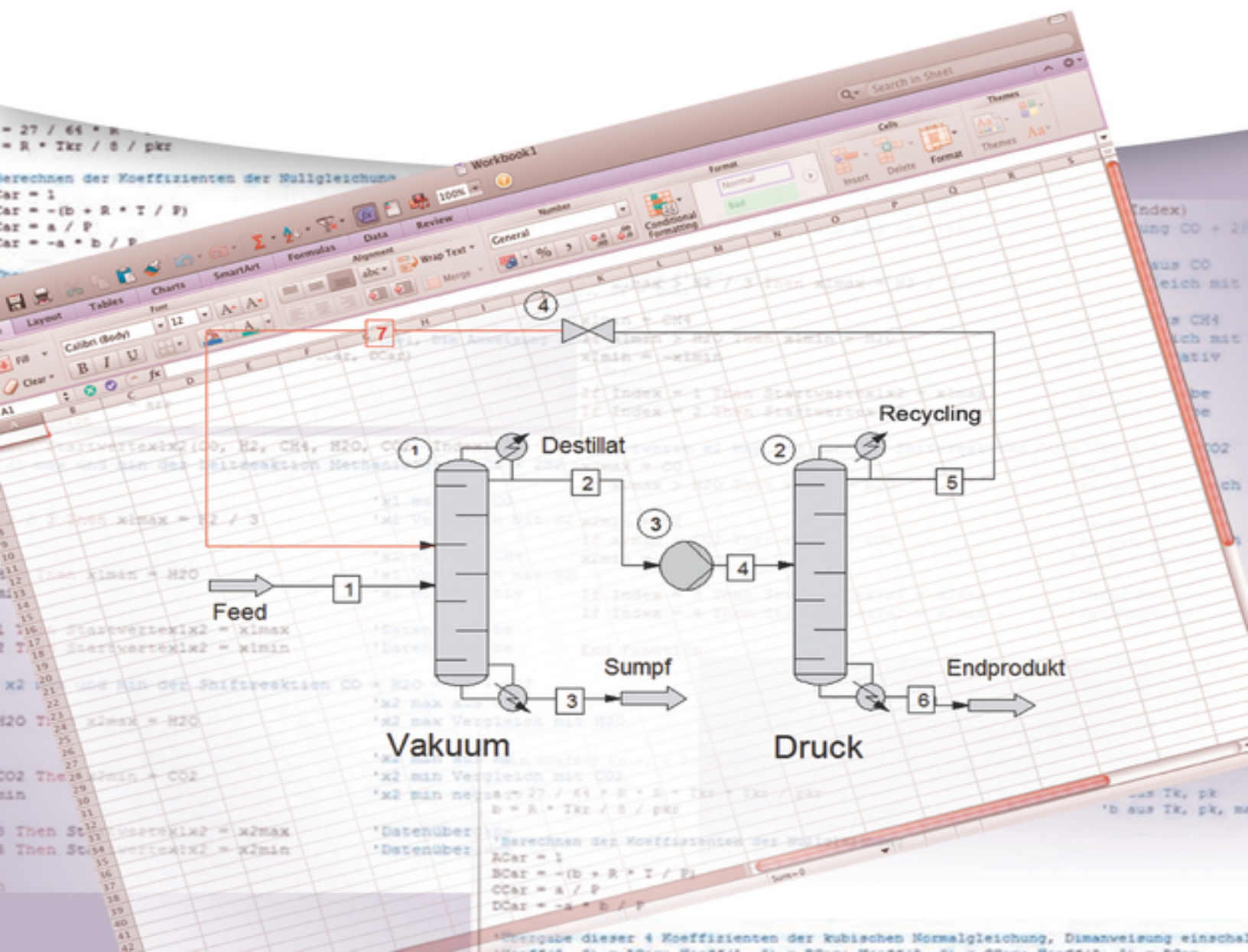


Shichang Wang und Wolfgang Schmidt

Berechnung von Stoffdaten und Phasengleichgewichten mit Excel-VBA

Anwendungen bei Verdampfung, Kristallisation, Rektifikation und Reaktion



Shichang Wang

und

Wolfgang Schmidt

Berechnung von Stoffdaten und Phasengleichgewichten mit Excel-VBA

**Anwendungen bei Verdampfung,
Kristallisation, Rektifikation und
Reaktion**

WILEY-VCH

Autoren

Prof. Dr. Shichang Wang

Hochschule Niederrhein

Thermische Verfahrenstechnik

Reinarzstraße 49

47805 Krefeld

Deutschland

Dipl.-Ing. Wolfgang Schmidt

Südstr. 39

46562 Voerde

Deutschland

Alle Bücher von WILEY-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2021 WILEY-VCH GmbH, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

Umschlaggestaltung Blueseas Design

Druck und Bindung

Print ISBN 978-3-527-34104-7

ePub ISBN 978-3-527-69942-1

Gedruckt auf säurefreiem Papier

Für Lixin, Luke, Lulu und ein normales glückliches Leben

致立新、路可、璐璐和平常幸福的生活

– *Shichang Wang*

Für meine Kinder Annette und Christoph

– *Wolfgang Schmidt*

Vorwort

Es freut uns, dass nun das zweite Buch vor Ihnen liegt, nachdem wir das erste Buch im Jahr 2015 fertiggestellt haben.

Wie das erste Buch auch, ist dies kein typisches Lehrbuch. Es ist eher ein Arbeitsbuch mit Excel-sowie VBA-Anwendungen, ausführlichen Beschreibungen, Programmcodes und Bedienungsanleitungen. Die Literatur- und Symbolverzeichnisse in diesem Buch sind daher vereinfacht angegeben. Ausführliche Anwendungen/Programme in Excel und VBA kann der Leser aus folgenden Quellen herunterladen: www.chemievt.de oder www.excelsim.de.

Das erste Buch war als Einführung in das Arbeiten mit Excel und VBA gedacht. Darin wurden zunächst die „Grundlagen der Funktionen in Excel und VBA“ und „Mathematische Methoden“ behandelt. Im Hauptkapitel „Anwendungen in Chemie und Verfahrenstechnik“ wurden zahlreiche Ready-to-use-Anwendungen/-Programme in Excel und VBA angegeben und beschrieben, die aus den oben genannten Quellen heruntergeladen werden können. Schließlich fanden im Anhang hilfreiche Tipps und Tricks rund um Excel und Word Platz.

Wie der Titel des nun vorliegenden zweiten Buches besagt, konzentrieren wir uns hier auf zwei Hauptthemen: Stoffwerte und Gleichgewichtsberechnungen sowie Prozesssimulation mit Praxisbeispielen.

Im ersten Teil des Buches, in den [Kapiteln 1](#) bis [4](#), werden die Themen Stoffdaten- und Gleichgewichtsberechnungen vorgestellt.

In [Kapitel 1](#) werden verschiedene Methoden zur Berechnung der Reinstoffdaten vorgestellt. Dabei werden zunächst verschiedene Methoden zur Berechnung der Stoffdaten von Wasser und Wasserdampf u.a. nach IAPS 1984 und 1997 angegeben und verglichen. Neben der Darstellung über die Inkrementenmethode nach Joback werden einige Stoffdatenbanken beschrieben.

In [Kapitel 2](#) werden Berechnungen von Mischungseigenschaften beschrieben.

In [Kapitel 3](#) werden Methoden zur Stoffdatenberechnung mittels der molekularen Potenziale und zwischenmolekularen Wechselwirkungen vorgestellt, z.B. nach Coulomb, Morse, Lennard-Jones und Buckingham. Diese Methoden wurden in zahlreichen Literaturen als theoretische Abhandlungen und Computerprogramme bereits beschrieben. In diesem Buch sind sie einheitlich in Excel und VBA überführt, sodass der Leser des Buches oder der Anwender diese Berechnungsmethoden sehr einfach in modernen Excel-Anwendungen integrieren kann.

Im [Kapitel 4](#) werden wichtige Aspekte der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte beschrieben.

Im zweiten Teil des Buches, in den [Kapiteln 5, 6](#) und [7](#), werden Praxisbeispiele der Prozesssimulation in Excel/VBA an Beispielen der Verdampfung und Kristallisation, Rektifikation und Reaktion vorgestellt.

In [Kapitel 5](#) werden zunächst wichtige Aspekte und Definitionen der Prozesssimulation eingeführt, z. B. stationärer Prozesse oder sequenzieller und vorwärts gerichteter Prozesssimulationen. Einige Grundregeln für das Arbeiten mit Excel/VBA werden angesprochen, um Fehler bei der Programmerstellung und bei der Kommunikation zu minimieren. Während die Aufgaben für die Verdampfung als allgemeine Einführung in die

Simulation in Excel ohne VBA aufgefasst werden kann, wird in der Aufgabe der Kristallisation mit einem Rückflussstrom (Recycle) die systematische Methode der Konvergenz mit Dämpfungsfaktoren detailliert behandelt.

Die Konvergenzmethode mit dem Dämpfungsfaktor ist umso konsequenter anzuwenden, wenn die Prozesssimulation mehrere Recycles/Schnittströme enthält, z.B. bei der Berechnung einer Rektifikationskolonne in [Kapitel 6](#).

Die Beispiele in [Kapitel 5](#) und [6](#) sollen verdeutlichen, dass eine systematische Vorgehensweise mit der bewussten Kennzeichnung und Dämpfung der Schnitt- und Iterationsstellen für die Konvergenz einer Excelsimulation unbedingt notwendig ist. Es gilt zu vermeiden, zu sagen: „Ich habe die Anlage in Excel berechnet. Sie konvergiert nicht und ich weiß nicht warum.“

Schließlich werden in [Kapitel 6](#) und [7](#) Beispiele der Prozesssimulation an Beispielen der Rektifikation (Methode nach Matz) und Reaktion mittels Excel und VBA vorgestellt. Die Vorteile der Anwendung von VBA werden hierbei deutlich.

Unser besonderer Dank gilt Herrn M. Sc. Sebastian Stark. Er hat uns nicht nur bei der Bucherstellung redaktionell unterstützt. Durch sein zielstrebiges und strukturiertes Arbeiten hat er zum zügigen Gelingen des Buches wesentlich beigetragen. Zu erwähnen sind auch einige Beschreibungen des Excelprogrammes für die Verdampfung/Kristallisation in [Kapitel 5](#) von ihm. Herrn Nairong Liu und Herrn Hendrik Topolski danken wir ebenfalls für die redaktionelle Bearbeitung des Buches in der Schlussphase.

Wir hoffen, dass Ihre Erwartung und unsere Hoffnung in Erfüllung gehen. Für Rückfragen stehen die Autoren gerne

per E-Mail zur Verfügung. Für Hinweise und Verbesserungsvorschläge sind wir besonders dankbar.

Shichang Wang

Moers, im April 2020

Wolfgang Schmidt

Bad Zwischenahn, im Dezember 2020

Hinweis

Farbabbildungen erscheinen im gedruckten Buch farbig im Farbtafelteil des Vorspanns und schwarz-weiß an Ort und Stelle im Text. Farbige xls-Dateien finden sich zudem auf www.wiley-vch.de/home/stoffdaten_phasengleichgewichte

Farbtafeln

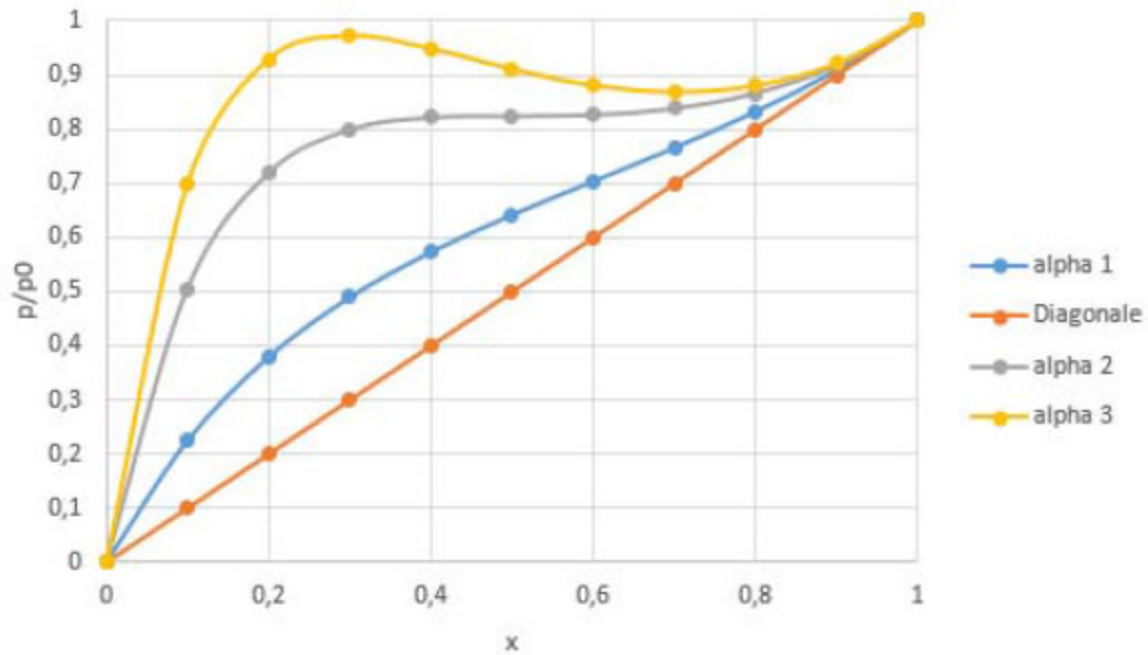


Abb. 2.5. Partialdruckdiagramm nach van Laar mit $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = 2$ und $\alpha_3 = 2,4$

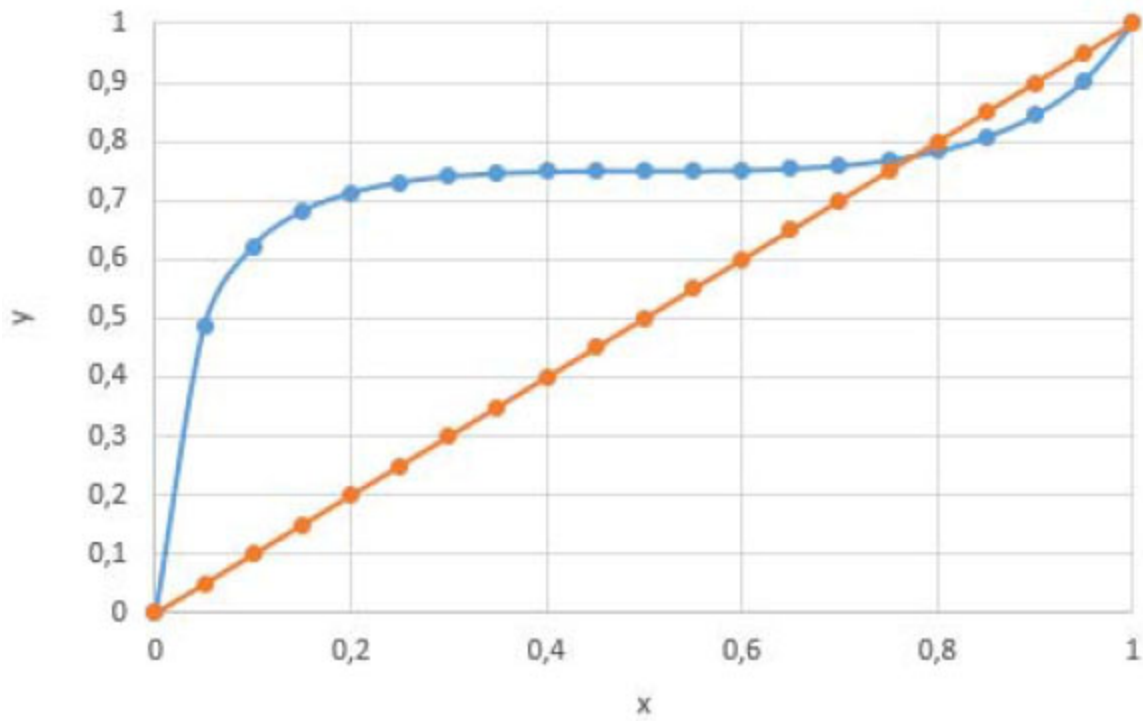


Abb. 2.6. xy-Diagramm nach Porter mit $A = 2$ und der Flüchtigkeit = 3

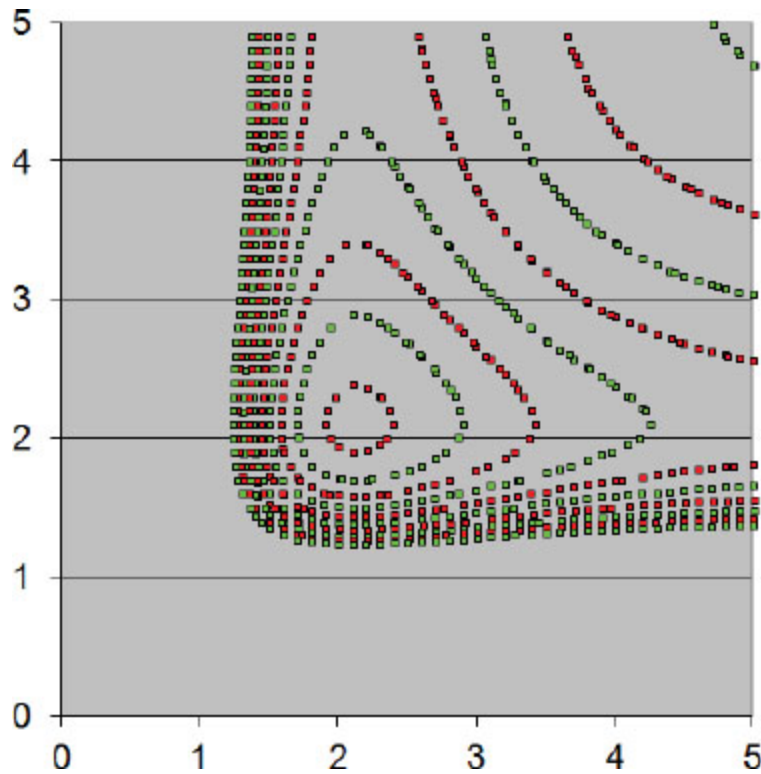


Abb. 3.26. Potenzialfläche einer linearen H-C-H-Verbindung [Müller-Erwein, VCH-Verlag, 1991]

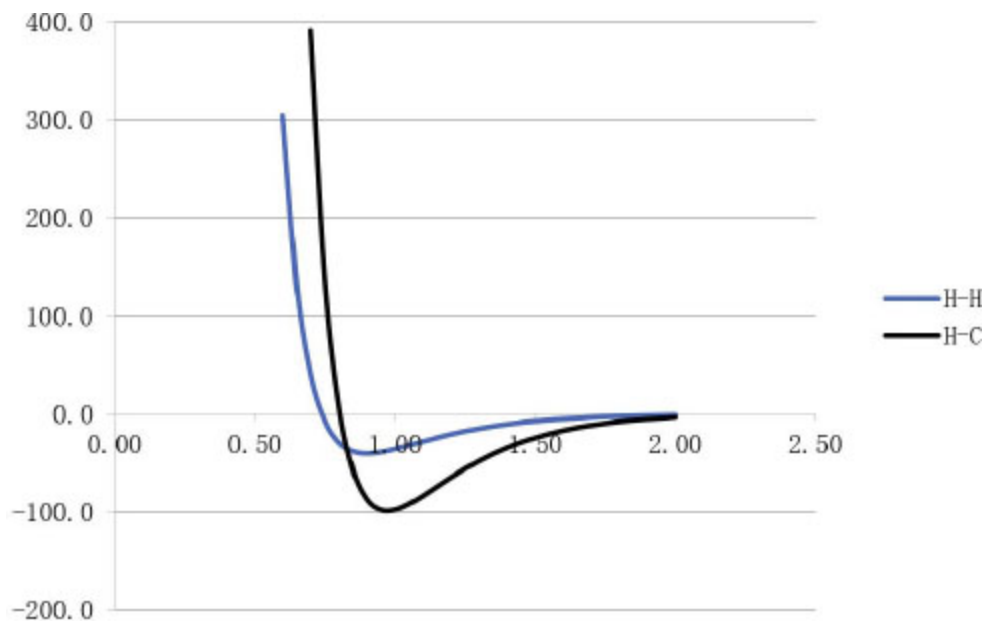


Abb. 3.32. Buckingham-Potenzial der H-H- und H-C-Bindungen

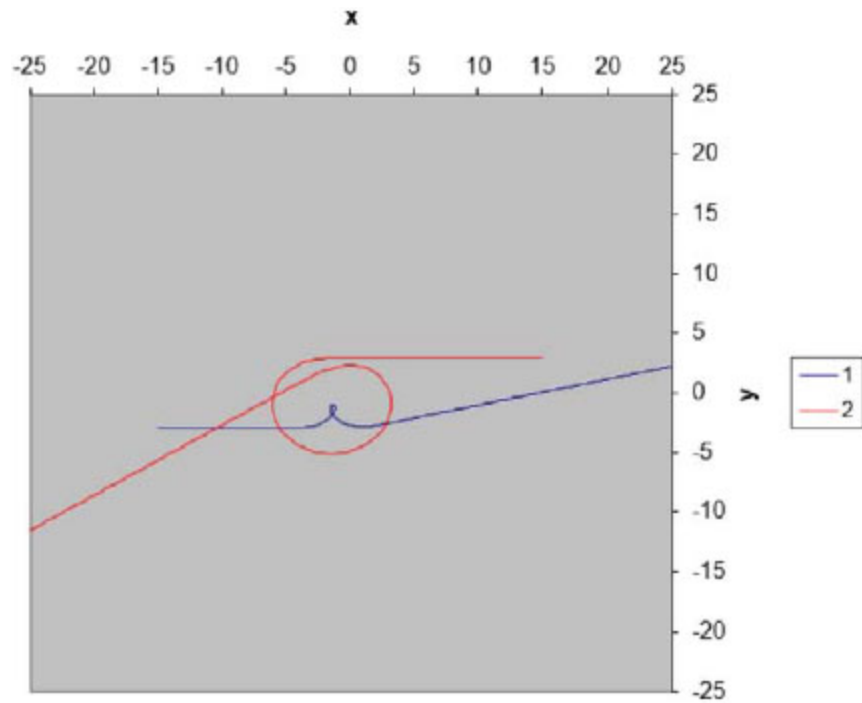


Abb. 3.104. Beispiel BStoss2 im karthesischen Koordinatensystem nach Ebert und Ederer in Excel

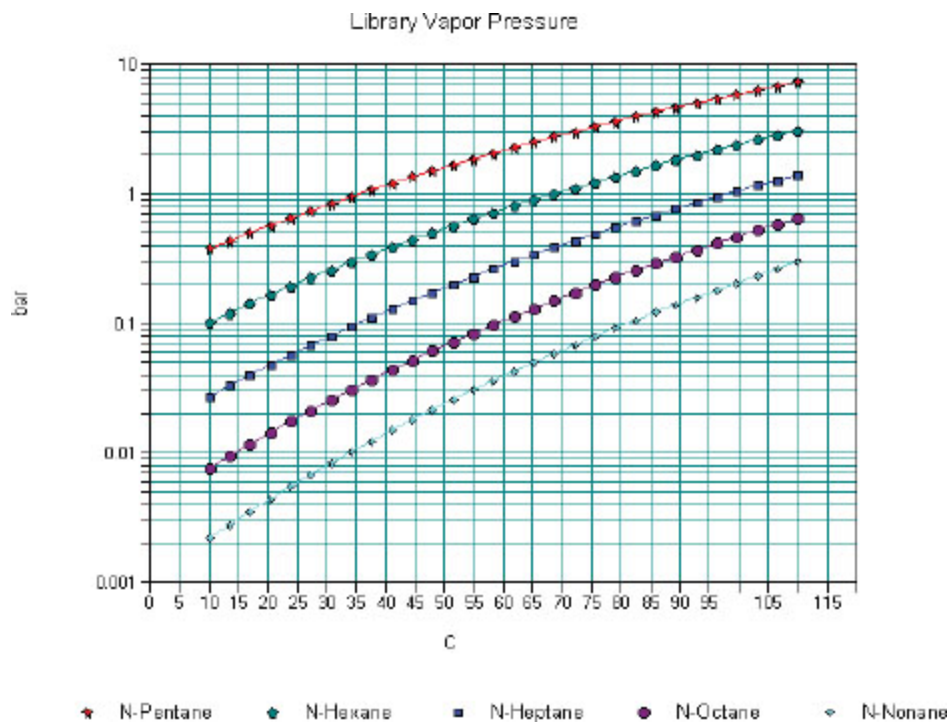


Abb. 4.31. Dampfdrücke von fünf verschiedenen Alkane mit Chemcad 6.2

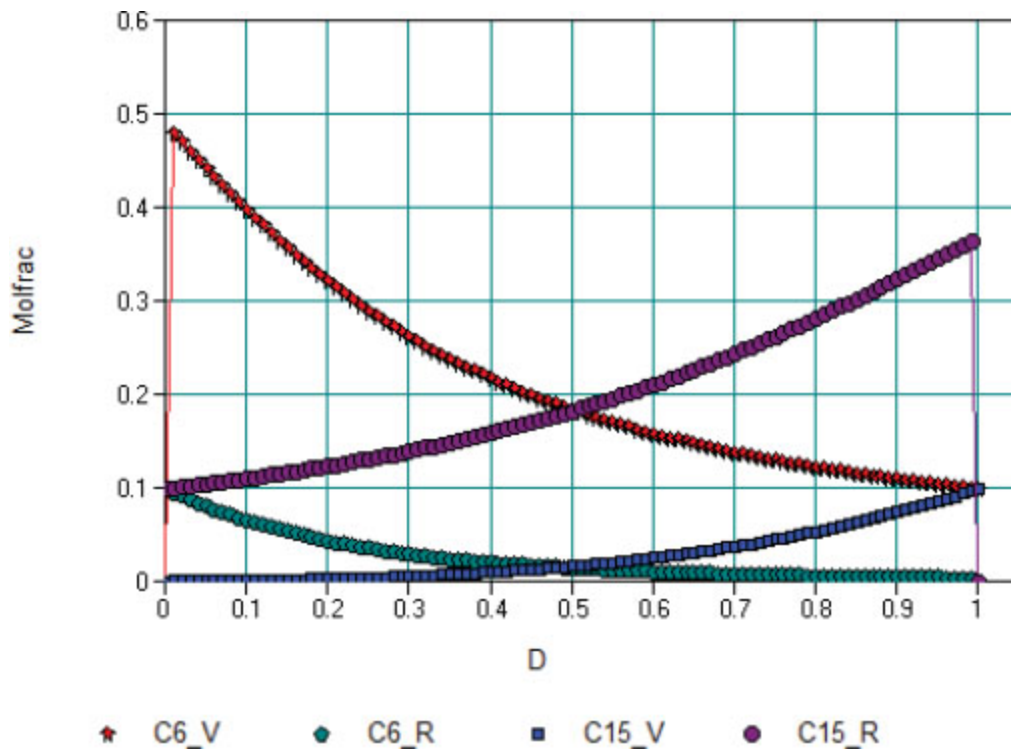


Abb. 4.37. Flashberechnung 10 aliphatischer Stoffe

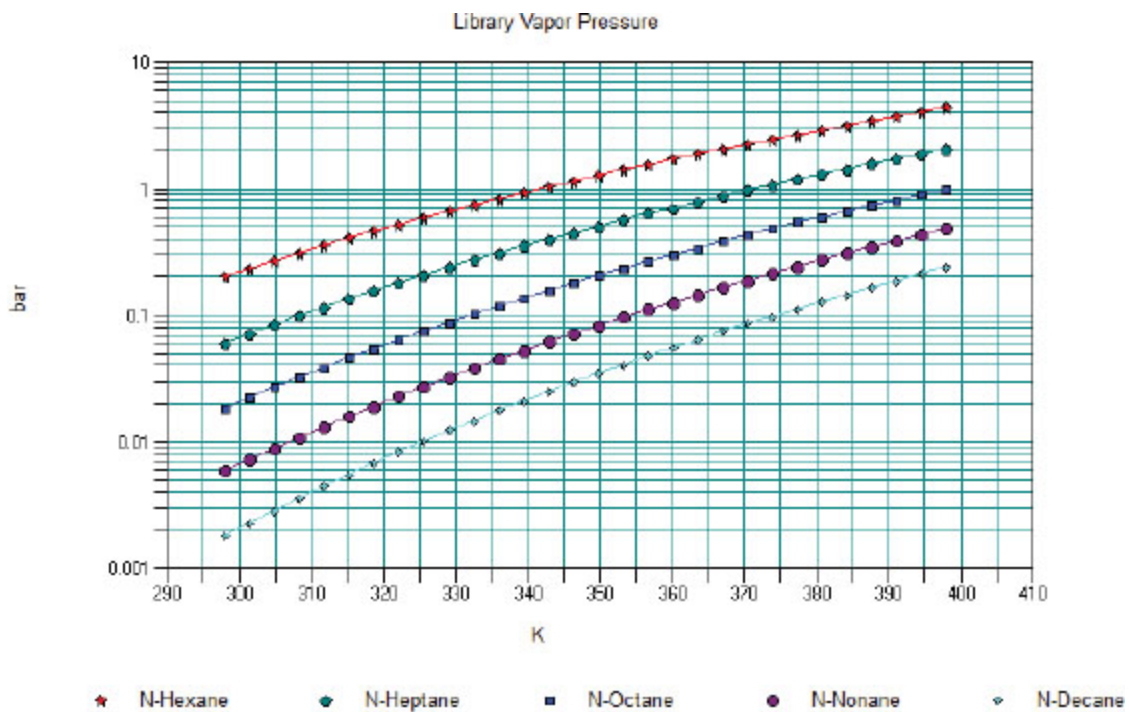


Abb. 6.14. Dampfdruckverlauf der Benzininhaltsstoffe nach CHEMCAD

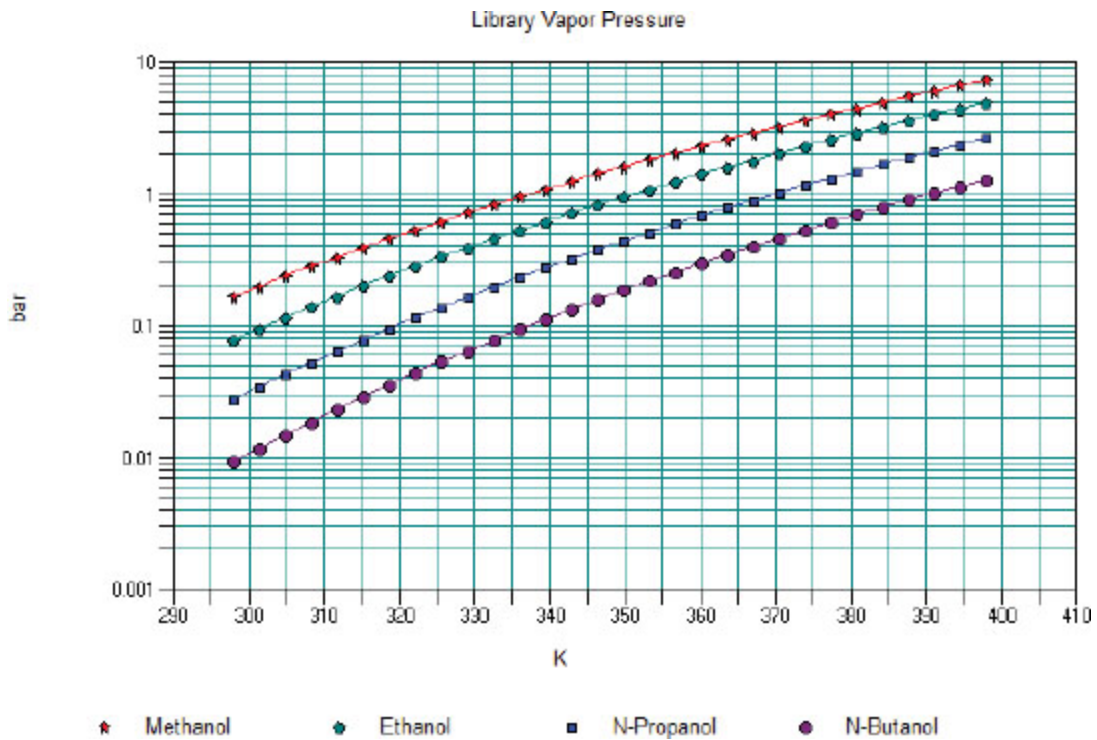


Abb. 6.15. Dampfdruckverlauf von Alkoholen nach CHEMCAD

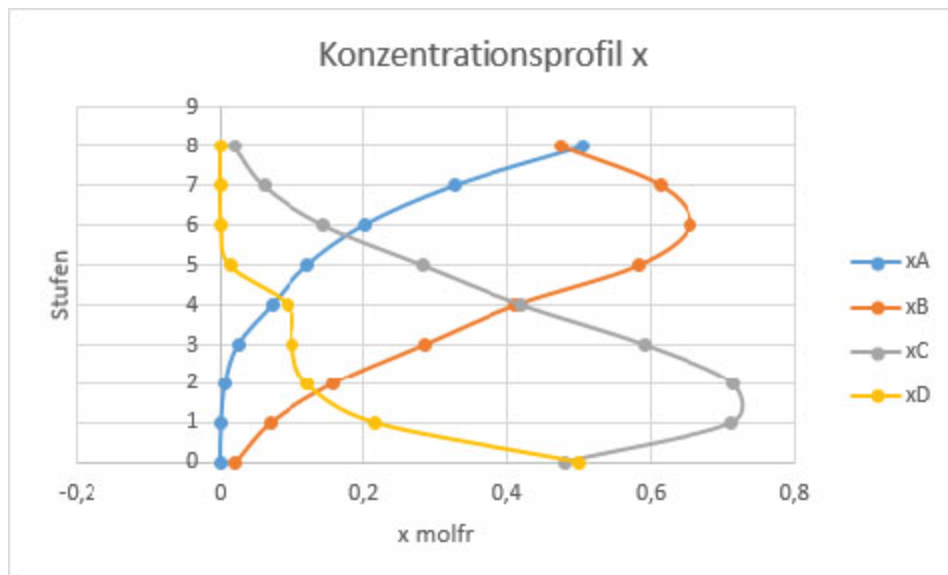


Abb. 6.23. Kolonnenprofil Excel-Berechnung nach Matz



Abb. 6.24. Kolonnenprofil nach der umgekehrten Rechenmethode

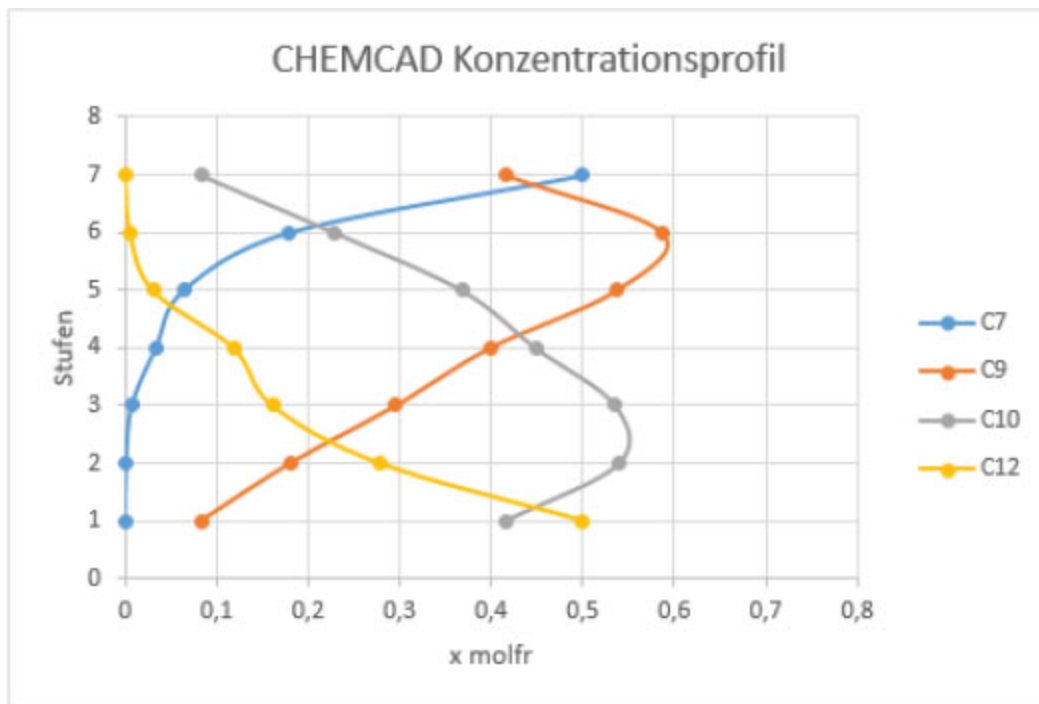


Abb. 6.25. Kolonnenprofil nach einer CHEMCAD-Berechnung

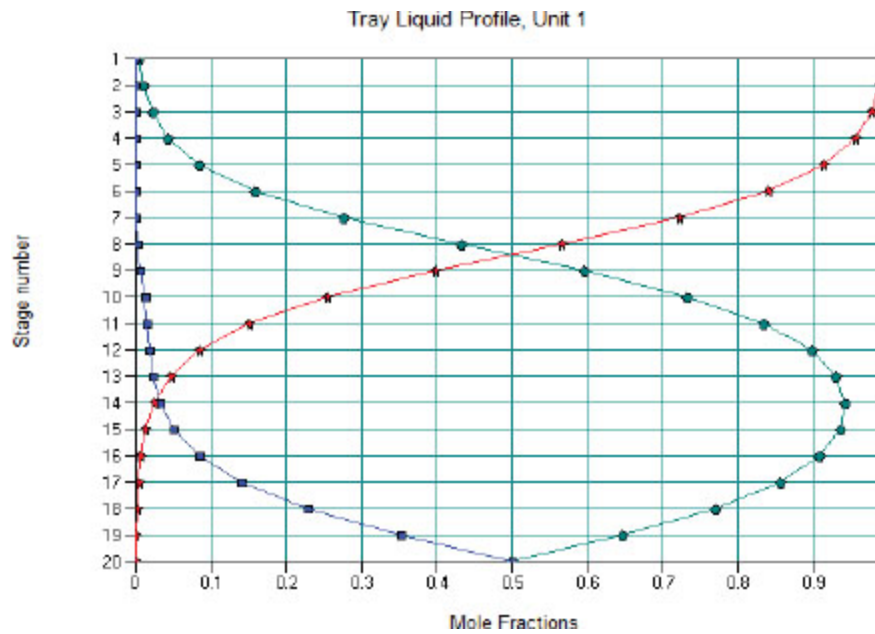


Abb. 6.35. Kolonnenprofil Kolonne 1 N-Oktan, N-Nonan, N-Dekan

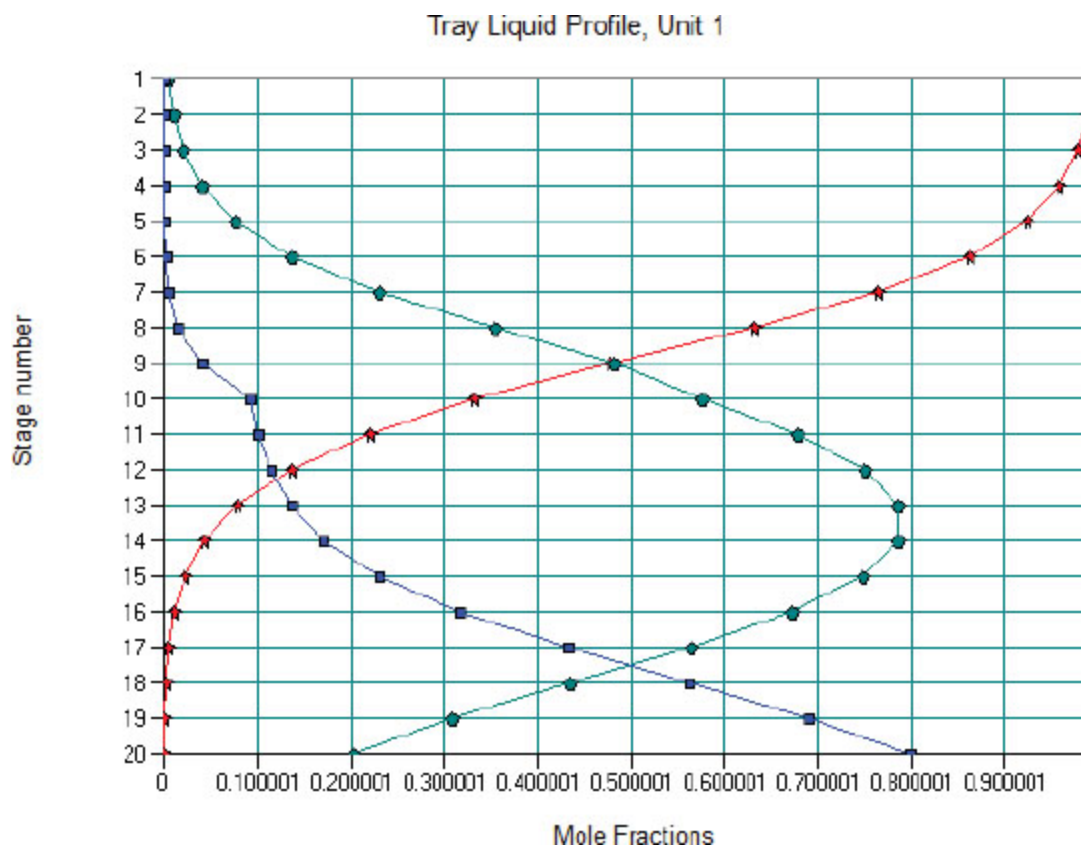


Abb. 6.37. Kolonnenprofil Kolonne 1 N-Oktan, N-Nonan, N-Dekan

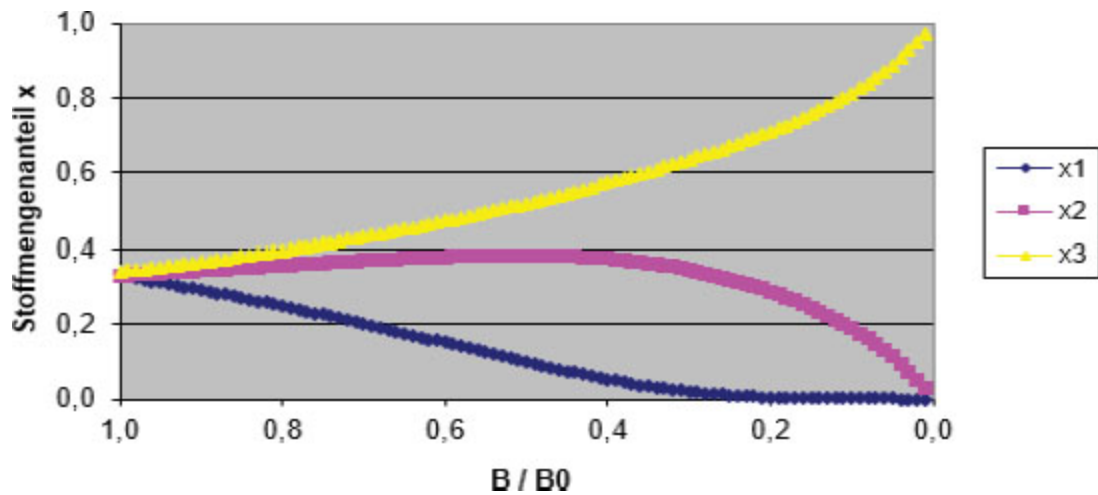


Abb. 6.52. Destillatkonzentration der offenen Batch-Destillation als Funktion der Menge B/B_0

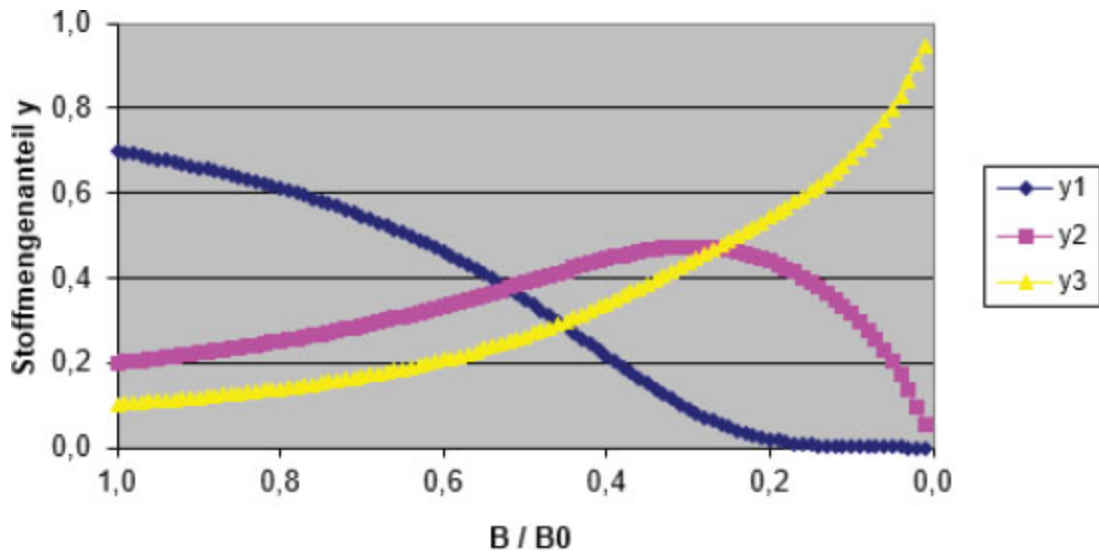


Abb. 6.53. Blasenkonzentration der offenen Batch-Destillation als Funktion der Menge B/B_0

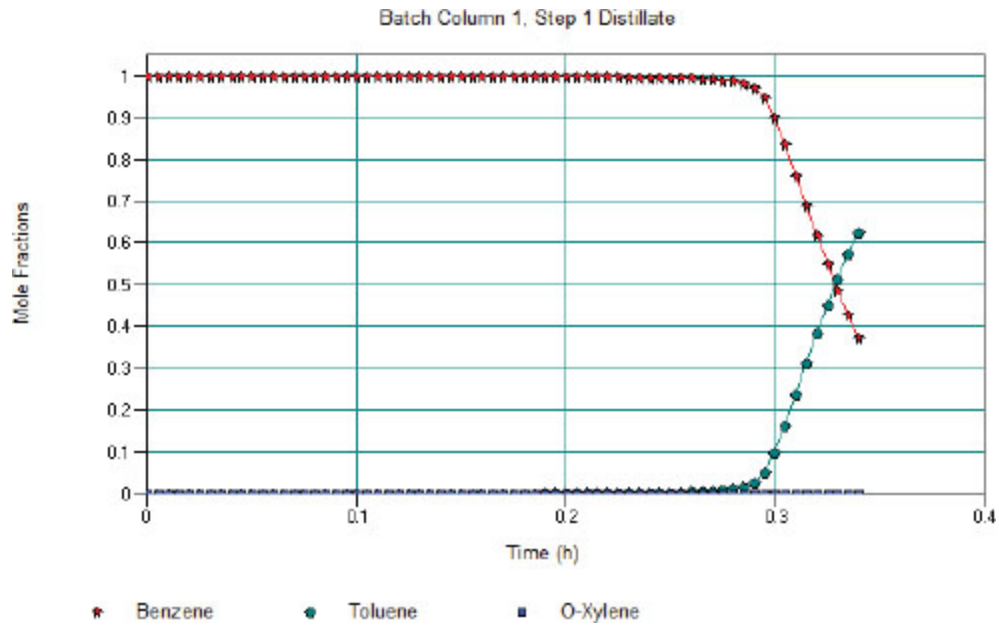


Abb. 6.56. Destillatkonzentration Benzol, Toluol, o-Xylol der ersten Hauptfraktion Benzol

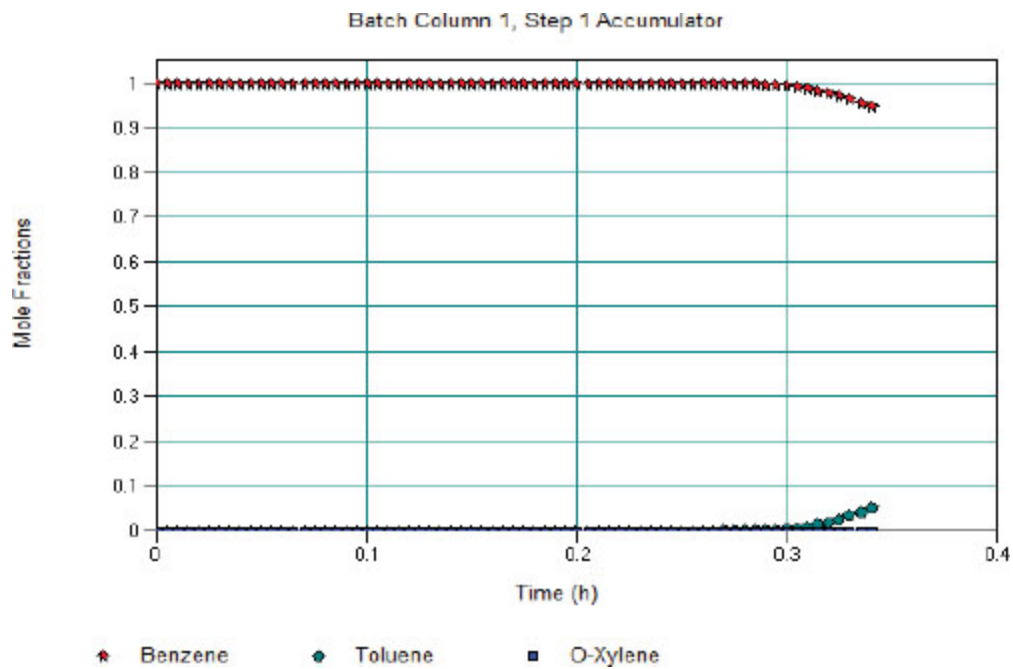


Abb. 6.57. Sammlerkonzentration Benzol, Toluol, o-Xylol der ersten Hauptfraktion Benzol

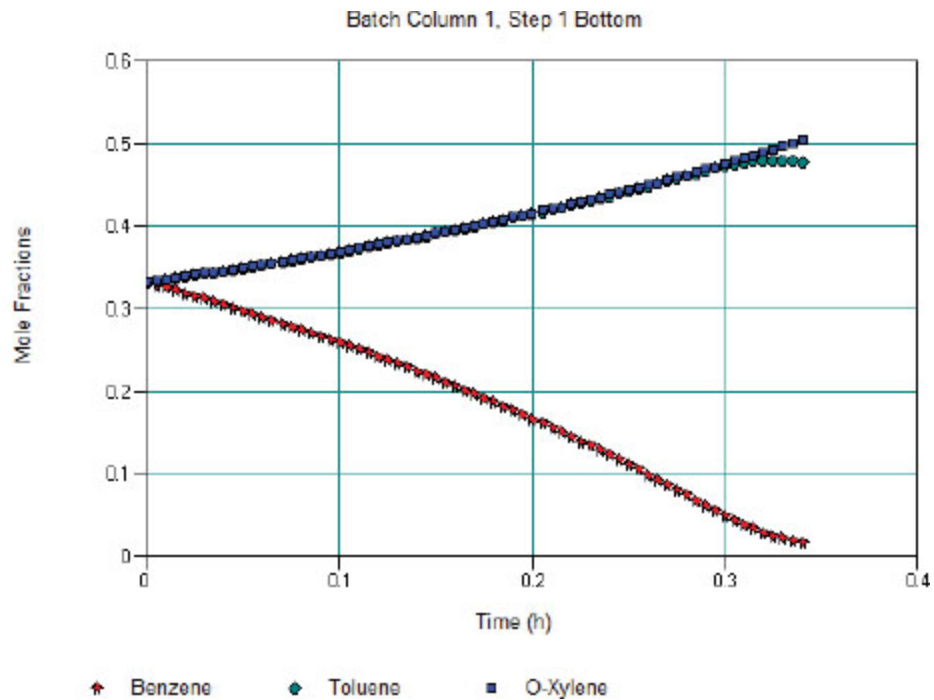


Abb. 6.58. Blasenkonzentration Benzol, Toluol, o-Xylol der ersten Hauptfraktion Benzol

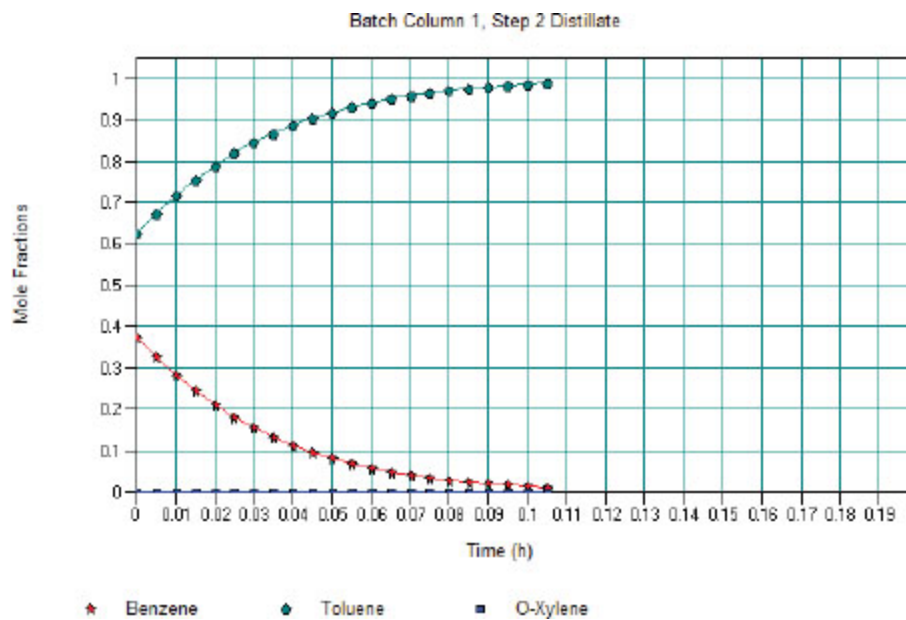


Abb. 6.60. Destillatkonzentration der ersten Zwischenfraktion Benzol, Toluol

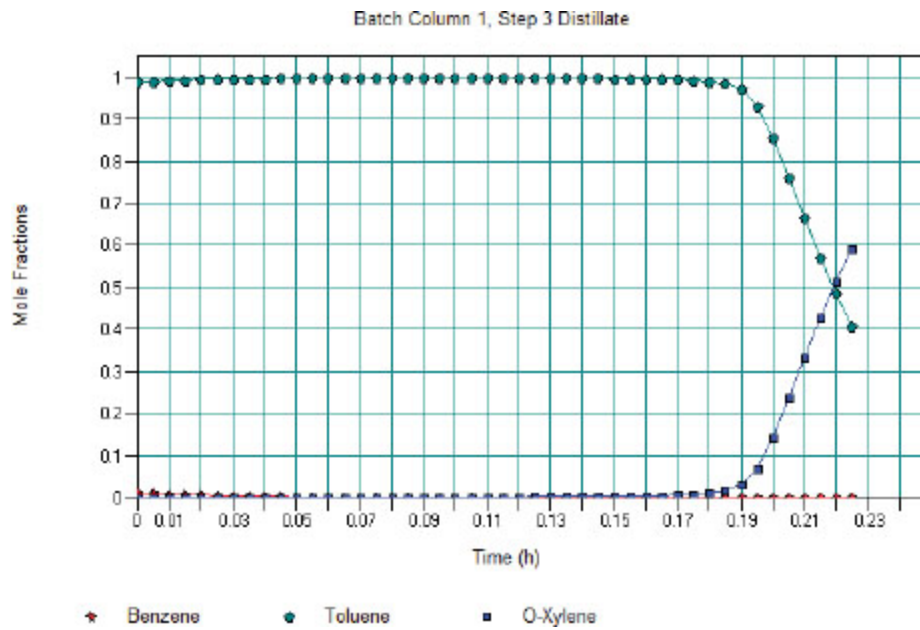


Abb. 6.62. Destillatkonzentration der zweiten Hauptfraktion Toluol

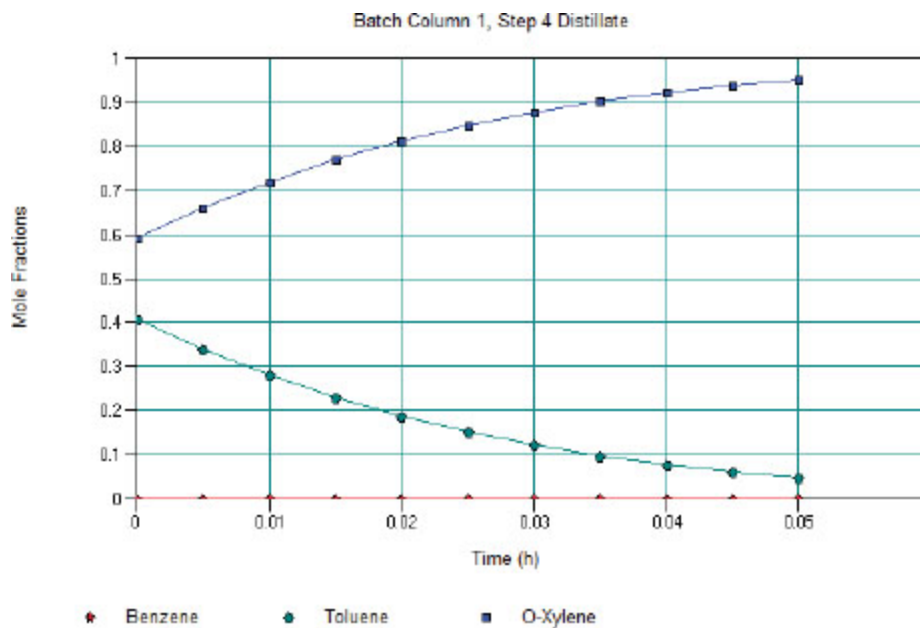


Abb. 6.64. Destillatkonzentration der zweiten Zwischenfraktion Toluol, o-Xylol

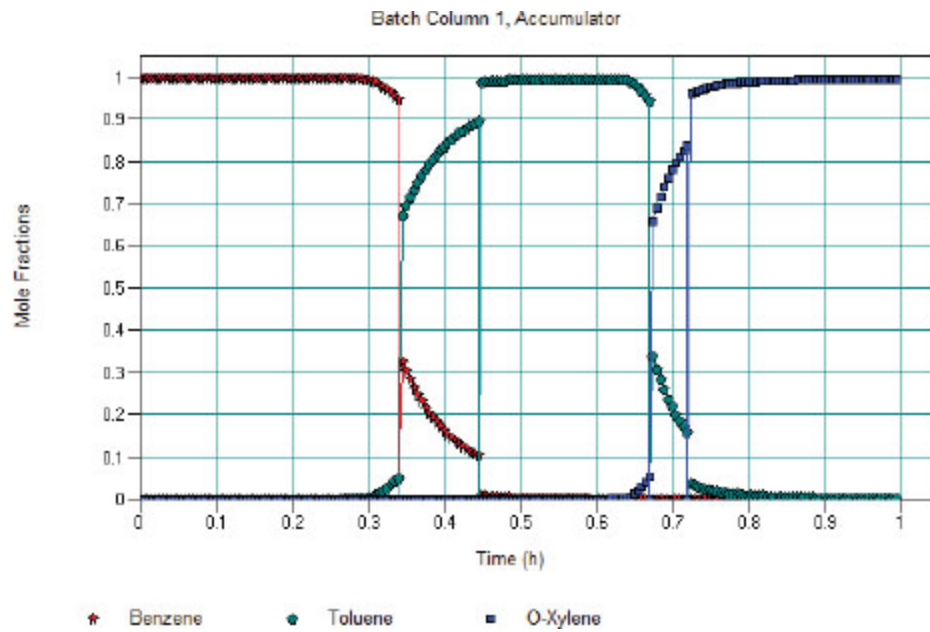


Abb. 6.66. Gesamtergebnis Sammlerkonzentration Benzol, Toluol, o-Xylol aller fünf Fraktionen

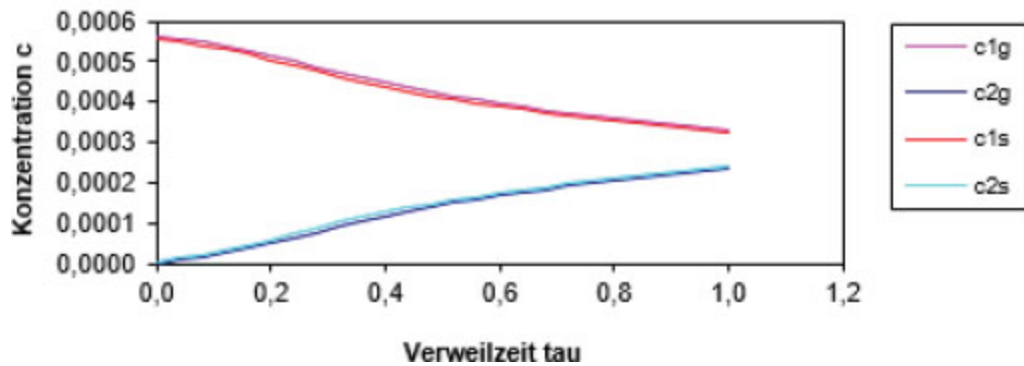
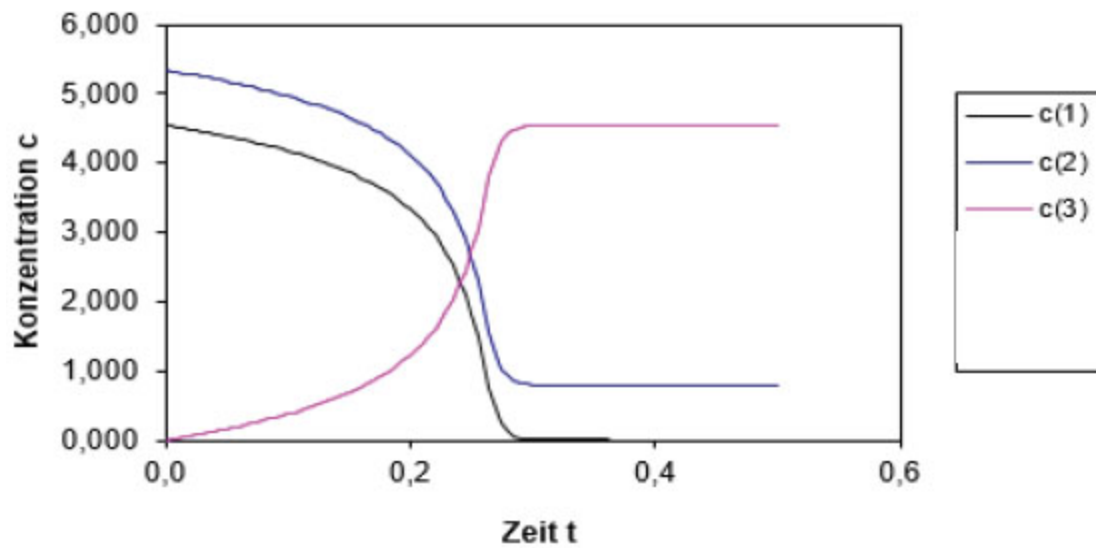


Abb. 7.3. Ergebnis der Simulation in „Tabelle Rechnen1: 422B2adi Idealer Rührkessel & absatzweise (Batch) adiabatisch“ [Müller-Erwein, VCH-Verlag, 1991]

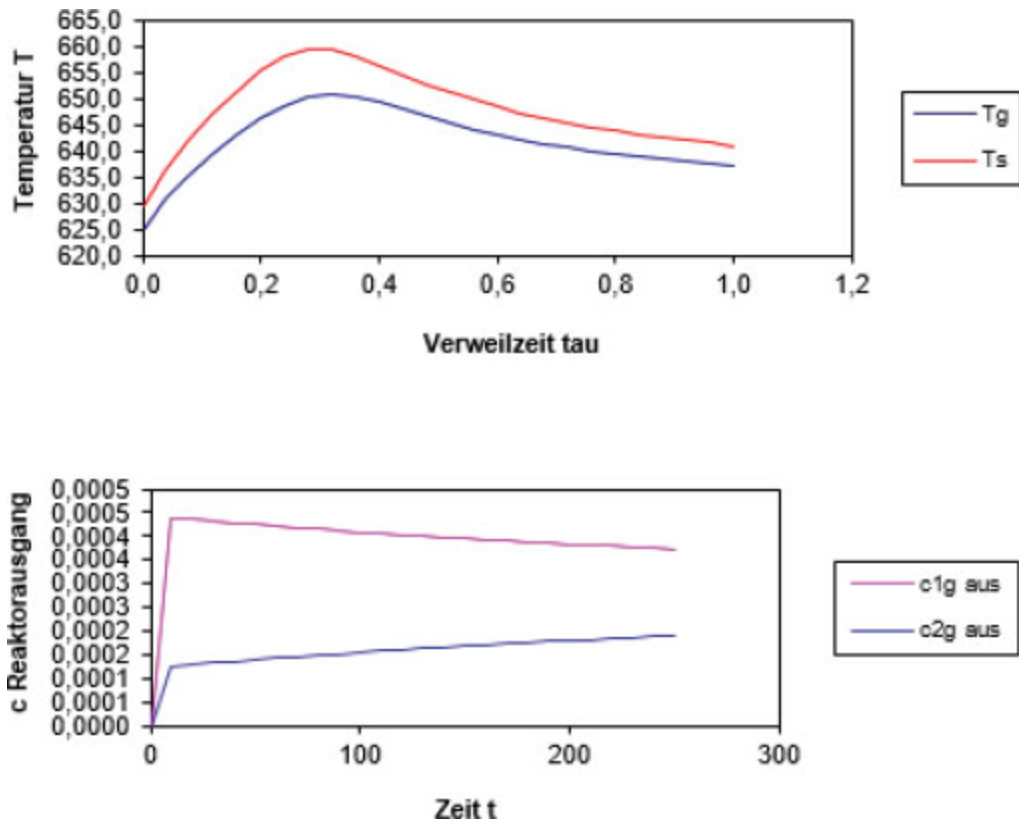


Abb. 7.4. Ergebnis der Simulation in „Tabelle Rechnen2: 458B3pol Ideales Strömungsrohr & instationär % Filmdiffusion / polyprop“ [Müller-Erwein, VCH-Verlag, 1991]

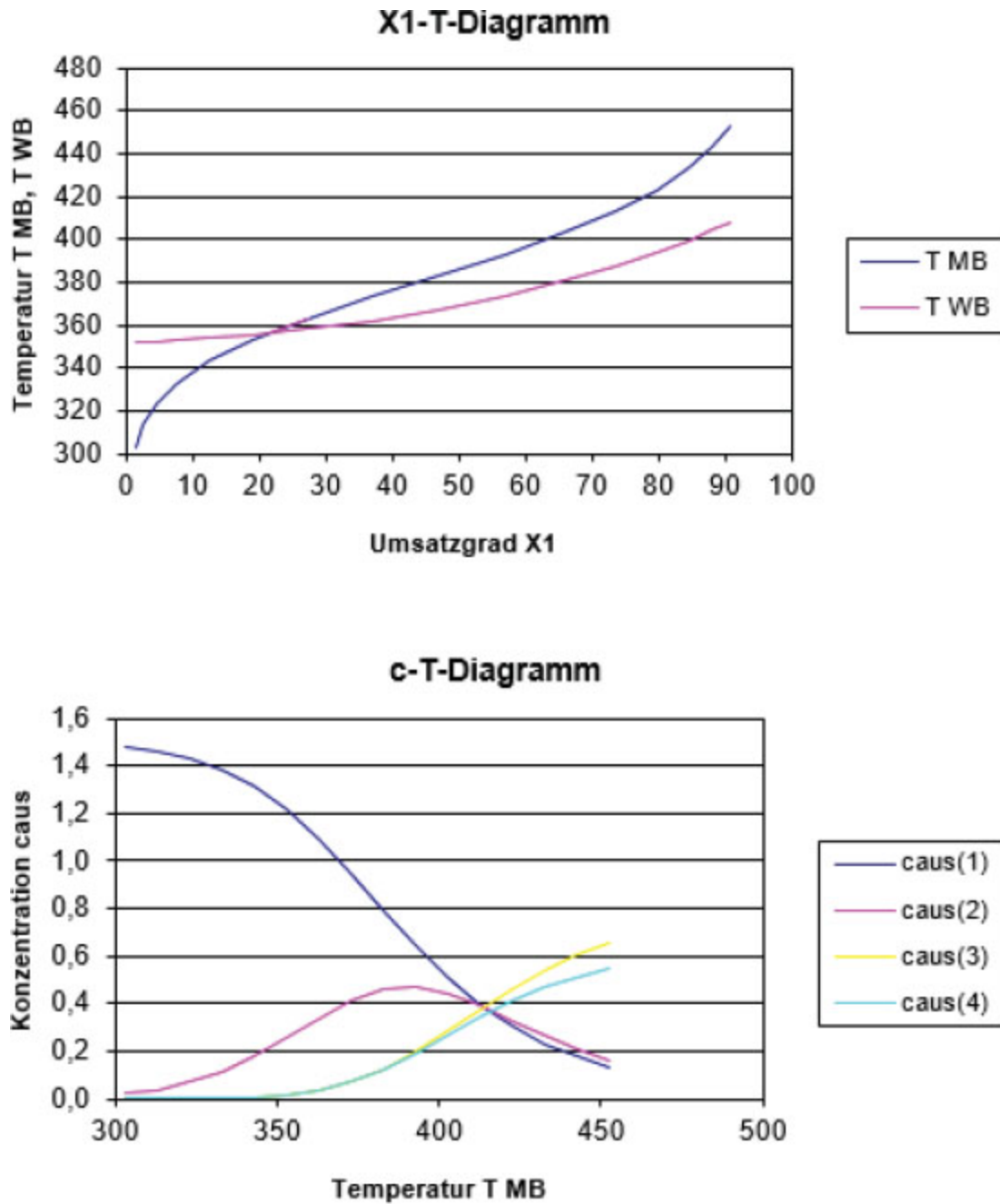


Abb. 7.5. Ergebnis der Simulation in „Tabelle Rechnen3 424B3pol Idealer Rührkessel & kontinuierlich & stationär (CSTR / polyprop)“ [Müller-Erwein, VCH-Verlag, 1991]

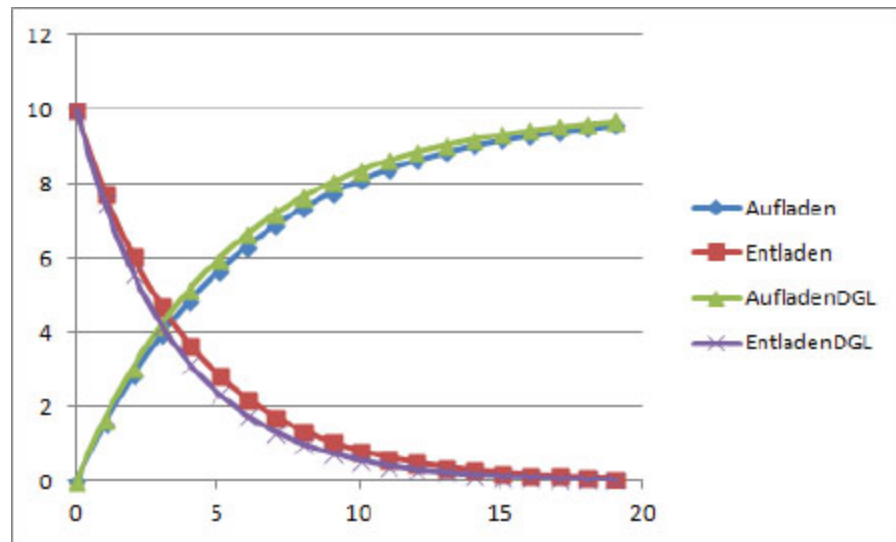


Abb. A.7. Laden und Entladen eines Kondensators, analytisch (DGL) und numerisch (Euler)

1

Stoff- und p,v-T-Daten der Reinstoffe

Die Berechnungsmethoden in der Verfahrenstechnik sind in den letzten Jahren, insbesondere durch die Einführung der Prozesssimulation wie z.B. CHEMCAD, immer leistungsfähiger geworden. Damit haben viele Lehrinhalte nicht immer mithalten können. Daher soll dieses Buch Berechnungsmethoden der Verfahrenstechnik an ausgewählten Beispielen vorstellen.

1.1 Wasserdampf- und IAPWS-IF97

Die Stoffdaten von Wasser und Wasserdampf sind für viele Anwendungen in der Verfahrenstechnik die wichtigsten Daten überhaupt. Seit vielen Jahren diente dazu das bekannte Tabellenwerk VDI-Wasserdampf- und IAPWS-IF97 von Dr. Koch und Prof. Dr. E. Schmidt, 1956, 4. Auflage, Springer Verlag. Die darin verwendeten Berechnungsmethoden wurden oft in programmierbaren Taschenrechnern wie HP41 oder TI99 programmiert und für den täglichen Bedarf angewandt. Sie lassen sich auch heute noch leicht in Excel und VBA verwenden.

In 2000 gab es eine CD unter dem Titel Wasser und Wasserdampf von Wagner, Span und Bensen der Ruhr-Universität Bochum, Springer Verlag. Darin wurden die Berechnungen nach IAPWS-IF97 durchgeführt. Die Programmiersprache war Fortran. Diese CD wird nicht mehr vertrieben. Auf der Website der Ruhr-Universität Bochum findet man das Angebot von Prof. Dr. Wagner, Dateien für Excel erwerben zu können.

IAPS steht für International Association for the Properties of Water and Steam. IF97 bedeutet Industrieformulierung für Wasser und Wasserdampf 1997 (vgl. [Abb. 1.1](#)).

[illegible]

In Spalte A befindet sich die Temperatur in °C. In B-F befinden sich die Berechnungen nach Prof. Kümmel IAPS 1984, in Spalte B befindet sich die Wasserdichte in kg/m³ nach IAPS-1984.

In G-J befinden sich die Ergebnisse aus der o.g. CD, in G befindet sich die Wasserdichte in kg/m^3 nach IF97-DBPT, H die Enthalpie des Wassers in $\text{kJ/kg} \cdot \text{K}$ nach IF97-HBPT, in I

die Entropie des Wassers in kJ/kg.K nach IF97-SBPT, in J
die spezifische Wärmekapazität des Wassers in kJ/kg.K
nach IF97-CPBPT.

In K befindet sich die Berechnung des Dampfdrucks mit
dem Fortran-Programm Dampfdruck aus der o.g. CD, in
VBA konvertiert.

Des Weiteren werden in 5 Tabellen Grafiken erstellt, und
zwar aus den in den Spalten B-F dargestellten Daten.

$\rho_{ho}' = f(t)$ $\rho_{ho}'' = f(t)$ $pD = f(t)$ $nue' = f(t)$ $nue'' = f(t)$

In den Spalten P-S werden die Dampfdruckergebnisse von
CHEMCAD 6.5 wiedergegeben.

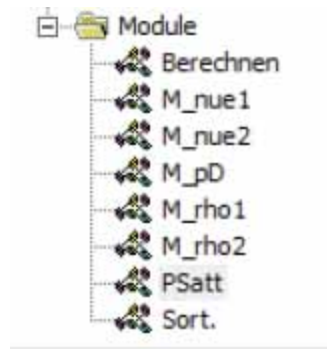
Ein Vergleich der Dampfdruckdaten bei 120 °C aus D13,
M13 und nach Koch mit K13 erfolgt in den Zeilen 25–27
(für ausführliche Darstellung siehe bitte entsprechende
Excel-Datei).

25	Vergleich bei 120°C	IAPS 1984	1,004005 bar	120°C	Nach	1,003105 bar	CHEMCAD	1,003000	1,004000	1,003000 bar
26	P27 bar	P27	1,000004 bar		P27	1,000004 bar	P 17	1,000004	1,000004	1,000004 bar
27	Differenz %	Differenz	0,000004 %		Differenz	0,000004 %	Differenz	0,000004	0,000004	0,000004 %

In K13 befindet sich der Dampfdruck nach IF97. Die
Differenz mit IAPS 1984 beträgt 0,092% (D27), der mit
Koch 0,065% (J27) und der mit CHEMCAD
erwartungsgemäß 0,0020% (M27). Letzterer ist deshalb so
klein, weil in CHEMCAD IF97 verwendet wird. Die
Abweichungen von IF97 zu IAPWS 1984 und Koch sind so
gering, dass sie in den meisten Fällen für
verfahrenstechnische Anwendungen zu vernachlässigen
sein dürften.

Die Dampfdruckdaten in CHEMCAD nach DIPPR (N)
weichen um 0,0023 % und die nach Antoine (O) um 0,023
% von den IF97-Daten ab. Die DIPPR-Methode bietet in
CHEMCAD weitere Stoffeigenschaften für Wasser und
Wasserdampf. Damit lässt sich leicht ein Vergleich mit den
oben erwähnten Berechnungsmethoden durchführen.

Die Berechnungen in B-F (IAPWS 1984) und in K (CD) werden in VBA durchgeführt. Um zu dieser VBA-Berechnung zu gelangen, muss man Alt + F11 eingeben. Unter Module findet man



Dies sind einzelne Berechnungsfunktionen. Wählt man „Berechnen“ gelangt man zu

```
Sub Berechnung()  
    'Knopf "Neu berechnen", Aufrufen der einzelnen Berechnungsmodule  
    'Ergebnisse werden in die Tabelle und in die Grafik geschrieben  
  
    Dichte_Wasser  
    Dichte_Sattdampf  
    Dampfdruck  
    Viskosität1  
    Viskosität2  
  
End Sub
```

Dies ist das Programm, welches ausgeführt wird, wenn man auf „Berechnen“ klickt. Darin werden mehrere Unterprogramme wie z.B. Dampfdruck ausgeführt. Jedes Unterprogramm füllt die Tabelle auf und stellt Daten für die Grafik zur Verfügung.

Am Beispiel Dampfdruck soll dies näher erläutert werden.



In dem nachstehenden Programm Dampfdruck werden die Temperaturen in A gelesen und daraus der Dampfdruck mit der Funktion $pD(T)$ berechnet. Dies geht im Detail aus den Kommentaren hervor. Die Ergebnisse werden sowohl in die Tabelle nach D als auch in die Grafik geschrieben.

```

Sub Dampfdruck()
'Berechnen des Dampfdrucks und Übertragung in die Grafiktabelle "pD=f(T)"
Columns("A:A").Select
M = Application.Count(Columns("A:A")) 'berechnet die letzte Datenzeile (22)
For i = 2 To M + 1 'i = 2 ....
    Range("A" & i).Select 'wählt 1. Zelle in A = aktive Zelle
    a = pD(ActiveCell.Value) 'berechnet a-pD mit der Temperatur in der
    ActiveCell.Offset(0, 3).Activate 'Schreibt Ergebnisse nach D
    ActiveCell.FormulaR1C1 = a
Next i
Sheets("pD=f(t)").Select 'Wählt Tabelle
    With ActiveChart.SeriesCollection(1) 'Öffnet Grafikdaten
        .XValues = Sheets("Tabelle1").Range("A2:A" & M + 1) 'schreibt Tempera
        .Values = Sheets("Tabelle1").Range("D2:D" & M + 1) 'schreibt Dampfdr
    End With
Sheets("Tabelle1").Select 'Wählt Tabelle1
End Sub

Function pD(T) As Double
Const a1 = -7.85823, a2 = 1.83991, a3 = -11.7811
Const a4 = 22.6705, a5 = -15.9393, a6 = 1.77516
Const Tc = 647.14 'K'
Const rhoc = 322 'kg/m³'
Const Pc = 22064000 'Pa'
Dim Tau, Teta, u_b As Double
T = T + 273.15
Teta = T / Tc
u_b = Tc / T
Tau = 1 - Teta
pD = Pc * Exp(u_b * (a1 * Tau + (a2 * Tau ^ 1.5) + (a3 * Tau ^ 3) + _
(a4 * Tau ^ 3.5) + (a5 * Tau ^ 4) + (a6 * Tau ^ 7.5)))
End Function

```

Natürlich kann man die Funktion pD in Excel wie üblich direkt benutzen. Dies befindet sich in D31.