

Prozessdynamik
Hausaufgabe zur 3. Übung

Steffi Klinge
STK 03
xxxxxx

18. Dezember 2004

Aufgabe 1

a) Die allgemeine partielle Stoffbilanz für die Komponente α lautet

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = G_{\text{in},\alpha} - G_{\text{out},\alpha} + V\sigma_\alpha \quad (1)$$

In unserem Fall (Batchbetrieb) vereinfacht sich (1) wegen

$$\sigma_\alpha = \sum_{j=1}^n \nu_{\alpha j} r_j, \quad G_{\text{in},\alpha} = 0 \quad \text{und} \quad G_{\text{out},\alpha} = 0$$

zu

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = V \sum_{j=1}^n \nu_{\alpha j} r_j \quad (2)$$

Bei konstantem Volumen erhält man mit $c = n \cdot V$

$$\frac{dc_\alpha}{dt} = \sum_{j=1}^n \nu_{\alpha j} r_j = \nu \cdot r \quad (3)$$

Die Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten kann man einfach aus den Reaktionsgleichungen



ablesen. Sie lautet hier:

$$\nu = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

Nach dem Arrhenius-Ansatz für eine Reaktion

$$r = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot \prod_{\varepsilon \dots \text{Edukt}} c_\varepsilon^{|\nu_\varepsilon|}$$

lauten die Reaktionsgeschwindigkeiten für die beiden Reaktionen

$$r_1 = k_{1,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} c_A c_B \quad \text{und} \quad r_2 = k_{2+,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} c_A c_C - k_{2-,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} c_D \quad (5)$$

Nach Einsetzen von (4) und (5) in (3) ergeben sich somit die dynamischen Gleichungen für die Konzentrationen der Komponenten zu

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= -r_1 - r_2 = -k_{1,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} c_A c_B - (k_{2+,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} c_A c_C - k_{2-,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} c_D) \\ \frac{dc_B}{dt} &= -r_1 = -k_{1,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} c_A c_B \\ \frac{dc_C}{dt} &= r_1 - r_2 = k_{1,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} c_A c_B - (k_{2+,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} c_A c_C - k_{2-,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} c_D) \\ \frac{dc_D}{dt} &= r_2 = k_{2+,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} c_A c_C - k_{2-,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} c_D \end{aligned}$$

b) Die allgemeine Form der Enthalpie-Bilanz lautet

$$\frac{dH}{dt} = M_{\text{in}} h_{\text{in}}^m - M_{\text{out}} h_{\text{out}}^m + Q + P_t + V \frac{dp}{dt} \quad (6)$$

In unserem Fall ergibt sich wegen Batch-, wärmeisoliertem und isobarten Betrieb und gegenüber den anderen Größen vernachlässigbar kleiner technischer Arbeit

$$M_{\text{in}} = 0, \quad M_{\text{out}} = 0, \quad Q = 0, \quad P_t \simeq 0 \quad \text{und} \quad \frac{dp}{dt} = 0$$

die Änderung der Enthalpie zu

$$\frac{dH}{dt} \simeq 0 \tag{7}$$

Mit $H = \sum_{\alpha} n_{\alpha} h_{\alpha}$ ergibt sich aus (7) nach Anwenden von Produkt- und Kettenregel

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} \frac{\partial h_{\alpha}}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \sum_{\alpha} h_{\alpha} \frac{dn_{\alpha}}{dt} = 0$$

und mit $\frac{\partial h_{\alpha}}{\partial T} = c_{p,\alpha}$

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} c_{p,\alpha} \frac{dT}{dt} = - \sum_{\alpha} h_{\alpha} \frac{dn_{\alpha}}{dt}$$

Setzt man anschließend für $\frac{dn_{\alpha}}{dt} = V \sigma_{\alpha}$ ein, so erhält man mit (2)

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} c_{p,\alpha} \frac{dT}{dt} = - \sum_{\alpha} h_{\alpha} V \left(\sum_j \nu_{\alpha,j} r_j \right) = -V \sum_j \left(\sum_{\alpha} h_{\alpha} \nu_{\alpha,j} r_j \right)$$

Da $\sum_{\alpha} h_{\alpha} \nu_{\alpha,j} = \Delta_R h_j$ und $n_{\alpha}/V = c_{\alpha}$ vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{\sum_j \Delta_R h_j r_j}{\sum_{\alpha} c_{\alpha} c_{p,\alpha}}$$

c) Aus der Simulation in MATLAB stammen folgende Werte für die stationären Zustände:
(Die dazugehörigen Grafiken und das MATLAB-Programm befinden sich im Anhang.)

– Fall 1:

$$\begin{aligned} c_{\text{ss,DGL}} &\simeq [0, 5299 \quad 0, 9904 \quad 2, 5491 \quad 1, 4605]^T \text{ in mol/l} & \text{und} & \quad T_{\text{ss,DGL}} \simeq 611,7673 \text{ K} \\ c_{\text{ss,num}} &= [0, 5299 \quad 0, 9904 \quad 2, 5491 \quad 1, 4605]^T \text{ in mol/l} & \text{und} & \quad T_{\text{ss,num}} = 611,7673 \text{ K} \end{aligned}$$

– Fall 2:

$$\begin{aligned} c_{\text{ss,DGL}} &\simeq [0, 0000 \quad 1, 4377 \quad 1, 1246 \quad 2, 4377]^T \text{ in mol/l} & \text{und} & \quad T_{\text{ss,DGL}} \simeq 378, 6630 \text{ K} \\ c_{\text{ss,num}} &= [-0, 0000 \quad 1, 4377 \quad 1, 1246 \quad 2, 4377]^T \text{ in mol/l} & \text{und} & \quad T_{\text{ss,num}} = 378, 6630 \text{ K} \end{aligned}$$

– Fall 3:

$$\begin{aligned} c_{\text{ss,DGL}} &\simeq [0, 0172 \quad 1, 1805 \quad 1, 6561 \quad 2, 1633]^T \text{ in mol/l} & \text{und} & \quad T_{\text{ss,DGL}} \simeq 466, 2936 \text{ K} \\ c_{\text{ss,num}} &= [0, 0000 \quad 1, 1810 \quad 1, 6556 \quad 2, 1634]^T \text{ in mol/l} & \text{und} & \quad T_{\text{ss,num}} = 466, 2937 \text{ K} \end{aligned}$$

Aufgabe 2

- Beschreibung der zeitlichen Änderung der gesamten Molmenge der Flüssigphase n^L im Reaktor.
Ausgegangen werde von der allgemeinen Form der Stoffbilanz

$$\frac{dn}{dt} = G_{\text{in}} - G_{\text{out}} + V\sigma$$

Im Betrachtetem Fall vereinfacht sie sich wegen

$$G_{\text{in}} = 0, \quad G_{\text{out}} = G^V \quad \text{und} \quad V\sigma = 0$$

zu

$$\frac{dn^L}{dt} = -G^V \tag{8}$$

- Herleitung der dynamischen Gleichung für die Molenbrüche x_α

Analog zu (8) gilt

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = -G_\alpha^V$$

Anschließend ergibt sich mit $G_\alpha^V = y_\alpha G^V$ und $y_\alpha = k_\alpha x_\alpha$

$$\frac{dn_\alpha}{dt} = -k_\alpha x_\alpha G^V$$

Mit $n_\alpha = x_\alpha n^L$ erhält man durch Anwenden der Produktregel

$$n^L \frac{dx_\alpha}{dt} + x_\alpha \frac{dn^L}{dt} = -k_\alpha x_\alpha G^V$$

und schließlich

$$\frac{dx_\alpha}{dt} = \frac{x_\alpha G^V}{n^L} (1 - k_\alpha) \quad (9)$$

- Bestimmung des Dampfstroms G^V

Aus der allgemeinen Form der Enthalpie-Bilanz (6) ergibt sich mit $M_{\text{in}} = 0$, $M_{\text{out}} h_{\text{out}}^m = G^V h^V$ und $\frac{dp}{dt} = 0$ für die Enthalpie-Bilanz der Flüssigphase

$$\frac{dH^L}{dt} = -G^V h^V + Q + P_t \quad (10)$$

Bei konstanter Temperatur erhält man mit $H^L = \sum_\alpha x_\alpha n^L h_\alpha^L$, Gleichungen (8) und (9) nach Anwenden der Produktregel für die linke Seite von Gleichung (10)

$$\sum_\alpha x_\alpha h_\alpha^L \frac{dn^L}{dt} + \sum_\alpha n^L h_\alpha^L \frac{dx_\alpha}{dt} = -G^V \sum_\alpha x_\alpha h_\alpha^L + G^V \sum_\alpha h_\alpha^L x_\alpha (1 - k_\alpha)$$

Die rechte Seite von Gleichung (10) vereinfacht sich nach Einsetzen von $h^V = \sum_\alpha h_\alpha^V k_\alpha x_\alpha$ zu

$$G^V \sum_\alpha h_\alpha^V k_\alpha x_\alpha + Q + P_t$$

Daraus ergibt sich schließlich

$$Q + P_t = G^V \sum_\alpha (h_\alpha^V x_\alpha k_\alpha - h_\alpha^L x_\alpha k_\alpha)$$

und somit

$$G^V = \frac{Q + P_t}{\sum_\alpha x_\alpha k_\alpha (h_\alpha^V - h_\alpha^L)} \quad (11)$$

- Mathematisches Modell

Mit Gleichung (11) lässt sich nun anhand der Gleichungen (8) und (9) das vollständige mathematische Modell aufstellen:

$$\begin{aligned} \frac{dn^L}{dt} &= -\frac{Q + P_t}{\sum_\alpha y_\alpha (h_\alpha^V - h_\alpha^L)} \\ \frac{dx_\alpha}{dt} &= \frac{x_\alpha}{n^L} (1 - k_\alpha) \frac{Q + P_t}{\sum_\alpha y_\alpha (h_\alpha^V - h_\alpha^L)} \end{aligned}$$

Um dieses zu lösen, werden nur noch neben den Parametern und den Gleichungen für Q und P_t die Anfangsbedingungen der Differentialgleichungen benötigt:

$$n_0^L = 600 \text{ mol} \quad x_{A,0} = \frac{n_{A,0}}{n_0^L} = 0,25 \quad x_{B,0} = \frac{n_{B,0}}{n_0^L} = 0,2 \quad x_{C,0} = \frac{n_{C,0}}{n_0^L} = 0,55$$

Anhang

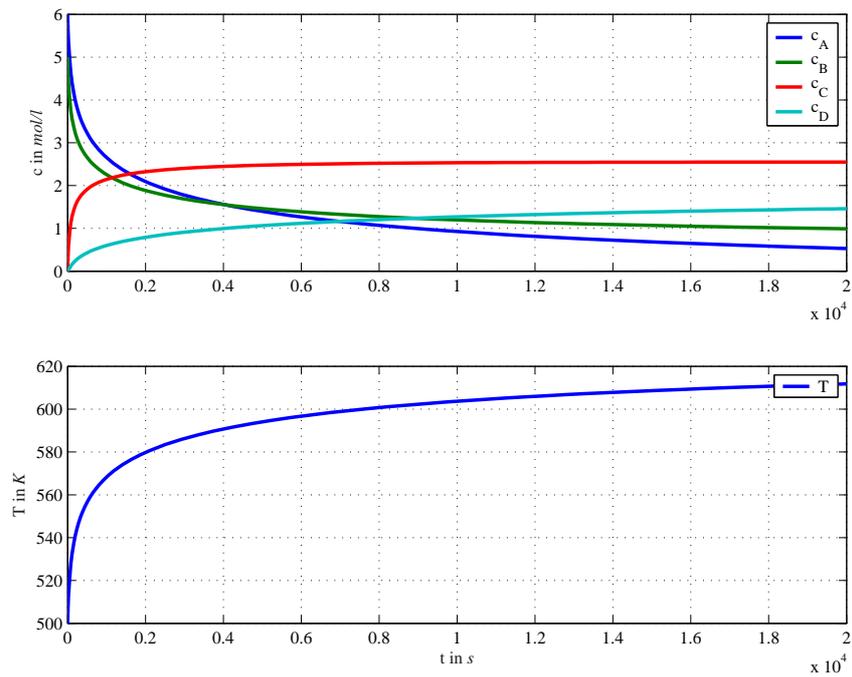


Abbildung 1: Simulierte Verläufe von Konzentrationen $c_\alpha(t)$ und Temperatur $T(t)$ im Fall 1

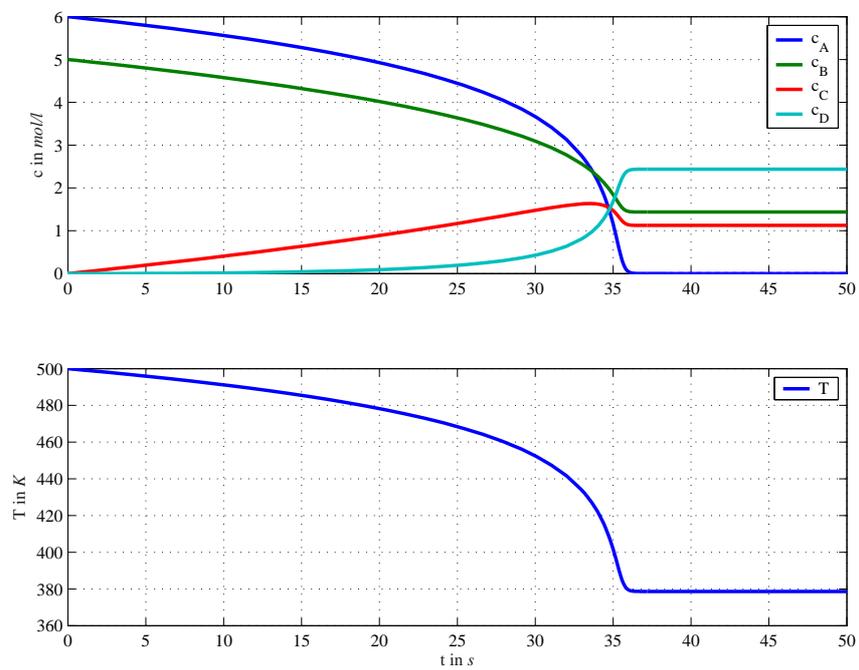


Abbildung 2: Simulierte Verläufe von Konzentrationen $c_\alpha(t)$ und Temperatur $T(t)$ im Fall 2

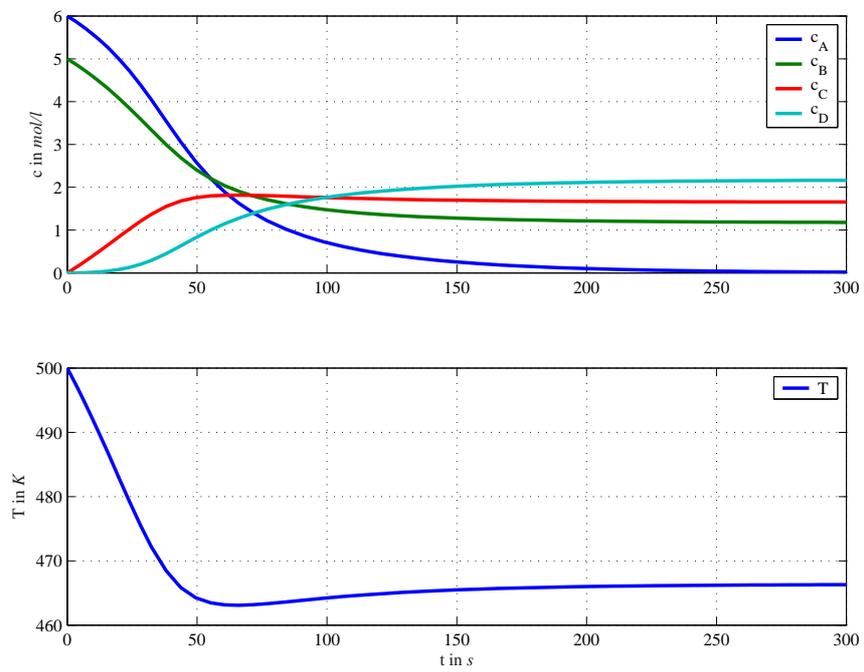


Abbildung 3: Simulierte Verläufe von Konzentrationen $c_\alpha(t)$ und Temperatur $T(t)$ im Fall 3

```

% hauptfile zu prozessdynamik ha übung 3

% +-----+
% |          steffi klinge      -   stk03      -   168209          |
% +-----+

function ha3_1;

% TABULA RASA -----
clear all;                                % alle variablen löschen
close all;                                % alle fenster schließen
clc;                                       % ausgabefenster löschen

for i = 1:3
% KONSTANTEN -----
p.R = 8.314;                               % univ. gaskonstante [J/molK]
p.sk = [ -1 -1 ;
        -1  0 ;
         1 -1 ;
         0  1 ];                           % stöchiometrische koeffizienten [-]
p.k0 = [ (3E-11)/60      0      ;
        (5E-13)/60 (2E-16)/60 ];         % stoßfaktoren [.../s]
p.Ea = [ -90e3      0      ;
        -106e3 80e3 ];                   % aktivierungsenergien [J/mol]
p.c_p = [ 121.3 112.4 218 373 ];         % spez. wärmekapazitäten [J/molK]
switch i
case 1
    p.rh = [ -26e3 -26e3 ];               % reaktionswärme [J/mol]
    t_end = 20000;
case 2
    p.rh = [ 26e3 26e3 ];                 % reaktionswärme [J/mol]
    t_end = 50;
otherwise
    p.rh = [ 26e3 -26e3 ];                % reaktionswärme [J/mol]
    t_end = 300;

end

% ANFANGSBEDINGUNGEN -----
c0 = [ 6 5 0 0 500 ];                     % anfangswerte zum übergeben

% DGL-LÖSEN -----
[t,z] = ode45(@ha3_2, [0 t_end], c0, optimset, p );

% GRAFISCHE AUSGABE -----
figure(i)
subplot(2,1,1)                            % erster subplot
plot( t,z(:,1), t,z(:,2), t,z(:,3), t,z(:,4), 'linewidth',2);
set(legend('c_A', 'c_B', 'c_C', 'c_D'),'FontName','Times New Roman');% legende
title(strcat('Verläufe von Konzentrationen und Temperatur im CSTR, Fall ',...
    num2str(i)),'fontsize',12);           % plot-titel
ylabel('c in \it{mol/l}','FontName','Times New Roman'); % y-achse beschriften
grid on;                                  % liniengitter an
set(gca,'Ylim',[0 6], 'FontName','Times New Roman');
                                           % achsengrenzen & schriftart ändern

subplot(2,1,2)                            % zweiter subplot
plot( t,z(:,5), 'linewidth',2);
set(gca,'FontName','Times New Roman');
set(legend('T'),'FontName','Times New Roman');
ylabel('T in \it{K}','FontName','Times New Roman'); % y-achse beschriften

```

```

xlabel('t in \it{s}', 'FontName', 'Times New Roman'); % x-achse beschriften
grid on; % liniengitter an

% NUMERISCHE BERECHNUNG DES STAT. ZUSTANDS -----
disp(strcat('==== Fall ', num2str(i), ' ====='));

z_stat_num = fsolve(@ha3_2_stat, z(end,:), optimset, p)

z_stat_dgl = z(end,:);

end % for i=1:3

% hilfssfile (für odesolver) zu prozessdynamik ha übung 3

% +-----+
% |          steffi klinge          -          stk03          -          168209          |
% +-----+

function dz = ha3_2(t,z,p);

% BERECHNNGEN -----
p.k = p.k0.*exp(-p.Ea/p.R/z(5)); % rg-konstanten

% ALGEBRAISCHE BEZIEHUNGEN -----
r(1,1) = p.k(1,1)*z(1)*z(2); % rkt-geschwindigkeit 1. rkt.
r(2,1) = p.k(2,1)*z(1)*z(3) - p.k(2,2)*z(1); % rkt-geschwindigkeit 2. rkt.

% DIFFERENZIALGLEICHUNGEN -----
dz(1:4) = p.sk*r; % konzentrationen
dz(5) = -(p.rh*r) / (p.c.p*z(1:4)); % temperatur

dz = dz';

% hilfssfile (für num. ber. d. ss) zur prozessdynamik ha übung 3

% +-----+
% |          steffi klinge          -          stk03          -          168209          |
% +-----+

function z_stat = ha3_2_stat(z,p);

% BERECHNNGEN -----
p.k = p.k0.*exp(-p.Ea/p.R/z(5)); % rg-konstanten

% ALGEBRAISCHE BEZIEHUNGEN -----
r(1,1) = p.k(1,1)*z(1)*z(2); % rkt-geschwindigkeit 1. rkt.
r(2,1) = p.k(2,1)*z(1)*z(3) - p.k(2,2)*z(1); % rkt-geschwindigkeit 2. rkt.

% DIFFERENZIALGLEICHUNGEN -----
dz(1:4) = p.sk*r; % konzentrationen
dz(5) = -(p.rh*r) / (p.c.p*z(1:4)); % temperatur

z_stat = dz';

```