



Andreas Jess, Andreas Seeberger, Jochen Eßer

## **Einsatz ionischer Flüssigkeiten für die Entschwefelung von Kraftstoffen**

*26. Osnabrücker Umweltgespräch, Ionische Flüssigkeiten - Anwendungen für den Umweltschutz  
Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), Osnabrück, 17.1.2007*

# Einsatz ionischer Flüssigkeiten für die Entschwefelung von Kraftstoffen

- Problematik der Tiefentschwefelung
- Konzept der Entschwefelung durch Extraktion mit ionischen Fluiden
- Test des Konzeptes mit:
  - *Modellölen mit ausgewählten S- und N-Verbindungen*
  - *Dieselöl (vorentschwefelt)*
  - *Dieselöl (oxidativ vorbehandelt)*
  - *Benzin (vorentschwefelt)*
- Verfahrenstechnik der extraktiven Entschwefelung
- Zusammenfassung

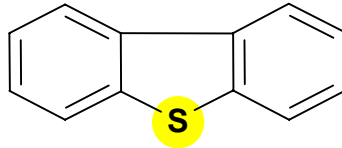
# Einsatz ionischer Flüssigkeiten für die Entschwefelung von Kraftstoffen

- **Problematik der Tiefentschwefelung**
- Konzept der Entschwefelung durch Extraktion mit ionischen Fluiden
- Test des Konzeptes mit:
  - *Modellölen mit ausgewählten S- und N-Verbindungen*
  - *Dieselöl (vorentschwefelt)*
  - *Dieselöl (oxidativ vorbehandelt)*
  - *Benzin (vorentschwefelt)*
- Verfahrenstechnik der extraktiven Entschwefelung
- Zusammenfassung

# Stand der Technik: **kat. hydrierende Entschwefelung**

rohe Erdölfraktionen (Benzin, Diesel- u. Heizöl)  
mit 0,1 - 1 Gew.-% S (**1000 - 10.000 ppmw S**)

*Dibenzothiophen*



**Entschwefelung**

Umsetzung mit  $\text{H}_2$  an CoMo-Kat.



## Grenzwerte (EU in ppmw)

	2000	2005	2009
Benzin	150	30	10
Dieselöl	350	50	10
Heizöl L	2.000*	1.000	?

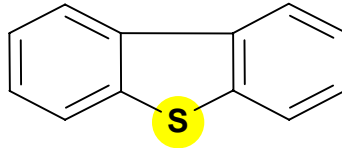
\* S-armes Öl für Brennwertkessel: 50 ppm

**Elementar-S**  
(Abtrennung +  
Claus-Prozess)

# Stand der Technik: **kat. hydrierende Entschwefelung**

rohe Erdölfraktionen (Benzin, Diesel- u. Heizöl)  
mit 0,1 - 1 Gew.-% S (**1000 - 10.000 ppmw S**)

*Dibenzothiophen*



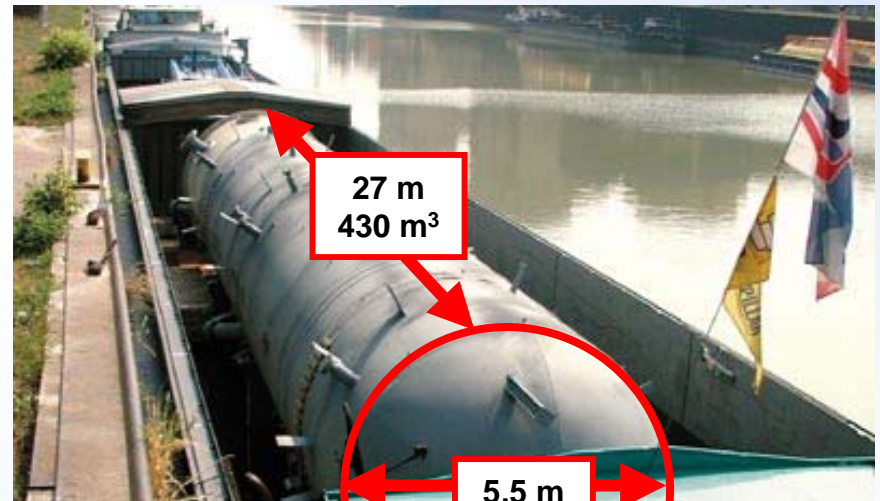
**Grobentschwefelung**

**100 - 500 ppm**

**Tiefentschwefelung**

**Benzin, Dieselöl (ab 2009) < 10 ppm S (EU, J, USA)**

**Heizöl (ab ?) < 50 ppm S (EU, J, USA)**



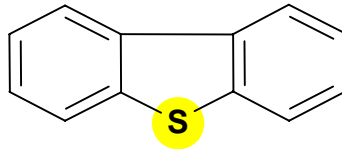
Universität  
Bayreuth



# Stand der Technik: **kat. hydrierende Entschwefelung**

rohe Erdölfraktionen (Benzin, Diesel- u. Heizöl)  
mit 0,1 - 1 Gew.-% S (**1000 - 10.000 ppmw S**)

*Dibenzothiophen*



**Grobentschwefelung**

**100 - 500 ppm**

**Tiefentschwefelung**

**Kraftstoffe (ab 2009) mit < 10 ppm S (EU, J, USA)**

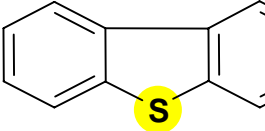
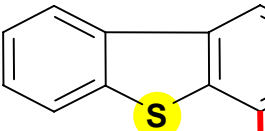
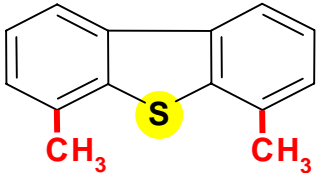
## Nachteile des HDS-Verfahrens

(v. a. für < 100 ppm S):

- hohes Katalysatorvolumen
- hoher Druck (30 bis 100 bar)
- teurer H<sub>2</sub> (-Kreislauf)



# Chem. Problem der Tiefentschwefelung durch HDS

S-Komponenten	Selektivität beim Hydrotreating (CoMo Kat.)	Reaktorvolumen (360 °C)
DBT 	<b><u>Herausforderungen:</u></b> <ul style="list-style-type: none"><li>- bessere Katalysatoren</li><li>- neue Reaktorkonzepte</li><li>- <b>alternative Prozesse:</b> Adsorption, <b><u>Extraktion</u></b></li></ul>	■ ■ ► 100 % (gesetzt)
4-MDBT 		■ ■ ► 380 %
4,6-DMDBT 	14 %*	■ ■ ■ ■ ► 710 %

\* Schmitz, C.: Doktorarbeit, Uni. Bayreuth, 2003



Universität  
Bayreuth

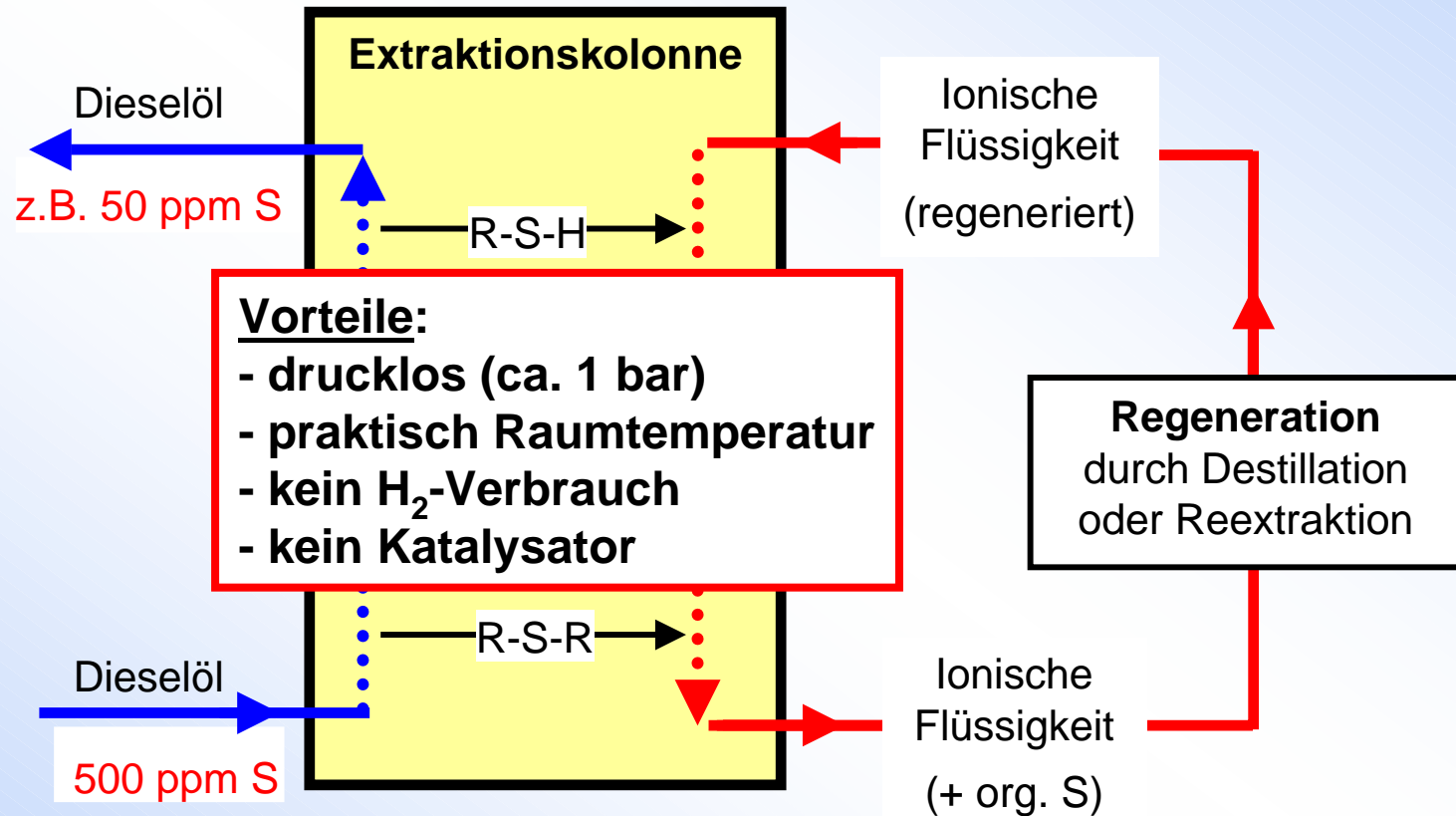


# Einsatz ionischer Flüssigkeiten für die Entschwefelung von Kraftstoffen

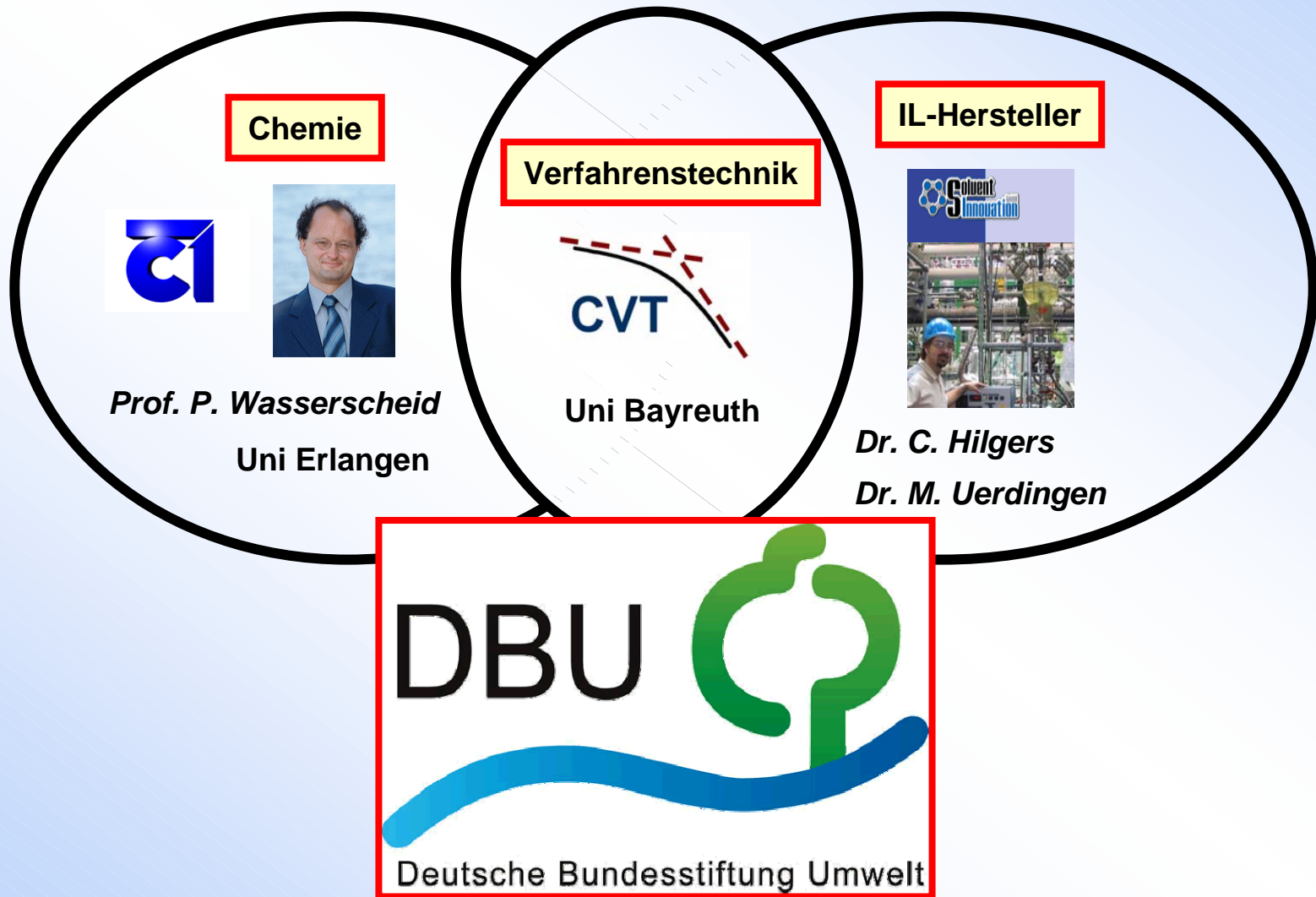
- Problematik der Tiefentschwefelung
- **Konzept der Entschwefelung durch Extraktion mit ionischen Fluiden**
- Test des Konzeptes mit:
  - *Modellölen mit ausgewählten S-Verbindungen*
  - *Dieselöl (vorentschwefelt)*
  - *Dieselöl (oxidativ vorbehandelt)*
  - *Benzin (vorentschwefelt)*
- Verfahrenstechnik der extraktiven Entschwefelung
- Zusammenfassung



# Tiefentschwefelung mit ionischen Flüssigkeiten: **Konzept**

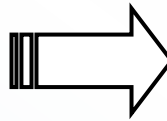
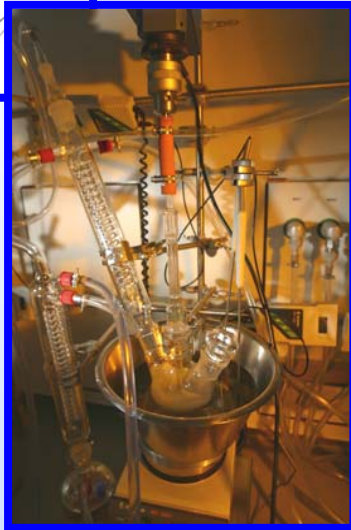


# DBU-Projekt zur Entschwefelung von Mineralölfractionen mit ILs

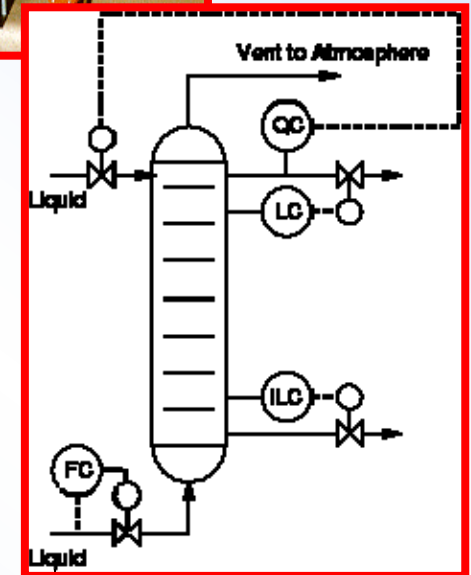


# Übergeordnetes Ziel des DBU-Projekt zur Entschwefelung mit ILs

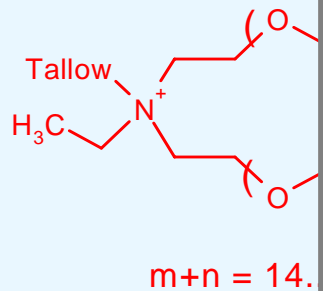
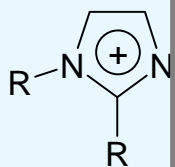
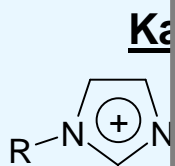
## Grundlagenuntersuchungen



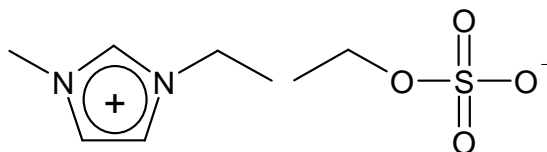
## Basisdaten technische Extraktion



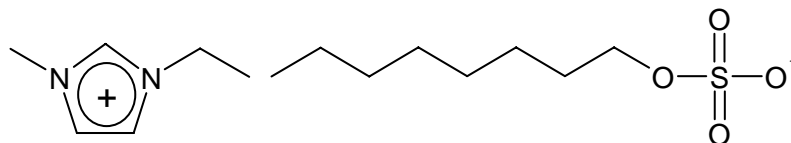
# Eingesetzte ILs (rot: besonders interessant)



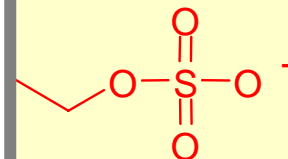
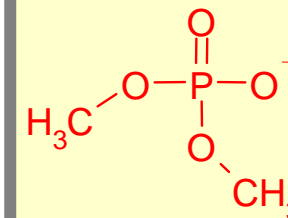
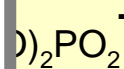
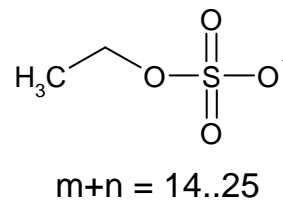
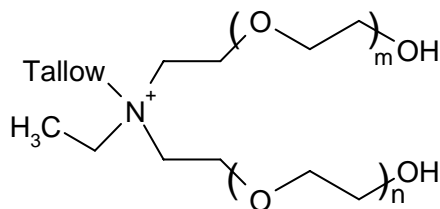
**[EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (ECOENG™ 212)**



**[BMIM][OcSO<sub>4</sub>] (ECOENG™ 418)**



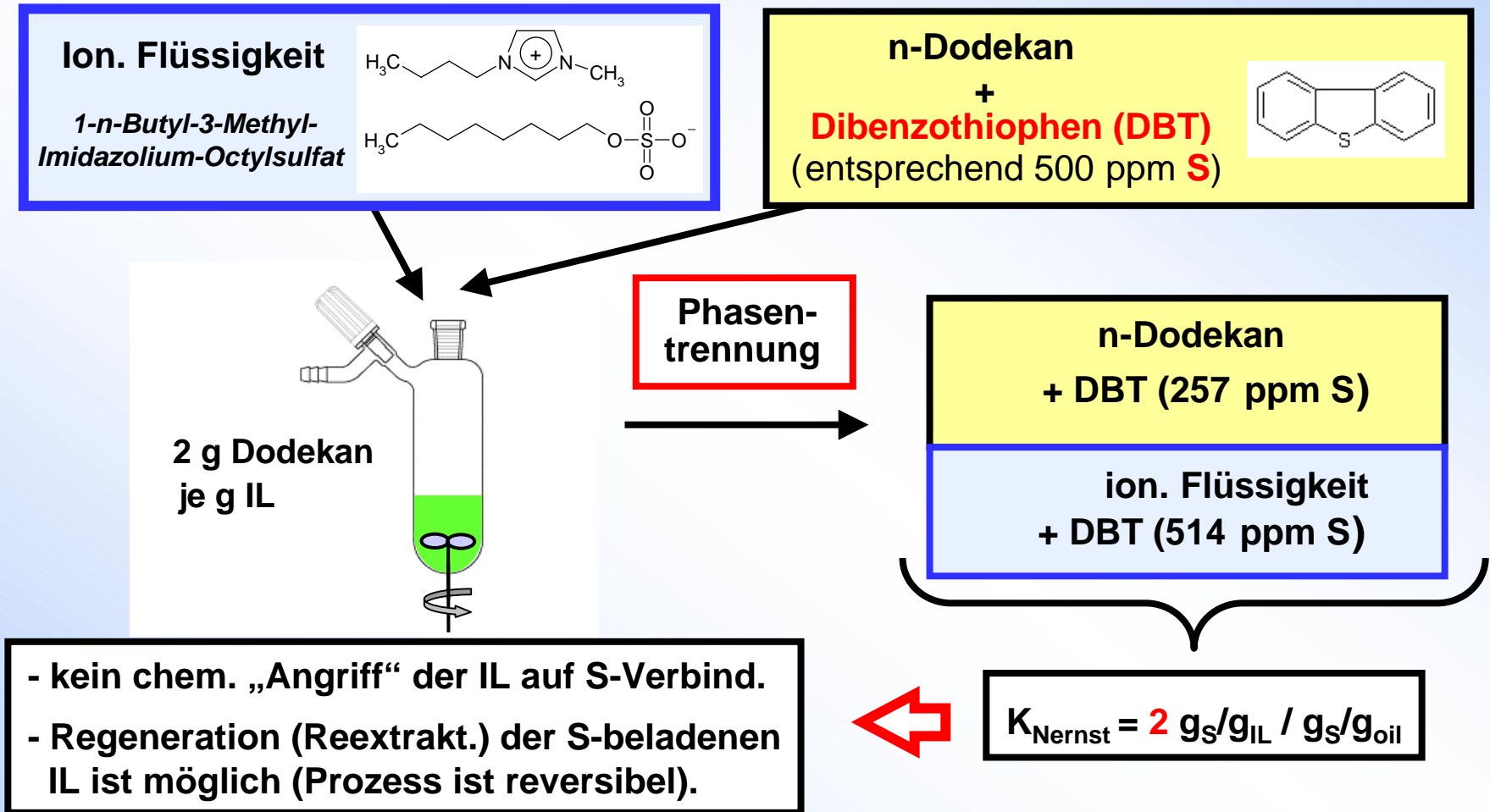
**AMMOENG™ 102**



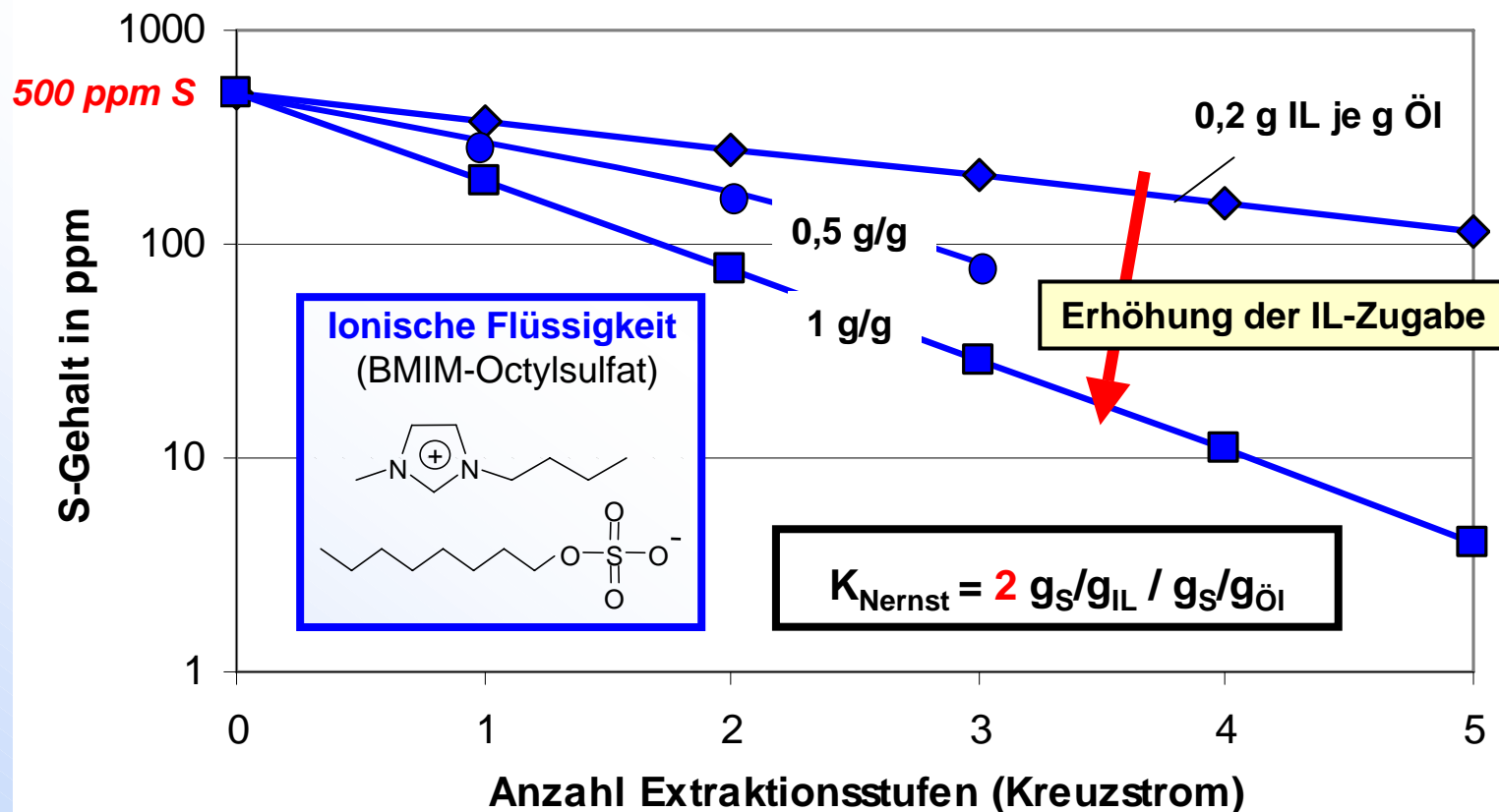
# Einsatz ionischer Flüssigkeiten für die Entschwefelung von Kraftstoffen

- Problematik der Tiefentschwefelung
- Konzept der Entschwefelung durch Extraktion mit ionischen Fluiden
- **Test des Konzeptes mit:**
  - *Modellölen mit ausgewählten S-Verbindungen*
  - *Dieselöl (vorentschwefelt)*
  - *Dieselöl (oxidativ vorbehandelt)*
  - *Benzin (vorentschwefelt)*
- Verfahrenstechnik der extraktiven Entschwefelung
- Zusammenfassung

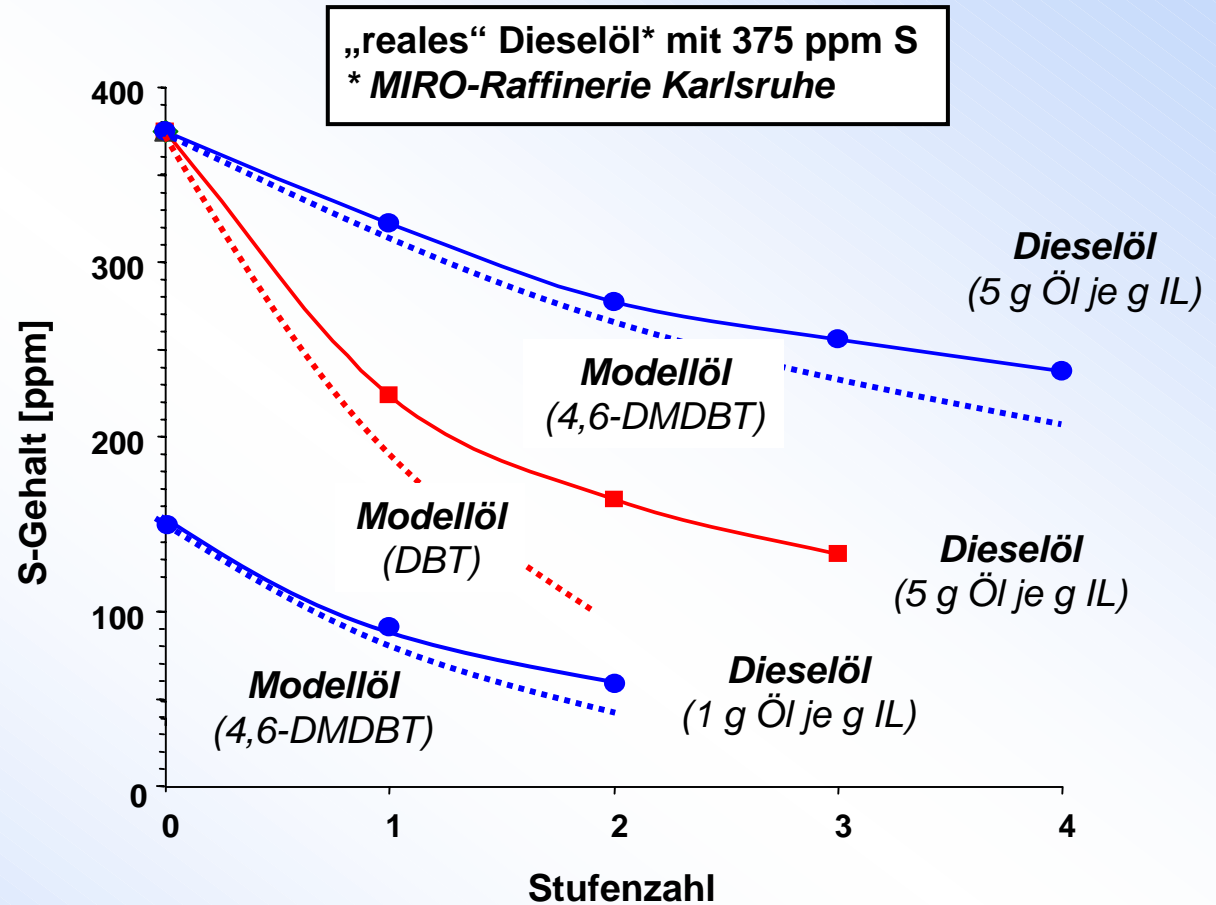
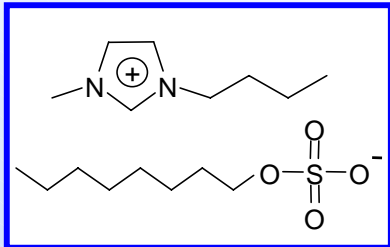
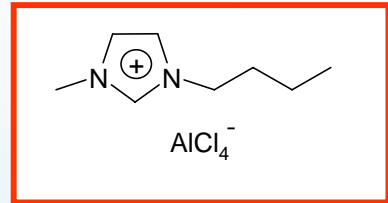
# Extraktion von Dibenzothiophen aus **Modell-Dieselöl** mit ILs



## Mehrstufige Extraktion von Dibenzothiophen mit BMIM-OcSO<sub>4</sub>

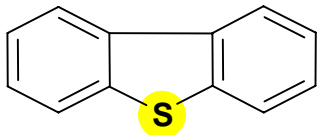
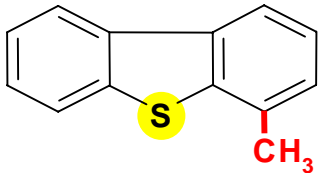
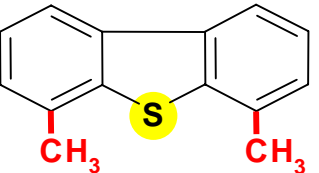


# Extraktion von S-Verbindungen aus „realem“ vorentschwefeltem Dieselöl





# Selektivitäten: Vergleich klassische HDS und IL-Extraktion

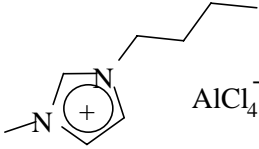
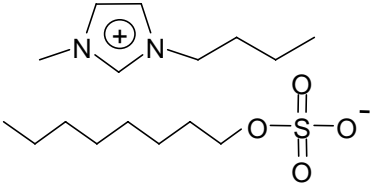
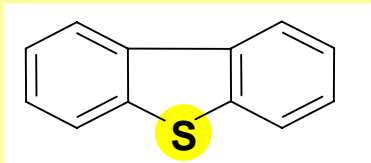
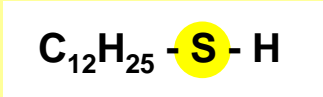
S-Komponenten		Selektivität für Hydrotreating* (CoMo-Kat.)	Selektivität der IL-Extraktion** BMIM-Octylsulfat
DBT		Reaktionsrate: 100 % (gesetzt)	$K_{\text{Nernst}} = 100 \%$ (gesetzt)
4-MDBT		26 %	70 %
4,6-DMDBT		14 %	50 %

\* Schmitz, C.: Doktorarbeit, Uni. Bayreuth, 2003

\*\* Eßer, J.: Dr.-Arbeit, Uni. Bayreuth, 2006.



# Extraktion verschiedener S-Verbindungen durch ILs

Stoffsystem	<b>halogenhaltige IL</b> (BMIM- $\text{AlCl}_4$ ) 	<b>halogenfreie IL</b> (BMIM-Octylsulfat) 
n-Dodecan + <i>Dibenzothiophen</i> 	$K_{\text{Nernst}} = \mathbf{3,4}$ $(g_{\text{S}}/g_{\text{IL}}) / (g_{\text{S}}/g_{\text{öi}})$	<b>2</b>
n-Dodecan + <i>Dodecanthiol</i> 	<b>8,4</b>	<b>0,1</b>

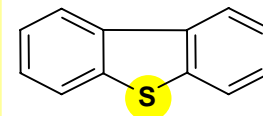


In vorentschwefeltem Dieselöl  
allerdings nicht mehr enthalten.

# Vergleich verschiedener ILs zur Dieselöl-Extraktion

n-Dodecan

Dibenzothiophen



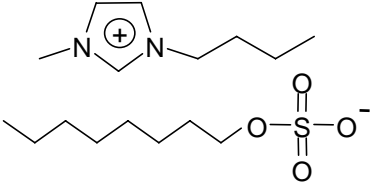
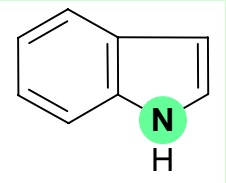
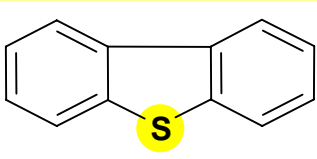
	$K_{\text{Nernst}}$ in $(g_S/g_{IL}) / (g_S/g_{\text{Öl}})$
<b>[EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (ECOENG™ 212)</b> 	0,8
<b>[BMIM][OcSO<sub>4</sub>] (ECOENG™ 418)</b> 	1,9
<b>AMMOENG™ 102</b>  $m+n = 14..25$	2,8
<b>[BMIM][AlCl<sub>4</sub>]</b>  $\text{AlCl}_4^-$	3,4 problematisch: halogenhaltig und wasserempfindlich



Universität  
Bayreuth

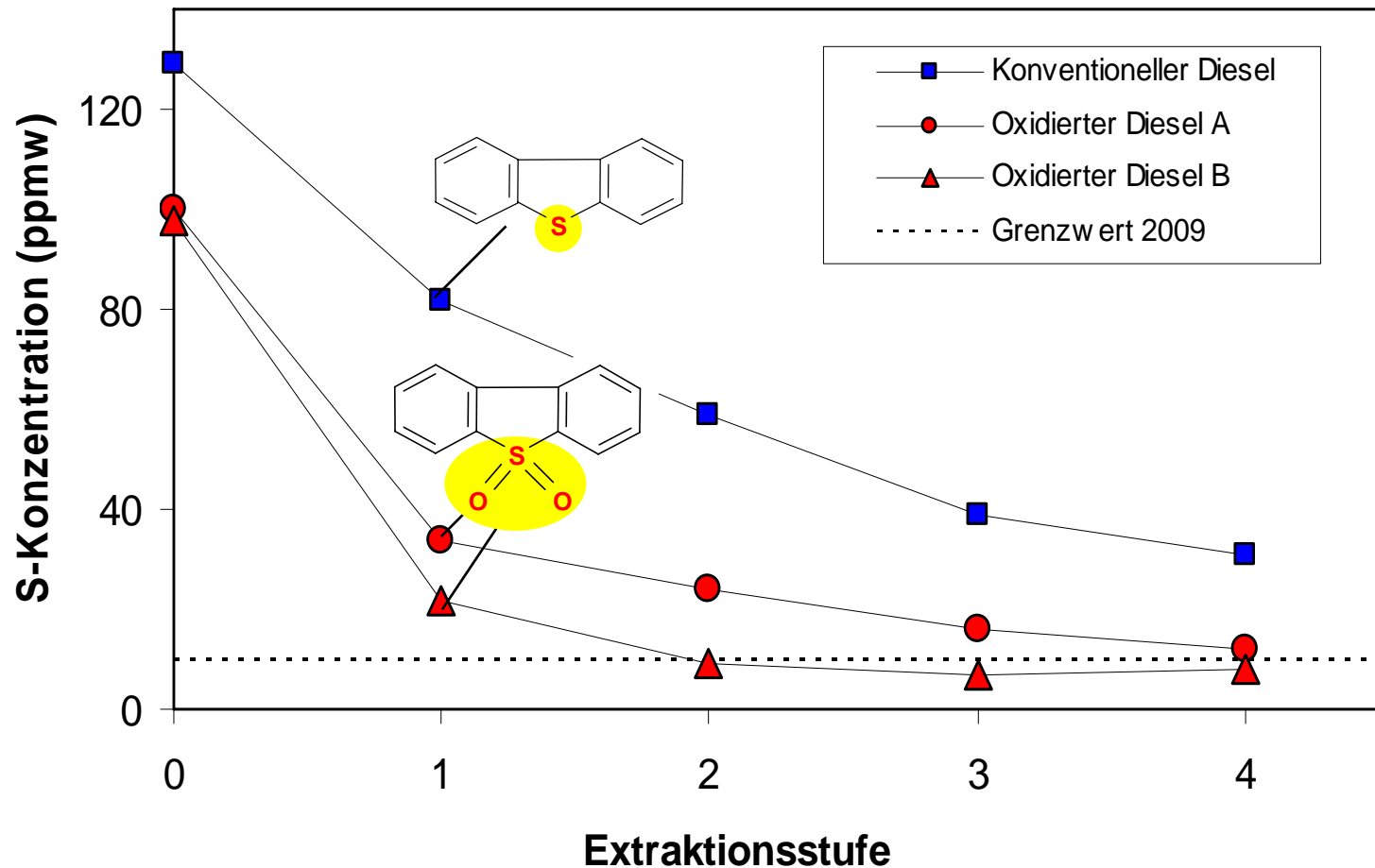


## „Nebenaspekt“ I: Extraktion von *N*-Verbindungen durch ion. Fluide

Stoffsystem	<b>BMIM-Octylsulfat</b> 
n-Dodecan + <i>Indol</i> *	 $K_{\text{Nernst}} = \mathbf{340} (g_{\text{N}}/g_{\text{IL}}) / (g_{\text{N}}/g_{\text{Öl}})$
n-Dodecan + <i>Dibenzothiophen</i>	 $K_{\text{Nernst}} = \mathbf{2} (g_{\text{S}}/g_{\text{IL}}) / (g_{\text{S}}/g_{\text{Öl}})$

\* weitere  $K_{\text{N}}$ -Werte von N-Verbindungen:  
Chinoline: ca. 4; Acridin: 3; Piperidin: 1; Pyridin: 4; Anilin > 80

## „Nebenaspekt“ II: Extraktion von Diesel nach Voroxidation (Konzept ENI TEC)



### Mehrstufige Kreuzstromextraktion von Realölen mit Ammoeng™ 102

(IL = Ammoeng™ 102, 295 K, 15 min Rühren bei 700 U/min, Öl:IL = 1:1,

Oxidierter Diesel A: Schwefelverbindungen teilweise oxidiert

Oxidierter Diesel B: Schwefelverbindungen komplett oxidiert)



Universität  
Bayreuth



## Erweiterung der IL-Extraktion auf **Benzin**

---

**Problematik der Entschwefelung von FCC-Benzin (Fluid Catalytic Cracker), d.h. der Hauptquelle von Schwefel im Endprodukt Benzin:**

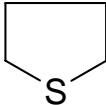
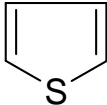
**Die hydrierende Entschwefelung von Benzin ist eigentlich einfach  
(für HDS sehr reaktive S-Verbindungen wie z.B. Thiophene),**

**aber**

**die Octanzahl (OZ) wird durch die gleichzeitige Hydrierung  
ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Olefine) vermindert ( $\Delta\text{OZ} = 2$  bis 3)**



## Erweiterung der IL-Extraktion auf **Benzin**

FCC-Benzin mit 400 ppm S* (MiRO-Raffinerie, Karlsruhe)		Modell-S-Verbindungen in Octan/Octen
IL	$K_N$ (mg <sub>S</sub> /kg <sub>IL</sub> /mg <sub>S</sub> /kg <sub>oil</sub> )	$K_N$ (mg <sub>S</sub> /kg <sub>IL</sub> /mg <sub>S</sub> /kg <sub>oil</sub> )
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	0.3	Thiophen: 0,6
[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	0.3	Thiophen: 0.7
[BMIM][OcSO <sub>4</sub> ]	0.5	Tetrahydrothiophen/Thiophen: 0.4/0.7
* Entschwefelung < 100 ppm problematisch.		 



# Einsatz ionischer Flüssigkeiten für die Entschwefelung von Kraftstoffen

- Problematik der Tiefentschwefelung
- Konzept der Entschwefelung durch Extraktion mit ionischen Fluiden
- Test des Konzeptes mit:
  - *Modellölen mit ausgewählten S- und N-Verbindungen*
  - *Dieselöl (vorentschwefelt)*
  - *Dieselöl (oxidativ vorbehandelt)*
  - *Benzin (vorentschwefelt)*
- **Verfahrenstechnik der extraktiven Entschwefelung**
- Zusammenfassung



## Verfahrenstechnische Aspekte

ILs eignen sich grundsätzlich zur Extraktion von S- und N-Verbindungen aber für einen technischen Prozess sind noch folgende Punkte wichtig:

1. *In welchem Umfang sind (heteroatomfreie) Kohlenwasserstoffe in der IL löslich (Querlöslichkeit) ?*

2. *Wird das tiefentschwefelte Öl durch IL „kontaminiert“ ?*

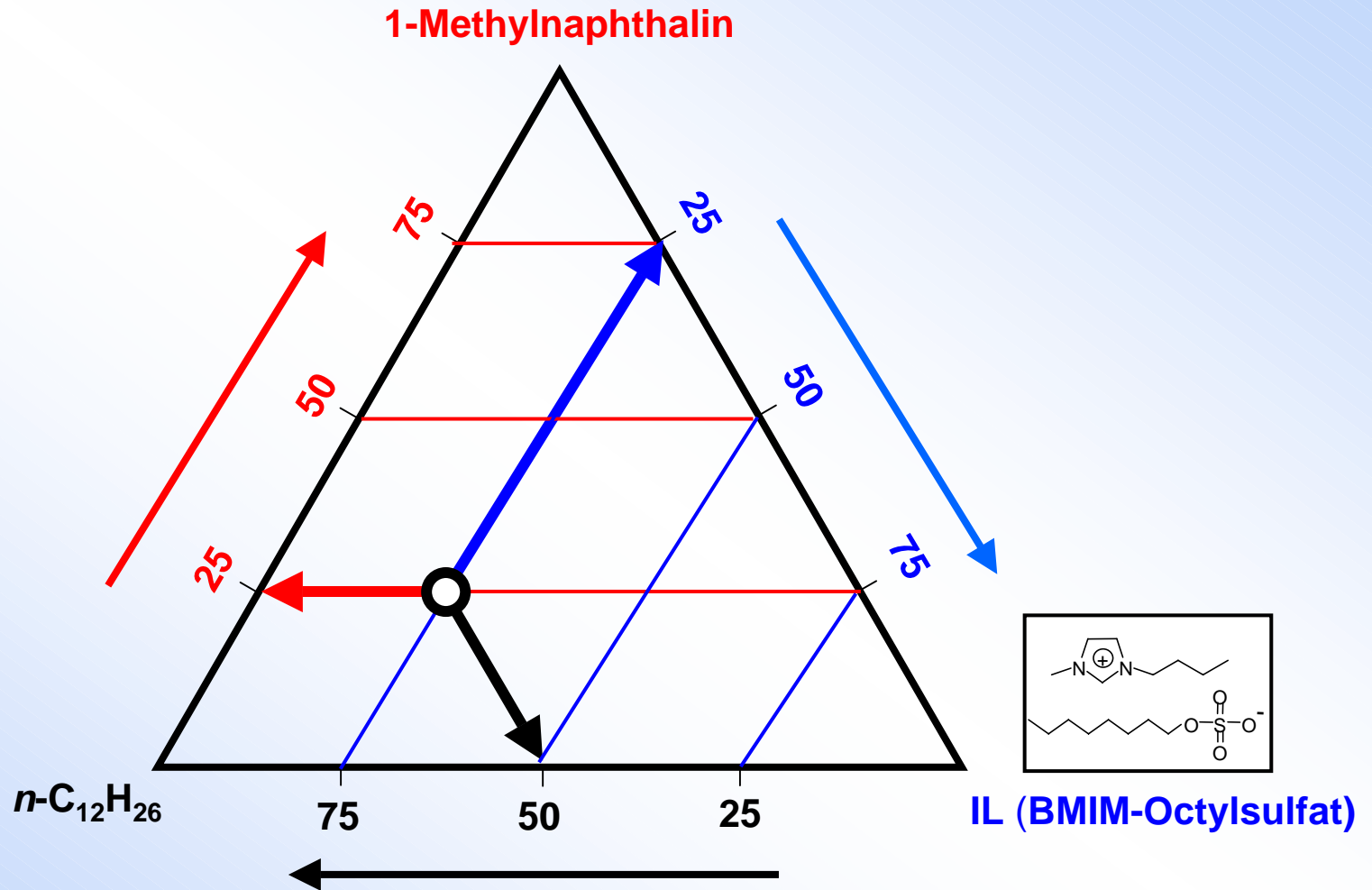
3. *Regeneration der S-beladenen IL ?*

- 
- 
- 

**Stoffaustauschrate, Trennstufenzahl..... ➔ Diskussion nach dem Vortrag**



# Dreiecksdiagramm Paraffin-Aromat-IL

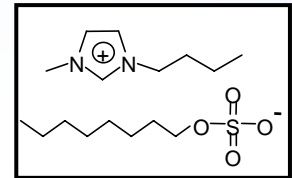
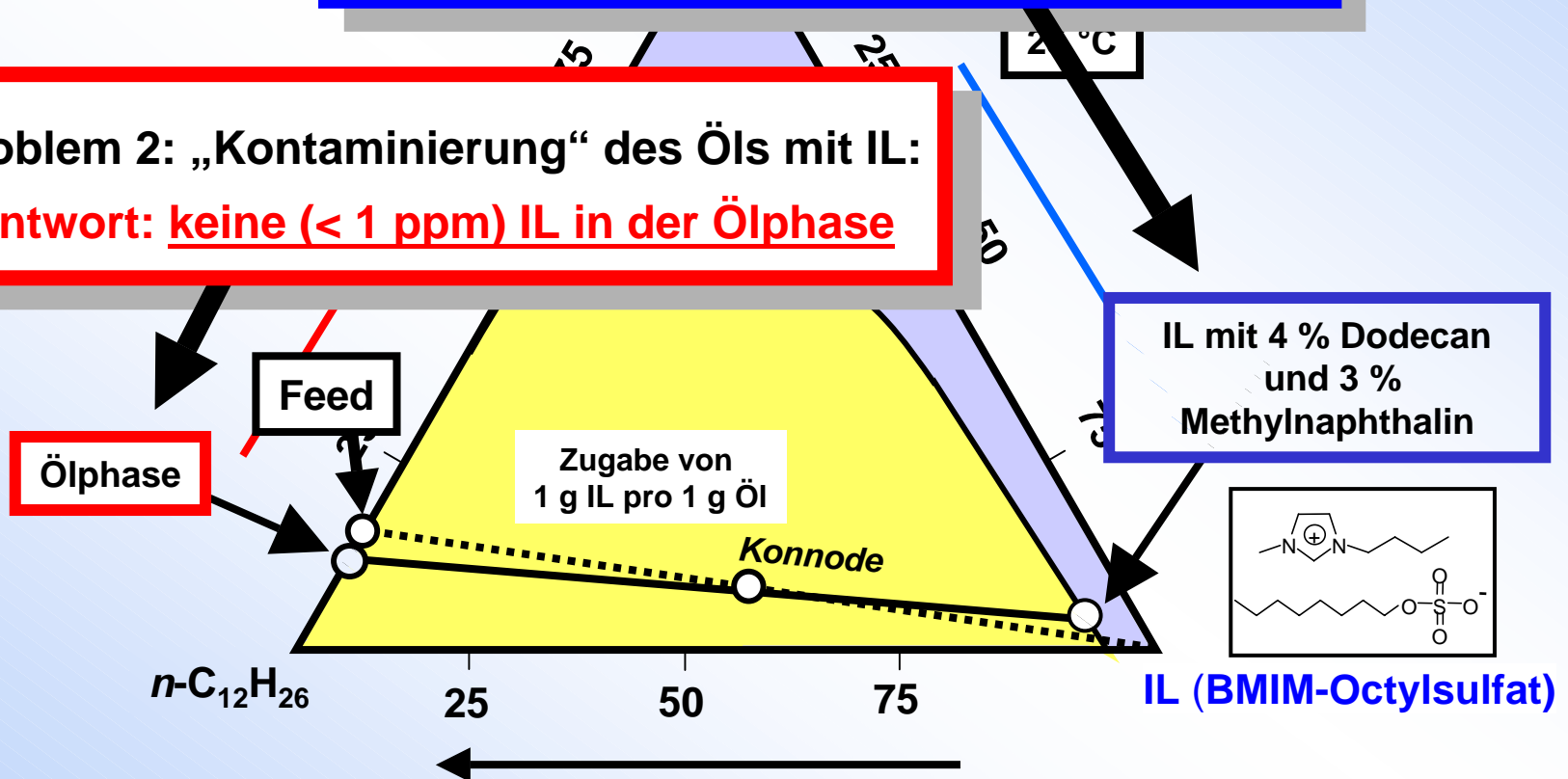


**Problem 1: „Querlöslichkeit“ des Öls in IL:**  
**Antwort (hier): ca. 7 % Öl in IL**

**Problem 1: „Querlöslichkeit“ des Öls in IL:**  
**Antwort (hier): ca. 7 % Öl in IL**

**Problem 2: „Kontaminierung“ des Öls mit IL:**  
**Antwort: keine (< 1 ppm) IL in der Ölphase**

**Problem 2: „Kontaminierung“ des Öls mit IL:**  
**Antwort: keine (< 1 ppm) IL in der Ölphase**



## IL (BMIM-Octylsulfat)

# Abhängigkeit der Querlöslichkeit von der IL

## Querlöslichkeit reiner Kohlenwasserstoffe in ILs (Raumtemperatur)

Verbindung	Löslichkeit in Gew.-%	
	[BMIM][OcSO <sub>4</sub> ]	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]
n-Dodecane	6	1.0
Cyclohexan	40	2.5
i-Octan	13	1.9
1-Octen	22	2.8
1-Methylnaphthalin	∞ (einphasig)	22.0

Abnahme um  
Faktor 4 bis 16

zum Vergleich (n-Dodecan-Werte):

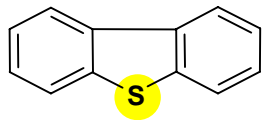
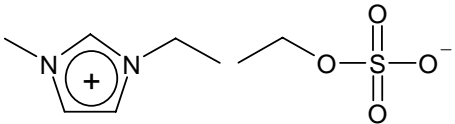
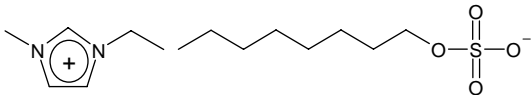
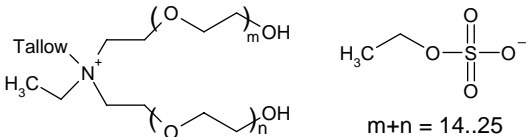
[EMIM][HexSO<sub>4</sub>] 3; [EMIM][OcSO<sub>4</sub>] 16



Universität  
Bayreuth



# Vergleich vielversprechender halogenfreier ILs zur Dieselöl-Extraktion

	<div> n-Dodecan + Dibenzothiophen </div> <div>  </div>	
	$K_{\text{Nernst}}$ in (g <sub>S</sub> /g <sub>IL</sub> ) / (g <sub>S</sub> /g <sub>Öl</sub> )	Löslichkeit Dodekan in Gew.-%
	<i>möglichst hoch</i>	<i>möglichst niedrig</i>
<b>[EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (ECOENG™ 212)</b> 	<b>0,8</b>	<div> bester Wert 1 </div>
<b>[BMIM][OcSO<sub>4</sub>] (ECOENG™ 418)</b> 	<b>1,9</b>	<div> leider gegenläufiger Effekt </div> <div>6</div>
<b>AMMOENG™ 102</b>  $m+n = 14..25$	<div> bester Wert 2,8 </div>	<b>9</b>

# Verfahrenstechnische Aspekte

1.

*In welchem Umfang sind (heteroatomfreie) Kohlenwasserstoffe in der IL löslich (Querlöslichkeit) ?*



2.

*Wird das tiefentschwefelte Öl durch IL „kontaminiert“ ?*



3.

*Regeneration der S-beladenen IL ?*



## Problem 4: Regeneration der S-beladenen IL

---

- Dieselöl: Regeneration durch Re-Extraktion (oder Zonenschmelzverfahren) notwendig, da der Siedepunkt der S-Verbindungen zu hoch ist.
- Benzine (und leichtere Öle): einfache Regeneration durch Strippen/Destillation.



# Einsatz ionischer Flüssigkeiten für die Entschwefelung von Kraftstoffen

- Problematik der Tiefentschwefelung
- Konzept der Entschwefelung durch Extraktion mit ionischen Fluiden
- Test des Konzeptes mit:
  - *Modellölen mit ausgewählten S- und N-Verbindungen*
  - *Dieselöl (vorentschwefelt)*
  - *Dieselöl (oxidativ vorbehandelt)*
  - *Benzin (vorentschwefelt)*
- Verfahrenstechnik der extraktiven Entschwefelung
- **Zusammenfassung**



## Vergleich IL mit einem idealen Extraktionsmittel

<u>Ideales Extraktionsmittel für Entschwefelung</u>	Eigenschaften IL
Hohe Löslichkeit von S-Verbindungen	++ (u.U. noch Verbesserung)
Hohe Selektivität für (alkylierte) DBT-Derivate	+++
<u>keine</u> Löslichkeit des Extraktionsmittels (EM) im Öl	+++
<u>keine</u> Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe im EM	+ ( <u>geringe</u> Querlöslichkeit)
<u>einfache</u> Regeneration des beladenen EMs	+++ Benzin + Dieselöl
umweltverträglich, nicht entflammbar	+++ ( $p_{\text{Dampf}} = 0$ )



## **Sind ionische Flüssigkeiten vielversprechende Materialien für den Umweltschutz?**

**Antwort ungewiss, aber weitere Forschung notwendig und sinnvoll  
angesichts der „Zuverlässigkeit“ technologische Vorhersagen**

**There is no reason anyone would want a computer in his home.**  
*(Ken Olson, president of Digital Equipment Corp., 1977)*

**Nuclear-powered vacuum cleaners will probably be a reality in 10 years.**  
*(Alex Lewyt, president of vacuum cleaner company Lewyt, 1955)*

