

TU Berlin | Sekr. KWT 9 | Straße des 17. Juni 135 | 10623 Berlin

Max Buchner Forschungsstiftung
Postfach 15 01 04

60061 Frankfurt am Main



Berlin, 10. Oktober 2013

**Abschlussbericht zum Forschungsprojekt mit der Kennziffer 2934
(Optimales Design und Betrieb eines neuen zyklisch-stationären
Prozesskonzeptes für die Schwefeldioxidoxidation,
Förderperiode 2011/2012)**

Sehr geehrte Damen und Herren,

als Anlage übersende ich Ihnen den Abschlussbericht zum
Forschungsprojekt mit der Kennziffer 2934. Die von den Fördergeldern
finanzierte Konzentrationsmesstechnik hat maßgeblich zum Erfolg des
Projektbes beigesteuert. Wir bedanken uns recht herzlich für Ihre
Unterstützung.

Mit freundlichen Grüßen,



Prof. Dr.-Ing. Günter Wozny

Fakultät III Prozesswissenschaften
Institut für Prozess- und
Verfahrenstechnik

Fachgebiet Dynamik und Betrieb
technischer Anlagen

Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. h.c.
Dr. h.c. Günter Wozny
Sekretariat KWT 9
Raum KWT-N 111
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin

Telefon +49 (0)30 314-23893
Telefax +49 (0)30 314-26915
guenter.wozny@tu-berlin.de

Unser Zeichen:
KWT 9

d|b|t|a

Optimales Design und Betrieb eines neuen zyklisch-stationären Prozesskonzeptes für die Schwefeldioxidoxidation

Forschungsprojekt Kennziffer: 2934

Dipl.-Ing. Roland M. Günther

Aufgabenstellung

Es wird ein Reaktormodell entwickelt, welches ausgeprägtes dynamisches Verhalten von Festbettreaktoren beschreiben kann und für die Auslegung industrieller Reaktoren angewendet werden kann. Das Modell ergibt sich gemäß den Anforderungen als transientes, ortsvariantes und heterogenes Modell eines Festbettreaktors, welches die Katalysatorphase und die Gasphase getrennt betrachtet. Die für die Identifikation des Modells herangezogenen Messdaten werden mithilfe einer Versuchsanlage im Technikumsmaßstab ermittelt, welche mit kommerziellen Katalysatorpartikeln betrieben werden kann. Als Stoffsystem wird die Schwefeldioxidoxidation gewählt, welche im instationären Betrieb einen weitaus effektiveren Anlagenbetrieb zulässt, als im stationären Betrieb [1]. Durch das Auftreten wesentlich höherer Reaktionsraten ergibt sich ein stark ausgeprägtes dynamisches Verhalten, aufgrund dessen neben großen Konzentrationsgradienten durch die Reaktionswärme auch große Temperaturgradienten die Folge sind [2]. Im Rahmen von Parameterschätzproblemen ergeben sich hierbei hohe Anforderungen an die numerische Implementierung bezüglich Robustheit und Geschwindigkeit der Lösung des Modells. Eine Darstellung des dynamischen Reaktorverhaltens mithilfe der Bruttoreaktion ist nicht möglich. Vielmehr ist es notwendig die einzelnen Kinetiken der im Reaktionsnetzwerk beteiligten Reaktionen zu bestimmen. Dazu sollen die systematischen Methoden der optimalen Versuchsplanung durch Anwendung auf ausgeprägtes transientes Verhalten von ortinvarianten, dynamischen Systemen vorangetrieben und zur effizienten und exakten Ermittlung des Reaktormodells genutzt werden.

Versuchsanlage und zyklische SO₂ Oxidation

Die Versuchsanlage wurde an der Technische Universität Berlin (Fachgebiet „Dynamik und Betrieb technischer Anlagen (DBtA)“) gebaut und dient zur Vermessung von Reaktionskinetiken heterogener Katalysatoren. Die Besonderheit des Anlagenkonzeptes ist, dass kommerzielle Katalysatorpartikel untersucht werden und somit, im Gegensatz zum konventionellen Ansatz der mit pulverisiertem Katalysatormaterial arbeitet, neben den Reaktionskinetiken auch die Wechselwirkungen zwischen Gas- und Katalysatorphase mit in die Ergebnisse eingehen. Somit wird die Möglichkeit geschaffen industriell verwertbare

Ergebnisse zu produzieren, die zur Auslegung von Festbettreaktoren herangezogen werden können [1]. Dafür muss der Versuchsreaktor derart dimensioniert sein, dass Wechselwirkungen mit der Reaktorwand zu vernachlässigen sind. Basierend auf den geometrischen Daten des zu untersuchenden Katalysators wurde der Reaktordurchmesser mit $D_R=100\text{mm}$ als das 20-fache des äquivalenten Partikeldurchmessers gewählt. Die Reaktorlänge wurde aufgrund im Vorfeld durchgeführter Simulationsrechnungen auf $L_R=500\text{mm}$ festgelegt. Weiter sollten die Prozessströme ein hinreichend genaues Abbild der in der realen Anlage zu erwartenden Prozessströme sein. Die Gaszufuhr wird mithilfe von Gasflaschen realisiert, welche Reynoldszahlen im Reaktor von $Re<150$ ermöglichen. In Abbildung 1 ist der experimentelle Aufbau, sowie der Versuchsreaktor dargestellt.

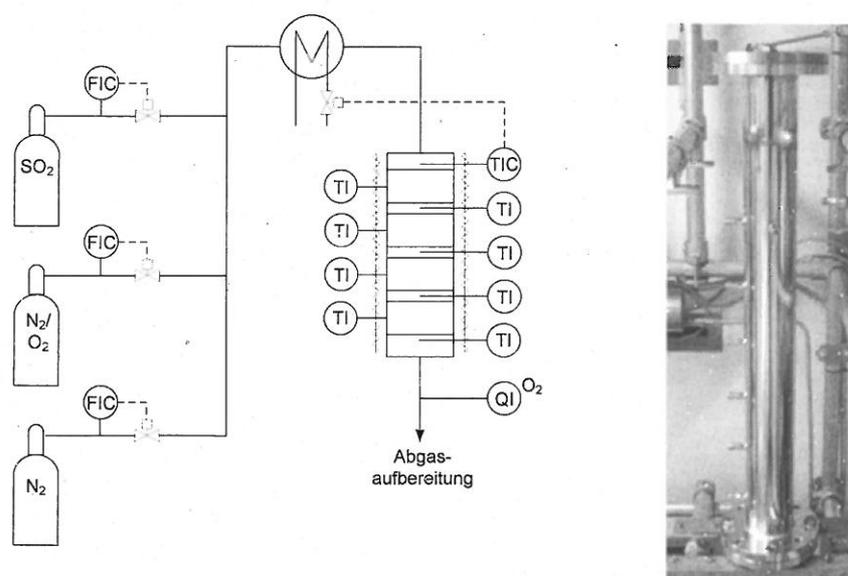


Abbildung 1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus und Versuchsreaktor [1]

Modellierung der SO_2 Oxidation

Die Oxidation von SO_2 zu SO_3 wird in Festbettreaktoren über Vanadium Pentoxid Katalysatoren durchgeführt und stellt in der Herstellung von Schwefelsäure einen entscheidenden Prozessschritt dar. Gemäß der Tatsache, dass es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, stellt sie den limitierenden Prozessschritt bezüglich der SO_2 Emissionen in Schwefelsäureanlagen dar. Im Rahmen von kinetischen Untersuchungen derartiger Katalysatoren wurde ein Effekt beobachtet (SMP-Effekt, Saturated Metal Phase [1]), der eine Maximierung der Reaktionsrate bewirkt. Dieser Effekt basiert auf den Eigenschaften der bei Betriebstemperatur flüssigen aktiven Phase des Vanadium Pentoxid Katalysators, Sauerstoff zu chemisorbieren. Dieser Teilschritt der katalytischen Reaktion (Gleichung 3) stellt im stationären Betrieb den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

Beaufschlagt man den Katalysator nun mit Sauerstoff (z.B. in Form von Luftsauerstoff), so reichert sich dieser in der flüssigen Metallphase an. Wird daraufhin die Reaktion durch Beaufschlagung des Katalysators mit schwefeldioxid- und sauerstoffhaltigem Gas initiiert, so übernimmt für die Zeit des Sauerstoffüberschusses in der aktiven Phase ein anderer Reaktionsschritt (Gleichung 1 und 2), mit einer deutlich größeren Reaktionsgeschwindigkeit, die Geschwindigkeitslimitierung. Dadurch sind temporär höhere Reaktionsraten und eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Produkte zu erzielen. Ein technischer Einsatz dieses Effektes führt neben wesentlich geringeren SO₂ Emissionen zu einer Reduzierung der Investitions- und Betriebskosten durch kleiner dimensionierte Apparate, sowie zu neuen Prozesskonzepten durch die Möglichkeit der Realisierung eines sauerstofffreien Reaktorausstrittsstroms [3, 4]. Einen besonders interessanten Ansatz verfolgt dabei ein neuartiger Schwefelsäureprozess, welcher keinerlei Emissionen aufweist. In diesem Prozess müssen Restriktionen bezüglich der Sauerstoffkonzentration am Ausgang des SO₂-Oxidationsreaktors eingehalten werden, welche mithilfe des vorgestellten transienten Reaktorkonzeptes, besonders effektiv realisiert werden können.

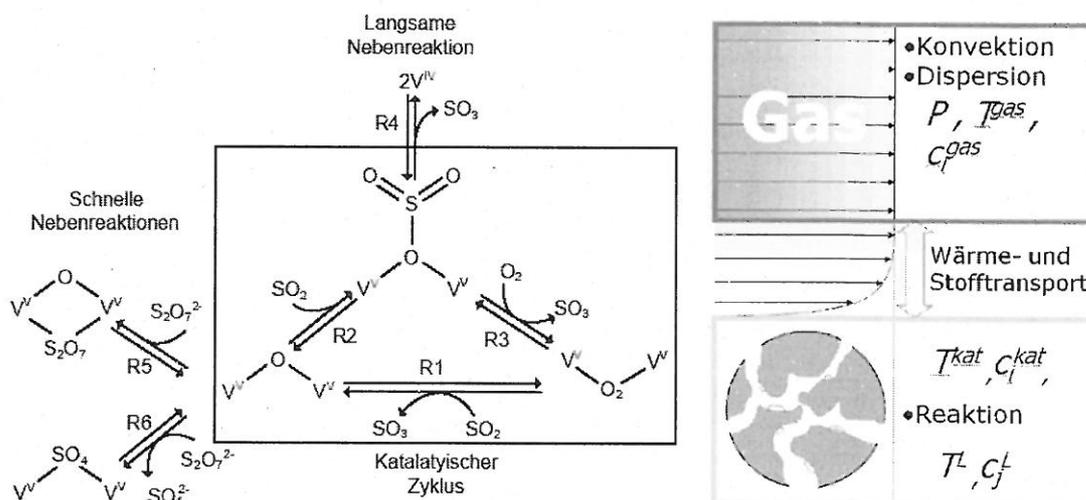


Abbildung 2: Katalytischer Zyklus [6] und schematische Darstellung des heterogenen Reaktormodells [3] mit Betrachtung der als Metallschmelze vorliegenden aktiven Spezies.



Ein Model welches neben dem stationären Verhalten auch den SMP Effekt wiedergeben kann, muss die Vanadium Zwischenspezies des katalytischen Zyklus explizit mit betrachten. Nur so ist es möglich die Anreicherung einer Vanadium Zwischenspezies durch die Sauerstoffaufnahme oder die beschleunigte Reaktion der SO_2 Oxidation zu beschreiben.

Dafür wurde der von Bunimovich et. al. [5] vorgeschlagene Mechanismus (Gleichung 1-3 und 5) in ein heterogenes Festbettmodell implementiert, wobei folgende Annahmen zugrundegelegt wurden:

- 1) Keine axiale Wärmeleitung in der Katalysatorphase.
- 2) Kolbenströmung. Keine radialen Wärme- oder Stofftransportvorgänge.
- 3) Keine Wärmeleitung zwischen der Katalysatorphase und der Reaktorwand.
- 4) Keine Temperaturabhängigkeit der Wärme- und Stofftransportkoeffizienten.
- 5) Keine Temperatur- und Konzentrationsgradienten in dem Katalysatorpellet.
- 6) Die Reaktion findet nur in der Katalysatorphase statt.

Zur numerischen Lösung wird das entstehende partielle Differentialgleichungssystem axial mit finiten Differenzen diskretisiert. Diese Approximation der partiell differentiellen Terme wurde gewählt, da aufgrund großer Gradienten numerische Methoden höherer Ordnung, wie z.B. die orthogonale Kollokation zu Oszillationen neigen. Die Lösung über die Zeit wird mithilfe eines BDF Mehrschrittverfahrens (Backward Differentiation Formula) realisiert [7].

Die kinetischen Parameter von Bunimovich et. al. [5] können nicht übernommen werden, da der hier beschrittene Lösungsansatz, wie oben beschrieben, mit kommerziell verfügbaren Katalysatorpartikeln arbeitet. Mithilfe von Experimenten im Technikumsmaßstab wurde das Modell an die Messdaten angepasst. Abbildung 3 (links) zeigt die experimentell ermittelten Gastemperaturen im Vergleich zu den simulierten Ergebnissen. Dargestellt sind die Reaktoreintrittstemperatur und die Temperatur hinter jedem der vier Reaktorbetten.

Zum Zeitpunkt $t=0$ s ist der Katalysator vollständig mit Sauerstoff gesättigt. Man erkennt deutlich die zu Beginn der SO_2 -Oxidationsreaktion höhere Wärmetönung, welche auf eine ebenfalls deutlich überhöhte Reaktionsrate hinweist. In Abbildung 3 (rechts) sind die aus dem Modell erhaltenen korrespondierenden Reaktionsraten der einzelnen Partialreaktionen des katalytischen Zyklus jeweils am Eintritt und Austritt des Reaktors aufgetragen. Im dynamischen Teil der Reaktion ist eine starke Überhöhung der Schwefeldioxidbindenden Reaktionen zu erkennen, bis sie sich an die Reaktionsgeschwindigkeit der geschwindigkeitslimitierenden Sauerstoffchemisorption anschmiegen. Ab $t=3000$ s hat die Reaktion ihren stationären Zustand erreicht.

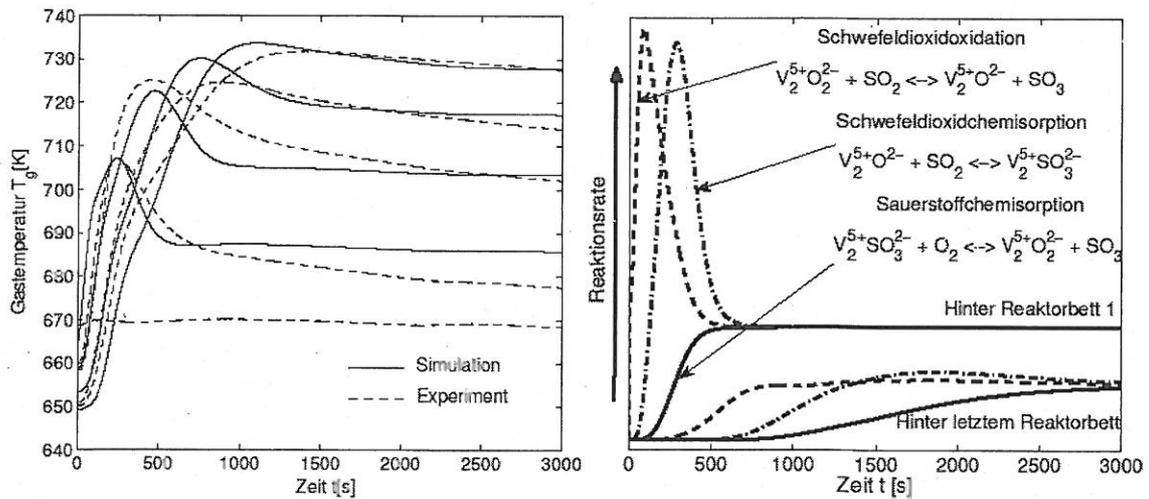


Abbildung 3: Experimentelle und simulierte Gastemperaturen der transienten SO_2 Oxidation bei SO_2 , N_2 und O_2 im Reaktoreintrittsstrom, sowie die dazugehörigen Reaktionsraten der einzelnen Partialreaktionen.

Identifikation des dynamischen Systems

Das transiente Modell beinhaltet durch die Anzahl an Reaktionen und die dynamischen Effekte wesentlich mehr Parameter, als ein stationäres Modell des SO_2 -Oxidationsreaktors. Weiter ist selbst unter Zuhilfenahme der optimalen Versuchsplanung eine Identifikation des Modells mit den reinen Temperaturmessdaten nur eingeschränkt möglich, da sich die Wärmetönungen der einzelnen Reaktionen in der Energiebilanz überlagern. Vielmehr ist es notwendig eine Konzentrationsmessung in die Untersuchungen mit einzubeziehen um die Reaktion und die Absorptionsprozesse zu beobachten. Weiter ist eine konsequente Begleitung der Versuche mithilfe der Methoden der modellbasierten optimalen Versuchsplanung notwendig. Im Rahmen weiterer Untersuchungen werden aussagekräftige Experimente mit dem Ziel durchgeführt das Modell zu präzisieren. Aufgrund des beträchtlichen Aufwands derartiger Experimente wird zuvor eine eingehende Untersuchung des zu erwartenden Erkenntnisgewinns bei den unterschiedlichen Versuchsbedingungen und angewandten Messmethoden durchgeführt.

Zur Bewertung der Modellgüte wird das A-Kriterium herangezogen, welches sich aus der Spur der Kovarianzmatrix ergibt ($\varphi_A(C) = \frac{1}{n} \text{Spur}(C)$). Die zur Bildung der Kovarianzmatrix ($C = (J_F^T J_F)^{-1}$) notwendigen Sensitivitäten der Qualitätsfunktion auf die Parameter $\left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial p_j}\right)$, wurden mit automatischer Differentiation gebildet. Zur Schätzung von optimalen Versuchen zur Parameterpräzision wird ein Optimierungsproblem gelöst, welches das A-Kriterium unter Variation der den Prozess steuernden Variablen Massenstrom \dot{m} , Reaktoreintrittstemperatur T und Sauerstoffkonzentration x_{O_2} am Reaktoreintritt minimiert.

Die Lösung des Optimierungsproblems wird mithilfe von SQP Verfahren und stochastischen Verfahren durchgeführt, um den teils ausgeprägten lokalen Minima der Zielfunktion Rechnung zu tragen.

In Abbildung 4 ist der Verlauf des A-Kriteriums für 6 optimal geplante Experimente gegenüber der Durchführung von Experimenten gemäß einer Screening Methode aufgetragen.

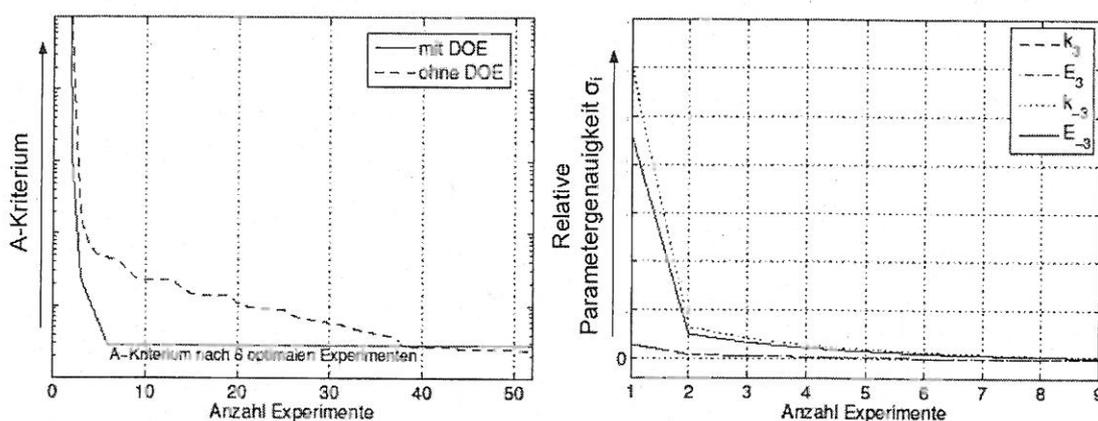


Abbildung 4: A-Kriterium und relative Parametergenauigkeit bei Anwendung von modellbasierter optimaler Versuchsplanung.

Im rechten Teil der Abbildung 4 sind die den optimalen Experimenten zugehörigen Varianzen der Parameter angegeben, welche die Genauigkeit der geschätzten Parameter repräsentieren. Es ist deutlich zu erkennen, dass nach bereits 6 optimalen Experimenten eine Parametergenauigkeit erreicht werden kann, die nach den gemäß der Screeningmethode durchgeführten Experimenten erst nach knapp 40 Experimenten erreicht werden kann. In Abbildung 5 sind die Messungs-Rechnungsvergleiche eines exemplarischen optimalen Experiments dargestellt. Trotz der sehr schwach ausgeprägten Exothermie der Sauerstoffchemisorption ist ein vergleichbares Verhalten zwischen der Simulation und den Messwerten der Reaktortemperaturen zu erkennen. Allerdings sind die Temperaturmesswerte hauptsächlich als Bestätigung des Modells zu sehen. Es lässt sich erkennen, dass die Messwerte jeweils verschoben von der Simulation liegen. Diese Ungenauigkeiten sind den Herausforderungen des experimentellen Aufbaus zuzuschreiben, in dem konsequent mit kommerziellen Katalysatorpartikeln gearbeitet wird. Gerade bei schwachen Temperaturhüben fallen diese konstanten Fehler stark ins Gewicht. So ist die Hauptinformation aus der Sauerstoffmessung am Reaktoraustritt zu ziehen, welche ebenfalls in Abbildung 5 dargestellt ist und eine sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation ausweist. Die Stoffmengenanteile der Vanadiumzwischenpezies sind der Modellrechnung entnommen und sind ebenfalls in der Abbildung 5 dargestellt. Es ist deutlich der Übergang zu der Vanadiumspezies zu erkennen, welche den Sauerstoff fest an sich gebunden hat.

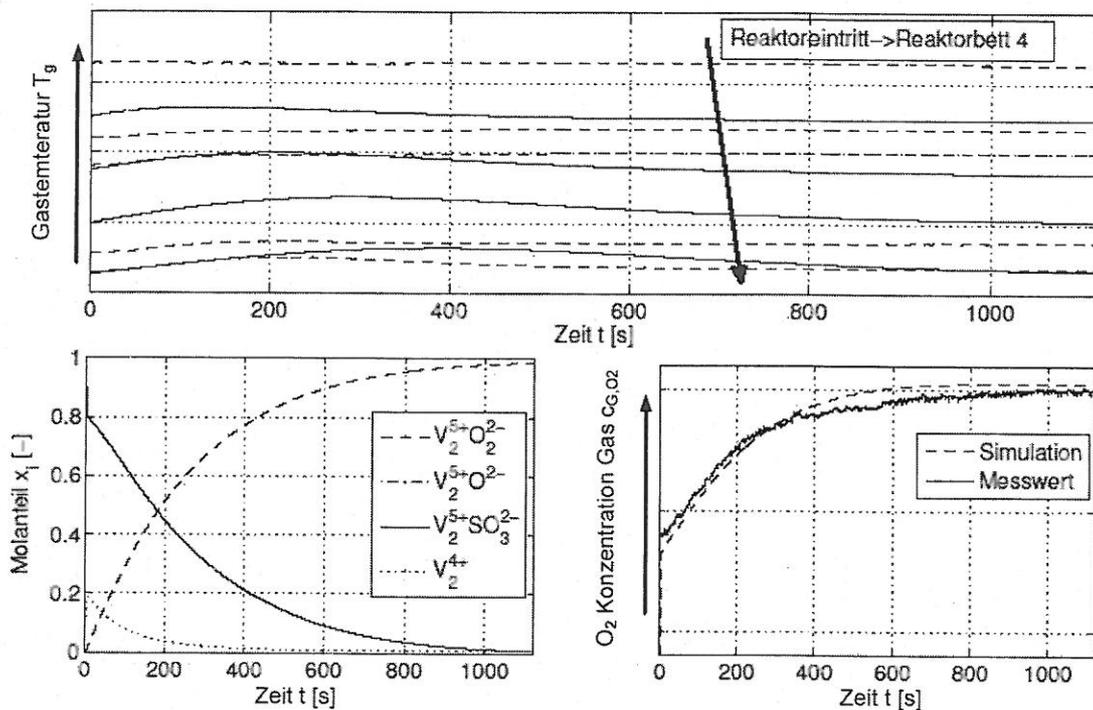


Abb. 5: Gemessene und simulierter Temperaturverläufe und Sauerstoffkonzentrationen am Reaktorausritt, sowie die Stoffmengenanteile der Vanadiumzwischenpezies am Reaktorausritt.

Realisierung des zyklischen Reaktorbetriebes

Mithilfe des erstellten Modells können nun erste Simulationsstudien zum zyklischen Reaktorbetrieb durchgeführt werden. Da die Untersuchungen im Rahmen eines neuartigen Schwefelsäureprozesses durchgeführt wurden, welcher keinerlei Emissionen aufweist, wird sich bei der Untersuchung des zyklischen Betriebs auf Betriebszustände konzentriert, welche die dynamischen Eigenschaften des Katalysators nutzen, um einen sauerstofffreien Reaktoraustrittsstrom zu erhalten. Dafür wird der Katalysator in einem Halbzyklus mit Sauerstoff gesättigt und im anderen Halbzyklus mit SO_2 -haltigem Gas beaufschlagt, welches mit dem im Katalysator gebundenen Sauerstoff reagiert. In Abbildung 6 ist ein derartiger Reaktorbetrieb dargestellt. Im linken Teil der Abbildung 6 sind die Konzentrationsprofile im Reaktor während eines Halbzyklus dargestellt. Dabei wird das SO_2 zunächst vollständig vom Katalysator umgesetzt. Eine SO_2 Front schiebt sich durch den Reaktor bis ein Großteil des im Katalysator gebundenen Sauerstoffs verbraucht ist. Danach verliert der Katalysator drastisch an Aktivität, da kein weiteres O_2 für die Reaktion bereitsteht. Im rechten Teil der Abbildung 5 sind die Stoffmengenanteile der Vanadiumzwischenpezies zwei kompletter Zyklen am Ende des Reaktors angegeben. Es ist deutlich die Interaktionen der Vanadium Zwischenpezies in den Sauerstoff Absorptionshalbzyklen (Gleichung 3) und den SO_2 -Oxidationshalbzyklen (Gleichung 1 und 2) zu erkennen.

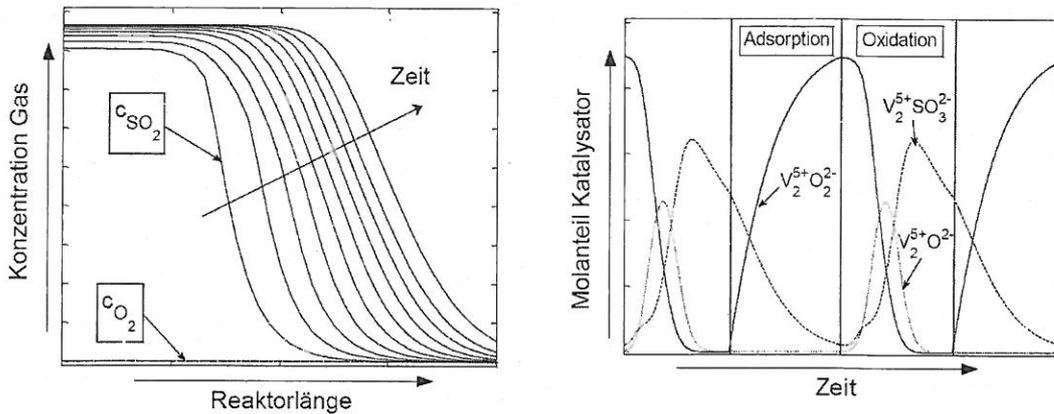


Abbildung. 6: Simulierte Ergebnisse der transienten SO_2 Oxidation bei SO_2 und N_2 im Reaktoreintrittsstrom (links) und Simulationsergebnisse der Konzentrationsprofile der Vanadiumzwischenpezies am Ende des Reaktors (rechts) im periodischen Betrieb.

Neben den numerischen Untersuchungen zum zyklisch stationären Reaktorbetrieb sind auch experimentelle Untersuchungen zur Stabilität des zyklischen Betriebes notwendig, um Deaktivierungsprozesse zu untersuchen, die das mathematische Modell nicht abbilden kann. So wurden experimentelle Untersuchungen zur Stabilität des zyklischen Betriebes im in Abbildung 1 vorgestellten Versuchsstand durchgeführt. In Abbildung 7 sind ausgewählte Ergebnisse vorgestellt. Dabei wird auf einen Referenzzyklus eine Schar von Zyklen in ihren Reaktortemperaturen und Sauerstoffaustrittskonzentrationen verglichen.

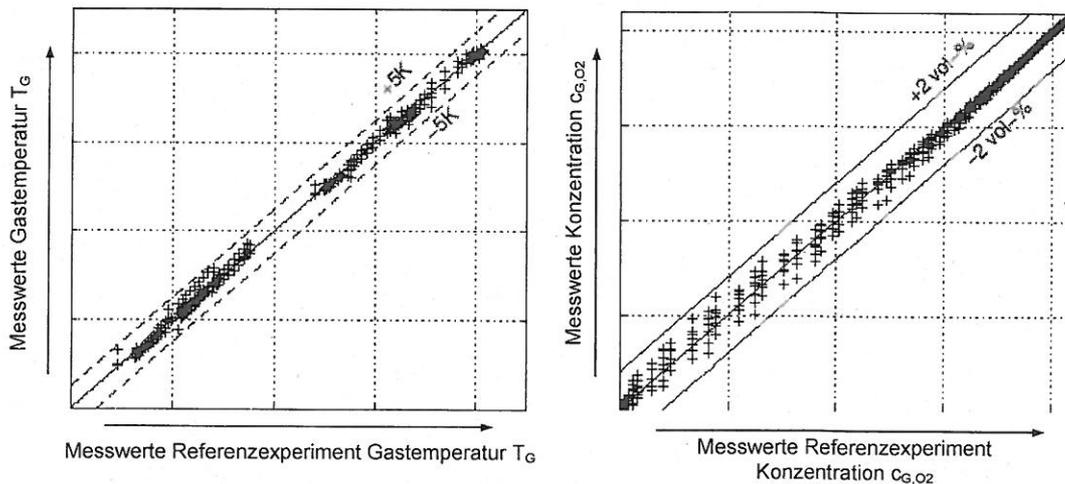


Abbildung. 7: Temperaturmesswerte im Reaktor (links) und der Sauerstoffkonzentration am Reaktorausgang (rechts) bezogen auf einen Referenzzyklus.

Im Rahmen des Untersuchungsumfanges konnten keine Deaktivierungsprozesse nachgewiesen werden. Die Zyklen konnten sehr exakt reproduziert werden, was auf einen stabilen zyklisch-stationären Betriebspunkt hindeutet.

Zusammenfassung

Im Zuge der Untersuchungen zum industriellen Einsatz der transienten Eigenschaften von Vanadiumpentoxidkatalysatoren wurde eine methodische Vorgehensweise entwickelt um die komplexen Vorgänge der am Katalysator ablaufenden Reaktionen zu ermitteln. Dafür wurden experimentelle Arbeiten an kommerziellen Katalysatoren durchgeführt, was mit Unsicherheiten in den Messungen und damit besonderen Herausforderungen verbunden ist. Diese Vorgehensweise ist jedoch notwendig um industriell verwertbare Erkenntnisse zu erzielen. Um verlässliche Ergebnisse zu erhalten ist neben einer Vorstrukturierung und Isolierung der einzelnen Effekte eine modellbasierte optimale Versuchsplanung unumgänglich. Neben der gezielten Steigerung des Informationsgehaltes der einzelnen Experimente wird so gleichzeitig eine statistische Bewertung der Verlässlichkeit der Parameter durchgeführt. Die Entwicklungszeit von neuartigen Prozessen oder Prozessschritten kann durch den Einsatz der vorgeschlagenen Methoden drastisch reduziert werden.

Literatur

- [1] Schöneberger J.C.: Entwicklung und Analyse katalytischer Abgasbehandlungsprozesse am Beispiel der emissionsfreien Schwefelsäureanlage, Shaker Verlag Aachen, 2010, ISBN 978-3-8322-9509-7
- [2] Günther R.M., Schöneberger J.C., Arellano-Garcia H., Thielert H., Wozny G., Design and modelling of a new periodical-steady state process for the oxidation of sulfur dioxide in the context of an emission free sulfuric acid plant, *Comput. Aided. Chem. Eng.* 31. 1677-1681, 2012
- [3] Günther R.M., Schöneberger J.C., Arellano-Garcia H., Thielert H., Wozny G., Design und Modellierung eines zyklischen Prozesskonzeptes für die SO₂-Oxidation. *Chemie Ingenieur Technik* 82: 1351, 2010
- [4] Günther R.M., Schöneberger J.C., Thielert H., Wozny G., Emission Free Sulphur Recovery Process Development with Modular Mini-Plants in Industrial Plant Bypass. *Chem. Eng. Trans.* 35: 763, 2013
- [5] Bunimovich G.A., Vernikovskaya N.V., Strots V.O., Balzhinimaev B.S., SO₂ oxidation in a reverse-flow reactor: influence of a vanadium catalyst dynamic properties, *Chemical Engineering Science*, 50, 565-580, 1995
- [6] Balzhinimaev, B. S., Ivanov, A. a., Lapina, O. B., Mastikhin, V. M., und Zamaraev, K. I., Mechanism of sulphur dioxide oxidation over supported vanadium catalysts. *Faraday, Discussions of the Chemical Society*, 87:133, 1989
- [7] Shampine, L.F. und Reichelt, M.W., The MATLAB ODE Suite, *SIAM Journal on Scientific Computing*, 18(1):1-22, 1997