ETH
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
Swiss Federal Institute of Technology Zurich

Institut für Energietechnik
LAV
Laboratorium für Aerothermochemie und Verbrennungssysteme
Prof. Dr. Konstantinos Boulouchos

Lösung Übungsserie 3

Chemisches Gleichgewicht & Exergie

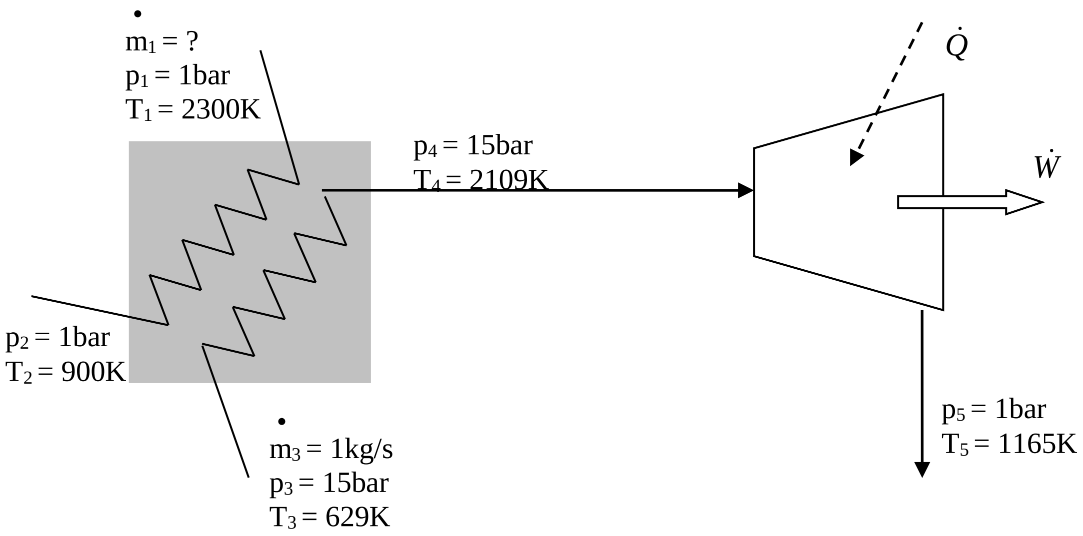
Formeln

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

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 0.29 kg Abgas:

$$1 \cdot M_{CO_2} + 2 \cdot M_{H_2O} + 2 \cdot \frac{79}{21} M_{N_2} = 290 \frac{g}{mol}$$

Für einen Molenstrom von 3mol/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 bar, p_{ref} = 1 bar, T = 2300 K) dissoziiert, unter der Annahme chemischen Gleichgewichts?**

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

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:

$$CH_4 + 2 \cdot O_2 + 2 \cdot 3.76 \cdot N_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2 \cdot H_2O + 2 \cdot 3.76 \cdot N_2$$

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

$$CH_4 + 2 \cdot O_2 + 2 \cdot 3.76 \cdot N_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2 \cdot H_2O + 2 \cdot 3.76 \cdot (2x \cdot N + (1 - x) \cdot N_2)$$

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

$$N_2 \rightleftarrows 2N \qquad \Rightarrow \qquad K_p = \frac{X_N^{\ 2}}{X_{N_2}} \cdot \left(\frac{p}{p_{ref}}\right)^{(2-1)} = 10^{-14.818} \qquad \text{(Tab. A32 – 2300K)}$$

Die Drücke sind gegeben und die Molanteile X_N und X_{N2} im Abgas folgen aus der Abgaszusammensetzung:

$$X_N = \frac{2 \cdot 3.76 \cdot 2x}{n_{tot}} \quad \text{und} \quad X_{N2} = \frac{2 \cdot 3.76 \cdot (1 - x)}{n_{tot}}$$

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

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

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

Bestimmen der Gleichgewichtskonstante K_c basierend auf K_p:

$$K_p(T) = \prod_k \left(\frac{p_k}{p_{ref}}\right)^{\nu_k'' - \nu_k'} = \prod_k \left(\frac{X_k \cdot p}{p_{ref}}\right)^{\nu_k'' - \nu_k'} = \prod_k \left(\frac{n_k}{n_{tot}}\frac{p}{p_{ref}}\right)^{\nu_k'' - \nu_k'}$$

$$= \prod_k \left(\frac{n_k}{V}\frac{RT}{p_{ref}}\right)^{\nu_k'' - \nu_k'} = \prod_k \left((c_k)^{\nu_k'' - \nu_k'} \left(\frac{RT}{p_{ref}}\right)^{\nu_k'' - \nu_k'} \right) = K_c \prod_k \left(\frac{RT}{p_{ref}}\right)^{\nu_k'' - \nu_k'}$$

$$\Rightarrow K_c(2300K) = K_p \left(\frac{p_{ref}}{RT}\right)^{2-1} = 7.95 \times 10^{-15}$$

WÄRMETAUSCHER

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

Energiebilanz für Strom 1-2 (1. HS):

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

Energiebilanz für Strom 3-4:

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

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:

$$\Delta Ex_{1\to2} = \dot{m}_1\left(ex_2 - ex_1\right)$$

$$= \dot{m}_1\left[\left(h_2 - h_1\right) - T_0\left(s_2 - s_1\right)\right]$$

$$= \dot{m}_1\left[c_{p1}\left(T_2 - T_1\right) - T_0\left(c_{p1}\ln\frac{T_2}{T_1} - \cancel{\frac{R}{\bar{M}}\ln\frac{p_2}{p_1}}\right)\right]$$

Ideales Gas und $p_1 = p_2$

$$= -1189.93 KW$$

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

$$\Delta Ex_{3\to4} = \dot{m}_3\left(ex_4 - ex_3\right) = 1123.75 kW$$

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:

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

$$\Rightarrow \dot{E}x_{verl.} = \sum \dot{m}_{in} ex_{in} - \sum \dot{m}_{out} ex_{out} = \dot{m}_1\left(ex_1 - ex_2\right) + \dot{m}_3\left(ex_3 - ex_4\right) = -\left(\Delta Ex_{1\to2} + \Delta Ex_{3\to4}\right) = 66 kW$$

Entropieproduktion:

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

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

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

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

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

b) **Bestimme die dazugehörigen Exergieverluste**

Exergiebilanz der Turbine:

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

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

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

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

$$= 28.7kW$$

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 (Q=-100kJ/s) bei einer mittleren Isolationstemperatur T_i=1500K. Berechne die neue Leistung der Turbine unter der Annahme, dass sich die Auslassbedingungen der Turbine nicht ändern.**

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

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

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

Exergiebilanz der Turbine:

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

$$\Rightarrow \dot{E}x_{verl.} = \dot{m}_3\left(ex_4 - ex_5\right) + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\dot{Q} - \dot{W}$$

$$= \dot{m}_3\left[(h_4 - h_5) - T_0\left(s_4 - s_5\right)\right] + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\dot{Q} - \dot{W} \qquad \text{(A)}$$

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:

$$\dot{E}x_{verl.} = -\dot{Q} + \cancel{\dot{W}} + \dot{m}_3\left[-T_0\left(s_4 - s_5\right)\right] + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\dot{Q} - \cancel{\dot{W}}$$

$$\Rightarrow \dot{E}x_{verl.} = -T_0\dot{m}_3\left(s_4 - s_5\right) - \frac{T_0}{T}\dot{Q} = T_0\dot{\sigma}$$

$$\Rightarrow \dot{E}x_{verl.} = 28.7kW - \frac{T_0}{1500K}\dot{Q} = 48.7kW$$

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 $N_2 \rightleftarrows 2N$, 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 $N_2 \rightleftarrows 2N$ eine endothermische Reaktion ist.

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

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**).

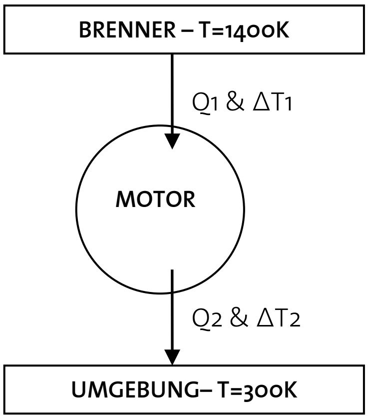
$$K_p(T) = konst. \quad wenn \quad T = konst. \quad \Rightarrow wenn \quad \left(\frac{p}{p_{ref}} \right) \uparrow \quad dann \quad \frac{4b^2}{4-b^2} \downarrow \quad \Rightarrow b \downarrow$$

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**).

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

Extra Aufgabe – Effizienz eines Wärmestroms

Ein Brenner liefert einen konstanten Wärmestrom Q_1=1000 MW bei einer konstanten Temperatur T_1=1400K. Die Wärmestrom der Brenner wird in Arbeit umgewandelt, mit Hilfe einer Carnot motor der in einem Umgebung auf T_2=300 K arbeitet.



a) Berechne die vom Motor gelieferte Arbeit, die Energie- und Exergieverluste
   1. falls alle Wärmeaustausche isotherm stattfinden (ΔT=0K).
   2. falls die Wärmeaustausche vom Brenner zum Motor und vom Motor zur Umgebung mit einer Temperaturdifferenz ΔT =500K resp. 50 K stattfinden.

b) Zeichne für beide Fälle den *Energie*fluss und berechne den dazugehörigen energetischen Wirkungsgrad.

c) Zeichne für beide Fälle den *Exergie*fluss und berechne den exergetischen Wirkungsgrad.

d) Woher kommt der Unterschied zwischen den beiden Wirkungsgraden? Welche Definition des Wirkungsgrades beschreibt am besten, wie effizient der Wärmestrom angewendet wird?

a-1)

$W = n_{Carnot} \cdot Q_1 = \dfrac{T_H - T_L}{T_H} Q_1 = \dfrac{1400-300}{1400} 1000 = 786$ MW=E_{total}

The energy losses are 1000-786=214 MW

The exergy losses are zero since $\Delta T_1 = \Delta T_2 = 0$

a-2)

$W = n_{Carnot} \cdot Q_1 = \dfrac{T'_H - T'_L}{T'_H} Q_1 = \dfrac{900-350}{900} 1000 = 611$ MW

The energy losses are 1000-611=389 MW

The exergy flux between T=900 K and T=300 K is $E_{900-300} = \dfrac{900-300}{900} 1000 = 667$ MW

The exergy losses between T=350 K and T=300 K are

$E_{loss,350-300} = \dfrac{350-300}{350} 389 = 56 = (E_{900-300} - W)$ MW

The exergy losses between T=1400 K and T=900 K are

$E_{loss,1400-900} = E_{total} - E_{900-300} = 119$ MW

b)

(1.) n_{energy}=78.6%

(2.) n_{energy}=61.1%

c)

(1.) n_{exergy}=100%

(2.) n_{exergy}=78%