

Lösung Übungsserie 3

Chemisches Gleichgewicht & Exergie

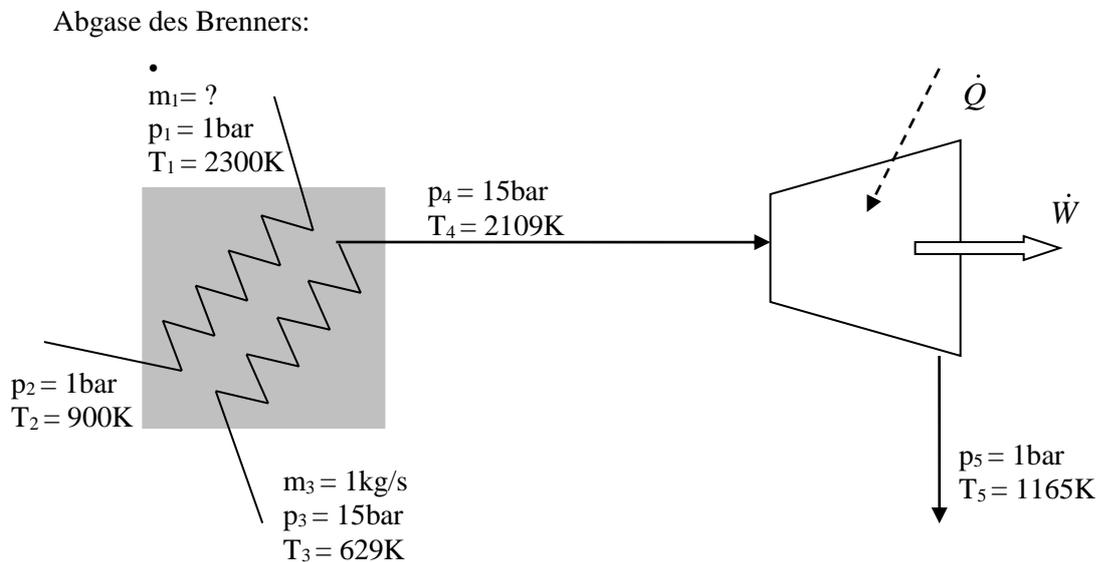
Formeln

Molare Entropie (ideales Gas): $s(T, p) = s^0(T, p_0) - R \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$

Exergie: $ex = (u - u_0) + p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0)$

Exergiebilanz (offene Systeme): $\sum \dot{m}_{in} ex_{in} - \sum \dot{m}_{out} ex_{out} + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} - \dot{W} - \dot{E}x_{verl.} = 0$

Aufgabe 1 – Exergie und Wärmeverluste



Brenner

- a) **Wie viel Abgasmassenstrom produziert der Brenner, wenn pro Sekunde 3 mol Methan verbrannt werden?**

Bei der Verbrennung von einem Mol Methan ergeben sich 0.29067 kg Abgas:

$$1 \cdot M_{CO_2} + 2 \cdot M_{H_2O} + 2 \cdot \frac{79}{21} M_{N_2} = 290.67 \frac{g}{mol}$$

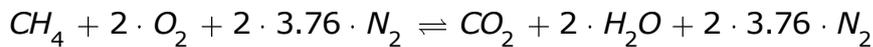
Für einen Molenstrom von 3 mol/s Methan, bekommt man also 0.872 kg/s Abgas.

- b) **Wie viele Prozent N_2 sind am Ende der Verbrennung (bei $p_1 = 1 \text{ bar}$, $p_{ref} = 1 \text{ bar}$, $T = 2300 \text{ K}$) dissoziiert, unter der Annahme chemischen Gleichgewichts?**

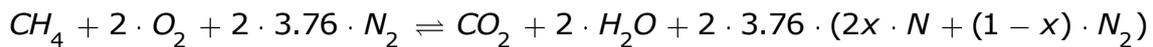
N_2 Dissoziation verläuft gemäss folgender Reaktion: $N_2 \rightleftharpoons 2 \cdot N$

Wenn ein Anteil x der N_2 dissoziiert bekommt man: $N_2 \rightarrow 2 \cdot x \cdot N + (1 - x) \cdot N_2$

Für eine stöchiometrische Verbrennung von CH_4 ohne Dissoziation ergibt sich:



Ersetzt man nun die N_2 in dieser Verbrennungsreaktion durch die oben angegebene Dissoziation, bekommt man die Zusammensetzung des Abgases mit Dissoziation:



Der Anteil N und N_2 , also x im Gleichgewicht wird durch die Gleichgewichtskonstante der Dissoziationsreaktion vorgegeben:

$$N_2 \rightleftharpoons 2N \quad \Rightarrow \quad K_p = \frac{X_N^2}{X_{N_2}} \cdot \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)^{2-1} = 10^{-14.818} \quad (\text{Tab. A-27-2300K})$$

Die Drücke sind gegeben und die Molanteile X_N und X_{N_2} im Abgas folgen aus der Abgaszusammensetzung:

$$X_N = \frac{2 \cdot 3.76 \cdot 2x}{n_{tot}} \quad \text{und} \quad X_{N_2} = \frac{2 \cdot 3.76 \cdot (1 - x)}{n_{tot}}$$

$$\text{mit } n_{tot} = 1 + 2 + 2 \cdot 3.76 \cdot (2x + (1 - x)) = 10.52 + 7.52x$$

$$\text{somit wird } K_p = \left(\frac{2 \cdot 3.76 \cdot 2x}{10.52 + 7.52x} \right)^2 \cdot \left(\frac{10.52 + 7.52x}{2 \cdot 3.76 \cdot (1 - x)} \right) = 10^{-14.818}$$

Lösen der nichtlinearen Gleichung nach x ergibt: $x \approx 2.306 \cdot 10^{-8}$

Bestimmen der Gleichgewichtskonstante K_c basierend auf K_p :

$$\begin{aligned}
 K_p(T) &= \prod_k \left(\frac{p_k}{p_{ref}} \right)^{v_k'' - v_k'} = \prod_k \left(\frac{X_k \cdot p}{p_{ref}} \right)^{v_k'' - v_k'} = \prod_k \left(\frac{n_k}{n_{tot}} \frac{p}{p_{ref}} \right)^{v_k'' - v_k'} \\
 &= \prod_k \left(\frac{n_k}{V} \frac{RT}{p_{ref}} \right)^{v_k'' - v_k'} = \prod_k \left(c_k \right)^{v_k'' - v_k'} \left(\frac{RT}{p_{ref}} \right)^{v_k'' - v_k'} = K_c \prod_k \left(\frac{RT}{p_{ref}} \right)^{v_k'' - v_k'} \\
 \Rightarrow K_c(2300K) &= K_p \left(\frac{p_{ref}}{RT} \right)^{2-1} = 7.95 \times 10^{-15}
 \end{aligned}$$

WÄRMETAUSCHER

- a) Wie viel Energie wird zwischen den beiden Gasen ausgetauscht? Wie gross sind die Energieverluste?

Energiebilanz für Strom 1-2 (1. HS):

$$\Delta \dot{H} = \dot{Q} - \dot{W} \Rightarrow \dot{Q}_1 = \dot{m}_1 (h_2 - h_1) = \dot{m}_1 c_{p1} (T_2 - T_1) = -1489 \text{ kJ / s}$$

Energiebilanz für Strom 3-4:

$$\Delta \dot{H} = \dot{Q} - \dot{W} \Rightarrow \dot{Q}_3 = \dot{m}_3 (h_4 - h_3) = \dot{m}_3 c_{p_{luft}} (T_4 - T_3) = 1489 \text{ kJ / s}$$

Wie in den Hinweisen angegeben, arbeitet der Wärmetauscher ohne energetische Verluste, die energetische Effizienz ist 100%.

- b) Bestimme die Exergieänderung der beiden Gasströme.

Exergiebilanz des Stroms 1-2:

$$\begin{aligned}
 \Delta Ex_{1 \rightarrow 2} &= \dot{m}_1 (ex_2 - ex_1) \\
 &= \dot{m}_1 \left[(h_2 - h_1) - T_0 (s_2 - s_1) \right] \\
 &= \dot{m}_1 \left[c_{p1} (T_2 - T_1) - T_0 \left(c_{p1} \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{R}{M} \ln \frac{p_2}{p_1} \right) \right] \quad \text{Ideales Gas und } p_1 = p_2 \\
 &= -1189.53 \text{ kW}
 \end{aligned}$$

Analog kann die Exergieänderung des Stroms 3-4 bestimmt werden:

$$\Delta Ex_{3 \rightarrow 4} = \dot{m}_3 (ex_4 - ex_3) = 1123.75 \text{ kW}$$

Vergleichen der beiden Werte zeigt, dass ein Teil der Exergie trotz der 100% energetischen Effizienz verloren geht.

- c) Bestimme die Exergieverluste und erkläre, woher diese Verluste kommen.

Exergiebilanz des Wärmetauschers:

$$\begin{aligned}
 \sum \dot{m}_{in} ex_{in} - \sum \dot{m}_{out} ex_{out} + \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \cdot \dot{Q} - \dot{W} - \dot{Ex}_{verl.} &= 0 \\
 \Rightarrow \dot{Ex}_{verl.} &= \sum \dot{m}_{in} ex_{in} - \sum \dot{m}_{out} ex_{out} = \dot{m}_1 (ex_1 - ex_2) + \dot{m}_3 (ex_3 - ex_4) = -(\Delta Ex_{1 \rightarrow 2} + \Delta Ex_{3 \rightarrow 4}) = 66 \text{ kW}
 \end{aligned}$$

Entropieproduktion:

$$\Delta S = \sum \dot{m}_{out} s_{out} - \sum \dot{m}_{in} s_{in} = \dot{m}_1 (s_2 - s_1) + \dot{m}_3 (s_4 - s_3) = \dot{m}_1 c_{p1} \ln \frac{T_2}{T_1} + \dot{m}_3 c_{p_{luft}} \ln \frac{T_4}{T_3} = 219 \text{ W/K}$$

$$\Rightarrow \dot{E}x_{verl.} = T_0 \Delta S = 66 \text{ kW}$$

Exergie geht verloren wegen den Irreversibilitäten des Wärmeaustausches zwischen beiden Strömen:

Die Wärme des Stroms 1-2 wird bei einer mittleren Temperatur $T_{12}=(T_1+T_2)/2$ abgegeben. Diese Wärme wird dem Strom 3-4 dagegen bei einer mittleren Temperatur $T_{34}=(T_3+T_4)/2$ zugeführt. Da $T_{12}>T_{34}$ ist, geht beim Wärmeaustausch Qualität verloren, die Exergie nimmt ab. Die Differenz zwischen den Temperaturen, bei welchen die Wärme abgegeben resp. zugeführt wird, ist deshalb ein wichtiger Indikator für die exergetische Effizienz eines Wärmetauschers.

TURBINE

a) Berechne die maximale Leistung der Turbine.

$$1. \text{ Hauptsatz für offene Systeme: } \Delta \dot{H} = \dot{Q} - \dot{W}$$

Die maximale Leistung wird erreicht, wenn die Turbine adiabat arbeitet:

$$\Rightarrow \dot{W} = \dot{Q} - \Delta \dot{H} = -\dot{m}_3 (h_5 - h_4) = -\dot{m}_3 c_{p_{luft}} (T_5 - T_4) = 949 \text{ kW}$$

b) Bestimme die dazugehörigen Exergieverluste

Exergiebilanz der Turbine:

$$\sum \dot{m}_{in} ex_{in} - \sum \dot{m}_{out} ex_{out} + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \cdot \dot{Q} - \dot{W} - \dot{E}x_{verl.} = 0$$

$$\Rightarrow \dot{E}x_{verl.} = \dot{m}_3 (ex_4 - ex_5) - \dot{W} \quad 1.HS \text{ (Punkt a)}$$

$$= \dot{m}_3 \left[(h_4 - h_5) - T_0 (s_4 - s_5) \right] + \dot{m}_3 (h_5 - h_4)$$

$$= \dot{m}_3 \left[-T_0 \left(c_{p_{luft}} \ln \frac{T_4}{T_5} - \frac{R}{M_{luft}} \ln \frac{p_4}{p_5} \right) \right] \quad \text{ideales Gas, } c_p \text{ konstant}$$

$$= 28.7 \text{ kW}$$

Da die Exergieverluste einer adiabaten Turbine nur von der Entropie der Massenströme abhängig sind, ist die exergetische Effizienz proportional zum isentropen Wirkungsgrad.

c) Wegen einer Alterung der Isolation verliert die Turbine Wärme zur Umgebung ($\dot{Q}=-100\text{kJ/s}$) bei einer mittleren Isolationstemperatur $T_i=1500\text{K}$. Berechne die neue Leistung der Turbine unter der Annahme, dass sich die Auslassbedingungen der Turbine nicht ändern.

$$1. \text{ Hauptsatz für offene Systeme: } \Delta \dot{H} = \dot{Q} - \dot{W}$$

$$\Rightarrow \dot{W} = \dot{Q} - \Delta \dot{H} = -100 \text{ kJ/s} - \dot{m}_3 (h_5 - h_4) = -100 \text{ kJ/s} - \dot{m}_3 c_{p_{luft}} (T_5 - T_4) = 849 \text{ kW}$$

d) Bestimme die Exergieverluste beim Turbinenbetrieb unter den in Punkt c) gegebenen Bedingungen.

Exergiebilanz der Turbine:

$$\sum \dot{m}_{in} ex_{in} - \sum \dot{m}_{out} ex_{out} + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} - \dot{W} - \dot{E}x_{verl.} = 0$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \dot{E}x_{\text{verl.}} &= \dot{m}_3 (ex_4 - ex_5) + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} - \dot{W} \\ &= \dot{m}_3 [(h_4 - h_5) - T_0 (s_4 - s_5)] + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} - \dot{W} \quad (\text{A})\end{aligned}$$

Anhand Gleichung (A) und der Beziehungen für die Enthalpie und die Entropie für ideale Gase kann jetzt der Exergieverlust bestimmt werden.

Die Ursache des Exergieverlustes wird klarer, wenn wir den 1. HS aus Punkt c) in die Gleichung (A) einsetzen:

$$\begin{aligned}\dot{E}x_{\text{verl.}} &= -\dot{Q} + \dot{W} + \dot{m}_3 [-T_0 (s_4 - s_5)] + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} - \dot{W} \\ \Rightarrow \dot{E}x_{\text{verl.}} &= -T_0 \dot{m}_3 (s_4 - s_5) - \frac{T_0}{T} \dot{Q} = T_0 \dot{\sigma} \\ \Rightarrow \dot{E}x_{\text{verl.}} &= 28.7 \text{ kW} - \frac{T_0}{1500 \text{ K}} \dot{Q} = 48.7 \text{ kW}\end{aligned}$$

Wie vorher, geht ein Teil der Exergie verloren wegen der Entropieproduktion im System (wegen Druckverlusten, Reibung etc.). Zusätzlich geht aber auch ein Teil der Exergie verloren wegen Irreversibilitäten des Wärmeaustausches mit der Umgebung.

Aufgabe 2 – Einfluss p,T,n

Für die Reaktion $N_2 \rightleftharpoons 2N$, drücken wir zuerst K_p in Funktion der Konzentrationen aus:

$$K_p(T) = \frac{X_N^2}{X_{N_2}} \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)^{2-1}$$

Mit einer globalen Reaktion $N_2 \rightarrow aN_2 + bN$ für das Gesamtsystem und $2a + b = 2$, erhalten wir

$$K_p(T) = \frac{X_N^2}{X_{N_2}} \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)^{2-1} = \frac{b^2}{a} \left(\frac{p/p_{ref}}{a+b} \right) = \frac{b^2}{(1-b/2)} \left(\frac{p/p_{ref}}{1+b/2} \right) = \frac{4b^2}{4-b^2} \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)$$

Einfluss von äusseren "Zwängen":

- a) In der Tabelle A-32 sehen wir, dass K_p mit steigender Temperatur zunimmt, also wird die Vorwärtsreaktion durch steigende Temperaturen begünstigt (**mehr N**). Daraus folgt, dass die Reaktion $N_2 \rightleftharpoons 2N$ eine endothermische Reaktion ist.

$$K_p(T) \uparrow \text{ wenn } T \uparrow \Rightarrow \frac{4b^2}{4-b^2} \uparrow \quad (p = \text{konst.}) \Rightarrow b \uparrow$$

- b) Wenn der Druck im System zunimmt, versucht das System diesem entgegenzuwirken indem es die Anzahl Mole verkleinert. Dies bedeutet, dass das chemische Gleichgewicht sich mehr auf die Seite begibt (der Reaktion), auf welcher die Anzahl Mole kleiner ist. In diesem Fall auf die Seite des N_2 (**weniger N**).

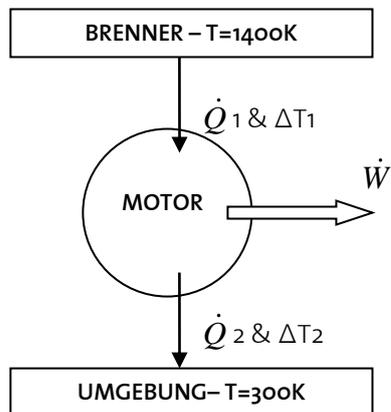
$$K_p(T) = \text{konst.} \text{ wenn } T = \text{konst.} \Rightarrow \text{wenn } \left(\frac{p}{p_{ref}} \right) \uparrow \text{ dann } \frac{4b^2}{4-b^2} \downarrow \Rightarrow b \downarrow$$

- c) Eine Zugabe von N_2 verursacht eine höhere N_2 -Konzentration. Auch in diesem Fall wirkt das System der Störung entgegen, indem es die N_2 -Konzentration versucht zu verringern, also wird die Reaktion in Richtung N begünstigt (**mehr N**).

$$\left. \begin{array}{l} K_p(T) = \text{konst.} \text{ if } T = \text{konst.} \\ \left(\frac{p}{p_{ref}} \right) = \text{konst.} \text{ if } p = \text{konst.} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{X_N^2}{X_{N_2}} = \text{konst.} \rightarrow \text{wenn } X_{N_2} \uparrow \Rightarrow X_N \uparrow$$

Aufgabe 3 – Exergie & Effizienz eines Wärmestroms

Ein Brenner liefert einen konstanten Wärmestrom von $\dot{Q}_1 = 1000 \text{ MW}$ bei einer konstanten Temperatur $T_1 = 1400 \text{ K}$. Der Wärmestrom des Brenners wird durch einen Carnot-Motor in Arbeit umgewandelt, welcher in einer Umgebung bei $T_2 = 300 \text{ K}$ arbeitet.



- Berechne die vom Motor gelieferte Arbeit, die Energie- und Exergieverluste
 - falls alle Wärmeaustausche isotherm stattfinden ($\Delta T = 0 \text{ K}$).
 - falls die Wärmeaustausche vom Brenner zum Motor und vom Motor zur Umgebung mit einer Temperaturdifferenz $\Delta T = 500 \text{ K}$ resp. 50 K stattfinden.
- Zeichne für beide Fälle den *Energiefluss* und berechne den dazugehörigen energetischen Wirkungsgrad.
- Zeichne für beide Fälle den *Exergiefluss* und berechne den exergetischen Wirkungsgrad.
- Woher kommt der Unterschied zwischen den beiden Wirkungsgraden? Welche Definition des Wirkungsgrades beschreibt am besten, wie effizient der Wärmestrom angewendet wird?

a-1)

$$\dot{W}_1 = n_{\text{Carnot}} \cdot \dot{Q}_1 = \frac{T_H - T_L}{T_H} \dot{Q}_1 = \frac{1400 \text{ K} - 300 \text{ K}}{1400 \text{ K}} 1000 \text{ MW} = 786 \text{ MW}$$

$$\text{Der Energieverlust beträgt } \dot{E}_{\text{verl},1} = \dot{Q}_1 - \dot{W}_1 = 1000 \text{ MW} - 786 \text{ MW} = 214 \text{ MW}$$

$$\text{Der Exergieverlust beträgt } \dot{E}x_{\text{verl},1} = 0 \text{ da } \Delta T_1 = \Delta T_2 = 0$$

a-2)

$$\dot{W}_2 = n'_{\text{Carnot}} \cdot \dot{Q}_1 = \frac{T'_H - T'_L}{T'_H} \dot{Q}_1 = \frac{900 \text{ K} - 350 \text{ K}}{900 \text{ K}} 1000 \text{ MW} = 611 \text{ MW}$$

$$\text{Der Energieverlust beträgt } \dot{E}_{\text{verl},2} = \dot{Q}_1 - \dot{W}_2 = 1000 \text{ MW} - 611 \text{ MW} = 389 \text{ MW}$$

$$\text{Der Exergieverlust aufgrund von } \Delta T_1 \text{ und } \Delta T_2 \text{ beträgt } \dot{E}x_{\text{verl},2,\text{tot}} = \dot{W}_1 - \dot{W}_2 = 175 \text{ MW}$$

Der Exergieverlust zwischen $T'_L = 350 \text{ K}$ and $T_L = 300 \text{ K}$ ist

$$\dot{E}x_{\text{verl},2,350-300} = \left(1 - \frac{T_L}{T'_L}\right) \cdot \dot{E}_{\text{verl},2} = \frac{350 \text{ K} - 300 \text{ K}}{350 \text{ K}} 389 \text{ MW} = 56 \text{ MW}$$

Der Exegieverlust zwischen $T_H=1400\text{ K}$ und $T'_H=900\text{ K}$ ist

$$\dot{E}x_{\text{ver}2,1400-900} = \dot{E}x_{\text{ver}2,1400-300} - \dot{E}x_{\text{ver}2,900-300} = \left[\left(1 - \frac{300\text{K}}{1400\text{K}} \right) - \left(1 - \frac{300\text{K}}{900\text{K}} \right) \right] \cdot \dot{Q}_1$$

$$\dot{E}x_{\text{ver}2,1400-900} = 119\text{ MW} = \dot{E}x_{\text{ver}2,\text{tot}} - \dot{E}x_{\text{ver}2,350-300}$$

b) (1.) $n_{\text{energy}}=78.6\%$

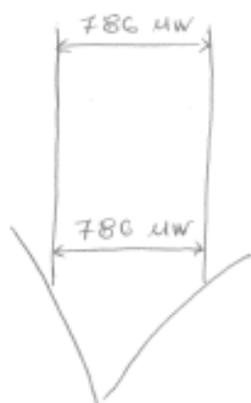
(2.) $n_{\text{energy}}=61.1\%$



c)

(1.) $n_{\text{exergy}}=100\%$

(2.) $n_{\text{exergy}}=(611/786)\text{ MW} = 78\%$



d)

Der Unterschied kommt von den unterschiedlichen Definitionen. Der energetische oder Carnot-Wirkungsgrad bestimmt die Obergrenze des thermischen Wirkungsgrades für einen optimalen Prozess. Er gibt das Verhältnis zwischen gewonnener mechanischer Leistung und der zugeführten Wärmeleistung an. Der Carnot-Wirkungsgrad ist dabei eine theoretische Grösse, womit Aussagen über die Auslegung des Kreisprozesses getroffen werden können (Wahl der Temperaturniveaus, Berücksichtigung von Wärmeverlusten etc.).

Da sich thermische Energie nicht vollständig in andere Energieformen wie z. B. mechanische Energie umwandeln lässt, wurde der Begriff Exergie eingeführt. Die Exergie ist der Teil der thermischen Energie, der in Arbeit umgewandelt werden kann. Der exergetische oder isentrope Wirkungsgrad ist das Verhältnis zwischen der gewonnenen mechanischen Leistung und der Exergie. Darum beschreibt der exergetische Wirkungsgrad am besten, wie effizient ein zugeführter Wärmestrom verwertet werden kann.