

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Entschwefelungsverfahren und Schwefelsäureprozess	5
2.1. Schwefelsäureprozess	7
2.1.1. Einfachkatalyse	8
2.1.2. Doppelkatalyse	9
2.1.3. Nasskatalyse	10
2.1.4. Unsteady State Process	11
2.1.5. Emissionsmindernde Maßnahmen in der Schwefelsäureproduktion	13
2.1.6. Schwefelsäureproduktion im Rahmen der Kokereigasbehandlung	18
Schwefelsäure oder elementarer Schwefel in der Kokereigasbehandlung	21
2.1.7. Emissionsfreier Schwefelsäureprozess	25
Kaltgasrecycle Prozess	25
Saturated Metal Phase Process	26
Sulfuric Acid Plant Offgas Treatment Process	27
High Oxygen Combustion Process	27
3. Modellierung von Festbettreaktoren	29
3.1. Modellierung des dynamischen Festbettreaktors zur SO ₂ Oxidation	30
3.1.1. Mechanismus und Kinetik der SO ₂ Oxidation über Vanadium Pentoxid	
Katalysatoren	31
3.1.2. Heterogenes Prozessmodell eines Festbettreaktors zur SO ₂ Oxidation	34
Bilanzierung des zylindrischen Volumenelements	35
Komponentenbilanz der Gasphase	37
Energiebilanz der Gasphase	37
Komponentenbilanzen der Katalysatorphase	37
Energiebilanz der Katalysatorphase	38
Bestimmung der Konzentration in der aktiven Phase	38
Rand- und Anfangsbedingungen	39
3.2. Modellierung des stationären Festbettreaktors zur SO ₂ Hydrierung	41
3.2.1. Mechanismus und Kinetik der SO ₂ Hydrierung über Kobalt Molybdän	
Katalysatoren	42

SO ₂ Hydrierung	43
Nebenreaktionen	45
Sulfidierung und Deaktivierung des Katalysators	47
3.2.2. Homogenes Prozessmodell eines Festbettreaktors zur SO ₂ Hydrierung	48
Komponentenbilanz	49
Energiebilanz	49
3.3. Numerische Lösung von partiellen Differentialgleichungssystemen	49
3.3.1. Diskretisierungsmethoden	50
3.3.2. Anfangswertproblemlöser	52
4. Anwendungsorientierte Prozessentwicklung	55
4.1. Intensivierte Prozesssynthese mittels modularer Miniplanttechnik am Beispiel der emissionsfreien Schwefelsäureanlage	56
4.1.1. Zielformulierung	58
4.1.2. Systematische Auswahl der Grundoperationen	58
4.1.3. Theoretische Voruntersuchungen	60
4.1.4. Experimentelle Untersuchungen im Technikumsmaßstab	61
4.1.5. Konstruktion der mobilen, modularen Versuchsanlage	62
4.1.6. Experimentelle Untersuchungen im Bypass zur realen Anlage	65
4.2. Modellbasierte optimale Versuchsplanung	66
4.3. Begleitung der Experimente mit Prozesssimulationen	68
5. Modulare Versuchsanlage im Parallelbetrieb zum industriellen Prozess	73
5.1. Gasversorgung	75
5.1.1. Flaschengase und Stickstoff	75
5.1.2. Prozesströme der Kokerei	75
5.2. Heizungen	77
5.2.1. Strömungserhitzer	77
5.2.2. Heizmanschette	82
5.3. Versuchsreaktor	82
5.4. Gasnachbehandlung	84
5.5. Analytik	86
5.5.1. Sauerstoffbestimmung durch Laser-Spektroskopie	86
5.5.2. Konzentrationsmessung mit Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer	86

5.5.3. Klassische quantitative Analyse	87
5.6. Sicherheitstechnik	87
5.6.1. Gaswarnsensoren	87
5.6.2. PAAG-Sicherheitsanalyse	88
5.6.3. Notausprozedur	89
5.7. Automatisierungstechnik	89
6. Ergebnisse und Modellvalidierung	91
6.1. Katalytische Oxidation von Schwefeldioxid unter instationären Prozessbedingungen	91
6.1.1. Optimale modellbasierte Versuchsplanung zur transienten Oxidation von Schwefeldioxid	93
6.1.2. Kinetische Untersuchungen zur transienten Chemisorption von Sauerstoff	95
6.1.3. Kinetische Untersuchung zur SO ₂ Oxidation	97
6.1.4. Stabilität des zyklischen Reaktorbetriebes	98
6.2. Katalytische Hydrierung von Schwefeldioxid unter Technikumsbedingungen	100
6.2.1. Aktivierungsprozedur des Hydrierkatalysators unter Laborbedingungen	100
6.2.2. Kinetische Untersuchungen der SO ₂ Hydrierung unter idealen Bedingungen	102
6.2.3. Deaktivierungsprozedur des Hydrierkatalysators unter Laborbedingungen	104
6.3. Katalytische Hydrierung von Schwefeldioxid unter industriellen Prozessbedingungen	105
6.3.1. Bestimmung der Kinetik der Wassergas-Shift-Reaktion	106
6.3.2. Aktivierung des Katalysators unter industriellen Bedingungen	109
Initiales Experiment	110
6.3.3. Schwefeldioxidhydrierung ohne Sauerstoffeinuss	112
Reproduzierbarkeit	113
Gesamtumsatz der Schwefeldioxidhydrierung	114
Selektivität der Schwefeldioxidhydrierung	115
Ermittlung optimaler Betriebsbedingungen	118
6.3.4. Schwefeldioxidhydrierung unter Sauerstoffeinuss	120
Charakterisierung der Reaktionen, sowie Schwefeldioxid- und Sauerstoff- gesamtumsatz	120

Optimale Prozessbedingungen bei der Schwefeldioxidhydrierung unter Sauerstoffeinuss und Deaktivierungsprozesse	122
6.3.5. Ermittlung und Untersuchung des industriellen Betriebspunktes	127
7. Zusammenfassende Bewertung und Ausblick	133
A. Grundlagen der Prozessanalytik	A
A.1. Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie	A
A.2. Quantitative Analyse mit Prüfröhrchen	C
A.2.1. Schwefelwasserstoff 0,2%/A	D
A.2.2. Schwefeldioxid 50/b	D
A.2.3. Kohlenstoffmonoxid 10/b	E
A.2.4. Kohlenstoffmonoxid 0,3%/b	E
A.3. Sauerstoffbestimmung auf Basis des Absorptionsspektrums eines abstimmbaren Diodenlasers	E
B. Konstruktive Details des Festbettreaktors	I
C. Typische Zusammensetzung von wichtigen Prozesströmen in der Schwefelsäureproduktion und Koksherstellung	K
C.1. Kokereigas	K
C.2. Sauergas	K
C.3. Typische Zusammensetzung von Schwefelsäureanlagenabgas aus einer Einfachkatalytischen Nasskatalyse	L
Literaturverzeichnis	M