

# **Wasserstoffherzeugung durch partielle katalytische Dehydrierung ausgewählter Fraktionen von Kerosin**

K. Pearson, A. Wörner

ProcessNet-Jahrestagung 12.09.2012

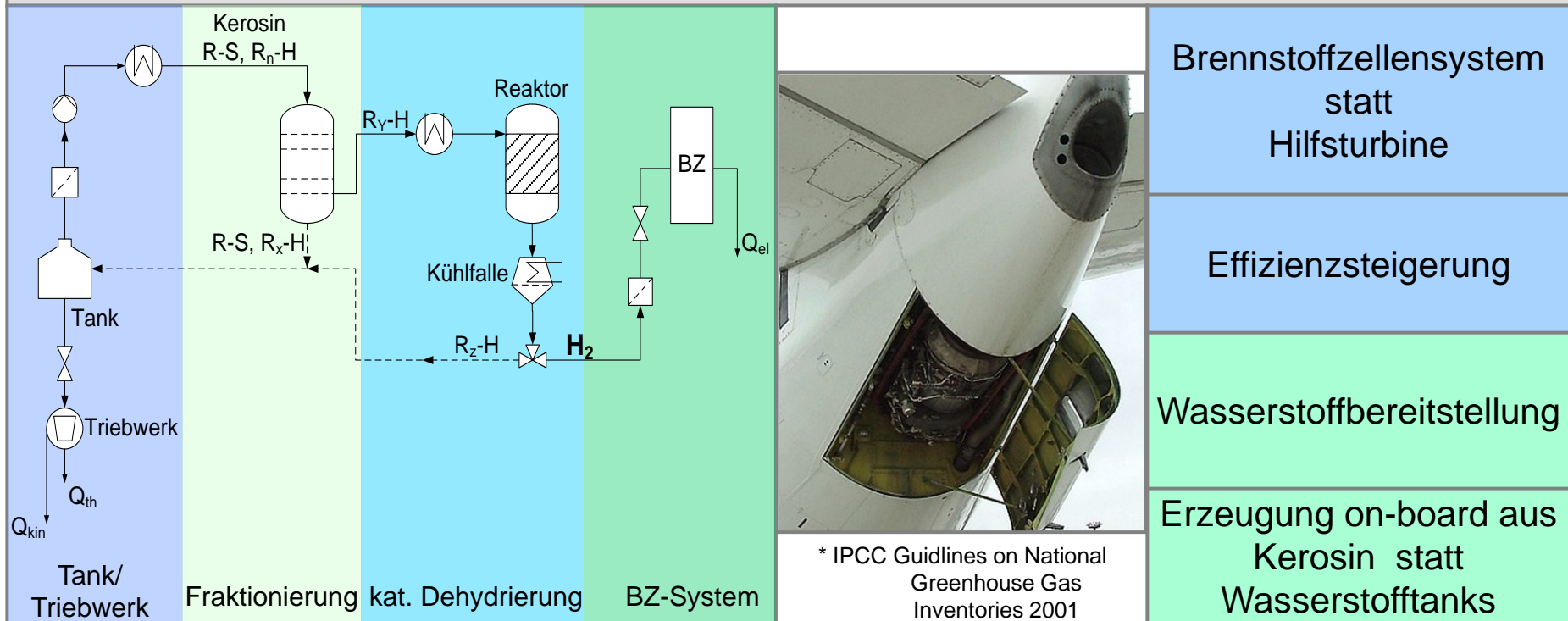


Wissen für Morgen



# Wasserstofftechnologie für die Bordstromversorgung in Flugzeugen

## Neues Konzept für Auxiliary Power Unit



# Partielle katalytische Dehydrierung (PkD) für die Wasserstoffherzeugung aus Kerosin Jet A1

Konzept	Elekt. Wirkungsgrad
BZ mit PkD	25%
BZ mit PkD und Fraktionierung	18-23%
Hilfsturbine (APU)	15-18%

Bedingungen	Herausforderungen
<ul style="list-style-type: none"> <li>- H<sub>2</sub> Reinheit ≥90vol-% Rest Kohlenwasserstoffe C<sub>1</sub> bis C<sub>3</sub> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Geringer Aufwand für Produktgasreinigung</li> </ul> </li> <li>- Endotherme Reaktion <ul style="list-style-type: none"> <li>- Vereinfacht Wärmemanagement</li> </ul> </li> <li>- Reaktionstemperatur: 350°C bis 500°C</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Schwefelempfindlicher Katalysator <ul style="list-style-type: none"> <li>- Jet A1 noch stark schwefelhaltig bis zu 3000ppm S</li> </ul> </li> <li>- Dehydrierungsreaktion stark abhängig von KW-Gruppe <ul style="list-style-type: none"> <li>- Kerosin: Vielstoffgemisch</li> <li>- Crackingreaktionen</li> </ul> </li> </ul>



# Partielle katalytische Dehydrierung (PkD) höherer Kohlenwasserstoffe

Dehydrierung von Stoffgruppenkomponenten im Kerosin Jet A1			
Stoffgruppe	Reaktion	Umsatz	Reaktionsenthalpie bei 450°C
Paraffin	$\text{C}_{12}\text{H}_{26} \longrightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{24} + \text{H}_2$	$\geq 50\%$	101,2 kJ/mol
Iso-Paraffin	$\text{C}_{10}\text{H}_{22} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{C} + 2\text{H}_2$	$\geq 15\%$	64,72 kJ/mol
Naphthen	$\text{C}_{10}\text{H}_{18} \longrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8 + 5\text{H}_2$	100%	93,23 kJ/mol
Aromat	$\text{C}_{10}\text{H}_{14} \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$\geq 2\%$	217,43 kJ/mol

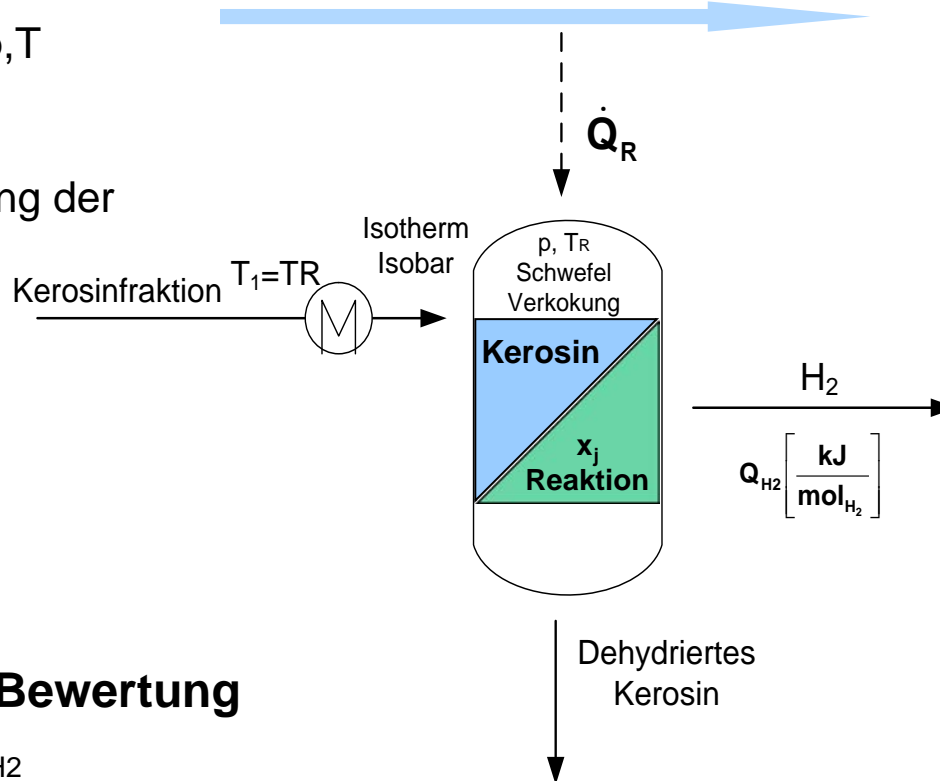
- Gewählte Betriebsbedingungen:
  - 450°C, 5 bar,
- Verwendeter Katalysator Pt auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Trägermaterial



# Integration der PkD in ein Systemmodell mit ASPEN plus

## Experiment

- Prozessgrößen  $p, T$
- Ausbeute  $\varphi_{H_2}$  & Umsatz  $X_j$
- Zusammensetzung der Kerosinfraktion



## Energetische Bewertung

- Wärmebedarf  $Q_{H_2}$
- Stoffströme
- Wärmeübertragung

## ASPEN plus

- Integration von Einzelreaktionen der PkD
- Kein Gleichgewicht
- Umsätze bei  $T, p$  fix

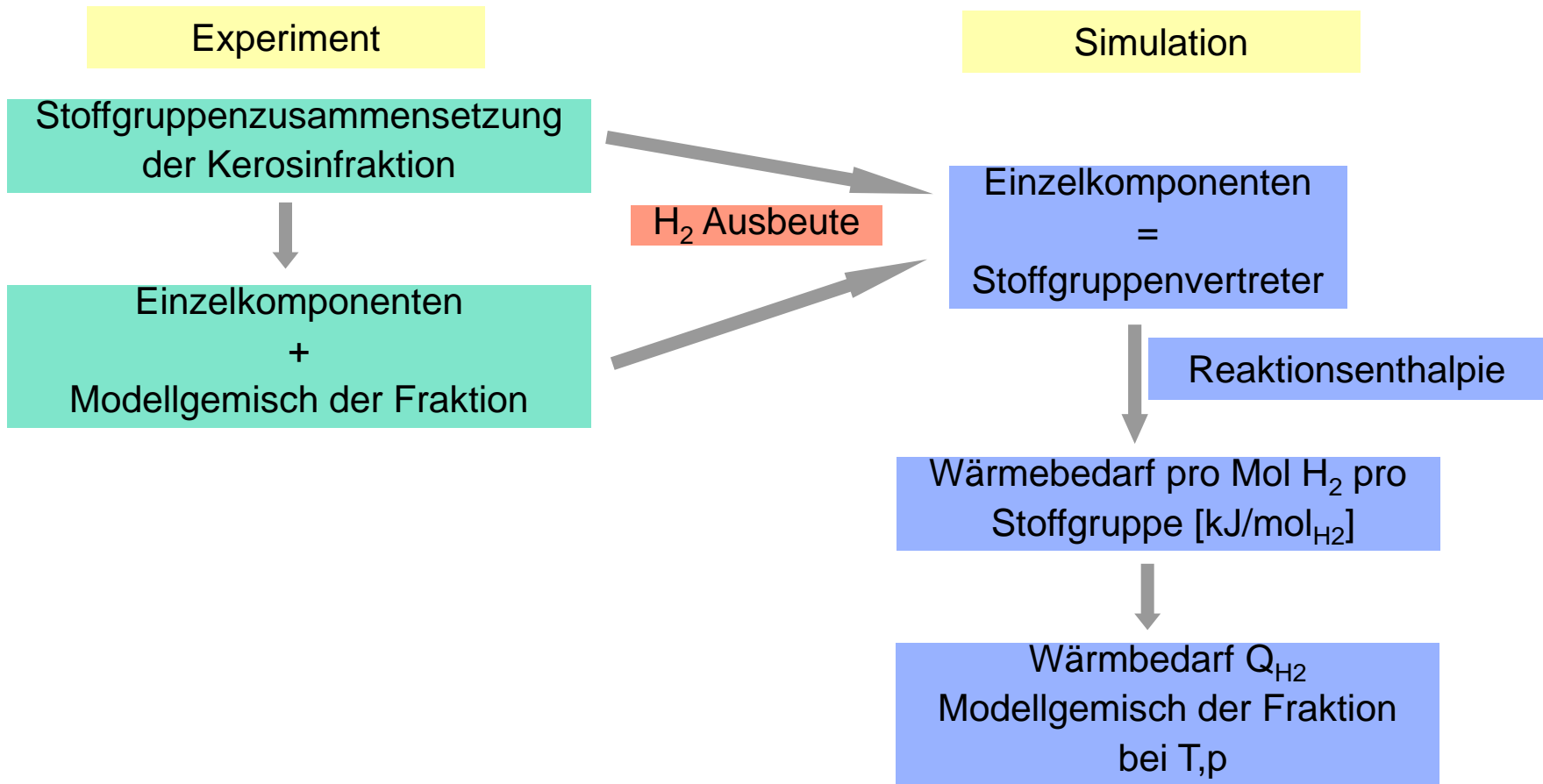
## Simulation

- Fraktionierung
  - Massenströme
  - Wärmebedarf
- PkD Reaktor
  - Wärmeintegration
    - Wärmeübertragung aus Stoffströmen



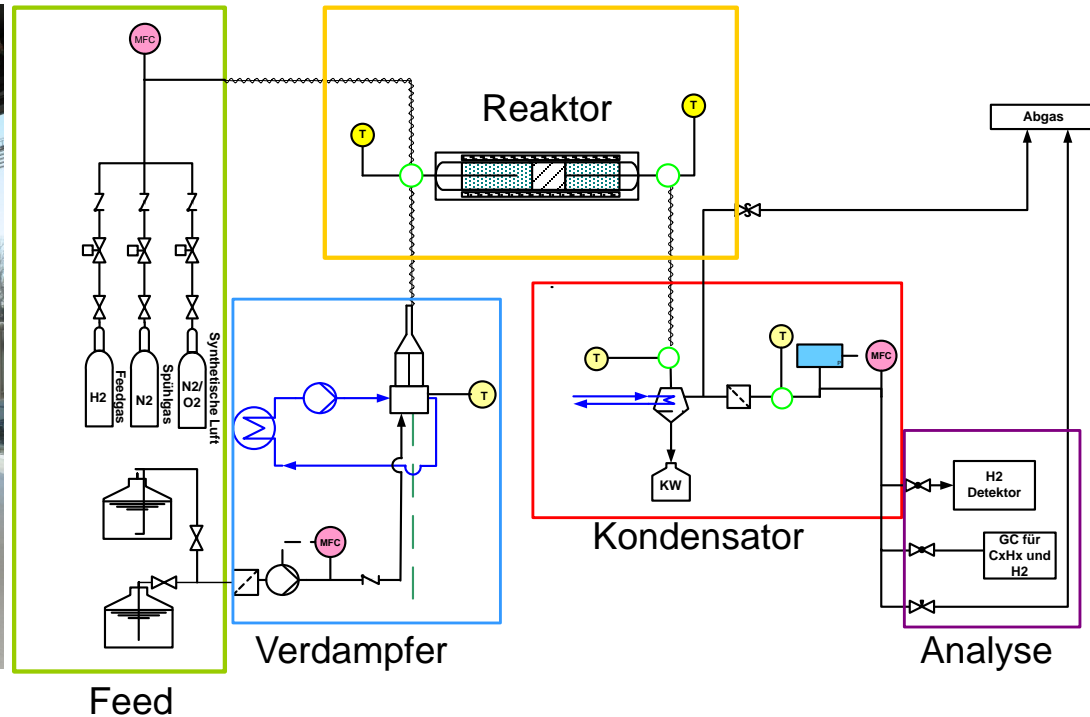
# Experiment und Simulation

## Experiment und Energetische Bewertung der Dehydrierung





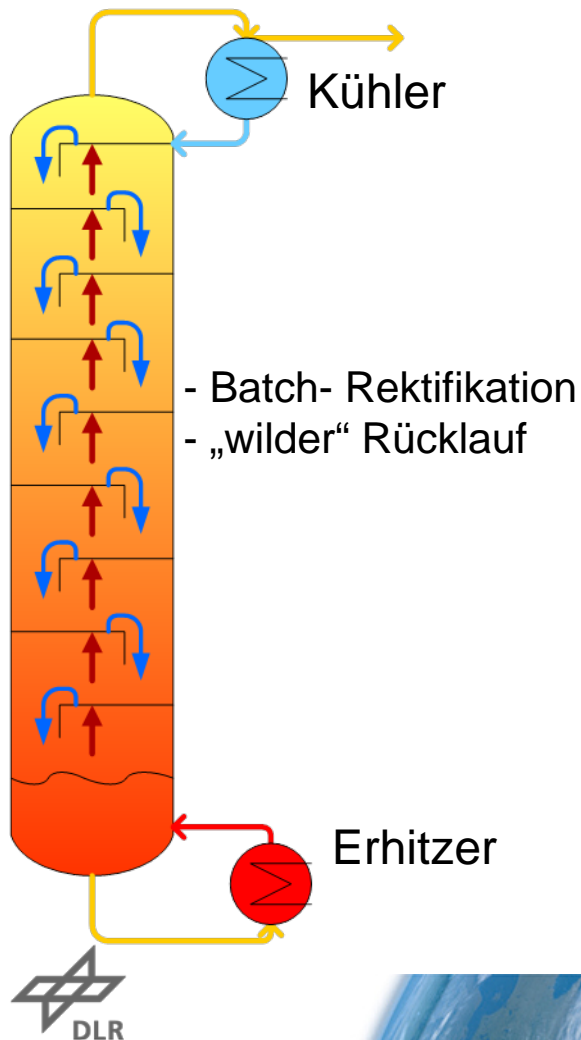
# Teststand zur partiellen katalytischen Dehydrierung



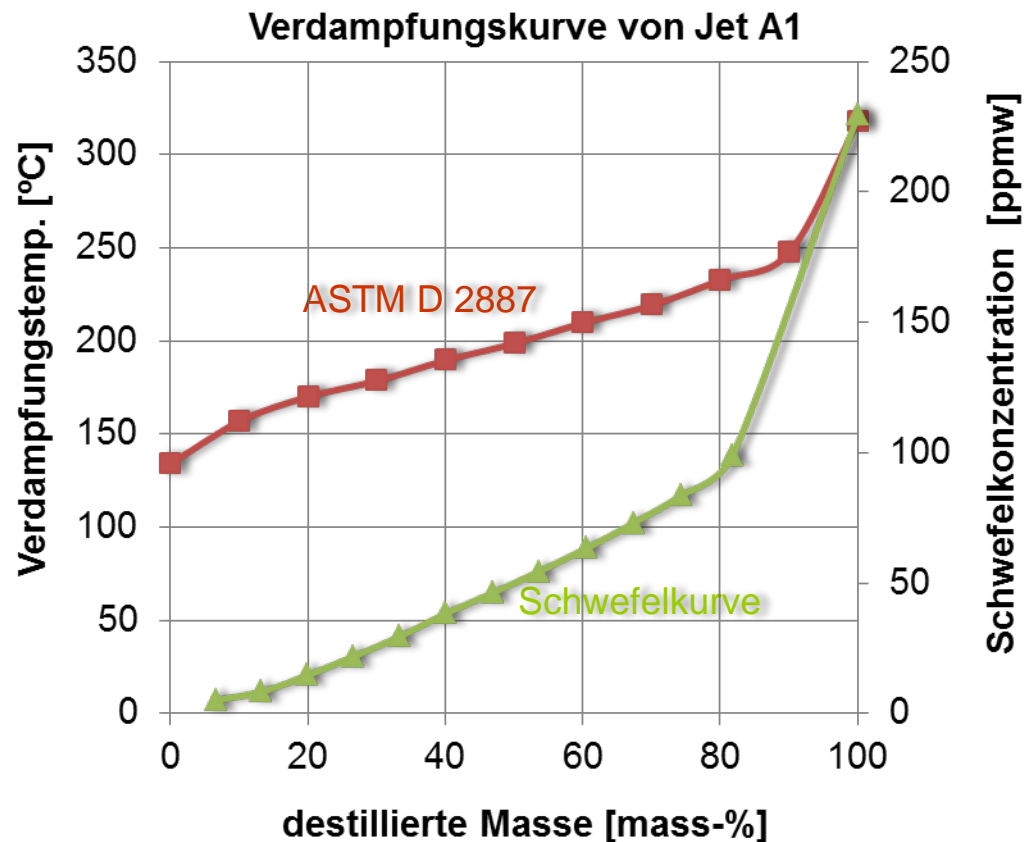
- Reaktortemp. 350°C bis 500°C
- Druckbereich: max. 9 bar
- Masse Katalysator: bis 6,5 g
- Massenstrom Feed bis max. 100 g/h
- Kondensator Temperatur: -10°C
- Gaskonzentrationen:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$



# Rektifikation von Kerosin für die Erzeugung schwefelreduzierter Fraktionen

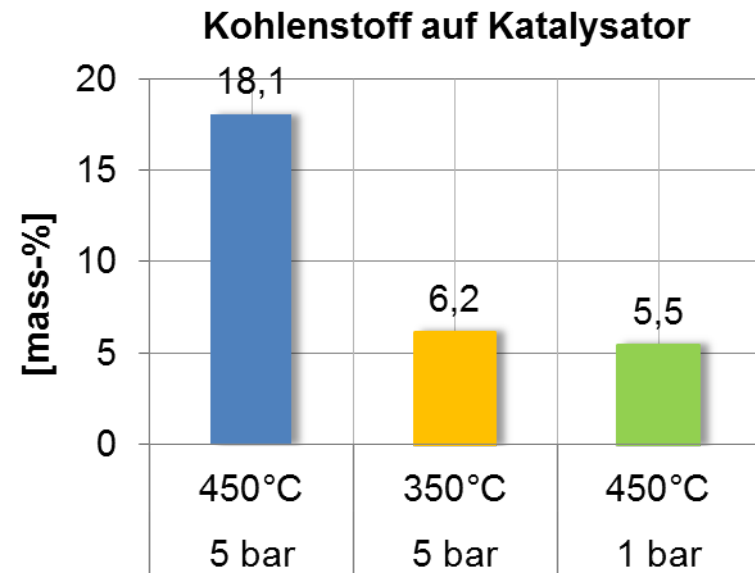
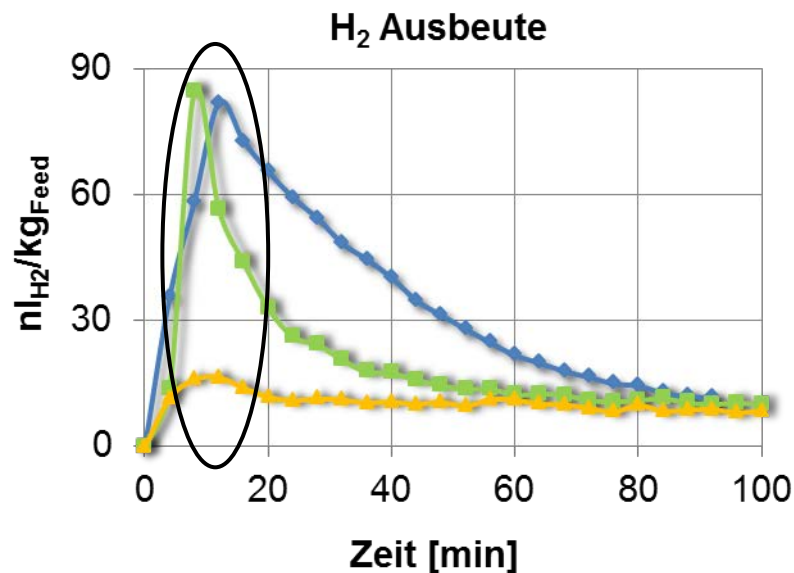


## Labor Experiment im Batch Verfahren





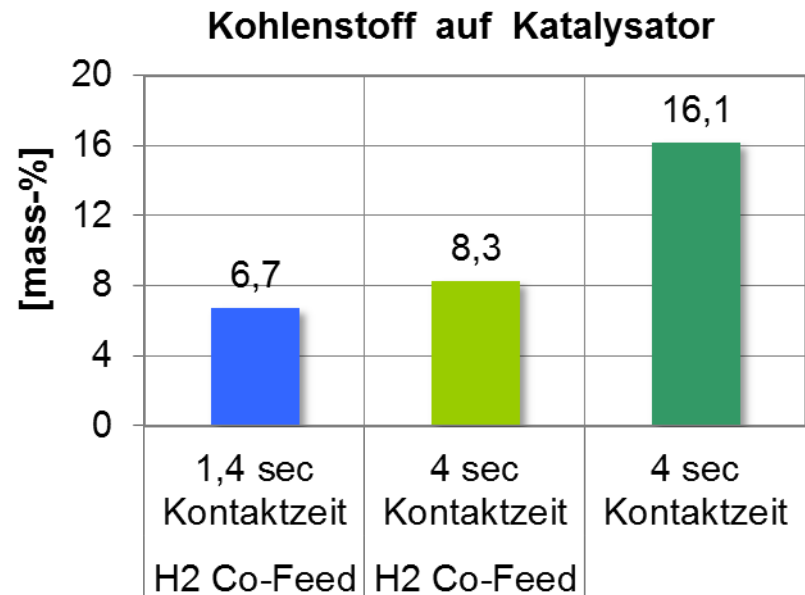
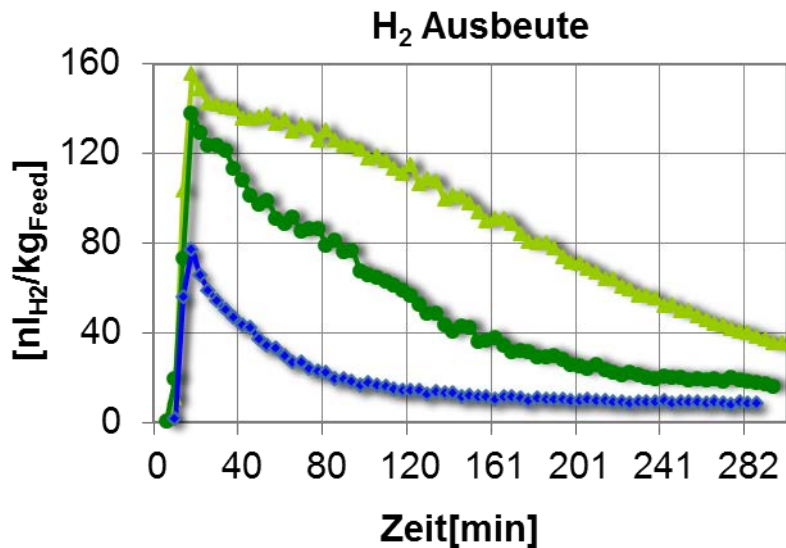
# Untersuchungen zur partiellen katalytischen Dehydrierung von schwefelarmem Kerosin



- Schwefelarmes Kerosin Jet A1 mit 3ppm S
- Variation von Druck und Temperatur



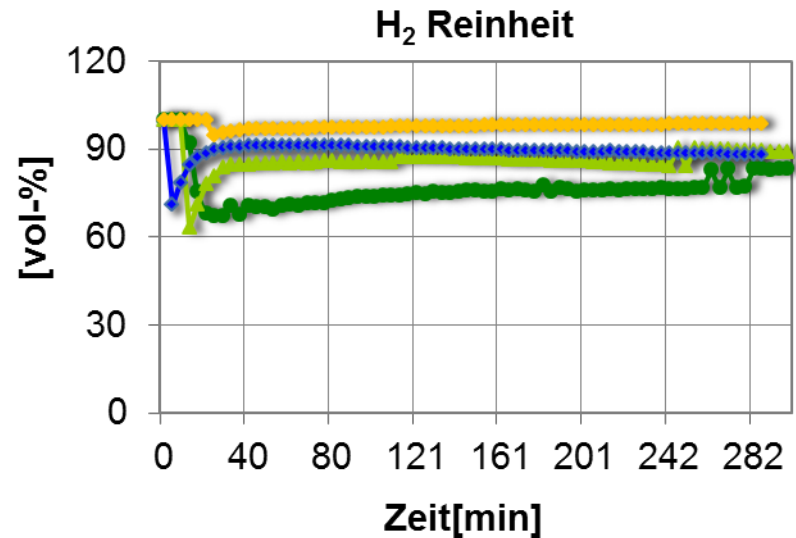
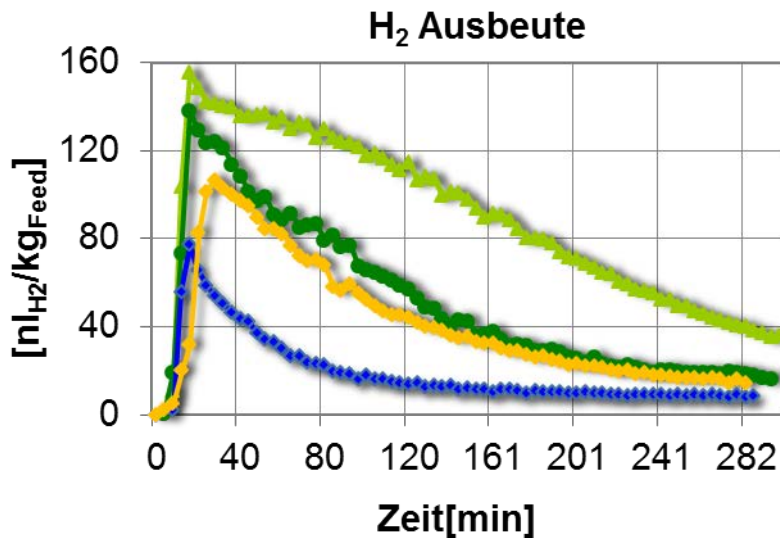
# Untersuchungen zur partiellen katalytischen Dehydrierung von schwefelarmem Kerosin



- Betriebsbedingen 5 bar und 450°C
- Längere Kontaktzeit verbessert die Ausbeute
- Erhöhter Wasserstoffpartialdruck in der Anlage reduziert Verkokung auf Katalysator



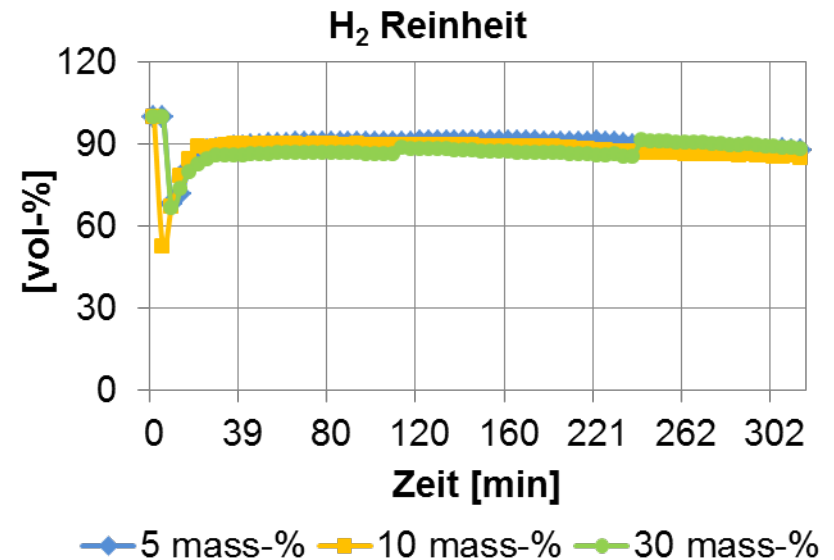
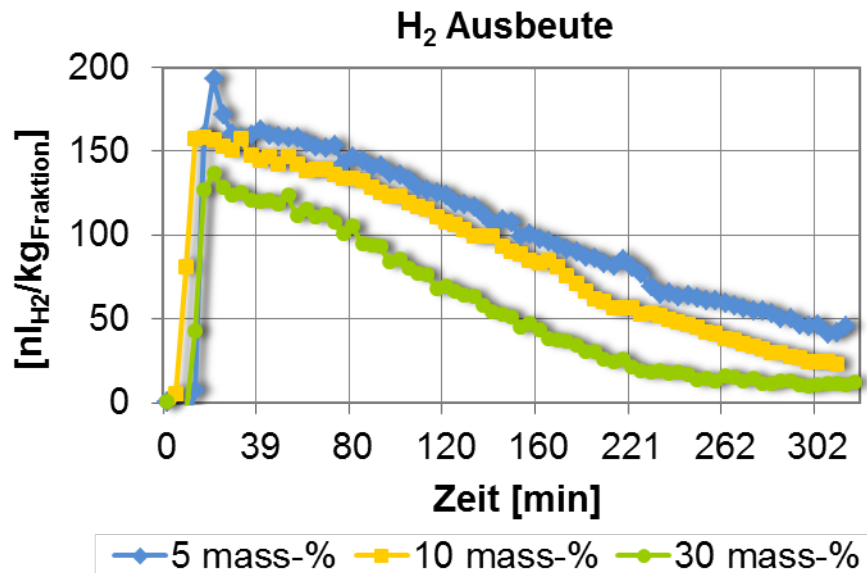
# Untersuchungen zur partiellen katalytischen Dehydrierung von schwefelarmem Kerosin



- Betriebsbedingungen 5 bar und 450°C
- Längere Kontaktzeit verbessert die Ausbeute
- Erhöhter Wasserstoffpartialdruck in der Anlage reduziert Verkokung auf Katalysator
- Reduzierte Temperatur der Überhitzungsstrecke reduziert Cracking



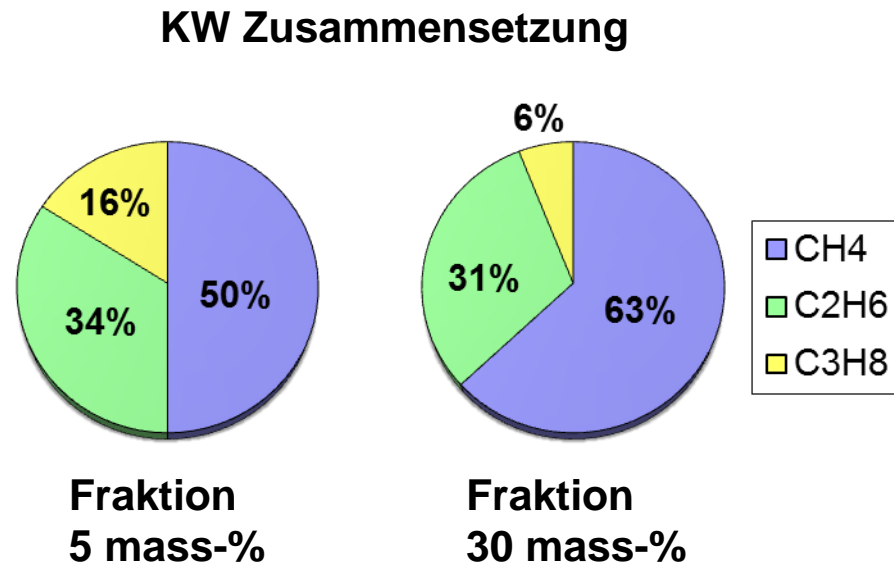
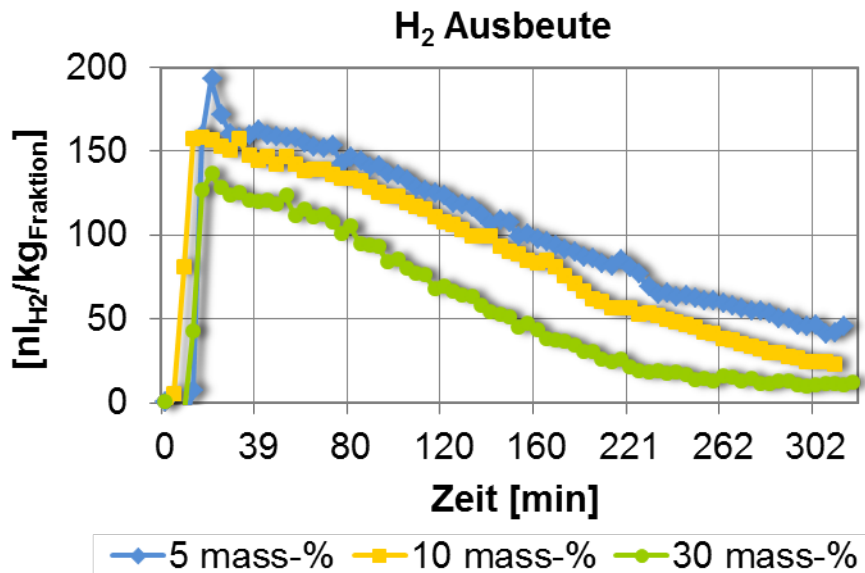
# Untersuchungen zur partiellen katalytischen Dehydrierung von Fraktionen



- H<sub>2</sub> Ausbeute hängt stark von Zusammensetzung der Fraktion ab
- Bessere Zeitstabilität erforderlich für eindeutige Aussagen über Ausbeuten



# Untersuchungen zur partiellen katalytischen Dehydrierung von Fraktionen



- Gaszusammensetzung abhängig von Zusammensetzung der Kerosinfraktion





# Zusammenfassung und Ausblick

Experiment	Prozessmodell
<ul style="list-style-type: none"><li>- Hohe H<sub>2</sub>- Reinheit <math>\geq 90\%</math></li><li>- Ausbeute max. 160 nI<sub>H2</sub>/kg<sub>Feed</sub></li><li>- Katalysatordesaktivierung: Verkokung überlagert Schwefeldesaktivierung</li><li>- Maßnahmen zur Verbesserung:<ul style="list-style-type: none"><li>- Anpassung der Verdampfung</li><li>- höheren Wasserstoffpartialdruck</li><li>- Verwendung anderer Katalysatoren oder Vorbehandlungsmethoden</li></ul></li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Abbildung der Dehydrierung:<ul style="list-style-type: none"><li>- Abbildung des Kerosins/ der Fraktionen mit Einzelkomponenten als Stoffgruppenvertreter</li><li>- Integration der Dehydrierung durch Einzelreaktionen und Umsatzvorgaben</li></ul></li><li>- Integration der Rektifikation<ul style="list-style-type: none"><li>- Hoher Energiebedarf im Gesamtkonzept</li><li>- Wärmeintegration mit PkD und einem Brenner</li></ul></li></ul>



**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit**

**Fragen?**

**[karolina.pearson@dlr.de](mailto:karolina.pearson@dlr.de)**

