

## Musterlösung Übungsserie 4

### Aufgabe 1 – Chemische Exergie

In einem adiabaten Brenner erfolgt die Verbrennung des Kraftstoffes CH<sub>4</sub> bei konstantem Druck p = 1 atm. Die Luft und der Kraftstoff fliessen getrennt in den Brenner unter den Bedingungen T<sub>1</sub> = 298 K und p<sub>1</sub> = 1 atm. Die Abgase verlassen den Brenner bei einer Temperatur T<sub>2</sub> = 2300 K für λ = 1.

- Berechnen Sie die chemische Exergie von 1 mol CH<sub>4</sub>. Wie verhält sich dieser Wert zu der Reaktionsenthalpie (~oberer Heizwert des Brennstoffes: H<sub>o</sub>)?

Für die Zusammensetzung der Umgebungsstoffe wird Modell II der Tabelle A-31 angenommen, bei welchem die Molanteile der einzelnen Komponenten in der Umgebung folgendermassen gegeben sind:

$$X_{N_2}^e = 0.7567$$

$$X_{O_2}^e = 0.2035$$

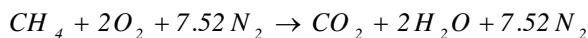
$$X_{H_2O}^e = 0.0312$$

$$X_{CO_2}^e = 0.0003$$

### Lösung:

#### Chemische Exergie des Kraftstoffes (CH<sub>4</sub>)

Die chemische Exergie eines Kraftstoffes ist die theoretisch maximale Arbeit die aus einer Verbrennungskammer genutzt werden kann, wenn der Kraftstoff in die Brennkammer mit T<sub>o</sub>, P<sub>o</sub> eintritt und dort vollständig mit den Umgebungsstoffen umgesetzt wird.



$$\Delta Ex_{reaction} = ex_{CO_2} + 2ex_{H_2O} + 7.52ex_{N_2} - ex_{CH_4} - 2ex_{O_2} - 7.52ex_{N_2} = ex_{CO_2} + 2ex_{H_2O} - ex_{CH_4} - 2ex_{O_2}$$

$$\Delta G_{reaction} = g_{CO_2} + 2g_{H_2O} + 7.52g_{N_2} - g_{CH_4} - 2g_{O_2} - 7.52g_{N_2} = g_{CO_2} + 2g_{H_2O} - g_{CH_4} - 2g_{O_2}$$

$\Delta Ex_{reaction} = \Delta G_{reaction}$  gilt bei Standardbedingungen.

So erhält man abschliessend:

$$ex_{CH_4} = g_{CH_4} + 2g_{O_2} - g_{CO_2} - 2g_{H_2O} - 2ex_{O_2} + ex_{CO_2} + 2ex_{H_2O}$$

Man verwendet:  $g_i = g_{f,i}^o + g(T,P) - g(T_{ref},P_{ref})$ , aber bei  $T=T_1=T_{ref}$  und  $P=P_1=P_{ref}$  ergibt sich  $g_i = g_{f,i}^o$

Um die Exergie des Kraftstoffes ( $ex_{CH_4}$ ) zu berechnen werden die tabellierten Werte für die freie Energie nach Gibbs für jede Komponente  $g_{f,i}^o$  (Tabelle A-30) verwendet. Die Exergie der restlichen an der Reaktion teilnehmenden Stoffe ( $e_{O_2}$ ,  $e_{CO_2}$ ,  $e_{H_2O}$ ) wird entweder berechnet, oder es werden die tabellierten Exergie Werte auf Basis des verwendeten Umgebungsmodells genutzt (Tabelle A-31, Modell II).

Die Exergie eines einzelnen Stoffes der Umgebung ist die verfügbare Arbeit über den Gradient zwischen den Konzentrationen einzelner Stoffe bei Umgebungsbedingungen und der Konzentration der gleichen Stoffe, wenn diese als einzige Stoffe in der Umgebung vorliegen würden.

Die Exergie einer einzelnen Substanz wird wie folgt berechnet:

$$ex_i = (h_0 - h) - T_o \cdot (s_0 - s) = (h_0 - h) - T_o \cdot \left( \left( s_i^0 - R_u \ln \left( \frac{P_{ref}^e}{P_o} \right) \right) - \left( s_i^0 - R_u \ln \left( \frac{P_i^e}{P_o} \right) \right) \right)$$

Da bei Standardbedingungen operiert wird die Enthalpiedifferenz zu null. Bei der Entropiedifferenz fallen Entropie bei Standardbedingungen weg sowie die Entropie eines allfälligen Druckunterschieds. Es bleibt nur der Entropieanteil aus dem Molanteil bzw. Partialdruckes eines Umgebungsstoffs übrig:

$$ex_i = -R_u T_o \ln \left( \frac{P_i^e}{P_o} \right) = -R_u T_o \ln \left( \frac{X_i^e P_o}{P_o} \right) = -R_u T_o \ln (X_i^e), \text{ wobei } X_i^e \text{ der Mol-Anteil der}$$

Umgebungsstoffe, nach dem verwendeten Modell darstellt.

$$X_{N_2}^e = 0.7567$$

$$X_{O_2}^e = 0.2035$$

$$X_{H_2O}^e = 0.0312$$

$$X_{CO_2}^e = 0.0003$$

Abschliessend erhält man für die chemische Exergie von Methan mit den Exergien der Umgebungssubstanzen:

$$\begin{aligned} ex_{CH_4} &= g_{CH_4} + 2g_{O_2} - g_{CO_2} - 2g_{H_2O(g)} - 2(-R_u T_o \ln(X_{O_2}^e)) + (-R_u T_o \ln(X_{CO_2}^e)) + 2(-R_u T_o \ln(X_{H_2O}^e)) \\ \Rightarrow ex_{CH_4} &= -50790 + 2 \cdot 0 - (-394380) - 2(-228590) + R_u T_o \ln \left( \frac{(X_{O_2}^e)^2}{X_{CO_2}^e \cdot (X_{H_2O}^e)^2} \right) = 830159.5 \left[ \frac{J}{mol} \right] \end{aligned}$$

Bei Verwendung der tabellierten Werte für die Exergie der Umgebungsstoffe berechnen wir:

$$\begin{aligned} ex_{CH_4} &= g_{CH_4} + 2g_{O_2} - g_{CO_2} - 2g_{H_2O(g)} - 2ex_{O_2} + ex_{CO_2} + 2ex_{H_2O(g)} = 800770 - 2 \cdot 3970 + 19870 + 2 \cdot 9500 = \\ &= 831700 \left[ \frac{J}{mol} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} ex_{CH_4} &= g_{CH_4} + 2g_{O_2} - g_{CO_2} - 2g_{H_2O(l)} - 2ex_{O_2} + ex_{CO_2} + 2ex_{H_2O(l)} = 809360 - 2 \cdot 3970 + 19870 + 2 \cdot 900 = \\ &= 831700 \left[ \frac{J}{mol} \right] \end{aligned}$$

Im ersten Ausdruck wird das Wasser als Wasserdampf ( $e_{H_2O(g)}$ ) und im zweiten als Flüssigkeit ( $e_{H_2O(l)}$ ) angenommen. Die Tatsache, dass beide Terme denselben Wert ergeben, zeigt, dass die Exergie für die Verflüssigung von Wasser gleich der Exergie für die Vermischung des Wasserdampfes ist. Dies ist der Grund warum die Exergie des Kraftstoffes mit dem oberen Heizwert ( $H_o$ ) verglichen wird.

Der obere Heizwert für  $CH_4$  ist 889000 [J/mol] was die gesamte Energie des Kraftstoffes beschreibt. Dieser Wert liegt dabei über der Exergie des Kraftstoffes (ungefähr 831000 [J/mol]).

Anmerkung: Die in der Aufgabenstellung angegebene Abgastemperatur ist für die Berechnung der chemischen Exergie von Methan nicht relevant. Sie wird dennoch angegeben um zu verdeutlichen, dass für die Berechnung der chemischen Exergie die Abgase bei  $T_o$ ,  $p_o$  angenommen werden und somit unabhängig von der Art der Umsetzung sind.

## Aufgabe 2 - Brennstoffzelle

### a) Elektrische Leistung und entstehende Wärme

Die Molmasse von Methanol beträgt  $M_{CH_3OH} = 32 [g/mol]$  und somit ist der Molenstrom:

$$\dot{n} = \frac{\dot{m}_{CH_3OH} [g/s]}{M_{CH_3OH} [g/mol]} = \frac{2.2 \cdot 10^{-3}}{32} = 6.9 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{mol}{s} \right].$$

Da in unserem Fall der Elektronenstrom  $\dot{n}_e = 6 \cdot \dot{n}$  ist, wird der entsprechende Strom zu:

$$\begin{aligned} I &= \dot{n}_e \cdot F = 6 \cdot \dot{n} \cdot F = 6 \cdot 6.9 \cdot 10^{-5} \cdot 96485.3 = 39.9 [A] \\ \tilde{I} &= 0.399 \end{aligned}$$

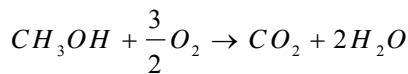
Aus der Kennlinie der Brennstoffzelle, wird  $U(\tilde{I})$  berechnet und die elektrische Leistung

$P_{el} = -U \cdot I$  wird zu:

$$U(\tilde{I}) = 0.2 \cdot \tilde{I}^2 - 0.9 \cdot \tilde{I} + 1.0 = 0.673 [V]$$

$$P_{el} = -U \cdot I = -0.673 \cdot 39.9 = -26.9 [W]$$

Um die entstehende Wärme  $\dot{Q}$  zu berechnen, müssen wir die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  der Globalreaktion wissen:



Unter Standardbedingungen (1 bar, 298 K) wird die Reaktionsenthalpie zu:

$$\begin{aligned}\Delta H_R &= h_{f,CO_2}^o + 2 \cdot h_{f,H_2O}^o - h_{f,CH_3OH}^o - \frac{3}{2}h_{f,O_2}^o \\ \Delta H_R &= -393520 + 2 \cdot (-241820) - (-200890 + \frac{3}{2} \cdot 0) = -676270 \left[ \frac{kJ}{kmol} \right].\end{aligned}$$

Daraus kann die Wärme berechnet werden:

$$\begin{aligned}\dot{Q} + P_{el} &= -\dot{n} \cdot H_U = \dot{n} \cdot \Delta H_R \\ \dot{Q} &= \dot{n} \cdot \Delta H_R - P_{el} = 0.000069 \left[ \frac{mol}{s} \right] \cdot \left( -676270 \left[ \frac{J}{mol} \right] \right) + 26.9 [W] = -19.76 [W].\end{aligned}$$

## b) Maximale Leistung

$$\begin{aligned}P_{el} &= -U \cdot I = -6 \cdot 96485.3 \cdot \dot{n} \cdot U(\tilde{I}(\dot{n})) \\ |P_{el}(\dot{n})| &= \left| 578912 \cdot \dot{n} \cdot (-1.0 + 5210.21 \cdot \dot{n} - 6.70278 \cdot 10^6 \cdot \dot{n}^2) \right|\end{aligned}$$

Das Maximum von  $P_{el}$  ist dort, wo für die erste Ableitung gilt:

$$\frac{d|P_{el}|}{d\dot{n}} = 0$$

Überprüfen ob die zweite Ableitung negativ ist:

$$\frac{d^2|P_{el}|}{d\dot{n}^2} < 0$$

führt zu:

$$\dot{n}^* = 0.000127176 [\text{mol/s}],$$

Dies entspricht dem Massenstrom:

$$\dot{m}^* = \dot{n}^* \cdot M_{CH_3OH} = 0.000127176 [\text{mol/s}] \cdot 32 [\text{g/mol}] = 0.00407 [\text{g/s}].$$

## c) Wärmeströme

Der Strom in dem entsprechenden Betriebspunkt beträgt:

$$I^* = 6 \cdot F \cdot \dot{n}^* = 6 \cdot 96485.3 \cdot 0.000127176 = 73.62 [A] \Rightarrow \tilde{I}^* = 73.62 / 100 = 0.7362$$

Und mit einer elektrischen Leistung von:

$$P_{el}^* = -U(\tilde{I}^*) \cdot I^* = -0.4458 \cdot 73.62 = -32.82 [W]$$

Wird der gesamte Wärmestrom zu:

$$\dot{Q} = \dot{n} \cdot \Delta H_R - P_{el}^* = 0.000127176 \left[ \frac{mol}{s} \right] \cdot \left( -676270 \left[ \frac{J}{mol} \right] \right) + 32.82 [W] = -53.19 [W]$$

Die charakteristischen Spannungen sind:

$$U_H = -\frac{\Delta H_R}{6 \cdot F} = \frac{676270}{6 \cdot 96485.3} = 1.168 [V]$$

$$U_{rev} = -\frac{\Delta G_R^0}{6 \cdot F} = \frac{683160}{6 \cdot 96485.3} = 1.180 [V]$$

Und somit berechnen sich die Wärmeströme im gewählten Betriebspunkt zu:

$$\dot{Q}_{rev} = -(U_H - U_{rev}) \cdot I^* = -(1.168 - 1.18) \cdot 73.62 = 0.8834 [W]$$

$$\dot{Q}_{irrev} = -(U_{rev} - U(I^*)) \cdot I^* = -(1.180 - 0.4458) \cdot 73.62 = -54.052 [W]$$

$$|\dot{Q}_{rev} + \dot{Q}_{irrev}| = |\dot{Q}|$$

#### d) Anzahl Zellen

Bei einem Zellenstapel (seriell geschaltete Zellen) wird die totale elektrische Leistung multipliziert mit der Anzahl Zellen, somit lässt sich die Anzahl Zellen berechnen:

$$P_{el,tot} = z \cdot P_{el}^* \Rightarrow z = \frac{P_{el,tot}}{P_{el}^*} = \frac{30000 W}{32.82 W} = 914 \text{ Zellen}$$

#### e) Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle setzt sich zusammen aus:

$$\eta_{Bz} = \eta_I \cdot \eta_{U,H} = \eta_I \cdot \frac{|P_{el}|}{|P_{el}| + |\dot{Q}|}$$

Für den Betriebspunkt (a) wird dann:

$$I = 0.399 I_{max}$$

$$|P_{el}| = 26.9 [W], |\dot{Q}| = 19.76 [W]$$

$$\eta_{Bz} = \eta_I \cdot \eta_{U,H} = 0.9 \cdot \frac{|26.9|}{|26.9| + |19.76|} = 0.519$$

Und für den Betriebspunkt (b) entsprechend:

$$I = 0.7362 I_{max}$$

$$|P_{el}| = 32.82 [W], |\dot{Q}| = 53.19 [W]$$

$$\eta_{Bz} = \eta_I \cdot \eta_{U,H} = 0.9 \cdot \frac{|32.82|}{|32.82| + |53.19|} = 0.343$$