

Entschwefelung von Mineralölen mittels der Natriumtechnologie

1. Ausgangssituation

Ursprünglich wurde die Natriumtechnologie von der Firma Dr. Bilger Umweltconsulting meist zur Abreinigung PCB-haltiger Öle eingesetzt. Da im letzten Jahrzehnt verstärkt Anstrengungen unternommen wurden, aus Kunststoff- und anderen Abfällen Recycling-Diesel zu gewinnen, ergibt sich für diese Technologie ein weiteres Einsatzgebiet. Denn dieser Recycling-Diesel weist einen erheblichen Anteil von schwefelhaltigen organischen Verbindungen auf und kann deshalb ohne eine Entschwefelung nicht verwendet werden. Versuche im Labormaßstab konnten den Beweis erbringen, dass die Natriumtechnologie sehr wohl in der Lage ist, auch Organo-Schwefelverbindungen zu eliminieren, und zwar unter den zu erreichenden Grenzwert von 10 ppm. Allerdings wurde dieses Verfahren bis heute noch nicht im industriellen oder großtechnischen Maßstab eingesetzt.

2. Chemisches Prinzip

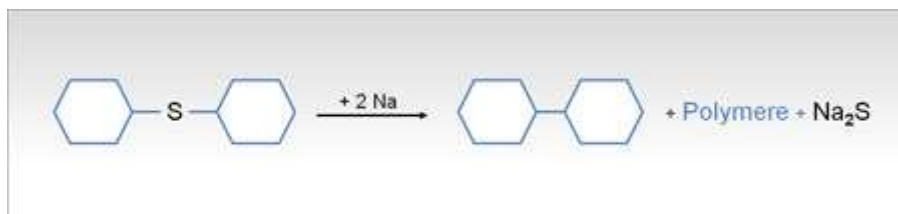


Abb.1 Chemisches Grundprinzip zur Entschwefelung

Elementares Natrium reagiert mit dem organisch gebundenen Schwefel zu Natriumsulfid, Polymeren und organischen Molekülen. Jedoch ist die genaue Zusammensetzung dieser Polymere bis heute nicht bekannt. Die Reaktion verläuft bei Temperaturen zwischen 280 – 300 °C.

Hierbei handelt es sich hier um eine Abwandlung der sogenannten Wurtz-Fittig-Reaktion.

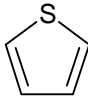
Reaktionsablauf bei der Entschwefelung von Thiophen:

1. Reaktion des Moleküls mit Natrium und Bildung eines radikalischen Natriumsalzes des Thiophens
2. Reaktion des Radikals mit weiterem Natrium und Entstehung eines Di-radikals
3. Reaktion mit Kohlenwasserstoffen und Bildung von Alkinen, Cyclopentadienen oder Butadienen

Relevante schwefelhaltige Verbindungen

→ Mercaptane (R-S-H)

→ Sulfide (R-S-R) und Disulfide (R-S-S-R)

→ Thiophene 

Sämtliche Verbindungen der drei genannten Verbindungsklassen können mittels der Natriumtechnologie zerstört werden

Im Labor von Dr. Bilger Umweltconsulting GmbH wurden unterschiedliche Versuche durchgeführt, um die für die Entschwefelung erforderlichen Bedingungen auszuforschen:

- Mercaptane bilden schon bei Raumtemperatur die entsprechenden Natriumsalze und fallen als Feststoff aus.
- Aliphatische Sulfide oder Disulfide reagieren ab 200 °C,
- Thiophene erst bei Temperaturen von 270 °C.

Da Thiophene einen erheblichen Anteil der in Dieselkraftstoffen vorkommenden Schwefelverbindungen ausmachen, muss eine Reaktionstemperatur von etwa 300 °C gewählt werden, um die Entschwefelung mittels der Natriumtechnologie erfolgreich durchzuführen.

Einfluss der Reaktionsoberfläche von Natrium auf die Reaktionsgeschwindigkeit

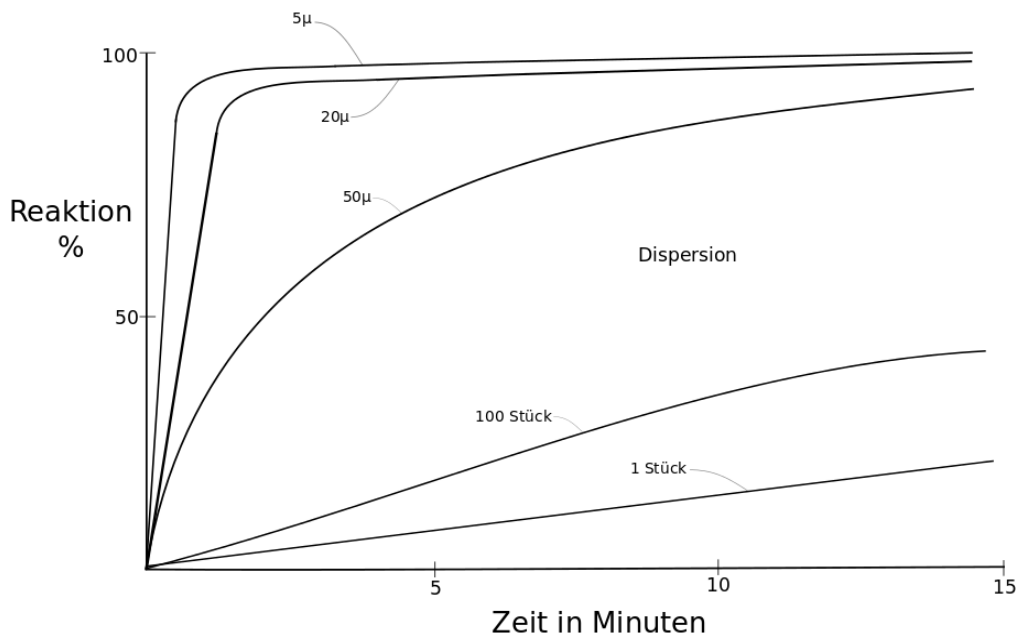


Abb. 2 Darstellung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Größe der Oberfläche der Natriumpartikel

Da die Reaktionsgeschwindigkeit von Natrium von der zur Verfügung stehenden Reaktionsoberfläche bestimmt wird, ist die Teilchengröße der einzelnen Natriumpartikel von ausschlaggebender Bedeutung. In Abb. 2 ist diese Korrelation dargestellt. Weiterhin ist die Reaktionsgeschwindigkeit selbstverständlich von der anliegenden Temperatur abhängig.

Die Herstellung der Natriumdispersion erfolgt mittels eines Dispergators, der das flüssige Natrium in der gewählten Matrix (meist Paraffinöl) fein verteilt. Dabei sollte eine Teilchengröße von $< 10 \mu\text{m}$ erreicht werden, um eine ausreichende Reaktivität des Natriums zu erzielen.

Verfahrensbeschreibung der Entschwefelung

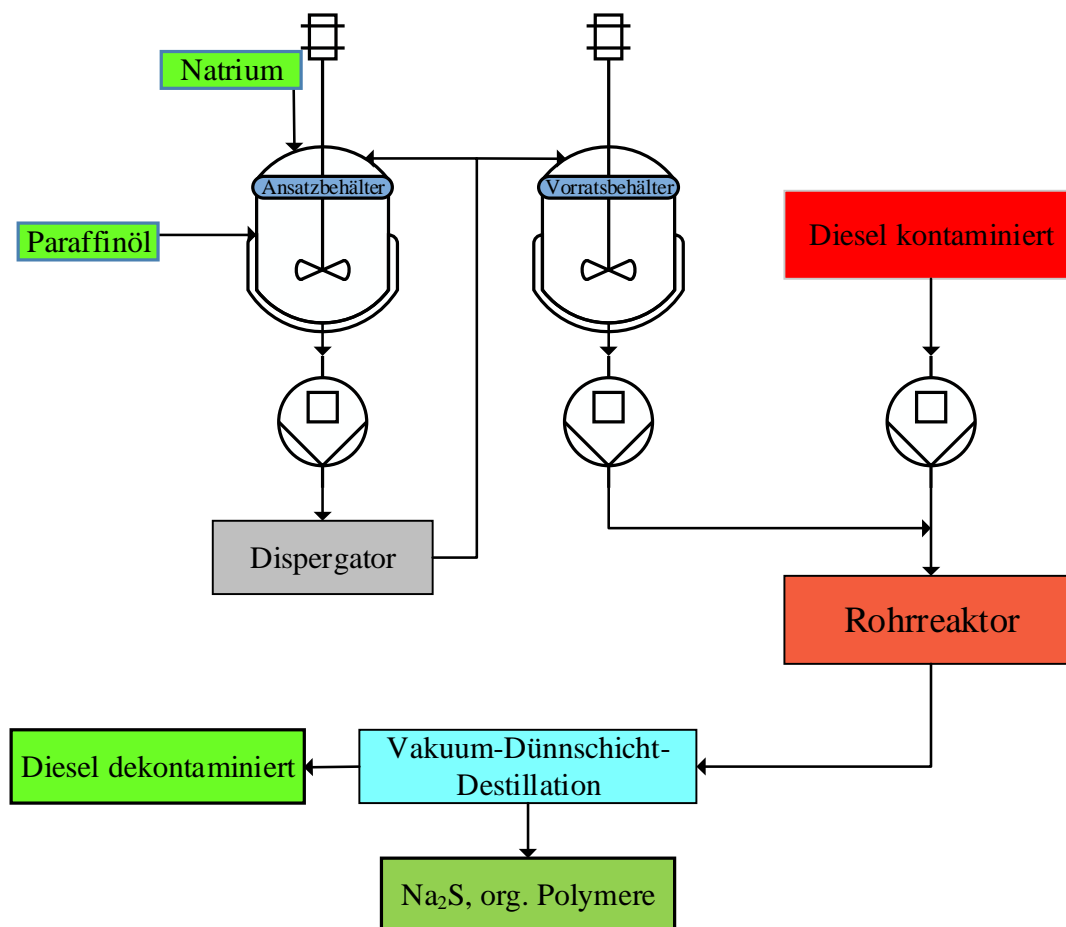


Abb. 3 Schematische Darstellung einer Entschwefelungsanlage zur Anwendung der Natriumtechnologie

Die Entschwefelungseinheit besteht aus den folgenden Teilen:

- Einheit zur Herstellung der Natriumdispersion
- Reaktionseinheit zur Durchführung der Entschwefelung
- Abtrennung der Reaktionsprodukte und des überschüssigen Natriums

Herstellung der Natriumdispersion

Bei einer Natriumdispersion handelt es sich um Natrium, das in einer öligen Matrix feinst verteilt vorliegt. Eine erneute Vereinigung der Natriumtröpfchen wird durch die vollständige Umhüllung dieser Partikel durch das Öl verhindert. Die Natriumpartikel haben dabei ca. einen Durchmesser von 2–10 μm .

Zur Bereitung der Natriumdispersion werden das feste Natrium und das Paraffinöl in einem Ansatzbehälter und auf 120 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt, bis das Natrium vollständig geschmolzen ist.

Schematische Darstellung des Temperatur-Zeitverlaufs während des Schmelzvorgangs von Natrium:

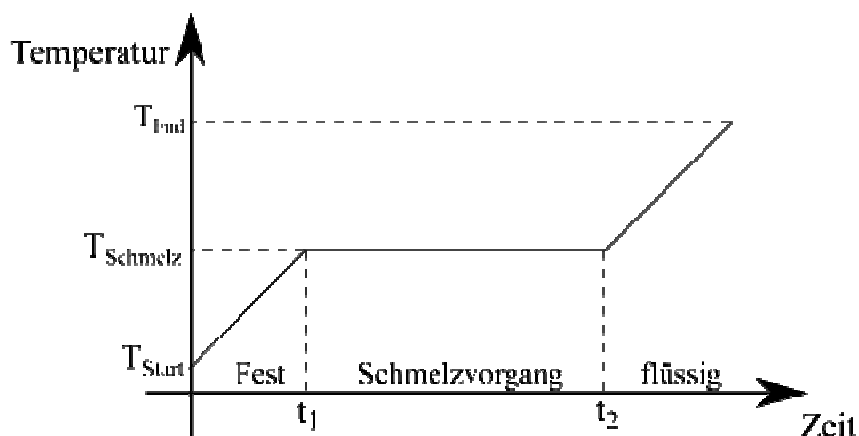


Abb. 4 Schmelzverhalten des Natriums in Paraffinöl in Abhängigkeit von der Zeit

Sobald das Natrium vollständig geschmolzen ist, wird es in einen beheizten Dispergator überführt, der mittels der Rotor-Stator Technik (siehe Abb. Rotor-Stator) eine Zerteilung des flüssigen Natriums bewirkt.

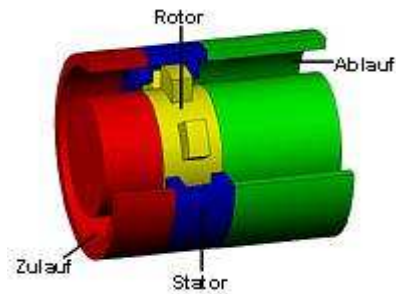


Abb. 5 Rotor- Stator

Reaktionseinheit zur Durchführung der Entschwefelung

Bei dem Rohrreaktor handelt es sich um eine wärmeisolierte und beheizte Rohrwendel. Der zu entschwefelnde Diesel wird in einem Durchlauferhitzer auf die gewünschte Temperatur von 300 °C aufgeheizt und dem Rohrreaktor zusammen mit der Natriumdispersion kontinuierlich zugeführt.

Die Fließgeschwindigkeit ist ein entscheidender Prozessparameter. Sie sollte so gewählt sein, dass die Reaktionsmischung den gesamten Reaktionsweg eine turbulente Strömung aufweist.

Außerdem sind statische Mischer im Rohrreaktor angebracht, die eine gute Durchmischung des Reaktionsgemisches und das Aufrechterhalten der turbulenten Strömung gewährleisten.

Am Ende des Rohrreaktors strömt der entschwefelte Diesel mit den zu trennenden Komponenten in den Vakuum-Dünnschichtverdampfer.

Trennung des Natriumrückstandes und des entschwefelten Diesels

Die aus dem Entschwefelungsprozess anfallenden Abfallprodukte, Na_2S und organische Polymere, werden mittels Dünnschichtdestillation separiert. Bei dem hier entstehenden Destillat handelt es sich um den gewünschten Dieselkraftstoff; der Rückstand aus Natriumsulfid und organischen Polymeren kann anschließend durch eine externe Verbrennung entsorgt werden.