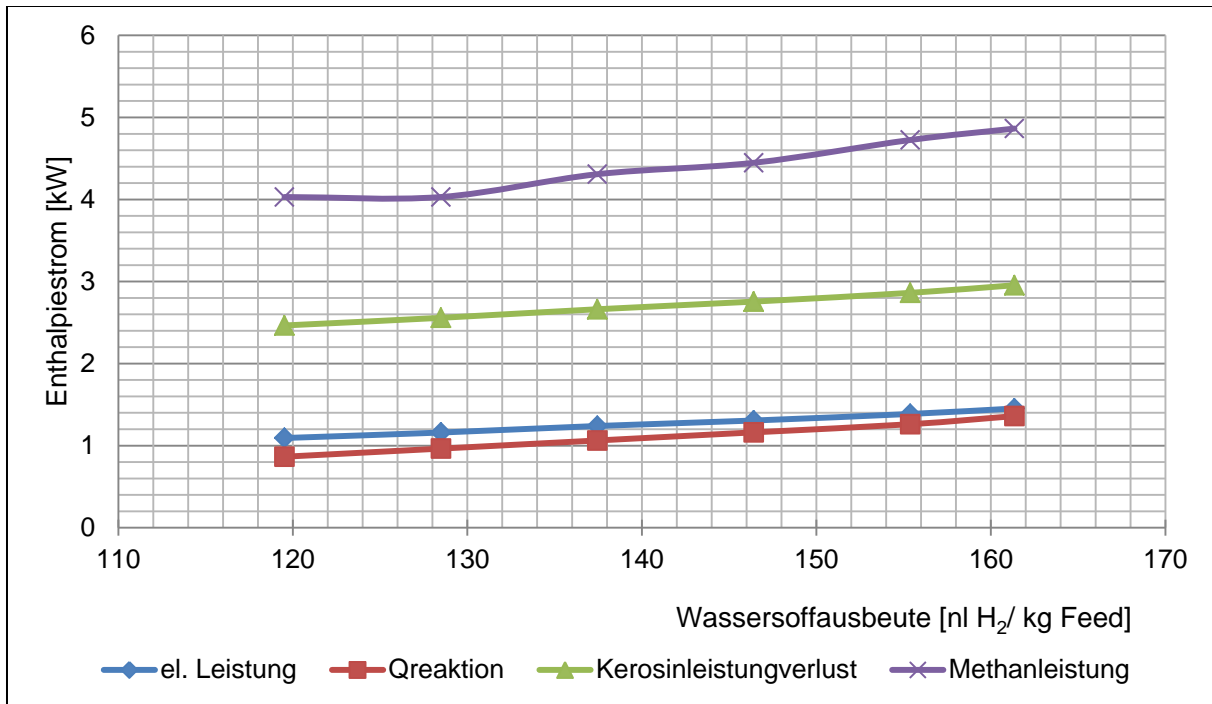


Abbildung 35: Änderung der Enthalpieströme des Systems in Abhängigkeit von Wasserstoffausbeute

Abbildung 36 zeigt den Gesamtwirkungsgrad in Abhängigkeit von Wasserstoffausbeute.

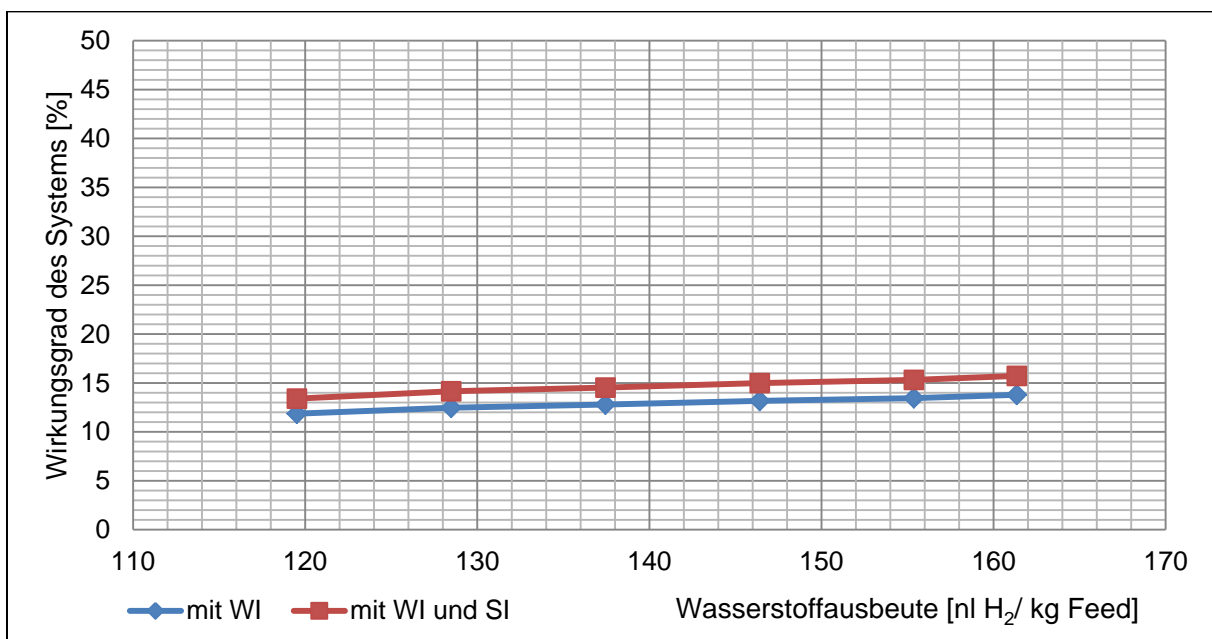


Abbildung 36: Wirkungsgrad des Systems in Abhängigkeit von Wasserstoffausbeute

Aus Abbildung 36 ist ersichtlich, dass je höher die Wasserstoffausbeute ist, desto höher ist der Gesamtwirkungsgrad des betrachteten Verfahrenskonzepts. Der

Wirkungsgrad des Systems bewegt sich zwischen 13 und 16 %. Mit anderen Worten wird der Gesamtwirkungsgrad des Systems nur wenig von dem Energiebedarf der Dehydrierung beeinflusst. Bei einer Dehydrierungsrate der Paraffinen und Iso-Paraffinen von 60 % beträgt der Gesamtwirkungsgrad 15,73 %.

6.2 Einfluss des Luftvorwärmungsgrades

Wird die kalte Verbrennungsluft vorgewärmt, muss dieser übertragene Wärmeanteil nicht von Methan bereitgestellt werden. Dadurch verringert sich der Methanbedarf und steigt der Gesamtwirkungsgrad des Systems. In der Simulation wird der Luftvorwärmungsgrad durch die Temperaturdifferenz bei Wärmeübertrager WT6 begrenzt. Verkleinert man diese benötigte Temperaturdifferenz, wird der Luftvorwärmungsgrad auf Kosten der Wärmeaustauschfläche größer.

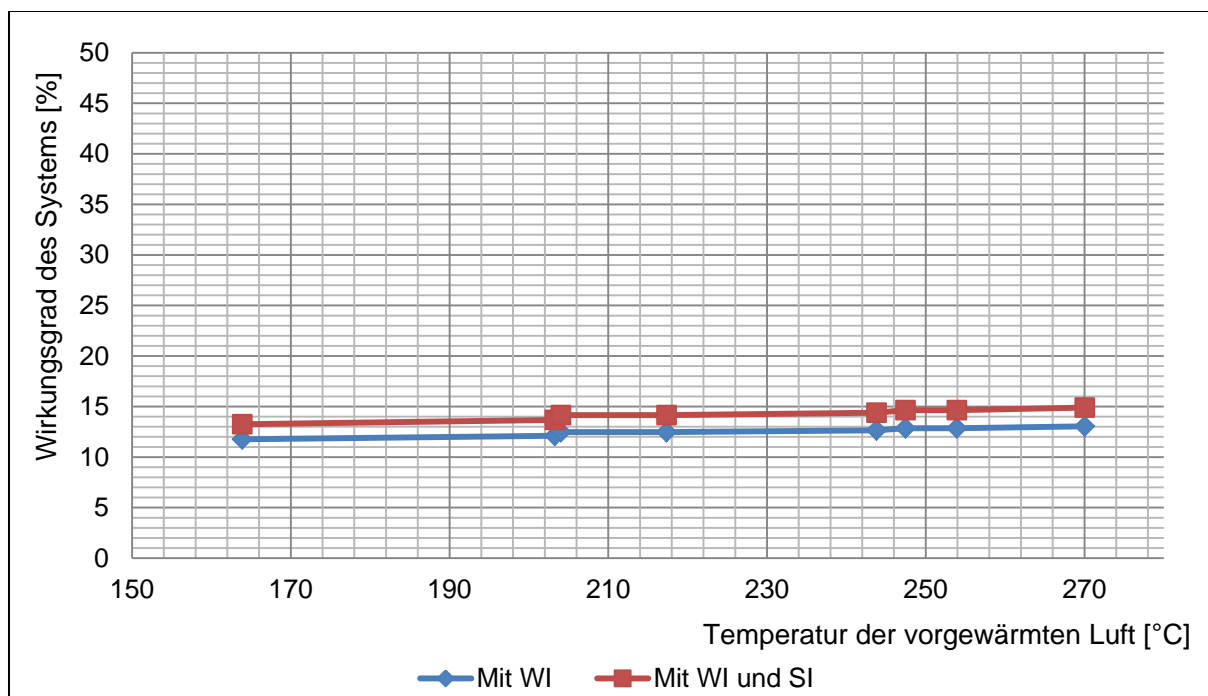


Abbildung 37: Einfluss der Luftvorwärmung auf den Wirkungsgrad des Systems

Abbildung 37 zeigt den Einfluss der Luftvorwärmung auf den Wirkungsgrad des Systems. Auch die Luftvorwärmung spielt eine untergeordnete Rolle zur Verbesserung des Gesamtwirkungsgrad.

6.3 Einfluss des Wirkungsgrades der PEM-Brennstoffzelle

Der Gesamtwirkungsgrad des Systems ist durch den Wirkungsgrad der PEM-Brennstoffzelle und den des PSA bedingt. Die heutige PEM-Brennstoffzelle weist einen elektrischen Wirkungsgrad zwischen 50 und 68 % auf.

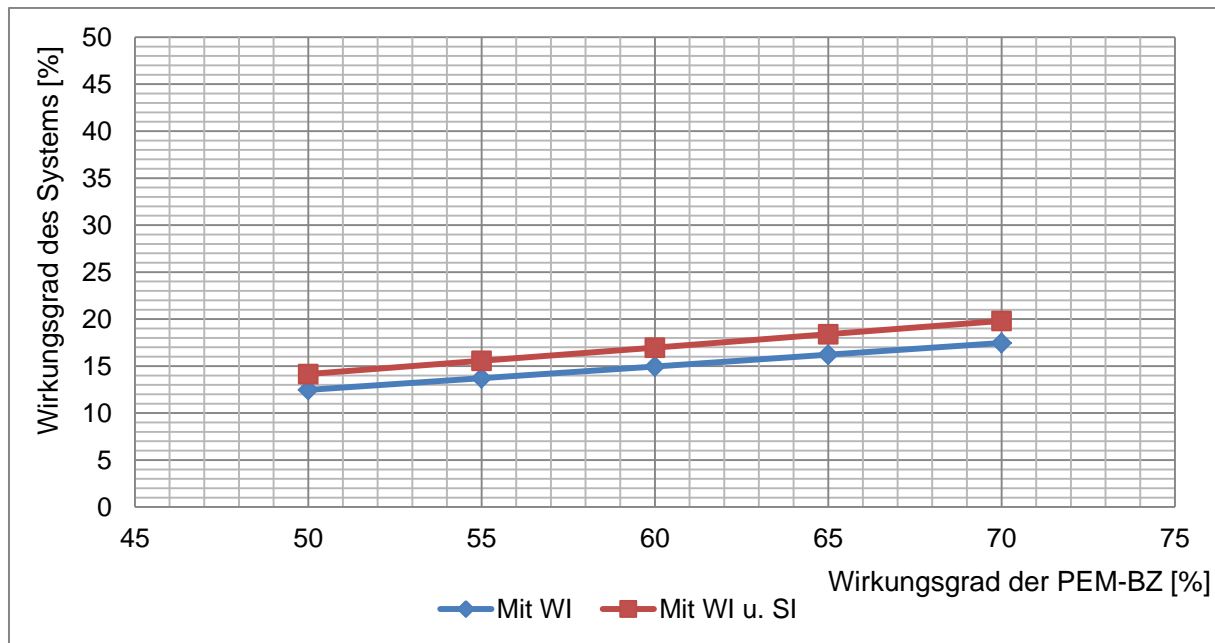


Abbildung 38: Einfluss des Wirkungsgrades der PEM-BZ auf Gesamtwirkungsgrad

Den Einfluss des Wirkungsgrades der PEM-BZ auf den Gesamtwirkungsgrad des Systems zeigt Abbildung 38. Beim Einsatz effizienter PEM-Brennstoffzelle steigt der Gesamtwirkungsgrad deutlich. Unten allen bisher diskutierten Parametern spielt dieser die größte Rolle. Allerdings kann höchstens nur ein Wirkungsgrad von 19,8 % erreicht werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der zunehmenden Elektrifizierung in Flugzeugen erhöht sich der Bedarf an elektrischer Energie. Im Flug wird Strom über die beiden Haupttriebwerke produziert, während die Stromversorgung am Boden über die Hilfstriebwerke (APUs) erfolgt. Die heutige APU ist eine mit Kerosin befeuerte Gasturbine, deren spezifischer Brennstoffverbrauch relativ ungünstig ist. Der Ersatz durch eine Brennstoffzelle-APU mit Wasserstoff als Kraftstoff, die auch während des Fluges Strom produziert, ist Gegenstand der heutigen Forschung. Um die Brennstoffzelle einsetzen zu können, kann der Wasserstoff aus dem vorhandenen Kerosin erzeugt werden.

Diese Arbeit hat sich mit der Erarbeitung eines Verfahrenskonzepts zur on-board Wasserstofferzeugung mittels katalytischer Dehydrierung ausgewählter Kerosinkomponente beschäftigt. Zur Reduktion des Schwefelgehalts wird das Kerosin in einer vorgeschalteten Rektifikation fraktioniert. Für die Bewertung dieses Verfahrenskonzepts diente katalytische Dehydrierung eines schwefelarmen Kerosins (ULSK) ohne vorgehende Rektifikation als Referenzverfahren. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind im Folgenden zusammengefasst.

Das Ausgangsprodukt für die katalytische Dehydrierung ist die durch Rektifikation entschwefelte Kerosinfraktion. Als Anhaltspunkt wurde 15 gew.-% Fraktion analysiert, bei der der Schwefelgehalt unter 20 ppmw experimentell nachgewiesen wurde. Mittels Gaschromatografie wurde die Zusammensetzung der 15 gew.-% Fraktion ermittelt: 27,11 gew.-% Paraffine, 25,97 gew.-% Aromate, 23,95 gew.-% Cycloalkane und 22,88 gew.-% Iso-Paraffine. Auf der Basis der in Kerosinfraktion identifizierten Kohlenwasserstoffen wurde ein Modellgemisch erstellt, wodurch erstmals Prozesssimulationen ermöglicht wurden. Dabei wurden jeweils ein bis drei Vertreter nach Anzahl der C-Atome und ihrer Zugänglichkeit ausgewählt. Der Massenanteil dieser Stoffe wurde leicht angepasst, damit das Destillationsverhalten des Modellgemisches möglichst gut mit dem von der Kerosinfraktion übereinstimmt.

Der Dehydrierungsreaktor ist das Kernstück des Verfahrenskonzepts. Da noch keine experimentelle Analyse zur Verfügung steht, wurden die ablaufenden Reaktionen mit

einfachen Modellreaktionen beschrieben. Die Dehydrierungsreaktionen von den Paraffinen und Iso-Paraffinen haben eine Konversionsrate von 20 %, während deren Crackreaktionen 6 bzw. 2,2 %. Im Gegensatz zu den sehr leicht dehydrierbaren Cycloalkanen nehmen die Aromaten wegen ihrer stabilen Strukturen an der Dehydrierungsreaktion nicht teil. Eine Ausbeute von 128,48 nl H₂/ kg Feed wurde somit erzielt.

Der Energiebedarf und die Prozessführung des Gesamtsystems stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Zur Beurteilung der Systemeffizienz wurden für das betrachtete Verfahrenskonzept sowie das Referenzverfahren die elektrischen Wirkungsgrade berechnet. Das einfache System ohne Prozessintegration hat einen Wirkungsgrad von 8,08 %, während der Verlust an Kerosinleistung nach dem Passieren der Dehydrierungsanlage 0,42 % beträgt. Als Vergleich weist das Referenzverfahren einen Wirkungsgrad von 18,51 % auf. Im Ergebnis wurde deutlich, dass der Wirkungsgrad des Gesamtsystems durch den hohen Energiebedarf der Rektifikation bedingt ist.

Der schlechte Wirkungsgrad zeigt die Notwendigkeit einer Prozessintegration. Das Hauptziel der Kopplung von einzelnen Prozessströmen liegt aus energetischer Sicht in der optimalen Nutzung interner Energie- und Stoffströme. Durch die graphische Pinch-Methode konnten die bereitzustellenden Heiz- und Kühlmittel im Hinblick auf Leistung und Temperaturniveau bestimmt werden. Bei optimaler internen Wärme- und Stoffübertragung hat das System einen verbesserten Wirkungsgrad von 14,15 %. Der Wirkungsgrad des Referenzverfahrens beträgt 23,01 %.

Die größte Unsicherheit bei der Simulation ist die Modellierung des Dehydrierungsreaktors. Aus den Sensitivitätsanalysen wurde ersichtlich, dass die Wasserstoffausbeute und der Energiebedarf des Dehydrierungsreaktors den Gesamtwirkungsgrad nur wenig beeinflussen. Zur Verbesserung des Wirkungsgrades des gesamten Systems ist die Effizienz der verwendeten PEM-Brennstoffzelle von größter Bedeutung.

Im Hinblick auf die Erweiterung des Verfahrenskonzepts ist in erster Linie eine genauere Modellierung des Dehydrierungsreaktors durch die Einbeziehung der experimentellen Daten zu nennen. Ferner soll der Einfluss der Rektifikation auf den Wirkungsgrad untersucht werden, indem Versuche mit verschiedenen

Kerosinfraktionen durchgeführt werden und die Beziehung zwischen dem destillierten Anteil, dem Energiebedarf des Verdampfers und der Wasserstoffausbeute herausgefunden wird. Ein weiteres Ziel besteht in der Auslegung jeder Apparate der Dehydrierungsanlage und der Ermittlung der erforderlichen Wärmeaustauschflächen bzw. des Platzbedarfs.

Aufgrund des Entschwefelungsaufwandes ist es schwierig, sich dieses Konzept für ein Flugzeug vorzustellen. Hinzu kommt noch, dass für die PEM-Brennstoffzelle eine Gasreinigung in Form einer PSA gebraucht wird, welches ebenfalls einer kompakten Bauform stark entgegenwirkt. Eine Analyse für andere stationäre Anwendungsverfahren wäre daher erforderlich.

Anhang

A Daten zur Modellierung des Jet A-1 Kerosins aus *Petro Lab*

A.1 Stoffdaten

Tabelle 27: Stoffdaten des Jet A-1 Kerosins

Analysekriterium	Methode	Dimension	Ergebnis
Dichte bei 15 °C	EN ISO 12185	kg/ m ³	798,7
Molekulargewicht (mittleres)	kryoskopisch	g/ mol	130
Schwefelgehalt	EN ISO 20884	mg/ kg	228

A.2 Destillationsverhalten

Tabelle 28: Destillationsverhalten des Jet A-1 Kerosins

gew.-% destilliert	Temperatur am Kopf [°C]
0	134,5
10	157,5
20	170,5
30	179,0
40	190,0
50	199,0
60	210,0
70	219,5
80	233,0
90	248,0
100	318,0

B Modellierung des Dehydrierungsreaktors

B.1 Fortranbefehle

Subroute um Molar Extent der Reaktionen an unterschiedlichen Massenströmen des Feeds anzupassen

Eingabe des Konversionsfaktors

```
KOCTAN1=0,2
KNONAN2=0,2
KDECAN3=0,2
KISOOCT4=0,2
KECHX5=1
KTETRA6=1
KOCTAN7=0,06
KNONAN8=0,06
KDECAN9=0,06
KOCTAN10=0,022
KXYLOL11=0
KTMBEN12=0
```

Berechnung des Molar Extents

```
MOLAR1=OCTAN*KOCTAN1
MOLAR2=NONAN*KNONAN2
MOLAR3=DECAN*KDECAN3
MOLAR4=ISOOCTAN*KISOOCT4
MOLAR5=ETHYLCHX*KECHX5
MOLAR6=TETRALIN*KTETRA6
MOLAR7=OCTAN*KOCTAN7
MOLAR8=NONAN*KNONAN8
MOLAR9=DECAN*KDECAN9
MOLAR10=OCTAN*KOCTAN10
MOLAR11=PXYLOL*KXYLOL11
MOLAR12=TRIMBENZ*KTMBEN12
```

Berechnung des Inertes

```
INOCTEN=MOLAR1+MOLAR8
INNONEN=MOLAR2+MOLAR9
```

INDECEN=MOLAR3
 INISOCT=MOLAR4
 INEBENZ=MOLAR5
 INNAPTH=MOLAR6
 INMETHAN=MOLAR7+MOLAR8+MOLAR9
 INHEPTEN=MOLAR7
 INHEXEN=MOLAR10
 INETHAN=MOLAR10
 INCARBON=MOLAR11+MOLAR12
 INPXYLOL=PXYLOL
 INTMBENZ=TRIMBENZ

B.2 Referenzwerte aus Excel

Tabelle 29: Nicht-reagierende Komponenten im Reaktor

Produkt	Inert [mol/ h]
Okten	1,4545
Nonen	2,8230
Deken	2,0031
Isookten	0,5253
Ethylbenzol	8,0207
Napthen	6,8074
Hepten	0,2364
Hexen	0,0867
Methan	1,5039
Ethan	0,0867
p-Xylol	10,5962
1,3,5- Trimethylbenzol	8,1122

Tabelle 30: Molstromverbrauch der Edukte

Reaktionsnummer	Molar Extend [mol/ h]
R1	0,7879
R2	2,2220
R3	2,0031
R4	0,5253
R5	8,0207
R6	6,8074
R7	0,2364
R8	0,6666
R9	0,6009
R10	0,0867
R11	0,0000
R12	0,0000

Literaturverzeichnis

- [1] Clean Sky Joint Understanding, „Aviation and Environment,“ Clean Sky JTI, [Online]. Available: <http://www.cleansky.eu>. [Zugriff am 15 12 2012].
- [2] B. Cheze, P.Gastineau und J. Chevallier, „Forecasting air traffic and corresponding jet-fuel demand until 2025,“ Centre Economie et Gestion, AFP School, Rueil-Malmaison, 2010.
- [3] A. Radig, „Luftschadstoffe durch Flugverkehr und Flughafenbetrieb,“ in *Konferenz des UBA zur Internalisierung der externen flughafennahen Umweltkosten*, Dessau, 2008.
- [4] B. Lenz, „Untersuchung zur autothermen Reforming von Kerosin Jet A-1 zur Versorgung oxidkeramischer Festelektrolyt-Brennstoffzellen,“ Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg, 2007.
- [5] *Verordnung über die Gründung des Gemeinsamen Unternehmens Clean Sky*, 2007.
- [6] T. Gmelin, G. Hütting und O. Lehmann, „Zusammenfassende Darstellung der Effizienzpotentiale der Flugzeuge unter besonderer Berücksichtigung der aktuellen Triebwerkstechnik sowie absehbaren mittelfristigen Entwicklung,“ Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Berlin, 2008.
- [7] D. Daggett, „Commercial Airplanes, Fuel Cell APU,“ in *Proceedings of SECA Annual Meeting*, Seattle, 2003.
- [8] J. Willy und A. Bräunling, *Flugzeugtriebwerke*, 2. Auflage Hrsg., Berlin Heidelberg New York: Springer Verlag, 2004.
- [9] T. Grube, R. Menzer, R. Samsun, J. Pasel und R. Peters, „Optionen und Herausforderungen des Einsatzes von Auxiliary Power Units in mobilen Anwendungen,“ in *Innovative Fahrzeugantriebe: VDI*, Dresden, 2006.
- [10] *IPCC Guidelines on National Greenhouse Gas Inventories*, 2001.
- [11] Elektronik Kompedium, „Brennstoffzelle,“ Elektronik Kompedium, [Online]. Available: www.elektronik-kompedium.de. [Zugriff am 8 January 2013].

-
- [12] M. Stefener, „Praktikum Brennstoffzellen,“ Department für Physik, Technische Universität München, München, 2012.
- [13] T. Pregger, D. Graf, W. Krewitt, C. Sattler und S. Möller, „Perspektiven solarthermischer Verfahren zur Wasserstofferzeugung,“ Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Stuttgart, 2008.
- [14] A. Heinzl, F. Mahlendorf und J. Roes, Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung, Heidelberg: C.F. Müller Verlag, 2006.
- [15] J. Latz, Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen, Aachen: Forschungszentrum Jülich, 2008.
- [16] C. Resini, C. Lucarelli, M. Taillades-Jacquin, S. Albonetti und A. Vaccari, „Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ and Pt-Sn-Na/ γ -Al₂O₃ catalysis for hydrogen production by dehydrogenation of Jet A-1 fuel: Characterisation and preliminary activity tests,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 36, pp. 5972-5982, 2011.
- [17] J. Nitsch und M. Fishedick, „Ökologisch optimierter Ausbau der Nutzung erneuerbarer Energien in Deutschland,“ Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Stuttgart, Heidelberg, Wuppertal, 2004.
- [18] S. Greitmann, Wasserstoff & Brennstoffzellen: Die Technik von morgen!, Berlin: Hydrogeit Verlag, 2004.
- [19] P. Cheekatamarla und A. Lane, „Catalytic autothermal reforming of diesel fuel for hydrogen generation in fuel cells: Activity tests and sulphur poisoning,“ *International Journal of Power Sources*, Bd. 154, p. 261, 2005.
- [20] C. Bartholomew und R. Farrauto, Fundamentals of industrial catalytic processes, New Jersey: John Wiley, 2006.
- [21] V. Höllein, „Palladiumbasierte Kompositmembranen zur Ethylbenzol- und Propan-Dehydrierung,“ Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2004.
- [22] Y. Okada, E. Sasaki, E. Watanabe, E. Hyodo und S. Nishijima, „Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen generation in organic chemical hydride method,“ *International Journal of Hydrogen Energy*, Bd. 31, pp. 1384-1356, 2006.
- [23] B. Wang, G. Froment und W. Goodman, „CO-free hydrogen production via dehydrogenation of a Jet A hydrocarbon mixture,“ *Journal of Catalysis*, Bd. 253, Nr. 239-243, p. 1, 2007.
- [24] K. Pearson und A. Wörner, „Wasserstofferzeugung durch partielle katalytische Dehydrierung ausgewählter Fraktionen von Kerosin,“ in *ProcessNet-*

Jahrestagung, Karlsruhe, 2012.

- [25] M. Rachner, *Die Stoffeigenschaften von Kerosin Jet A-1*, Köln: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., 1998.
- [26] M. Brune, „Verfahren zur Entschwefelung von flüssigen handelsüblichen Brennstoffen für die Anwendung in Brennstoffzellensystemen durch partielle Verdampfung und anschließende hydrierende Entschwefelung,“ *Karlsruher Institut für Technologie*, Karlsruhe, 2009.
- [27] C. Müller-Braun, „Inbetriebnahme einer Testanlage und experimentelle Untersuchung zur katalytischen Dehydrierung ausgewählter Komponenten von Kerosin für die Wasserstoffherzeugung im Flugzeug,“ *Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.*, Stuttgart, 2012.
- [28] Institut für Verfahrenstechnik, „Aspen Plus ®, Aspen Technology Inc.,“ *Technische Universität Wien*, 2012. [Online]. Available: <http://www.process-simulation.at>. [Zugriff am 20.11.2012].
- [29] Aspen Technology Inc., *Aspen Physical Property System*, Massachusetts: Aspen Technology Inc., 2009.
- [30] J. P. Brouwer, „System and reactor design,“ in *GreenAir Meeting*, Bologna, 2012.
- [31] CO-LaN consortium, *Petroleum Fractions Interface Specification*, CO-LaN, 2003.
- [32] B. Lohrengel, *Einführung in die thermischen Trennverfahren*, München: Oldenbourg Verlag, 2007.
- [33] J. Greenwood, C. Harvie und J. Weare, „A chemical algorithm for highly non-ideal multiphase systems: Free energy minimisation,“ *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 51, Nr. 5, pp. 1045-1057, 1987.
- [34] C. Lucarelli und et al., „On-board H₂ generation by catalytic dehydrogenation of hydrocarbon mixtures or fuels,“ *Catalysis Today*, Bd. 175, Nr. 1, pp. 504-508, 2011.
- [35] B. Schaible, *Technische und kommerzielle Daten von Wasserstoff für Hersteller und Anwender von Brennstoffzellensystemen*, Stuttgart: Kompetenz- und Innovationszentrum Brennstoffzelle, 2004.
- [36] A. Malek und S. Farooq, „Hydrogen purification from refinery fuel gas by pressure swing adsorption,“ *National University of Singapore*, Singapore, 1998.
- [37] Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, „Mit der Pinch-Technologie Prozesse und Anlagen optimieren,“ *Landesanstalt für Umweltschutz*

Baden-Württemberg, Karlsruhe, 2003.

- [38] J. Gilbert und R. Niess, „Power generation and power use decisions in an industrial process,“ in *Ninth Annual Industrial Energy Technology Conference*, Houston, 1987.
- [39] J. Haas, *Vorlesungsskript Energietechnik 1*, Heilbronn: Hochschule Heilbronn, 2012.
- [40] G. Fieg und C. Brandt, „Mit genetischen Algorithmen Wärmeintegrationsverfahren optimieren,“ *Process*, 16 Februar 2012. [Online]. Available: www.process.vogel.de. [Zugriff am 20 Februar 2013].
- [41] M. Baerns, A. Behrs, A. Brehm, J. Gmehling und etc., *Technische Chemie*, Weinheim: Wiley-Vch, 2006.
- [42] E. Erdle, „The potential role of fuel cells in aviation,“ in *GreenAir Day*, Bologna, 2012.
- [43] K. Pearson und G. Kraaij, „Fractional Distillation of Kerosene,“ in *GreenAir Meeting*, Bologna, 2012.
- [44] E. Eckert und T. Vanek, „Improvements in the selection of real components forming a substitute mixture for petroleum fractions,“ *Institute of Chemical Technology*, Prague, 2009.
- [45] E. Eckert und T. Vanek, „Extended utilisation of the characterisation of petroleum mixtures based on real components,“ *Institute of Chemical Technology*, Prague, 2005.
- [46] E. Eckert und T. Vanek, „Simulation of separation columns using substitution mixtures,“ in *28th International Conference of SSCHE*, Tatranske Matliare, 2003.
- [47] B. Wang, W. Goodman und G. Froment, „Kinetic modelling of pure hydrogen production from decalin,“ *Journal of Catalysis*, Bd. 253, Nr. 2008, pp. 229-238, 2007.
- [48] X. Yu, S. Zhang, L. Wang, Q. Jiang, S. Li und Z. Tao, „Hydrogen production from steam reforming of kerosene over Ni-La and Ni-La-K/cordierite catalysts,“ *Fuel*, Bd. 85, pp. 1708-1713, 2006.
- [49] V. Frick, „Verfahrenskonzept zur Wasserstoffherzeugung durch katalytische Umwandlung definierter Kerosinfraktionen,“ *Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V*, Stuttgart, 2012.

Erklärung

Ich versichere, dass ich den vorliegenden Bericht selbständig und ohne als die angegebenen Hilfsmittel ausgearbeitet habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Ort, Datum

Unterschrift