

Lernzettel

Gleichgewichtsberechnungen in
verfahrenstechnischen Systemen: Flash-,
Destillations- und Stabilitätsberechnungen

Universität: Technische Universität Berlin
Kurs/Modul: Thermodynamik II
Erstellungsdatum: September 6, 2025



Zielorientierte Lerninhalte, kostenlos!
Entdecke zugeschnittene Materialien für deine Kurse:

<https://study.AllWeCanLearn.com>

Thermodynamik II

Lernzettel: Thermodynamik II

(Gleichgewichtsberechnungen in verfahrenstechnischen Systemen: Flash-, Destillations- und Stabilitätsberechnungen)

(1) Grundlagen: Gleichgewichts- und Phasengleichgewichte

Gleichgewichtskriterium in verfahrenstechnischen Systemen. Bei Festigkeit von Temperatur T und Druck P gilt für jedes Bestandteil

$$\mu_i^\alpha(T, P, \mathbf{x}) = \mu_i^\beta(T, P, \mathbf{y})$$

für die beteiligten Phasen α, β . Hier ist μ_i das chemische Potential von Komponente i . Für ideale oder teildiskrete Systeme kann dieses Gleichgewicht durch

$$G(T, P, \mathbf{x}) \quad \text{minimieren}$$

bzw. durch die Gleichheit der Phasenchemischen Potentiale beschrieben werden. Die Phasenregel (Gibbs-Phase Rule) liefert die Anzahl der unabhängigen Freiheitsgrade.

Raoult-/Henry-Gleichungen (Wegweiser, Gas-Phasen-Gleichgewicht). Für binäre bzw. mehrkomponentige Mischungen gilt in der VLE (Vapor-Liquid Equilibrium):

$$\text{Idealität (Raoult):} \quad P y_i = x_i P_i^{\text{sat}}(T),$$

$$\text{Nichtideale Lösungen:} \quad P y_i = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}(T),$$

wobei $P_i^{\text{sat}}(T)$ der Sättigungsdampfdruck von Komponente i und γ_i das Aktivitätskoeffizient i ist. Für dilute Komponenten gilt auch Henrys Gesetz als Näherung, $p_i = K_i x_i$ mit K_i Henry-Konstante.

Thermodynamische Größen.

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \quad \text{mit der Aktivität } a_i.$$

P-T-Zustandsbezug und Sättigungskurven. Sättigungsdampfdruckdaten $P_i^{\text{sat}}(T)$ oft über Antoine-Formel

$$\log_{10} P_i^{\text{sat}} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i},$$

mit Einheiten von Bar bzw. kPa, je nach Datenbasis.

Mehrkomponenten- und Phasen-Gleichgewichte. Für mehr als zwei Bestandteile gelten die gleichen Prinzipien pro Komponente, ergänzt durch die gemeinsamen Gleichgewichtsbedingungen und den Massenausgleich über alle Phasen.

Gleichgewichtskriterien in der Praxis. - Bestimme $K_i = y_i/x_i = \gamma_i P_i^{\text{sat}}/P$ (falls vorhanden). - Löse die Massen- und Gleichgewichtsbeziehungen, um x_i und y_i zu erhalten. - Prüfe, ob weitere Phasen energetisch stabil sind (Stabilitätstests).

(2) Gleichgewichtsgrößen: Mehrphasen- und Reaktionsgleichgewicht

Vapor-Liquid-Gleichgewicht (VLE) in Endzuständen.

$$P y_i = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}(T), \quad i = 1, \dots, N$$

mit $\sum_i x_i = 1$, $\sum_i y_i = 1$.

Aktivität-Koeffizienten-Modelle. - Ideale Lösung: $\gamma_i = 1$. - Nichtideale Lösungen: z. B. Margules-, Wilson-, NRTL-, UNIQUAC-Modelle zur Bestimmung γ_i aus Temperatur und Zusammensetzung.

Gleichgewichtskonstanten.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}(T)}{P}$$

Phasenwechsel in verfahrenstechnischen Systemen. - Flash-Gleichgewicht: Einzugsgröße $(F, z_i; T, P)$ spaltet sich in Volumenströme V (Dampf) und L (Liquid). - Destillations-Gleichgewicht: Mehrstufen-Trennung mit Dampf- und Flüssig-Phasen entlang von Betriebslinien.

(3) Flash-Berechnungen (eine Stufe)

Gegeben F (Feed-Menge), Zusammensetzung z_i , Druck P , Temperatur T . **Ziel:** Bestimme V , L , x_i und y_i .

Massenbilanz pro Komponente:

$$F z_i = L x_i + V y_i \quad (i = 1, \dots, N), \quad F = L + V$$

Gleichgewichtsrelationen (Raoult/):

$$P y_i = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}(T)$$

Rachford-Rice-Formel (Vaporfraktion). Definiere die Vaporfraktion $f_V = \frac{V}{F}$. Bestimme $K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P}$. Dann löse

$$\sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + f_V (K_i - 1)} = 0$$

für f_V . Danach

$$x_i = \frac{z_i}{1 + f_V (K_i - 1)}, \quad y_i = K_i x_i \quad (i = 1, \dots, N).$$

Anmerkungen. - Für ideale Systeme ($\gamma_i = 1$) wird $K_i = P_i^{\text{sat}}/P$. - Die Lösung erfolgt iterativ (Numerik: Newton, False Position, oder schlicht Bracketing).

Beispiel (Binäres System, Raoult, konstante Daten). Für eine einfache Binary mit Komponenten A/B und $P_i^{\text{sat}}(T)$ sowie P gegeben: $K_A = \frac{P_A^{\text{sat}}}{P}$ und $K_B = \frac{P_B^{\text{sat}}}{P}$. Mit Feed-Zusammensetzung z_A bestimmt man f_V aus der Rachford-Rice-Gleichung und berechnet danach x_A, y_A .

Zusammenfassung der Schritte (Flash). - Schritt 1: Daten sammeln ($P_i^{\text{sat}}(T)$, γ_i ggf., z_i , F , P , T). - Schritt 2: $K_i = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P}$ bestimmen. - Schritt 3: Rachford-Rice lösen für f_V . - Schritt 4: Bestimme x_i, y_i aus $x_i = z_i / [1 + f_V(K_i - 1)]$ und $y_i = K_i x_i$. - Schritt 5: Prüfen, ob $L > 0, V > 0$ und alle x_i, y_i ok.

(4) Destillationsberechnungen (Mehrstufen, grobe Orientierung)

Ziel. Trennung eines Mehrkomponenten-Systems in Destillat (oben) und Bottom-Produkt (unten) mit bestimmten D- und B-Qualitäten bzw. -Mengen.

Basisannahme (Binary/ideal). Für Binärsysteme mit Raoult-Gleichungen gilt im Näherungsfall $y_i = K_i x_i$ mit $K_i = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P}$ bzw. $K_i = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P}$.

Typische Näherungsverfahren. - McCabe–Thiele-Diagramm (Binary, einfache Einführung): Legt eine Aufstiegs- und eine Strecklinie fest, anhand derer die Anzahl der theoretischen Platten geschätzt wird. Betriebslinien hängen von Rückflussverhältnis R bzw. dem Verhältnis L/V ab. - Fenske-Gleichung (Minimumzahl von theoretischen Platten bei Totalrückfluss):

$$N_{\min} = \frac{\log \left(\frac{x_D}{1-x_D} \cdot \frac{1-x_B}{x_B} \right)}{\log \alpha}$$

mit α dem relativen Sättigungsverhältnis der Komponentenkonzentrationen.

Wichtige Größen. - D: Destillatfluss (oben), B: Bottom-Produktfluss (unten). - x_D : Zusammensetzung des Destillats, x_B : Zusammensetzung des Bodenprodukts. - R = Refluxverhältnis (falls angewendet).

Hinweis. Die vollständige Column-Design-Berechnung erfordert in der Praxis detaillierte Tray-/Stage-Modelle oder Packungsmodelle sowie eine numerische Lösung der Massen- und Gleichgewichtsbeziehungen über alle Stufen. In dieser Lernhilfe wird der Einstieg durch die beschriebenen Konzepte und die obigen Gleichungen ermöglicht.

Stabilität und Trennschärfe (Stabilitätskriterium). Bei gegebenem T , P und Zusammensetzung \mathbf{z} prüft man, ob energetisch zwei Phasen stabiler sind als ein einziges Phasengleichgewicht. Praktisch wird meist der sogenannte Stabilitätstest angewendet (Tangentenniveau-Verfahren): Falls die Gibbs-Grenzfläche für das gegebene System durch den Trennlinien-Test eine triviale Lösung besitzt, ist der Zustand stabil, andernfalls lässt sich eine zweite Phase bilden. In der Praxis stößt man auf zwei Schritte: (i) Prüfung auf Möglichkeiten der Bildung einer zweiten Phase, (ii) falls vorhanden, Bestimmung der Zusammensetzung beider Phasen durch Gleichgewichtsbedingungen.

Zusammenfassung zur Praxis. - Für VLE-Aufgaben stets K_i aus $P_i^{\text{sat}}(T)$ und eventueller Nichtidealität bestimmen. - Flash liefert eine kompakte Methode zur Bestimmung von Phasenanteilen und Zusammensetzungen. - Destillationsberechnungen bauen meist auf VLE-Primitiven auf (Raoult/) und erfordern weitere Näherungsverfahren (McCabe–Thiele, Fenske/Underwood/Gilliland, etc.). - Stabilitätstests helfen, zu entscheiden, ob eine eingeschlossene Zusammensetzung zu einer einphasigen oder mehrphasigen Lösung führt.

Hinweis zur Struktur. Diese Lernzettel-Datei folgt der vorgegebenen Struktur mit formalen Gleichungen in separaten Zeilen, nutzt klare Abschnitte, und behält eine gute Leserichtung durch

kurze Zeilenbreiten. Alle Formeln sind sauber escaped (z. B. $f_V = \frac{V}{F}$) und der Header/Footer entspricht der Vorlage.