

Modul

Chemische Verfahrenstechnik ^{*})

Inhalt

	Seite
• Inhaltsverzeichnis zur Vorlesung CV	2
• Aufgaben zu Vorlesung und Übung	3
• Auswahl von Visual Basic-Befehlen	14

^{*}) Müller-Erlwein, E., Wesenfeld, H., Unterlagen zum Modul Chemische Verfahrenstechnik, Master-Studiengang Pharma- und Chemietechnik, Beuth Hochschule für Technik Berlin, Fachbereich II, Berlin 2018

Inhaltsverzeichnis zur Vorlesung Chemische Verfahrenstechnik

1 Elementbilanzen

- 1.1 Stöchiometrische Reaktionsgleichungen
- 1.2 Linearkombinationen von Reaktionsgleichungen
- 1.3 Schlüsselreaktionen
- 1.4 Reaktionsenthalpie, Gleichgewichtskonstante
- 1.5 Elementbilanzen
- 1.6 Dimensionsanalyse

2 Modellierung, Simulation

- 2.1 Wiederholung Excel, Visual Basic, mathematische Methoden
- 2.2 Grundlagen
- 2.3 Quadratsummenminimierung
- 2.4 Einfache lineare Regression
- 2.5 Multiple lineare Regression
- 2.6 Nichtlineare Regression
- 2.7 Mengenbilanzen, Wärmebilanz

3 Anwendungsbeispiele

- 3.1 Nichtideales Phasengleichgewicht
- 3.2 Anlagenbilanzierung: Verbrennung
- 3.3 Berechnung von Simultangleichgewichten
- 3.4 Anlagenbilanzierung: Xylol-Isomerisierung

Aufgabe 1-1: Schlüsselreaktionen

Ein Satz von Schlüsselreaktionen ist für die angegebenen Komponenten zu ermitteln:

- a) SO₂, O₂, SO₃, N₂, CO₂
- b) CO, H₂O, CO₂, H₂
- c) 1-Buten, 2-Buten, i-Buten
- d) CO, H₂O, CO₂, H₂, CH₄
- e) NH₃, NO, NO₂, N₂, H₂O
- f) o-, m-, p-Xylol, Ethylbenzol
- g) o-Xylol, O₂, H₂O, Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, CO, CO₂
- h) NO, NO₂, SO₂, SO₃, O₂, N₂
- i) S₂, H₂S, SO₂, O₂, H₂O
- j) NH₃, CH₄, O₂, H₂, HCN, N₂, CO, CO₂, H₂O, NO

Aufgabe 1-2: Linearkombinationen von Reaktionsgleichungen

Reaktionsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten sind für zwei Reaktionen bekannt:

- (1) CH₄ + H₂O = CO + 3H₂ mit $\Delta H_{R1} = 226185 \text{ kJ/mol}$; $K_{p1} = 0,0355 \text{ bar}^2$
- (2) CO + H₂O = CO₂ + H₂ mit $\Delta H_{R2} = -37416 \text{ kJ/mol}$; $K_{p2} = 3,932$

Welche Werte ergeben sich für folgende Reaktionen:

- a) CH₄ + 2H₂O = CO₂ + 4H₂
- b) 4CO + 2H₂O = CH₄ + 3CO₂
- c) 2CO + 2H₂ = CO₂ + CH₄

Aufgabe 1-3: Elementbilanzen

- a) Die am Eingang und am Ausgang eines Reaktors gemessenen Stoffmengenströme der Tabelle sind mit den *Elementbilanzen* und der *Gesamtmassenbilanz* zu überprüfen:

Komponente	Messung 1		Messung 2	
	\dot{n}_{ein} mol/min	\dot{n}_{aus} mol/min	\dot{n}_{ein} mol/min	\dot{n}_{aus} mol/min
CO	12,0	4,3	12,0	5,7
H ₂ O	19,7	13,6	19,7	13,6
CO ₂	0	6,9	0	6,0
H ₂	0	4,5	0	4,5
CH ₄	0	0,8	0	0,8

- b) Ein Abgasstrom wird mit einem Luftstrom gemischt, um die organischen Komponenten vollständig zu verbrennen. Die Stoffmengenströme der Tabelle sind zu überprüfen.

Komponente	Abgas, ein	Luft, ein	Verbrennungsgas, aus
	kmol/h	kmol/h	kmol/h
Benzol	1,6	0	0
Toluol	0,9	0	0
N ₂	20	435	455
O ₂	0	112	91
H ₂ O	0	11	20
CO ₂	0	0	16

Aufgabe 1-4: Dimensionsanalyse

Für die angegebenen dimensionsbehafteten Größen ist eine Dimensionsanalyse vorzunehmen. Sofern erforderlich, sind die gefundenen dimensionslosen Größen in bekannte dimensionslose Kennzahlen umzuwandeln:

a) *Druckabfall bei reibungsbehafteter Rohrströmung.* Einflussgrößen:

Δp	Druckabfall
ρ	Fluiddichte
u	Fluidgeschwindigkeit
L	Länge Schüttung / Rohrleitung
d	Durchmesser Teilchen / Rohrleitung
ν	kinematische Viskosität des Fluids

b) *Wärmeübergang strömendes Fluid-Wand.* Einflussgrößen:

α	Wärmeübergangskoeffizient Fluid-Wand
d	Durchmesser Rohr
λ	Wärmeleitfähigkeit Fluid
c_p	spezifische Wärme Fluid
u	Fluidgeschwindigkeit
ρ	Fluiddichte
ν	kinematische Viskosität des Fluids

c) *Leistungseintrag eines Rührers.* Einflussgrößen:

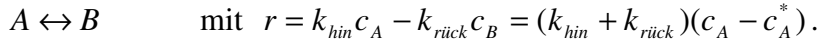
P	Leistung des Rührers
ω	Winkelgeschwindigkeit Rührer
d	Durchmesser Rührer
g	Erdbeschleunigung
ρ	Fluiddichte
ν	kinematische Viskosität des Fluids
D	Behälterdurchmesser

d) *Wärmeübergang Fluid-Wand im gerührten Fluid.* Einflussgrößen:

ω	Winkelgeschwindigkeit Rührer
d	Durchmesser Rührer
ρ	Fluiddichte
ν	kinematische Viskosität des Fluids
D	Behälterdurchmesser
α	Wärmeübergangskoeffizient Fluid-Wand
λ	Wärmeleitfähigkeit Fluid
c_p	spezifische Wärme Fluid

Aufgabe 2-1: Optimierung Herstellungskosten

In einem absatzweise betriebenen Rührkessel wird eine Gleichgewichtsreaktion unter isothermen Bedingungen durchgeführt. Reaktions- und Geschwindigkeitsgleichung lautet



Erforderliche Gleichungen:

Stöchiometrische Beziehung: $c_B = c_{B0} + c_{A0} - c_A;$

Gleichgewichtskonzentration A: $c_A^* = \frac{k_{rück}}{k_{hin} + k_{rück}}(c_{A0} + c_{B0})$

Massenwirkungsgesetz: $K = \frac{k_{hin}}{k_{rück}} = \frac{c_B^*}{c_A^*}$

Konzentrations-Zeit-Verlauf A: $c_A = c_A^* + (c_{A0} - c_A^*) \exp[-(k_{hin} + k_{rück})t]$

- a) Wie hängen Geschwindigkeitskonstanten k_{hin} , $k_{rück}$, Gleichgewichtskonstante K , Gleichgewichtskonzentration c_A^* und Gleichgewichtsumsatzgrad X_A^* von der Temperatur ab?
- b) Der Gewinn $G(t)$ ist in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer t zu berechnen nach

Erlös für B: $E(t) = f_B c_B(t)$

Kosten: $K(t) = -(f_{fix} + f_t t + f_A c_{A0})$ [= fixe + variable Kosten + Kosten für A]

Gewinn: $G(t) = E(t) + K(t)$

- c) Optimierung: Die Reaktionstemperatur T_{max} , bei der das Maximum des Gewinns G_{max} vorliegt, ist mit dem *Excel-Solver* zu ermitteln.

Daten:

Anfangskonzentrationen	$c_{A0} = 2,0 \text{ kmol/m}^3,$	$c_{B0} = 0,$
Stoßfaktoren	$k_{hin,0} = 2,1 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1},$	$k_{rück,0} = 6,0 \cdot 10^8 \text{ h}^{-1}$
Aktivierungsenergien	$E_{hin} = 41,0 \text{ kJ/mol},$	$E_{rück} = 65,0 \text{ kJ/mol}$
Faktoren (MU = Monetary Units)	$f_{fix} = 10 \text{ MU}$	
	$f_t = 7 \text{ MU/h}$	
	$f_A = 10 \text{ MU m}^3/\text{kmol}$	
	$f_B = 200 \text{ MU m}^3/\text{kmol}$	
Zeitbereich	$0 \leq t \leq 10 \text{ h}$	
Zeitschrittweite	$\Delta t = 0,1 \text{ h}$	

Aufgabe 2-2: Anwendung Functions

a) Die kinematische Viskosität ν von Wasser (Einheit: m^2/s) hängt folgendermaßen von der Temperatur T (Einheit: $^\circ\text{C}$) ab:

$$\nu(T) = 1,754 \cdot 10^{-6} - 4,335 \cdot 10^{-8} T + 3,761 \cdot 10^{-10} T^2 \quad (\text{für } 0 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 60 \text{ }^\circ\text{C})$$

Man schreibe eine VB-Function, mit der $\nu(T)$ berechnet werden kann.

b) Die Standardreaktionsenthalpien folgender Reaktionen sind zu ermitteln:

- (1) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$
- (2) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- (3) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
- (4) $4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + 3\text{CO}_2$
- (5) $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$

Man benutze dazu die Tabellenfunktion SUMMENPRODUKT und alternativ eine Function, die Felder verwendet.

Komponente		CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2
$\Delta H_{f,i}^\circ$	kJ/kmol	-75304	-243738	-111334	-396327	0

Aufgabe 2-3: Multiple lineare Regression

Um die Abhängigkeit der spezifischen Wärme $c_{p,exp}$ von der Temperatur T zu beschreiben, sind die Parameter b_0, b_1, b_2 des Modells

$$c_{p,ber} = b_0 + b_1 T + b_2 T^2$$

mittels multipler linearer Regression aus den tabellierten Werten zu ermitteln. Ein Fehlerdiagramm ist zu erstellen.

T, K	$c_{p,exp}, \text{kJ}/(\text{kmol K})$			
	m-Xylol	o-Xylol	p-Xylol	Ethylbenzol
273,15	122,85	116,18	116,49	116,81
298,15	133,03	127,09	126,88	128,26
373,15	161,86	157,62	156,24	160,17
473,15	196,21	193,34	191,65	196,95
673,15	251,86	250,16	248,99	253,98
1073,15	319,80	319,91	318,74	321,50

Aufgabe 2-4: Modellvergleich, multiple lineare Regression

Man verwende die auf eine Nachkommastelle gerundeten $c_p(T)$ -Werte für m-Xylol aus der Tabelle der Aufgabe 2-3, um die Qualität der Wiedergabe für folgende Modelle miteinander zu vergleichen:

- a) $c_{p,ber} = b_0 + b_1T$ b) $c_{p,ber} = b_0 + b_1T + b_2T^2$
 c) $c_{p,ber} = b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3$ d) $c_{p,ber} = b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3 + b_4T^4$

Man berechne zunächst die Fehlerquadratsumme QS,

$$QS = \sum_{\text{alle Werte}} \varepsilon^2 = \sum_{\text{alle Werte}} (c_{p,ber} - c_{p,exp})^2,$$

und hieraus die für Vergleichszwecke geeignete Größe

$$\mu = \sqrt{\frac{QS}{N_{exp} - N_{Par}}},$$

worin N_{exp} die Anzahl der experimentellen Werte, N_{Par} die Anzahl der Modellparameter ist.

Aufgabe 2-5: Nichtlineare Regression

Um die Abhängigkeit der Siedetemperatur T_s vom Druck p_s zu beschreiben, sind die Parameter A , B , C der Antoine-Gleichung

$$T_s = \frac{B}{A - \log_{10} p_s} - C \quad (\text{bzw. } \log_{10} p_s = A - \frac{B}{C + T_s})$$

mittels nichtlinearer Regression aus den tabellierten Werte zu ermitteln. Ein Fehlerdiagramm ist zu erstellen.

p_s , mbar	Siedetemperatur T_s , °C			
	m-Xylol	o-Xylol	p-Xylol	Ethylbenzol
1,33	-3,8	-6,9	-8,1	-9,8
6,66	20,2	16,8	15,5	13,9
13,33	32,1	28,3	27,3	25,9
26,66	45,1	41,1	40,1	38,6
53,32	59,5	55,3	54,4	52,8
79,97	68,8	64,4	63,5	61,8
133,29	81,3	76,8	75,9	74,1
266,58	100,2	95,5	94,6	92,7
533,16	121,7	116,7	115,9	113,8
1013,00	144,4	139,1	138,3	136,2

Aufgabe 2-6: Methodenvergleich Parameterbestimmung

Aus den Werten der Geschwindigkeitskonstante k in Abhängigkeit von der Temperatur T sind die Parameter Stoßfaktor k_0 und Aktivierungsenergie E zu ermitteln und zwar

- mit einfacher linearer Regression kombiniert mit geeigneten Tabellenfunktionen;
- mit nichtlinearer Regression mit dem Excel-Solver, der über ein Visual Basic-Makro gestartet wird;
- mit Zufallssuche, die von einem Visual Basic-Makro ausgeführt wird.

T	K	300	320	340	360	380	400
k	1/min	0,00042	0,0045	0,045	0,32	1,8	8,8

- Unter welchen Bedingungen ist folgende Aussage richtig: "erhöht man die Temperatur um 10 K, so verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit".
-

Aufgabe 2-7: Lineare Regression (Herleitung der Gleichungen)

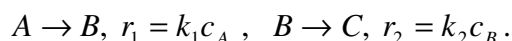
Gegeben sind $m = 1, \dots, M$ Wertepaare $(x_m, y_{exp,m})$ der Variable x und der Versuchsantwort y . Um die Parameter a, b des linearen Modells $y_{ber,m} = a + b x_m$ mit linearer Regression zu bestimmen, ist ein Minimum der Fehlerquadratsumme QS,

$$QS(a, b) = \sum_{m=1}^M (y_{ber,m} - y_{exp,m})^2 = \sum_{m=1}^M (a + b x_m - y_{exp,m})^2$$

zu ermitteln. Um Formeln für a, b zu erhalten, löse man das aus den notwendigen Bedingungen für ein Minimum ($\partial QS / \partial a = 0, \partial QS / \partial b = 0$) entstehende Gleichungssystem nach a, b auf.

Aufgabe 2-8: Übung zur Integration einer Differentialgleichung, Differentiation

Für eine Folgereaktion lauten Reaktions-, Geschwindigkeitsgleichungen



- Die zeitabhängige Konzentration $c_B(t)$ ist durch Integration der Mengenbilanzen für einen absatzweise betriebenen Rührkessel,

$$\frac{dc_A}{dt} = -r_1, \quad c_A(0) = c_{A0}; \quad \frac{dc_B}{dt} = r_1 - r_2, \quad c_B(0) = 0,$$

als analytischer Ausdruck zu berechnen. Die maximal mögliche Konzentration c_{Bmax} , die sich nach der Reaktionsdauer t_{Bmax} einstellt, ist aus der Bedingung $dc_B/dt = 0$ zu ermitteln.

- Die Konzentration $c_B(\tau)$ ist in Abhängigkeit von der Verweilzeit τ durch Lösen der Mengenbilanzen für einen kontinuierlich betriebenen Rührkessel zu berechnen,

$$0 = c_{A0} - c_A - \tau r_1, \quad 0 = -c_B + \tau r_1 - \tau r_2$$

Die maximal mögliche Konzentration c_{Bmax} , die sich für die Verweilzeit τ_{Bmax} ergibt, ist aus der notwendigen Bedingung $dc_B/d\tau = 0$ herzuleiten.

Aufgabe 3-1: Berechnung binärer Phasengleichgewichte (Excel-Solver mit Makro)

Ein binäres Gemisch enthält die leichtersiedende Komponente (Index 1) und die schwerersiedende Komponente (Index 2). Um das Phasengleichgewicht darzustellen, verwendet man ein xy -Diagramm (Auftragung des Stoffmengenanteils y_1 im Dampf über dem im Gleichgewicht stehenden Stoffmengenanteil x_1 in der Flüssigkeit) und ein Txy -Diagramm (Siedetemperatur T aufgetragen sowohl über y_1 als auch über x_1).

Für die in Tab. 3-1c angegebenen Gemische sind

- a) die Stoffmengenanteile y_1 im Dampf und die Siedetemperatur T in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil x_1 in der Flüssigkeit zu berechnen;
- b) als xy - und Txy -Diagramm darzustellen;
- c) mit den experimentellen Werten der Tab. 3-1c zu vergleichen.

Erforderliche Daten für die Berechnung:

Gesamtdruck: P
 Antoine-Parameter der Komponenten: $A_1, B_1, C_1, A_2, B_2, C_2$
 van Laar-Parameter der Komponenten: A_{12}, A_{21}

Rechengang:

1	x_1 vorgeben, $x_2 = 1 - x_1$ berechnen, Siedetemperatur T schätzen
2	<p><i>reale Gemische:</i> Aktivitätskoeffizienten γ_1, γ_2 nach van Laar ermitteln:</p> $\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}(A_{21}x_2)^2}{(A_{12}x_1 + A_{21}x_2)^2}, \quad \ln \gamma_2 = \frac{A_{21}(A_{12}x_1)^2}{(A_{12}x_1 + A_{21}x_2)^2}$ <p><i>ideale Gemische:</i> $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$</p>
3	<p>Dampfdrucke $p_{s,1}, p_{s,2}$ der reinen Komponenten für T berechnen:</p> $\log p_{s,1} = A_1 - \frac{B_1}{C_1 + T}, \quad \log p_{s,2} = A_2 - \frac{B_2}{C_2 + T}$
4	<p>Stoffmengenanteile y_1, y_2 der Komponenten in der Dampfphase berechnen:</p> $y_1 = \gamma_1 x_1 \frac{p_{s,1}}{P}, \quad y_2 = \gamma_2 x_2 \frac{p_{s,2}}{P}$
5	Ist T richtig gewählt, so muss $y_1 + y_2 = 1$ gelten. Man sucht daher mit dem Excel-Solver das Minimum der Funktion $f(T) = (y_1 + y_2 - 1)^2$ bezüglich der Temperatur T .
6	x_1 verändern, ab Schritt 1 wiederholen.

Tab. 3-1a: Antoine-Parameter¹ für verschiedene Stoffe (Einheiten: T in °C, P in mbar).

Komponente	A	B	C
Wasser	8,19611	1730,630	233,426
Ethanol	8,23714	1592,864	226,184
Methanol	8,20577	1582,271	239,726
Aceton	7,24194	1210,595	229,664

Tab. 3-1b: Van Laar-Parameter¹ für die Stoffsysteme der Tab. 2.

System		van Laar-Parameter	
Komponente 1	Komponente 2	A_{12}	A_{21}
Ethanol	Wasser	1,7010	0,9425
Aceton	Wasser	2,1041	1,5555
Methanol	Wasser	0,8041	0,5619

Tab. 3-1c: Experimentelle Daten²: Temperatur T , Stoffmengenanteile der leichtersiedenden Komponente in der Flüssigphase x_1 und in der Gasphase y_1 für verschiedene Phasengleichgewichte. Gesamtdruck $P = 1013$ mbar.

Ethanol – H ₂ O (mit Azeotrop)			Methanol – H ₂ O			Aceton – H ₂ O		
T °C	x_1 -	y_1 -	T °C	x_1 -	y_1 -	T °C	x_1 -	y_1 -
100,00	0,0000	0,0000	100,0	0,0000	0,0000	100,00	0,0000	0,0000
95,50	0,0190	0,1700	96,4	0,0200	0,1340	74,80	0,0500	0,6381
89,00	0,0721	0,3891	93,5	0,0400	0,2300	68,53	0,1000	0,7301
86,70	0,0966	0,4375	91,2	0,0600	0,3040	65,26	0,1500	0,7716
85,30	0,1238	0,4704	89,3	0,0800	0,3650	63,59	0,2000	0,7916
84,10	0,1661	0,5089	87,7	0,1000	0,4180	61,87	0,3000	0,8124
82,70	0,2337	0,5545	84,4	0,1500	0,5170	60,75	0,4000	0,8269
82,30	0,2608	0,5650	81,7	0,2000	0,5790	59,95	0,5000	0,8387
81,50	0,3273	0,5926	78,0	0,3000	0,6650	59,12	0,6000	0,8532
80,70	0,3965	0,6122	75,3	0,4000	0,7290	58,59	0,7000	0,8712
79,80	0,5079	0,6564	73,1	0,5000	0,7790	57,49	0,8000	0,8950
79,70	0,5198	0,6599	71,2	0,6000	0,8250	56,68	0,9000	0,9335
79,30	0,5732	0,6841	69,3	0,7000	0,8700	56,30	0,9500	0,9627
78,74	0,6763	0,7385	67,5	0,8000	0,9150	56,21	1,0000	1,0000
78,41	0,7472	0,7815	66,0	0,9000	0,9580			
78,15	0,8943	0,8943	65,0	0,9500	0,9790			
			64,5	1,0000	1,0000			

¹ Schlünder, E.-U., Thurner, F., Destillation, Absorption, Extraktion. Stuttgart, Thieme Verlag 1986.

² Perry's Chemical Engineers' Handbook (50th Int. Student Edition), Singapore (McGraw-Hill) 1984.

Aufgabe 3-2: Anlagenbilanzierung (Verbrennung)

Ein kontinuierlich anfallendes Abgas wird mit Luft vermischt und in einen Brenner geleitet, um die brennbaren Komponenten vollständig zu oxidieren. Das entstandene Verbrennungsgas gelangt in einen Wärmeaustauscher, in dem Niederdruckdampf erzeugt wird. Das Verbrennungsgas wird anschließend über einen Kamin in die Atmosphäre geleitet.

Zu berechnen sind alle Stoffmengenströme, Massenströme, Volumenströme und Wärmeströme.

Daten Abgas:

Zusammensetzung: 7,2 Vol.-% Benzol, 4,1 Vol.-% Toluol und 88,7 Vol.-% N₂
Temperatur: 100 °C
spezifische Wärme: 1,24 kJ/(kg K)
Volumenstrom: 120 m³/h
Umsatzgrad Benzol 100 %
Umsatzgrad Toluol 100 %
Reaktionsenthalpie Benzol-Verbrennung: $-3,82 \cdot 10^6$ kJ/kmol
Reaktionsenthalpie Toluol-Verbrennung: $-4,21 \cdot 10^6$ kJ/kmol

Daten Luft:

Zusammensetzung: 78,0 Vol.-% N₂, 20,0 Vol.-% O₂, 2,0 Vol.-% H₂O,
Temperatur: 15 °C
spezifische Wärme: 1,24 kJ/(kg K)

Daten Dampferzeuger:

Verbrennungsgas $T_{\text{ein}} / \text{aus} = 400 / 200$ °C.
Niederdruckdampf mit $p = 6$ bar, $T_{\text{Dampf}} = 160$ °C

Aufgabe 3-3: Berechnung von Simultangleichgewichten

Für folgende Reaktionssysteme ist die Gleichgewichtszusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur zu berechnen (Thermodynamische Daten siehe Tab. 3-3):

- a) Bei der Isomerisierung von m-Xylol treten folgende Reaktionen auf:
 m-Xylol = o-Xylol; m-Xylol = p-Xylol; m-Xylol = Ethylbenzol.
 Die Stoffmengenanteile in der Ausgangsmischung betragen $x_{m\text{-Xylol}} = 0,9$; $x_{p\text{-Xylol}} = 0,1$.
 Temperatur $T_{Anf} (\Delta T) T_{End} = 300 (50) 1000 \text{ K}$
- b) Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid: $\text{SO}_2 + 0,5 \text{ O}_2 = \text{SO}_3$
 Eingesetztes Röstgas: SO_2 10,0 Vol.-%; O_2 10,0 Vol.-%; SO_3 0 Vol.-%; N_2 80,0 Vol.-%.
 Temperatur $T_{Anf} (\Delta T) T_{End} = 500 (50) 1200 \text{ K}$
- c) Dehydrierung von Methan (eingesetzt wird reines Methan):
 $2 \text{ CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{ H}_2$
 $2 \text{ CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3 \text{ H}_2$
 Temperatur $T_{Anf} (\Delta T) T_{End} = 1200 (25) 1600 \text{ K}$
- d) Herstellung von Synthesegas (eingesetzt wird $\dot{n}_{\text{CH}_4} = 100 \text{ mol/h}$, $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ mol/h}$):
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3 \text{ H}_2$
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$.
 Temperatur $T_{Anf} (\Delta T) T_{End} = 800 (25) 1000 \text{ K}$

Tab. 3-3: Thermodynamische Daten (Standardbildungsenthalpie, -entropie, spezifische Wärme) zur Gleichgewichtsberechnung.

Aufg.	i	Komponente	$\Delta H_{f,i}^\circ$ kJ/kmol	$S_{f,i}^\circ$ kJ/kmol K	$c_{p,i} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2$		
					α_i kJ/kmol K	β_i kJ/kmol K ²	γ_i kJ/kmol K ³
3-3a	1	m-Xylol	17250	357,95	-0,604	5,060E-01	-1,938E-04
	2	o-Xylol	19010	353,01	-12,608	5,310E-01	-2,059E-04
	3	p-Xylol	17960	352,67	-10,337	5,200E-01	-1,987E-04
	4	Ethylbenzol	29810	360,71	-17,425	5,570E-01	-2,245E-04
3-3b	5	CH ₄	-75304	187,35	14,248	7,604E-02	-1,812E-05
	6	C ₂ H ₄	52928	221,11	11,403	1,229E-01	-3,817E-05
	7	C ₂ H ₂	227135	202,40	24,610	2,225E-02	-2,325E-05
	8	H ₂	0	131,60	28,992	2,780E-03	1,180E-06
3-3c	9	SO ₂	-296840	248,11	32,448	2,233E-02	-3,500E-06
	10	O ₂	0	206,61	26,380	1,158E-02	-3,240E-06
	11	SO ₃	-395720	256,51	18,963	6,742E-02	0,000E+00
	12	N ₂	0	193,00	26,548	7,670E-03	-1,450E-06
3-3d	13	CH ₄	-75304	187,35	14,248	7,604E-02	-1,812E-05
	14	H ₂ O (g)	-243738	190,18	30,577	9,680E-03	1,190E-06
	15	CO	-111334	199,41	26,338	8,810E-03	-1,930E-06
	16	H ₂	0	131,60	28,992	2,780E-03	1,180E-06
	17	CO ₂	-396327	215,25	32,448	2,233E-02	-3,500E-06

Aufgabe 3-4: Anlagenbilanzierung (Xylol-Isomerisierung)

Bei der petrochemischen Gewinnung von Aromaten fällt zunächst ein Gemisch aus o-, m-, p-Xylol und Ethylbenzol an. Da m-Xylol keine wirtschaftliche Bedeutung besitzt, wird es durch heterogen katalysierte Isomerisierungs bei 500 – 800 K und $P = 10$ bar in o-, p-Xylol und Ethylbenzol umgewandelt, die durch Trennung des Gemisches gewonnen werden.

a) Ein vereinfachtes Fließbild des Verfahrens ist zu erstellen. Man beachte hierzu Tab. 3-4a.

Tab. 3-4a Siede- und Schmelzpunkte der C8-Aromaten.

	o-Xylol	m-Xylol	p-Xylol	Ethylbenzol
Siedepunkt, °C	144,4	139,1	138,3	136,2
Gefrierpunkt, °C	-25,2	-47,9	+13,3	-95,0

b) Die Gleichgewichtskonstanten der drei Isomerisierungsreaktionen

$$(1) \text{ m-Xylol} = \text{o-Xylol}, K_1 \quad (2) \text{ m-Xylol} = \text{p-Xylol}, K_2 \quad (3) \text{ m-Xylol} = \text{Ethylbenzol}, K_3$$

sowie die Gleichgewichtslage sind in Abhängigkeit von der Temperatur $T = 300 - 1000$ K zu bestimmen (Daten siehe **Aufgabe 3-3**). Die Ausgangsmischung bestehe aus 90 Mol-% m-Xylol und 10 Mol-% p-Xylol.

c) Für gegebenen Feedstrom sind die Gesamtmenge- und die Komponentenmengenbilanzen der Anlage zu erstellen, falls im Reaktor Gleichgewichtseinstellung erfolgt.

Daten: Feedstrom 100 mol/h. Feedzusammensetzung:
 30 Mol-% m-Xylol, 20 Mol-% o-Xylol, 15 Mol-% p-Xylol, 35 Mol-% Ethylbenzol.

d) Die Geschwindigkeitsgleichungen der Isomerisierungsreaktionen lauten

$$\text{m-Xylol} \rightarrow \text{o-Xylol} \quad r_1 = k_1(K_1 p_M - p_O) \quad (1)$$

$$\text{m-Xylol} \rightarrow \text{p-Xylol} \quad r_2 = k_2(K_2 p_M - p_P) \quad (2)$$

$$\text{m-Xylol} \rightarrow \text{Ethylbenzol} \quad r_3 = k_3(K_3 p_M - p_E) \quad (3)$$

Hierin sind p_M, p_O, p_P, p_E , die Partialdrucke von m-, o-, p-Xylol und Ethylbenzol, K_j die Gleichgewichtskonstanten und k_j die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen $j = 1, 2, 3$ bei der Reaktionstemperatur T . Stoßfaktoren, Aktivierungsenergien siehe Tab. 3-4b.

Der Stoffmengenströme \dot{n}_i der Komponenten am Ausgang eines idealen isothermen Strömungsrohrs sind numerisch zu berechnen für variable Verweilzeit τ , Reaktionstemperatur T und Stoffmengenströme $\dot{n}_{i,0}$ am Reaktoreingang. Man verwende hierzu

$$\frac{d\dot{n}_M}{d\tau} = -\dot{V}(r_1 + r_2 + r_3) \text{ mit } \dot{n}_M(0) = \dot{n}_{M,0}; \quad \frac{d\dot{n}_O}{d\tau} = \dot{V}r_1 \text{ mit } \dot{n}_O(0) = \dot{n}_{O,0};$$

$$\frac{d\dot{n}_P}{d\tau} = \dot{V}r_2 \text{ mit } \dot{n}_P(0) = \dot{n}_{P,0}; \quad \frac{d\dot{n}_E}{d\tau} = \dot{V}r_3 \text{ mit } \dot{n}_E(0) = \dot{n}_{E,0};$$

mit Gesamtvolumenstrom $\dot{V} = \dot{n}RT/P$.

Tab. 3-4b Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien der Isomerisierungsreaktionen

Reaktion (1)		Reaktion (2)		Reaktion (3)	
$k_{10}, 1/s$	$E_1, \text{kJ/mol}$	$k_{20}, 1/s$	$E_2, \text{kJ/mol}$	$k_{30}, 1/s$	$E_3, \text{kJ/mol}$
0,347	12,6	0,131	6,0	0,111	4,5

Anhang: Auswahl von Visual Basic-Befehlen

Allgemein

Globale Variable:	PUBLIC variable[nliste]
Dimensionierung:	PUBLIC feld1(100), x(5) <i>oder</i> DIM feld1(100), x(5)
Makro:	SUB name() / END SUB
Aufruf Makro:	CALL name
Function:	FUNCTION name(argumente) / END FUNCTION
Aufruf Function:	variable = name(argumente)

Ein- / Ausgabe

Makro ⇒ Tabelle:	[B12] = variable
	<i>oder</i> CELLS(zeile%, spalte%) = variable
Tabelle ⇒ Makro:	variable = [B12]
	<i>oder</i> variable = CELLS(zeile%, spalte%)

Ablaufsteuerung

Sprunganweisung:	IF bedingung THEN anweisung
	<i>oder</i> IF bedingung THEN / ELSE / END IF
Schleife:	FOR ... TO ... [STEP ...] / NEXT
Schleife:	DO UNTIL bedingung / LOOP
	<i>oder</i> DO / LOOP UNTIL bedingung
Ausstieg - unbedingt:	EXIT DO <i>oder</i> EXIT FOR
- bedingt:	IF bedingung THEN EXIT FOR (<i>oder</i> EXIT DO)
leereZelle	ISEMPTY()

Tabelle

Tabellenblatt wählen:	SHEETS("Tabelle1").SELECT
Zelle wählen:	[B12].SELECT
Bereich wählen + löschen:	RANGE("A3:B15").CLEARCONTENTS
	<i>oder</i> RANGE (CELLS(3,1), CELLS(15,2)).CLEARCONTENTS
Zahlenformat festlegen:	RANGE("A2:C10").NumberFormat = "0.000"
	RANGE("A2:C10").NumberFormat = "0.00E+00"

Datenfiles

Öffnen + Lesen:	OPEN pfad\$ FOR INPUT AS #nummer
Öffnen + Schreiben:	OPEN pfad\$ FOR OUTPUT AS #nummer
Öffnen + Anhängen:	OPEN pfad\$ FOR APPEND AS #nummer
Schließen:	CLOSE #nummer
Lesen:	INPUT #nummer, variable[nliste]
Schreiben:	WRITE #nummer, variable[nliste]