

Wasserstoffherzeugung durch partielle katalytische Dehydrierung ausgewählter Komponenten von Kerosin

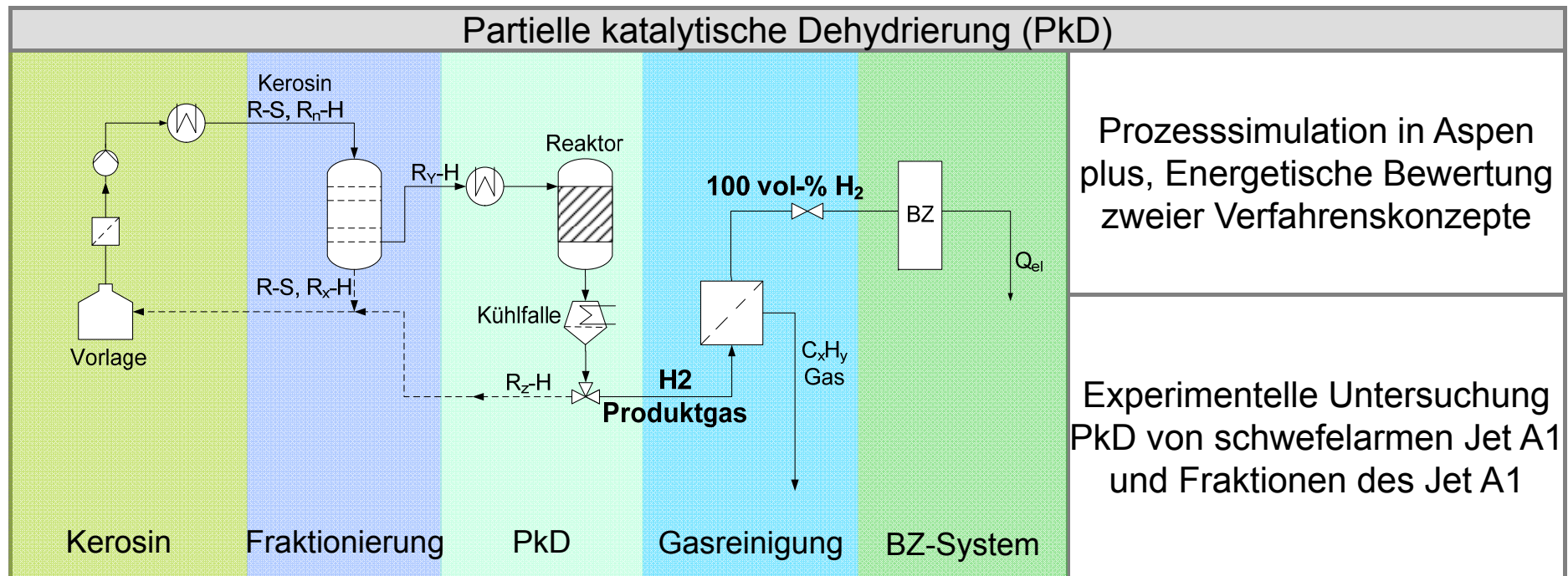
K. Pearson, G. Kraaij, W.K. Yoong

Jahrestreffen ProcessNet-Fachgruppe Energieverfahrenstechnik 19. März 2013



Verfahrenskonzept zur Wasserstoffherzeugung aus Kerosin Jet A1

Institut für Technische Thermodynamik/ Abteilung für Thermische Prozesstechnik



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

Bedingungen	Herausforderungen
<ul style="list-style-type: none">- H₂ Reinheit ≥90vol-%- Rest Kohlenwasserstoffe C₁ bis C₃<ul style="list-style-type: none">- Kein CO oder CO₂ im Produktgas- Endotherme Reaktion<ul style="list-style-type: none">- Umsatz ca. 15%- Reaktionstemperatur: 350°C bis 500°C	<ul style="list-style-type: none">- Schwefelempfindlicher Katalysator<ul style="list-style-type: none">- Jet A1 noch stark schwefelhaltig bis zu 3000ppm S- Dehydrierungsreaktion stark abhängig von KW-Gruppe<ul style="list-style-type: none">- Kerosin: Vielstoffgemisch<ul style="list-style-type: none">- Crackingreaktionen, Verkokung

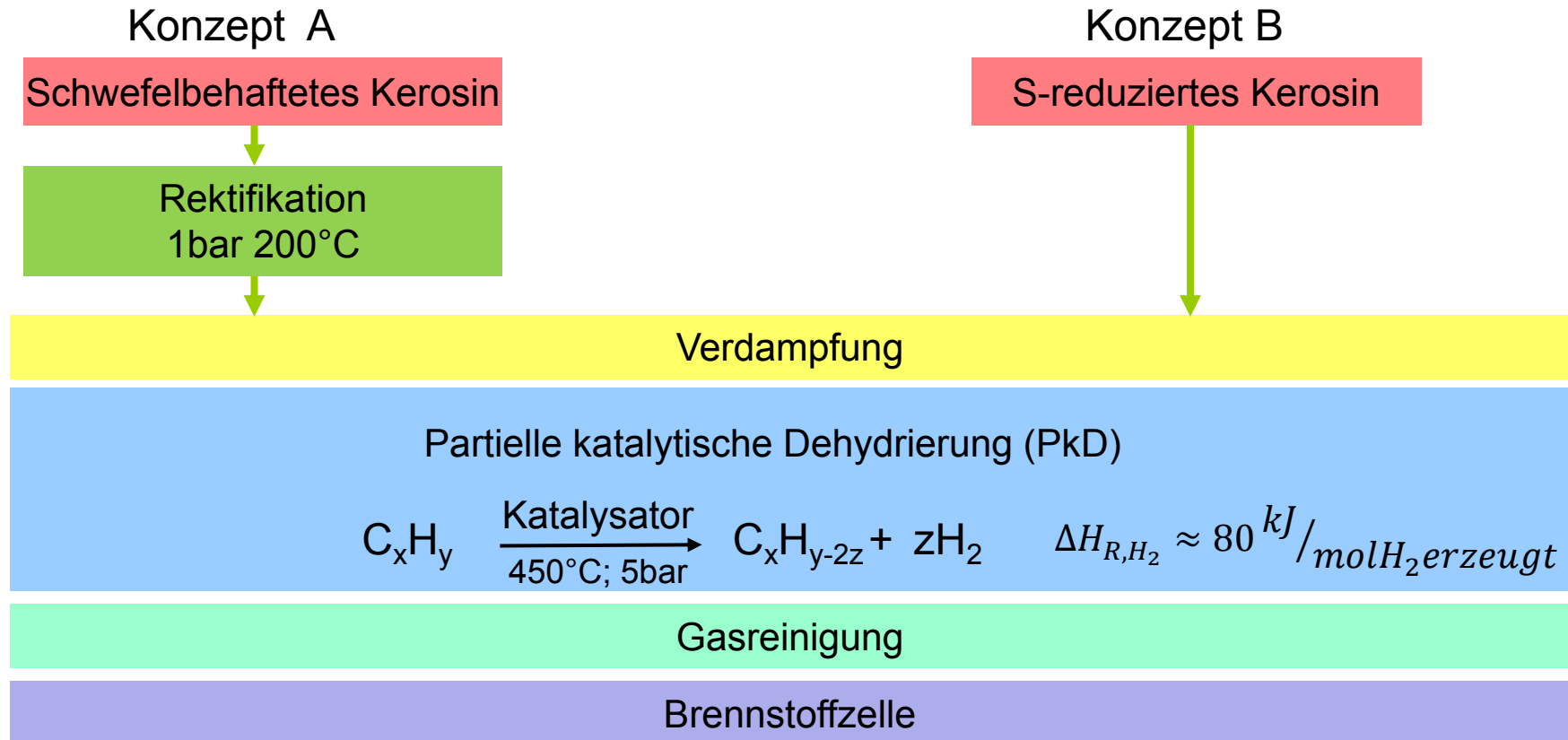


Partielle katalytische Dehydrierung (PkD) höherer Kohlenwasserstoffe

Dehydrierung von Stoffgruppenkomponenten im Kerosin Jet A1		
Stoffgruppe	Reaktion 450°C	Umsatz
n-Alkane	$C_{10}H_{22} \longrightarrow C_{10}H_{20} + H_2$	$\geq 50\%$
Iso-Alkane	$C_{10}H_{22} \longrightarrow C_6H_{12} + C_2H_6 + 2C + 2H_2$	$\geq 15\%$
Cycloalkane	$C_8H_{16} \longrightarrow C_{10}H_{10} + 3H_2$	100%
Aromat	$C_{10}H_{14} \longrightarrow C_7H_8 + C_2H_4 + H_2$	$\geq 2\%$



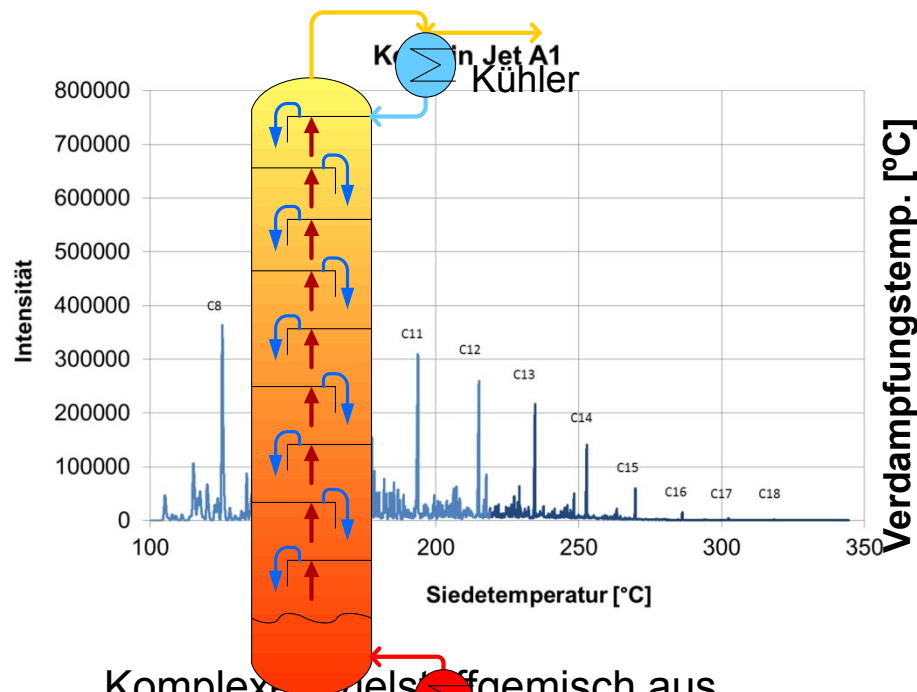
Prozesskonzepte für Systemsimulation mit Aspen plus



Energetische Bewertung der Dehydrierung im Prozessmodell

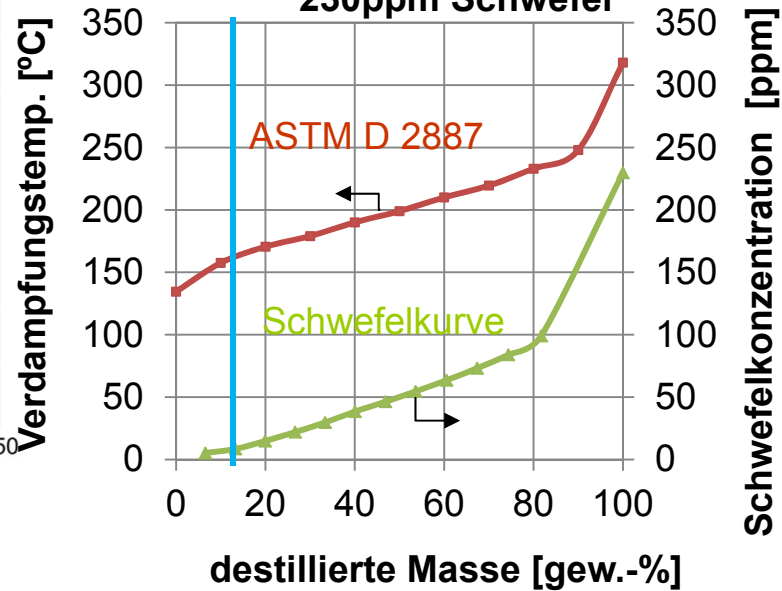


Charakterisierung von Kerosin und Kerosinfraktionen



Komplexes Gemisch aus über 300 Komponenten
Schwefelbehaftet (Katalysatorgift)
- Batch- Rektifikation

Verdampfungskurve von Jet A1 mit 230ppm Schwefel



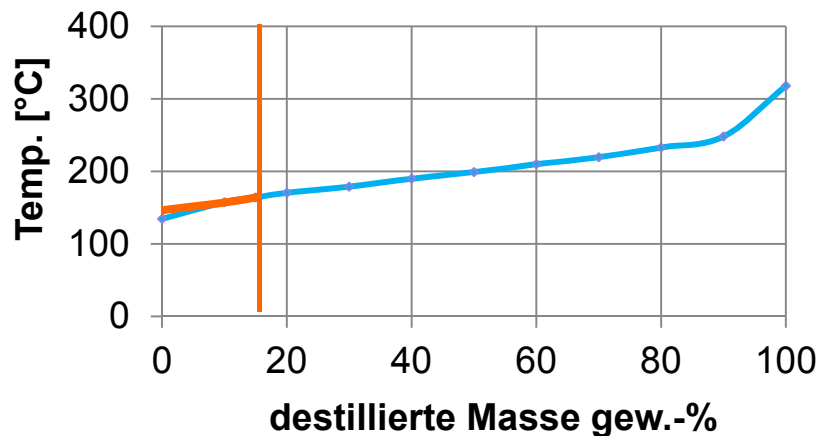
- Schwefelreduktion durch Rektifikation
- Änderung der Stoffzusammensetzung



Modellgemisch für Kerosin und Kerosinfraktionen

Stoffgruppe	15 gew.-% Fraktion [Massenanteil %]	Modellgemisch [Massenanteil %]	Anzahl Komponenten
n-Alkane	24,13	42	3
(Iso-Alkane)	22,85	4	1
Cycloalkane	29,02	29	2
Aromaten	24,0	25	2

Siedekurve Jet A1



- Bedingungen:

- Wiedergabe der chemischen Eigenschaften der Stoffgruppen
- Molare Masse
- Siedeverlauf

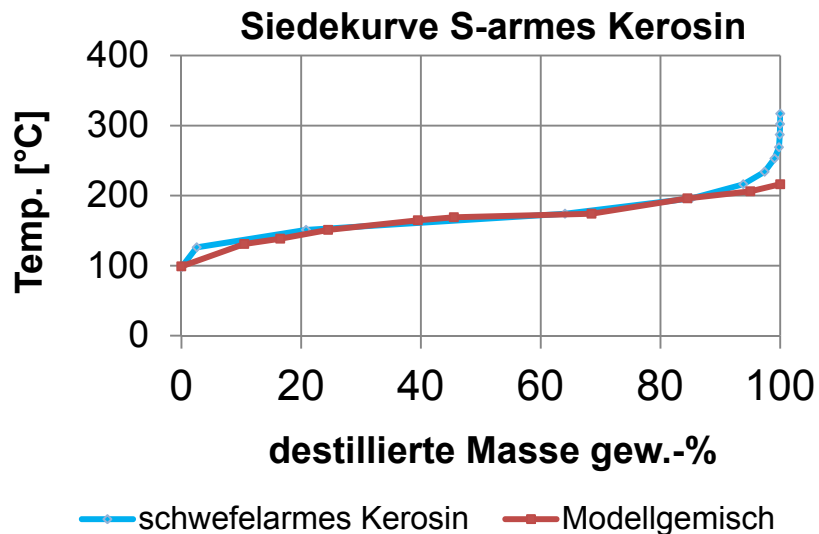
—+— Verdampfungskurve Petro Lab SimDis ASTM D 2887

— Modellgemisch 15% Fraktion



Modellgemisch für Kerosin und Kerosinfraktionen

Stoffgruppe	S-arm [Massenanteil %]	Modellgemisch [Massenanteil %]	Anzahl Komponenten
n-Alkane	23,4	52	4
(Iso-Alkane)	24,0		-
Cycloalkane	23,8	21	2
Aromaten	28,8	27	3



- Bedingungen:

- Wiedergabe der chemischen Eigenschaften der Stoffgruppen
- Molare Masse
- Siedeverlauf



Basis des Prozesskonzept: Dehydrierung mit Rektifikation ohne Wärmeintegration: $\approx 1\text{kW}_{\text{el}}$.

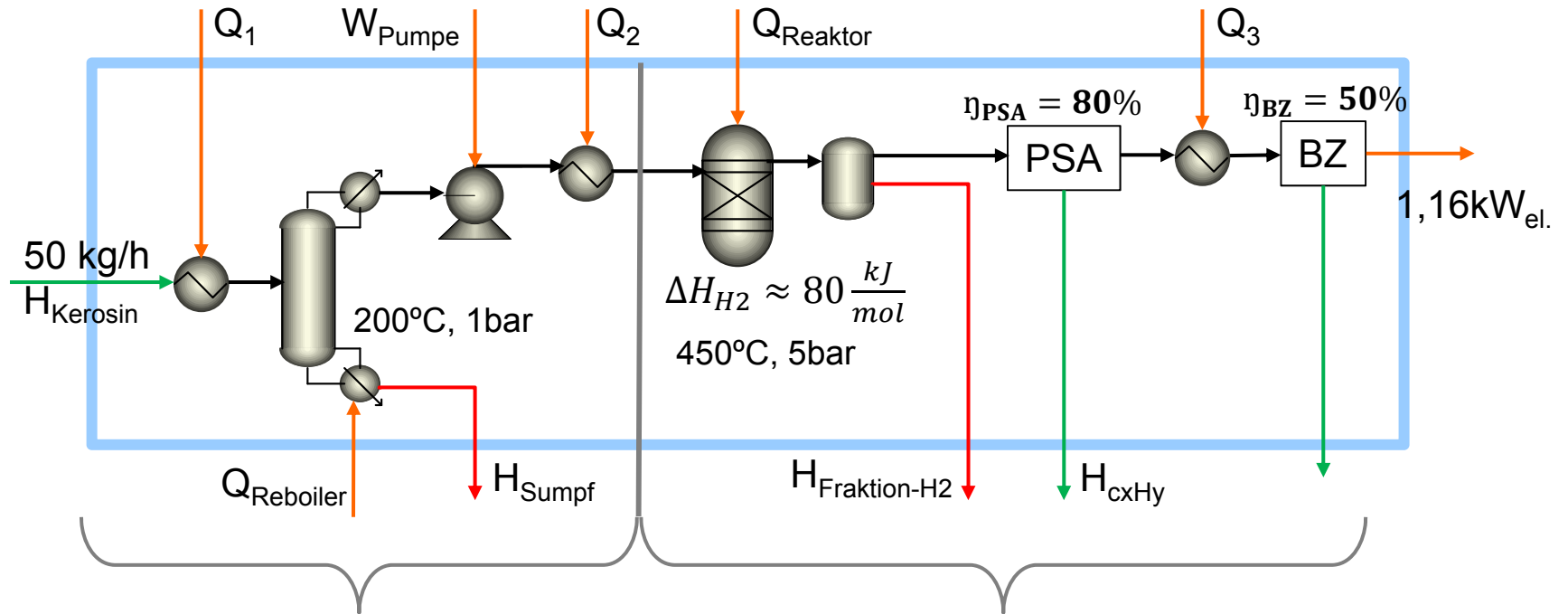


Abbildung des Kerosin mit Pseudokomponenten \rightarrow „Switch“ \dot{m}, T, p \rightarrow Modellgemisch



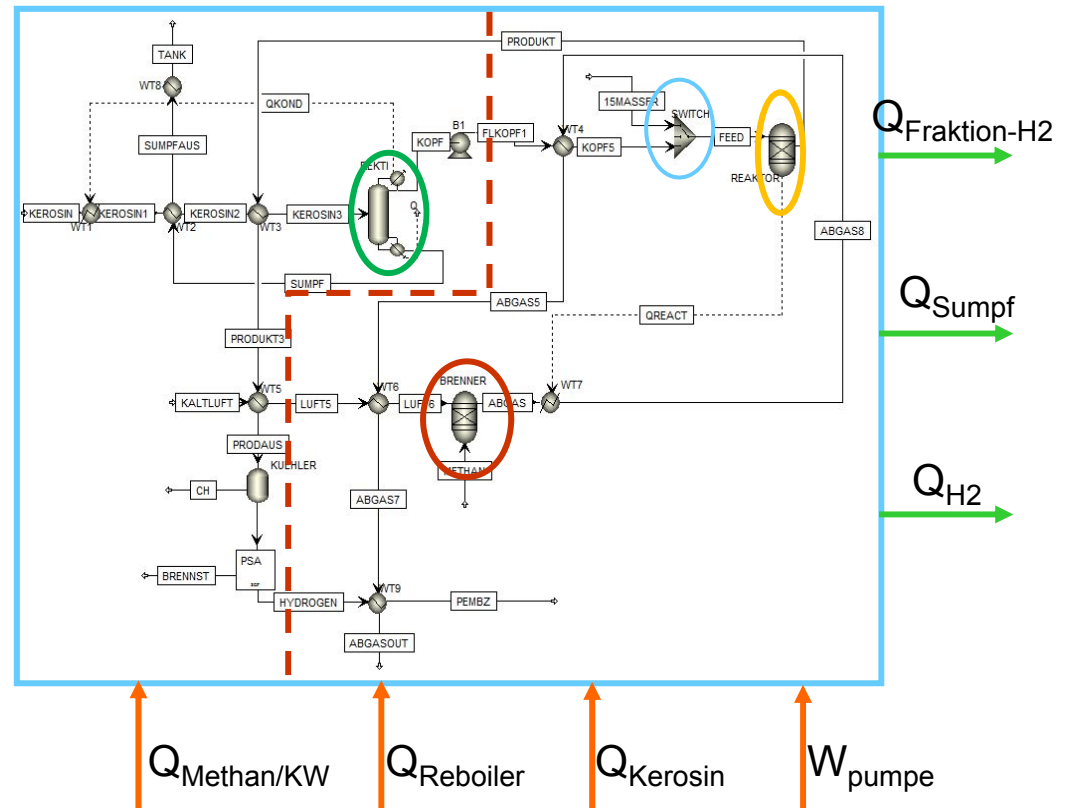
Prozesskonzept: Simulation und Energetische Bewertung – Wärme- und Stoffintegration

mit Rektifikation

$$\eta_{max.System} = 18,5\%$$

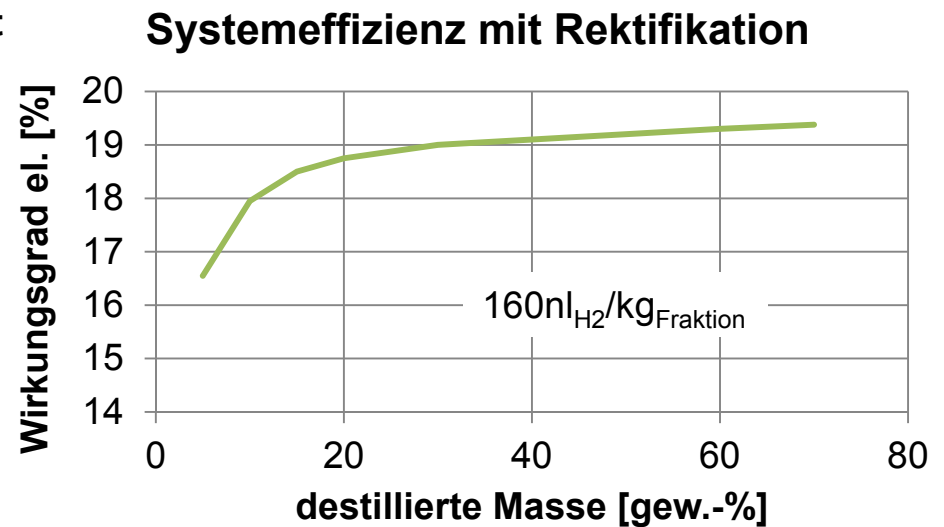
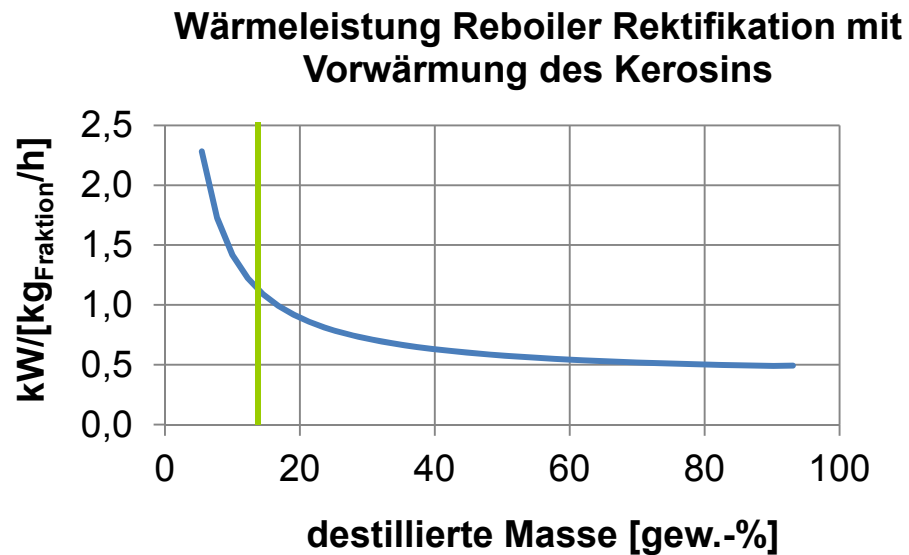
$$Ausbeute_{H_2} = 160 \text{ nlH}_2 / \text{kgFeed} \quad [10,7\%]$$

Heizwertverlust des Kerosin 0,42%



Einfluss der Rektifikation auf Wirkungsgrad

Wärmeintegriertes Systemmodell mit Rektifikation



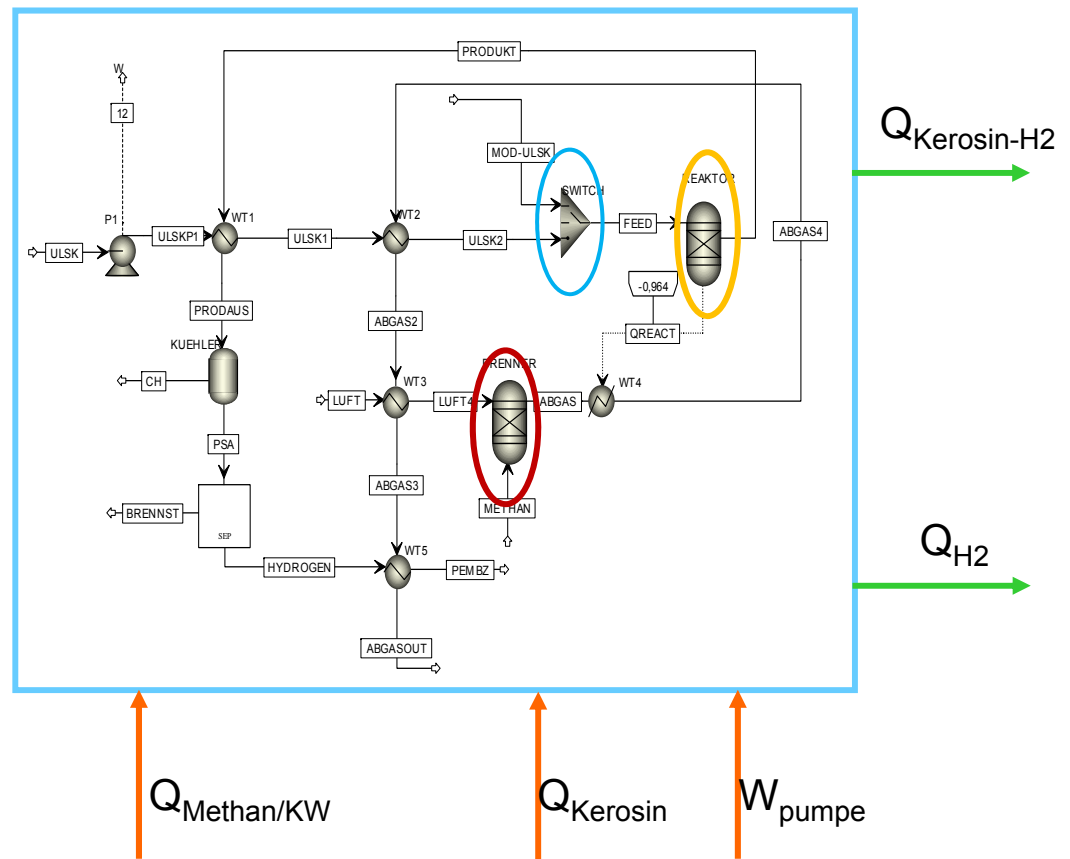
- Änderung der Stoffgruppenszusammensetzung wurde noch nicht berücksichtigt
- maximale Systemeffizienz wird von maximaler H₂-Ausbeute beschränkt



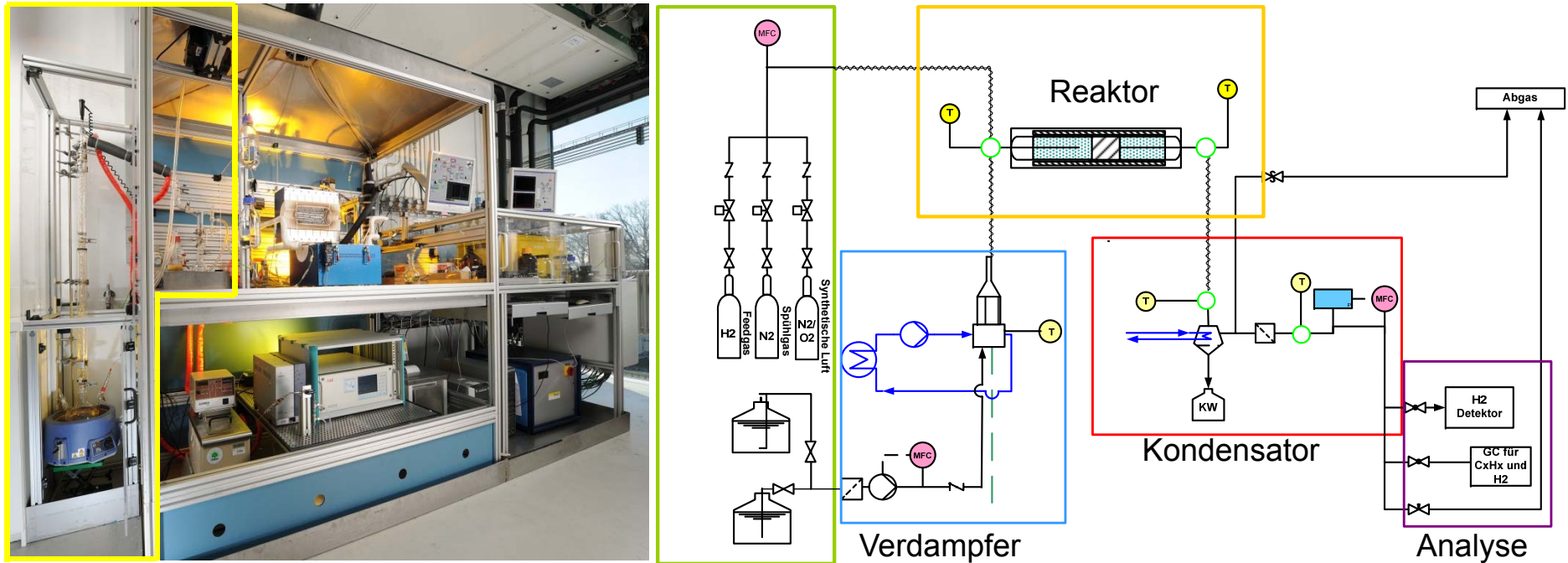
Prozesskonzept: Simulation und Energetische Bewertung - Wärme- und Stoffintegration

S-reduziertes Kerosin

$\eta_{max.System} = 31,8\%$



Teststand zur partiellen katalytischen Dehydrierung

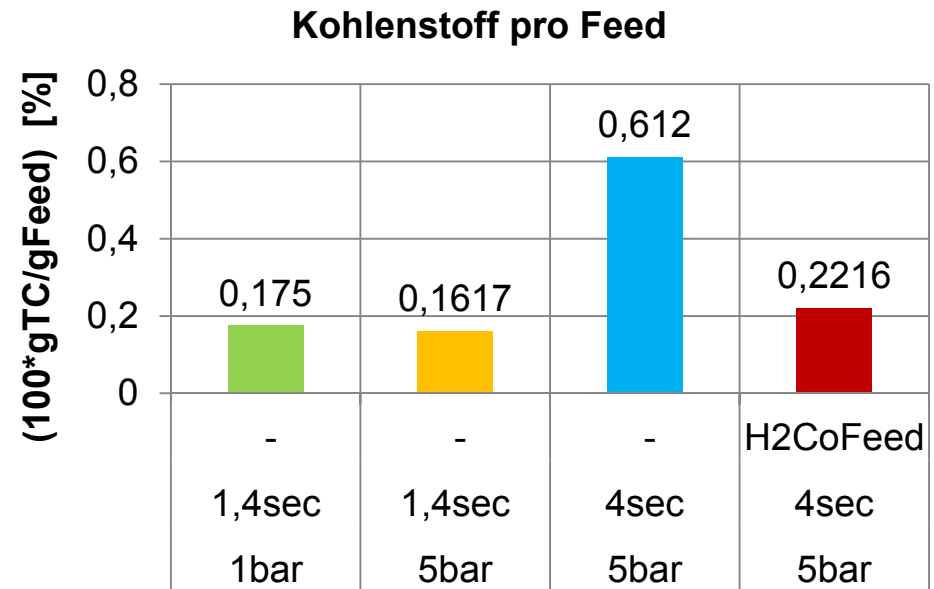
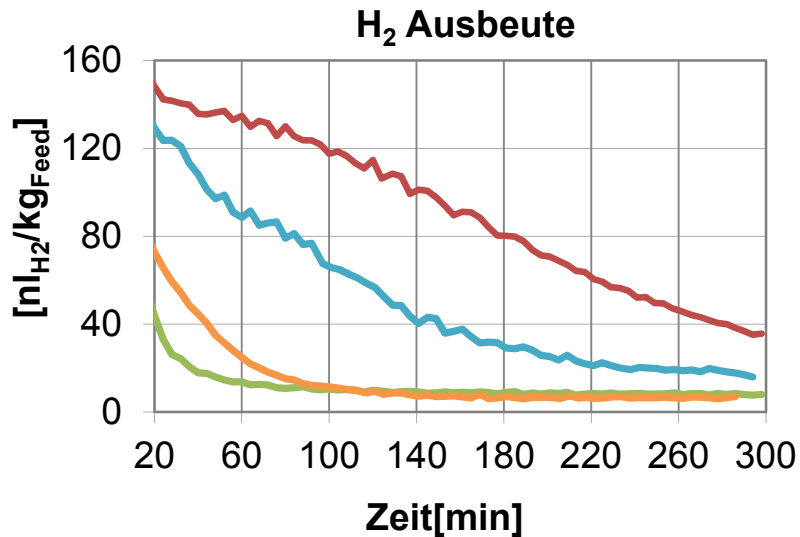


- Reaktortemp. 350°C bis 500°C
- Druckbereich: max. 9 bar
- Masse Katalysator: bis 6,5 g
- Massenstrom Feed bis max. 100 g/h
- Kondensator Temperatur: -10°C
- Gaskonzentrationen: H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₄H₁₀



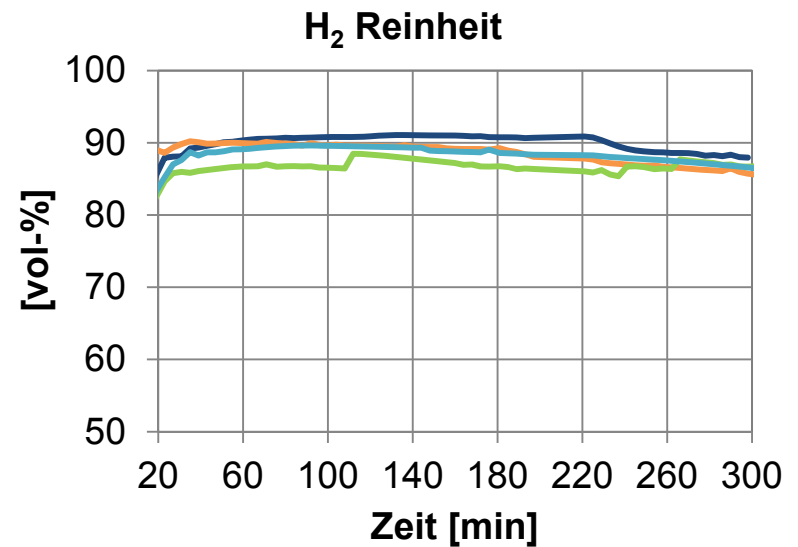
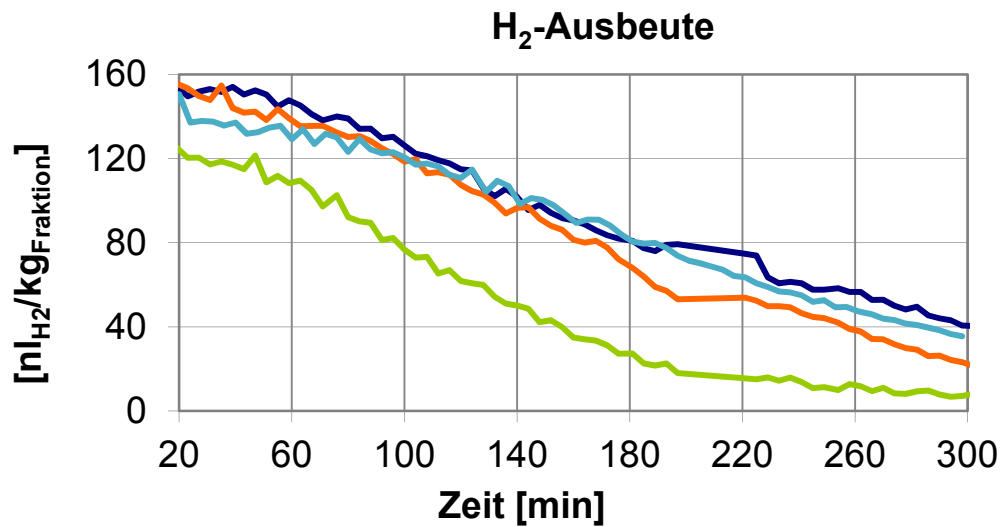
Untersuchungen zur PkD von S-reduziertes Kerosin – Erfassung der Betriebsbedingungen

- Katalysator: Pt/Sn auf γ -Al₂O₃ Pellets
- Variation Temperatur, Druck, Kontaktzeit, Co-Feed von Wasserstoff 7 %-mol
- Betriebstemperatur Auswahl 450°C (aus Versuchsreihe)



Untersuchungen zur PkD von S-reduziertes Kerosin und Kerosinfraktionen

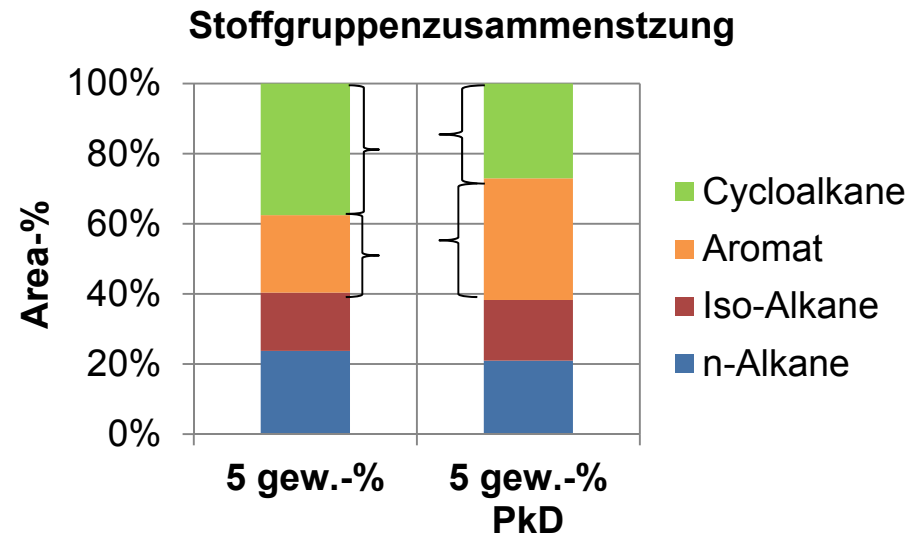
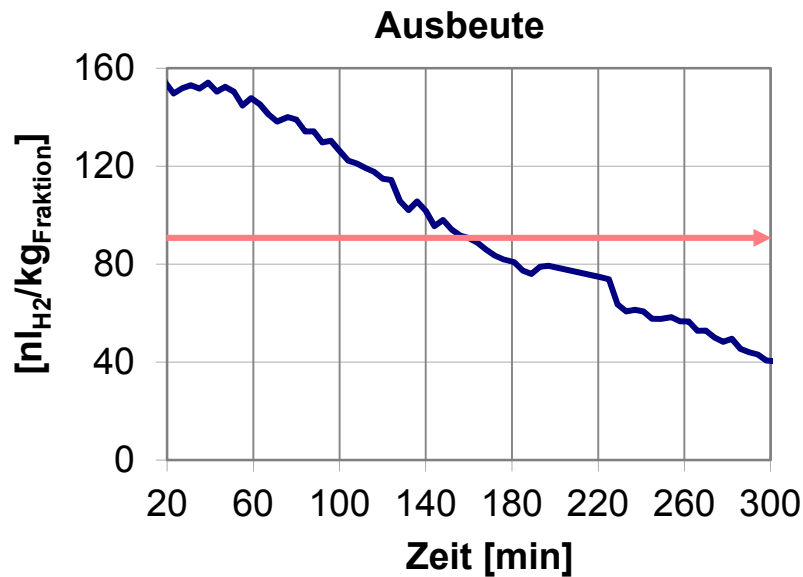
- Betriebsbedingungen 450°C, 5 bar, 4 sec Kontaktzeit, H₂ Co-Feed



- 4 ppmS/ 5 gew.-%
- 8 ppmS/ 10 gew.-%
- 24 ppmS/ 30 gew.-%
- 3 ppmS/ S-armes Kerosin



Untersuchungen zur PkD von S-reduziertes Kerosin und Kerosinfraktionen



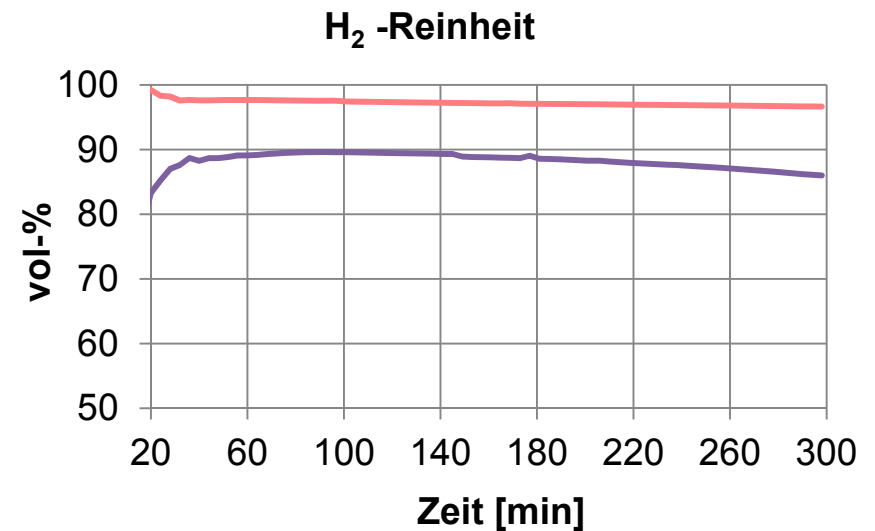
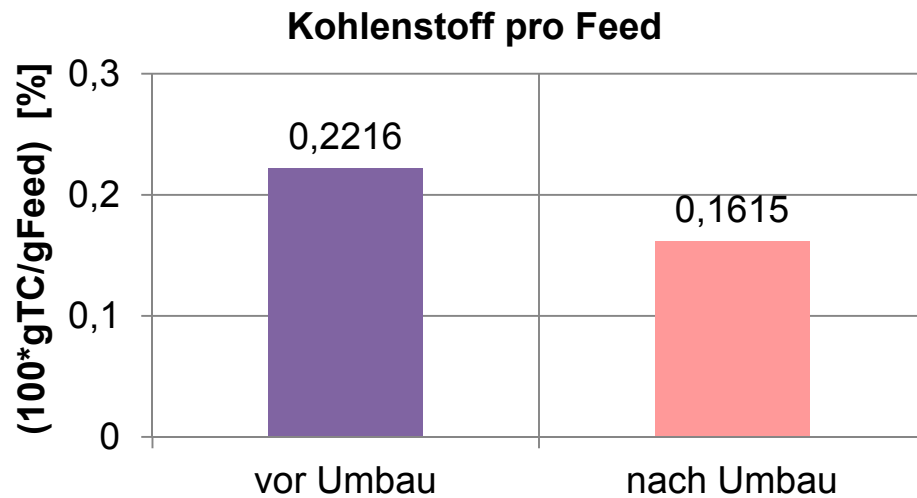
- PkD von 5 gew.-% Fraktion (4ppm Schwefel)
- Vergleich der Stoffgruppenzusammensetzung vor und nach PkD



Verkokungsproblematik

Untersuchung mit S-reduziertes Kerosin

- Betriebsbedingungen 450°C, 5 bar, 4 sec Kontaktzeit, H₂ Co-Feed
- Optimierung Teststand (Verdampfung, Reaktionsbett-Geometrie)
- Anfahrstrategie des Versuchs



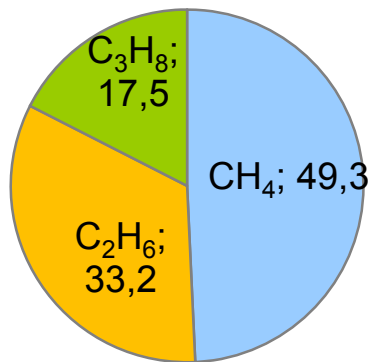
Verkokungsproblematik

Untersuchung mit S-reduziertes Kerosin

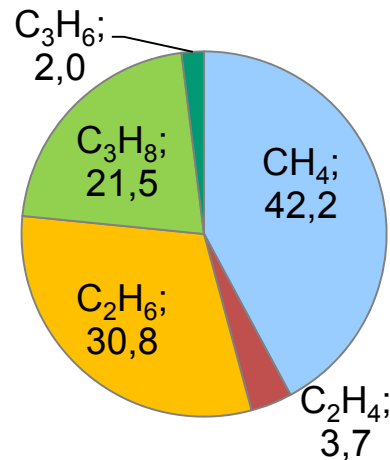
- Betriebsbedingungen 450°C, 5 bar, 4 sec Kontaktzeit, H₂ Co-Feed
- Optimierung Teststand (Verdampfung, Reaktionsbett-Geometrie)
- Anfahrstrategie des Versuchs

Mittlere Zusammensetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe % über 5h

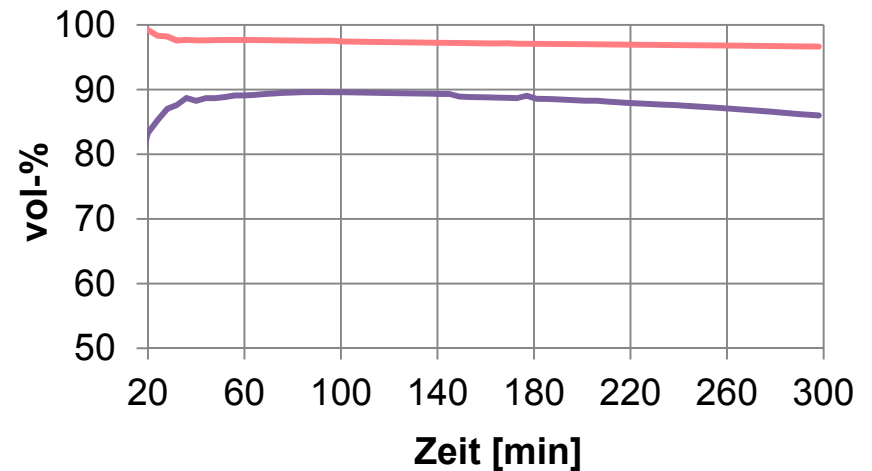
vor Umbau



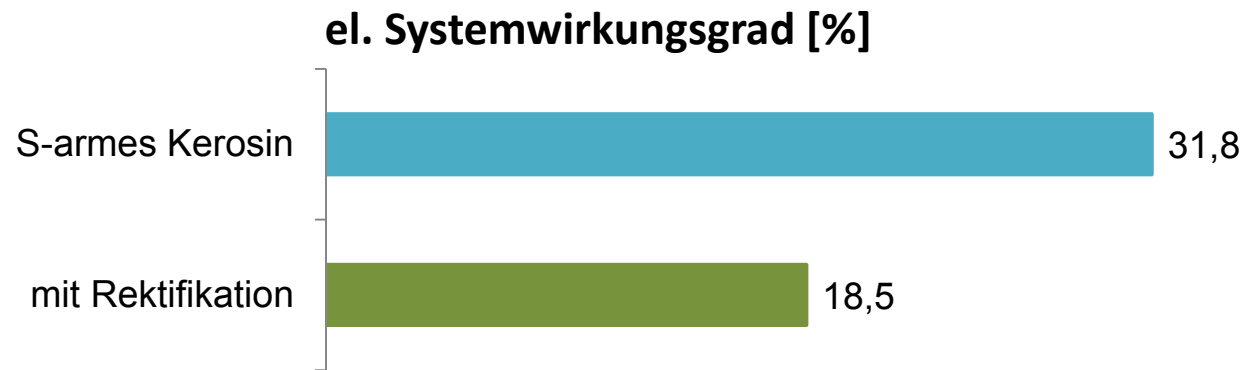
nach Umbau



H₂ -Reinheit



Zusammenfassung



Größter Energiebedarf des Systems für Beheizung und Überhitzung von Kerosin/Kerosindampf

Experiment:

- Wasserstoffreinheit des Produktgases $\geq 95\%$
- Wasserstoffausbeute $110 \text{nl}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{Feed}}$ Einbruch bis $40 \text{nl}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{Feed}}$
- PkD von Kerosin stark Verkokungsanfällig
- Verdampfung von Kerosin relevant für Produktgasreinheit und Verkokung
- Dehydrierung abhängig von Stoffgruppen im Kerosin



Ausblick

Experiment:

- Untersuchung von ausgewählten Einzelkomponenten und Modellgemischen
 - Bewertung der Stoffgruppen:
 - Verkokung, Produkte, Ausbeute, Betriebsbedingungen

Systemsimulation:

- Integration von Reaktionen der Einzelkomponenten als Vertreter der Stoffgruppen
 - Produktgaszusammensetzung
 - Ausbeute
 - Angepasste Betriebsbedingung
- Berücksichtigung von Wärmeverlusten



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Fragen?

karolina.pearson@dlr.de

