

Hydrierende Entschwefelung von Vakuumrückstand mit hohem Schwefelgehalt in einem Slurry-Reaktor mittels kostengünstiger Katalysatoren im semi-batch Betrieb

S. Risse, I. Schneider, A. Dieguez-Alonso, F. Behrendt

Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik und Umwandlungstechniken regenerativer Energien, Technische Universität Berlin

Abstract

Strengere Regularien für den Schwefelgehalt in Kraftstoffen führen dazu, dass Schwefel aus Raffinerieprodukten in höherem Maße entfernt werden muss, insbesondere aus der Vakuumrückstandsfraktion, in der sich die meisten Heteroatome ansammeln. Darüber hinaus verlagern sinkende Vorkommen an leichtem Rohöl den Fokus auf weniger attraktive Rohölressourcen wie Ölsand, Schieferöl und Schweröl, die reicher an unerwünschten Heteroatomen wie Schwefel und Stickstoff sind. Infolgedessen gewinnen Prozesstechnologien, die sich mit der Veredelung dieser Rückstände befassen, zunehmend an Bedeutung.

Für die Veredelung dieser teils hochviskosen Rückstände stoßen Festbettreaktoren aufgrund der hohen Asphalt- und Metallgehalte schnell an ihre Grenzen. Dahingegen bieten Slurry-Reaktoren unter Einsatz billiger once-through Katalysatoren eine Reihe von Vorteilen. Günstige Katalysatoren wie Herdofenkoks (HOK), imprägniert mit Eisen- und Molybdänsalzen, wurden bereits in großtechnischen Anwendungen getestet. Neuere Ansätze machen sich die katalytischen Eigenschaften von überkritischem Wasser zu Nutzen. In der Arbeitsgruppe „Reaktive Mehrphasenströmungen - Experiment und Simulation“ werden die Möglichkeiten der Entschwefelung von Vakuumrückständen mit hohem Schwefelgehalt untersucht, wobei der Fokus auf günstigen Katalysatoren liegt. Reaktionskinetiken für die Entschwefelung (Entstehung von H_2S) und Konversion des Rückstands zu leichter siedenden Fraktionen werden bestimmt.

Der Schwefelgehalt im Rückstand konnte bisher nur durch Temperaturen oberhalb von 430 °C merklich reduziert werden. Problematisch ist bei hohen Temperaturen die Koksbildung, welche durch Zugabe geeigneter Katalysatoren unterbunden werden kann. Um den Einfluss von Katalysatoren und Wasser auf einzelne Schwefelverbindungen genauer verstehen zu können und eine Vergleichbarkeit mit Veröffentlichungen zu dem Thema zu ermöglichen, werden parallel zu den Versuchen mit Vakuumrückstand auch Entschwefelungsversuche mit schwefelhaltigen Modellkomponenten in Diesel durchgeführt. Erste Ergebnisse zeigen, dass die Modellsubstanzen sehr gut entschwefelt werden können (auch stabile Modellsubstanzen wie Benzothiophen und Dibenzothiophen). Bei Anwendung der gleichen Bedingungen auf erdölstämmigem Vakuumrückstand können jedoch die hohen Entschwefelungswerte nicht erzielt werden und vor allem der Einfluss von überkritischem Wasser ist nicht ersichtlich.