

Thermodynamik 1 Kapitel 6

Kapitel 6: Linksläufiger Kreisprozess

- 6.1 Linksläufiger Stirling-Prozess
 - 6.1.1 Stirling-Prozess als Kältemaschine
 - 6.1.2 Exergetischer Wirkungsgrad der Kältemaschine
 - 6.1.3 Leistungszahl der Kältemaschine
- 6.2 Kompressionskältemaschine
- 6.3 Kompressionswärmepumpe
 - 6.3.1 Leistungszahl und Wirkungsgrad
 - 6.2.3 Exergieverlust der Wärmepumpe
 - 6.3.3 Wärmepumpen: Anwendungsbeispiele
- 6.4 Joule-Thomson-Effekt

6.1 Linksläufiger Stirling-Prozess

Der **Stirlingmotor** wurde vom schottischen Theologen Robert Stirling erfunden

- ⇒ Patent 1816 (70 Jahre vor Otto und Diesel)
- ⇒ In Vergessenheit geraten bis 1938 (durch Firma Phillips wieder aufgenommen)

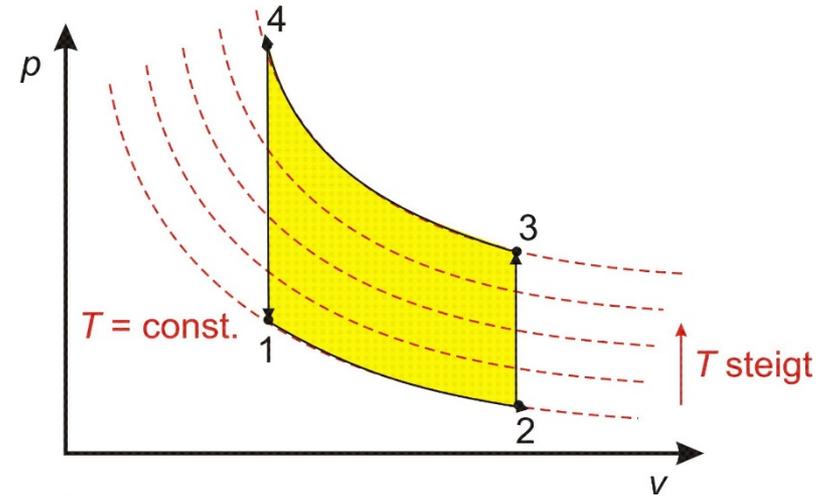
Vor- und Nachteile

- + Ruhiger Lauf
- + nahezu geräuschlos
- hohe Herstellungskosten
- hohes Gewicht im Vergleich zur Leistung

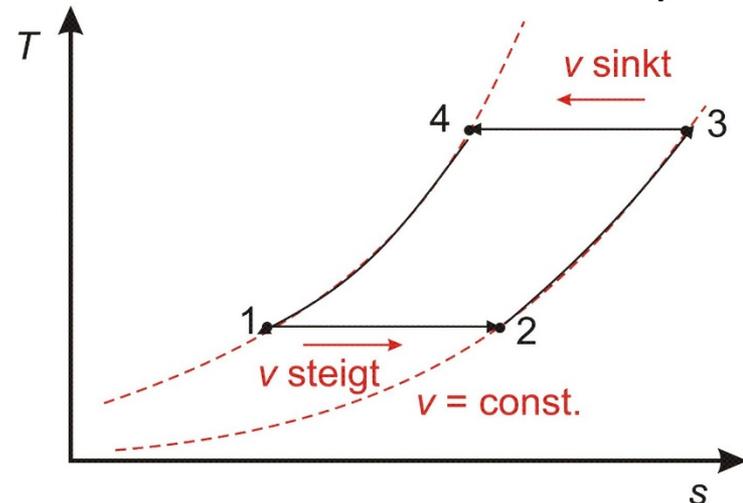


6.1 Linksläufiger Stirling-Prozess

- Linksläufiger Stirling-Prozess im p,v -Diagramm (Kältemaschine)



- Linksläufiger Stirling-Prozess im T,s -Diagramm



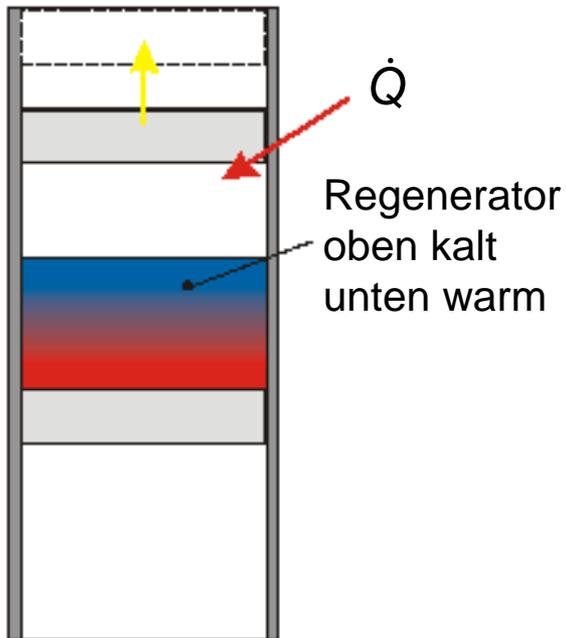
- Der Stirling-Prozess ist einer der ganz wenigen Kreisprozesse, an denen sich die Umkehrbarkeit zeigen lässt

6.1 Linksläufiger Stirling-Prozess

1 → 2

Isotherme

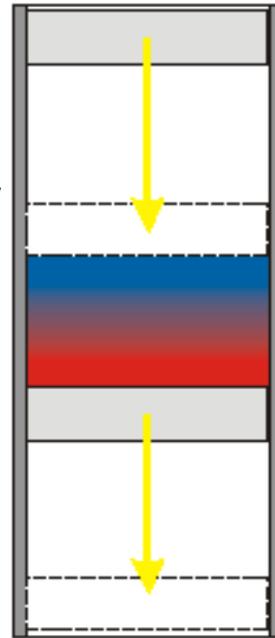
Wärmezufuhr



2 → 3

Isochore

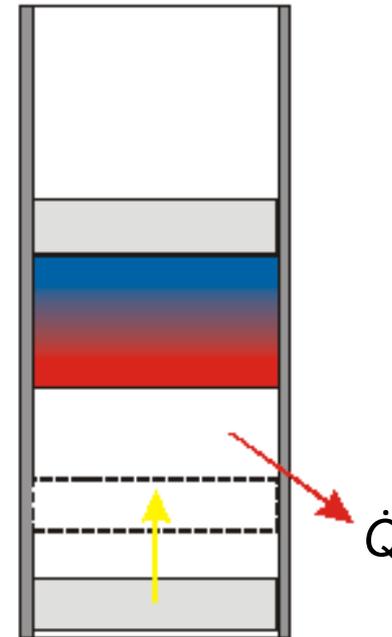
Erwärmung



3 → 4

Isotherme

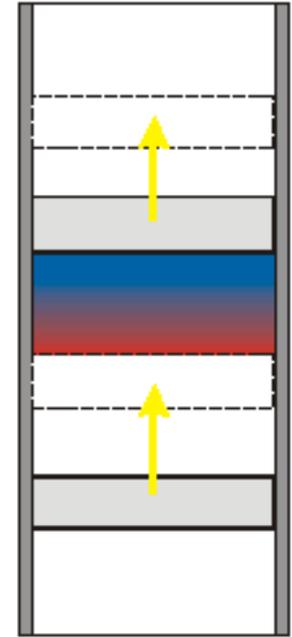
Wärmeabfuhr



4 → 1

Isochore

Abkühlung



6.1.1 Stirling-Prozess als Kältemaschine

- Im Fall von Kältemaschinen erfolgt die Wärmezufuhr bei $T < T_a$, die Wärmeabfuhr bei $T \approx T_a$, wobei die T_a Umgebungstemperatur ist
- Für linksläufige Kreisprozesse gilt ganz allgemein

$$w_t = \oint v dp + \sum \varphi_{ij} > 0, \text{ Arbeit wird aufgenommen}$$

$$\sum q_{ij} = -w_t < 0, \text{ Wärme wird abgegeben}$$

⇒ Wärme wird bei niedriger Temperatur aufgenommen und unter Aufnahme von technischer Arbeit bei hoher Temperatur wieder abgegeben

Kältemaschine ⇒ „**Arbeit-Wärmeentzug-Prozess**“

6.1.1 Stirling-Prozess als Kältemaschine

Für den linksläufigen Stirlingprozess ergibt sich

1 → 2: Isotherme Wärmezufuhr, Expansion (Nutzen)

$$w_{12} = -RT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right), \quad q_{12} = RT_1 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{aus } -\int p \, dv$$

2 → 3: Isochore Erwärmung, Erhöhung des Drucks (innere Wärmeübertragung)

$$w_{23} = 0, \quad q_{23} = 0$$

q_{23} hebt sich gegen q_{41} auf; das Fluid selbst nimmt jedoch Wärme auf

3 → 4: Isotherme Wärmeabfuhr, Kompression (Abwärme)

$$w_{34} = -RT_3 \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right), \quad q_{34} = RT_3 \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

4 → 1: Isochore Abkühlung, Absenkung des Drucks (innere Wärmeübertragung)

$$w_{41} = 0, \quad q_{41} = 0$$

6.1.2 Exergetischer Wirkungsgrad der Kältemaschine

- Mit $T_1 = T_2 = T_K$, $v_1 = v_4 = v_{\min}$, $T_3 = T_4 = T_a$ und $v_2 = v_3 = v_{\max}$ folgt

$$w_t = R(T_a - T_K) \cdot \ln\left(\frac{v_{\max}}{v_{\min}}\right)$$

$$q_{\text{Nutz}} = q_0 = RT_K \cdot \ln\left(\frac{v_{\max}}{v_{\min}}\right)$$

- Der Nutzen der Kältemaschine ist die bei niedriger Temperatur abgeführte Wärme, der dazu notwendige Aufwand ist die Antriebsleistung
 ⇒ Für den **exergetischen Wirkungsgrad** der Kältemaschine gilt

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{\dot{E}_{Q_0}}{P} = \underbrace{\frac{e_{q_0}}{w_t}}_{\dot{m}=\text{const.}} = \frac{\left(1 - \frac{T_a}{T_K}\right) \cdot q_0}{w_t}$$

- Die Exergie von Wärme, die bei $T < T_a$ zugeführt wird, ist negativ – darum Betragsstriche

6.1.3 Leistungszahl der Kältemaschine

- Probleme bereitet die Definition eines thermischen Wirkungsgrads für Kältemaschinen, da ein Verstoß gegen die Konvention Wirkungsgrad ≤ 1 möglich ist
- Wie der reversible rechtsläufige hat auch der reversible linksläufige Stirling-Prozess keine Exergieverluste, wenn $T_3 = T_4 = T_a$ und $T_1 = T_2 = T_K$ erreicht würde ($\eta_{ex} = 1$)

- Damit folgt für den idealen Kälteprozess

$$q_{\text{Nutz}} = q_K = \frac{T_K}{T_a - T_K} \cdot w_t$$

- Beim rechtsläufigen Prozess ist der thermische Wirkungsgrad durch den Carnot-Faktor begrenzt, weil die zugeführte Wärme anergiebehaltet ist
- Beim linksläufigen Prozess kann der energetische Nutzen q_{Nutz} größer werden als der Aufwand, weil der exergetische Anteil der zugeführten Wärme klein ist wenn $T_a - T_K$ klein ist

6.1.3 Leistungszahl der Kältemaschine

- Statt thermischem Wirkungsgrad (muss definitionsgemäß ≤ 1 sein) wird für die Kältemaschine die **Leistungszahl** ε_K verwendet

$$\varepsilon_K = \frac{\dot{Q}_0}{P_{\text{Antrieb}}} = \underbrace{\frac{q_0}{w_t}}_{\dot{m}=\text{const.}}$$

- Für eine reversible Kältemaschine mit $\eta_{\text{ex}} = 1$ ergibt sich

$$\varepsilon_{K,\text{rev.}} = \frac{T_K}{T_a - T_K} \in [0 \dots \infty]$$

- Leistungszahlen sind zwar anschauliche Parameter, hängen aber sehr stark vom Temperaturniveau im Kühlraum ab
- Die Leistungszahl der Kältemaschine eines Gefrierschranks ist zum Beispiel immer kleiner als die der Kältemaschine eines vergleichbaren Kühlschranks
- ⇒ Kälteprozesse mit unterschiedlichen Temperaturniveaus können nur anhand ihrer exergetischen Wirkungsgrade sinnvoll miteinander verglichen werden
- Technisch wird der linksläufige Stirling-Prozess in der von Phillips vor allem für den Laborbedarf vertriebenen „**Gaskältemaschine**“ eingesetzt
- Gaskältemaschinen erreichen Temperaturen, die niedrig genug sind, um Luft und Stickstoff zu verflüssigen (ca. 77 K) (1965 im einstufigen Prozess sogar bis 20 K)

6.2 Kompressionskältemaschine

- Der am weitesten verbreitete Kältemaschinentyp ist die **Kompressionskältemaschine**
 ⇒ Haushaltskühlschränke

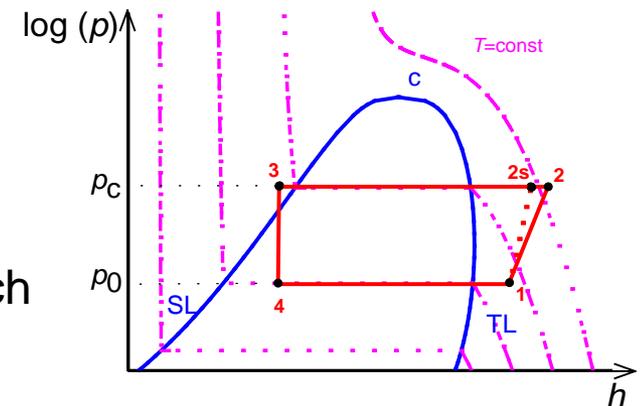
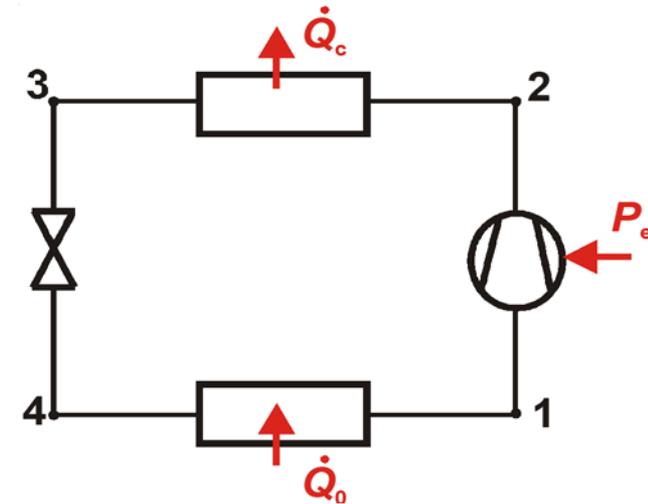
1 → 2: Irreversible Kompression, Leistungszufuhr

2 → 3: Isobare Wärmeabfuhr, Kondensation, Unterkühlung

3 → 4: Drosselung auf unteres Druckniveau ohne Leistungsabgabe

4 → 1: Isobare Wärmeaufnahme, Verdampfung, Überhitzung

- Die Entspannung 3 → 4 könnte prinzipiell z.B. auch über eine Kolbenmaschine mit Leistungsabgabe erfolgen



6.2 Kompressionskältemaschine

- Der energetische Aufwand ist die Antriebsleistung des Verdichters
- Der energetische Nutzen ist die bei der Verdampfung des Kältemittels aufgenommene Wärme

$$\varepsilon_K = \frac{\dot{Q}_0}{P_{12}} \underbrace{=}_{\dot{m}=\text{const.}} \frac{q_{41}}{w_{t,12}} \in [0 \dots \infty]$$

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{\dot{E}_{Q_{41}}}{P_{12}} \underbrace{=}_{\dot{m}=\text{const.}} \frac{\left(1 - \frac{T_a}{T_{m,41}}\right) \cdot q_0}{w_{t,12}} \in [0 \dots 1]$$

- $T_{m,41}$ ist im Allgemeinen nicht konstant
- Die Temperatur im Kühlraum (bzw. der Wärmeaufnahme auf der Seite des Arbeitsmediums) bestimmt das untere Druckniveau (Dampfdruck des Arbeitsmediums)
- Die Temperatur der Umgebung (bzw. der Wärmeabgabe auf der Seite des Arbeitsmediums) bestimmt das obere Druckniveau (Dampfdruck des Arbeitsmediums)

6.2 Kompressionskältemaschine

- ⇒ Die Berechnung des Kompressionsschritts 1 → 2 erfolgt analog zur Berechnung von Entspannungsturbinen (zunächst isentrope Zustandsänderung, dann Wirkungsgrad berücksichtigen)

$$\eta_{sv} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1}$$

- ⇒ Für die Berechnung der Wärmeabfuhr wird häufig angenommen, dass Punkt 3 auf der Siedelinie liegt; sonst muss die Unterkühlung in Punkt 3 bekannt sein
- ⇒ Für die Berechnung der Wärmezufuhr (Aufnahme der Kälteleistung) wird häufig angenommen, dass Punkt 1 auf der Taulinie liegt; sonst muss die Überhitzung in Punkt 1 bekannt sein

6.2 Kompressionskältemaschine

- Berechnung des Zustands am Austritt der Drossel

$$1. \text{ HS: } q_{34} + w_{t,34} = h_4 - h_3 + \underbrace{\frac{1}{2}(c_4^2 - c_3^2) + g \cdot (z_4 - z_3)}_{\approx 0}$$

- es wird keine Wärme zu- oder abgeführt, $q_{34} = 0$

- es wird keine Arbeit zu- oder abgeführt, $w_{t,34} = 0$

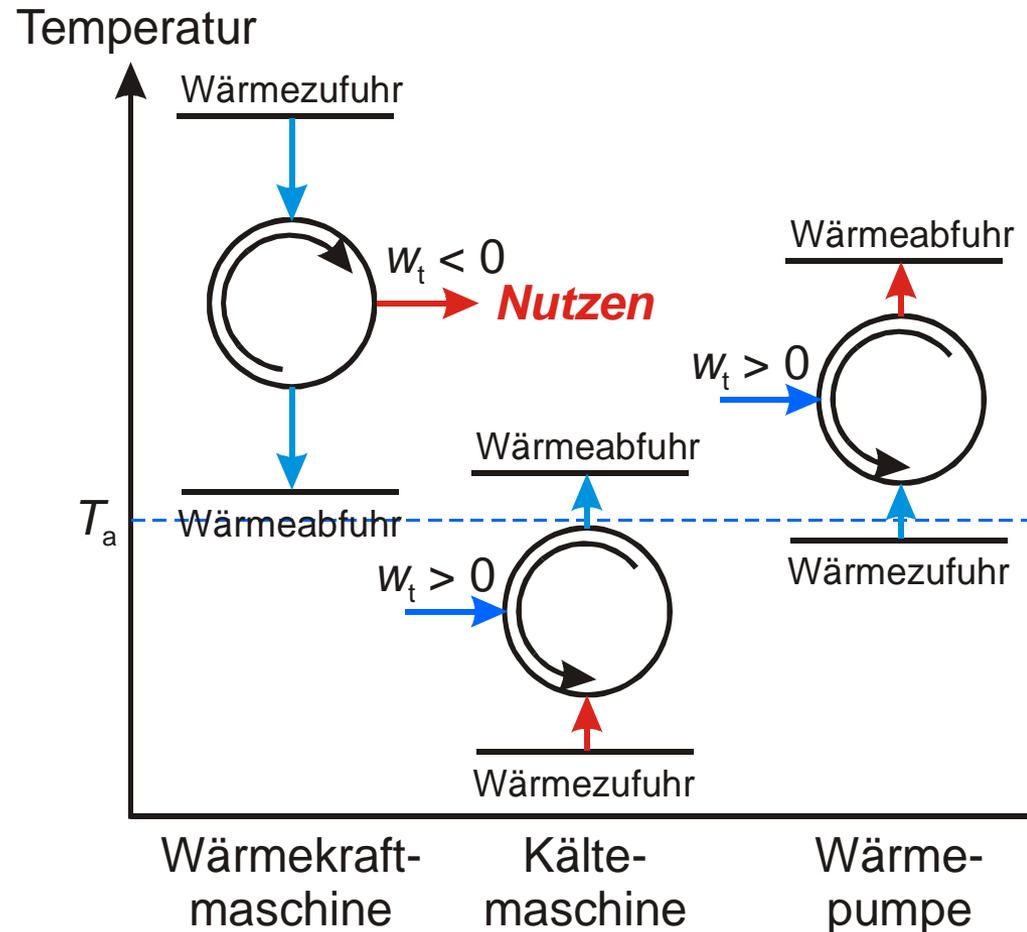
$$\Rightarrow h_4 = h_3$$

\Rightarrow Am Ein- und Austritt der Drossel sind die Enthalpien gleich

\Rightarrow Die Entropie nimmt jedoch stark zu \Rightarrow Verluste durch Irreversibilität

6.3 Kältemaschine und Wärmepumpe

- Kreisprozesse lassen sich für verschiedene Zwecke nutzen
- Rechts- und linksläufige Zyklen resultieren in objektiv unterschiedlichen Prozessen (und Anlagen)
- Zum Teil genügen unterschiedliche Temperaturniveaus, um dem Prozess eine andere technische Bedeutung zu geben
- Die Prozesse von Kältemaschine und Wärmepumpe sind identisch, laufen jedoch auf unterschiedlichem Temperaturniveau ab



6.3 Kompressionswärmepumpe

- Prozess der **Kompressionswärmepumpe**

1 → 2: Irreversible Kompression, Leistungszufuhr

2 → 3: Isobare Wärmeabfuhr, Kondensation, Unterkühlung

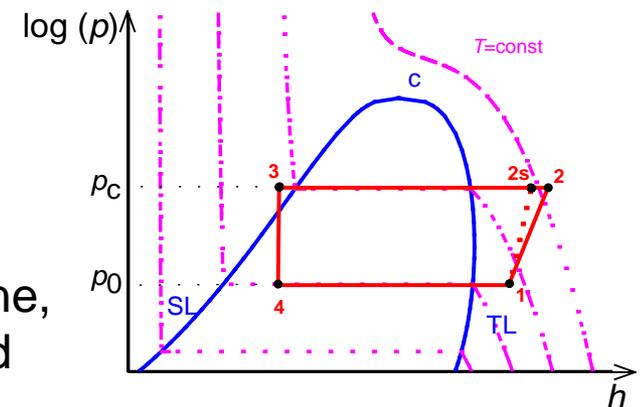
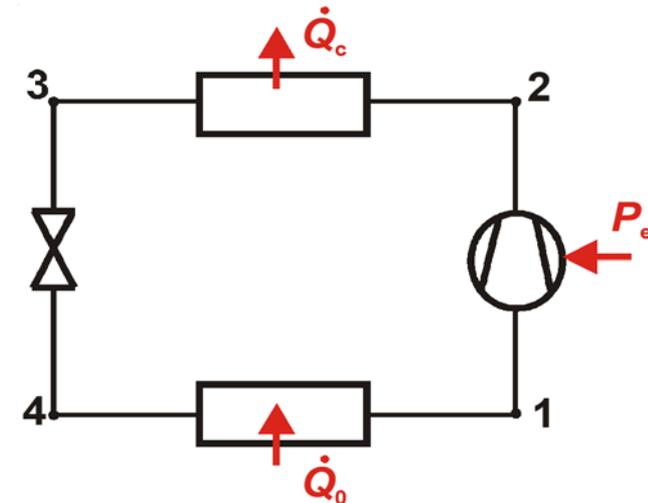
(Nutzen der Wärmepumpe)

3 → 4: Drosselung auf unteres Druckniveau ohne Leistungsabgabe

4 → 1: Isobare Wärmeaufnahme, Verdampfung, Überhitzung

(Nutzen der Kältemaschine)

- Der Prozess ist identisch mit dem der Kältemaschine, Temperaturniveaus und Definition des Nutzens sind aber anders



6.3.1 Leistungszahl der Wärmepumpe

- Der **Nutzen** der Wärmepumpe ist der Wärmestrom $\dot{Q}_c = \dot{Q}_{23}$, der bei er Vorlauftemperatur der Heizung an das Heizungswasser abgegeben wird
- Der **Aufwand** ist die Antriebsleistung $P_e = P_{12}$ des Verdichters
- Nicht berücksichtigt wird die aus der Umgebung aufgenommene Wärme $\dot{Q}_0 = \dot{Q}_{41}$ (bei der Kältemaschine wird die an die Umgebung abgegebene Wärme $\dot{Q}_c = \dot{Q}_{23}$ nicht berücksichtigt)

- Leistungszahl der Wärmepumpe

$$\varepsilon_{WP} = \frac{|\dot{Q}_c|}{P_e} \underbrace{=}_{\dot{m}=\text{const.}} \frac{|q_{23}|}{w_{t,12}}$$

- Wegen $\sum \dot{Q}_{ij} + \sum P_{ij} = 0$ folgt $|\dot{Q}_c| = \dot{Q}_0 + P_e$

$$\varepsilon_{WP} = \frac{|\dot{Q}_c|}{P_e} = \frac{\dot{Q}_0 + P_e}{P_e} = \varepsilon_K + 1$$

- ⇒ Bei identischen Prozessen ist die Leistungszahl der Wärmepumpe definitionsbedingt um 1 größer als die der Kältemaschine

6.3.1 Exergetischer Wirkungsgrad der Wärmepumpe

- Der exergetische Wirkungsgrad der Wärmepumpe ist definiert als

$$\eta_{\text{ex,WP}} = \frac{|\dot{E}_{\dot{Q}_c}|}{P_e} \underbrace{=}_{\dot{m}=\text{const.}} \frac{\left(1 - \frac{T_a}{T_{m,23}}\right) \cdot |q_{23}|}{w_{t,12}}$$

$$\text{mit } T_{m,23} = \frac{h_3 - h_2}{s_3 - s_2}$$

- Für einen reversiblen Prozess mit $T_{m,2,3} = T_H$ folgt mit $\eta_{\text{ex,WP}} = 1$ für die Leistungszahl der Wärmepumpe

$$\varepsilon_{\text{WP,rev}} = \frac{|q_{23}|}{w_{t,12}} = \frac{1}{\left(1 - \frac{T_a}{T_H}\right)} = \frac{T_H}{T_H - T_a}$$

- ⇒ Mit wachsender Temperaturdifferenz zwischen Umgebung (Wärmequelle) und Heizungsvorlauf wird die Leistungszahl von Wärmepumpen schlechter
- ⇒ Möglichst hohe Temperatur der Wärmequelle (Grundwasser)
- ⇒ Möglichst niedrige Temperatur des Heizungsvorlaufs (Fußbodenheizung)

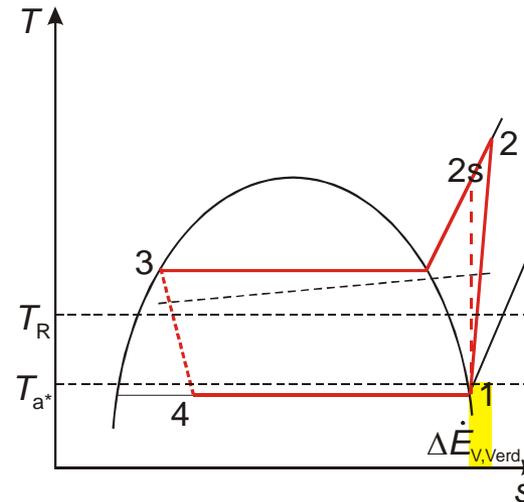
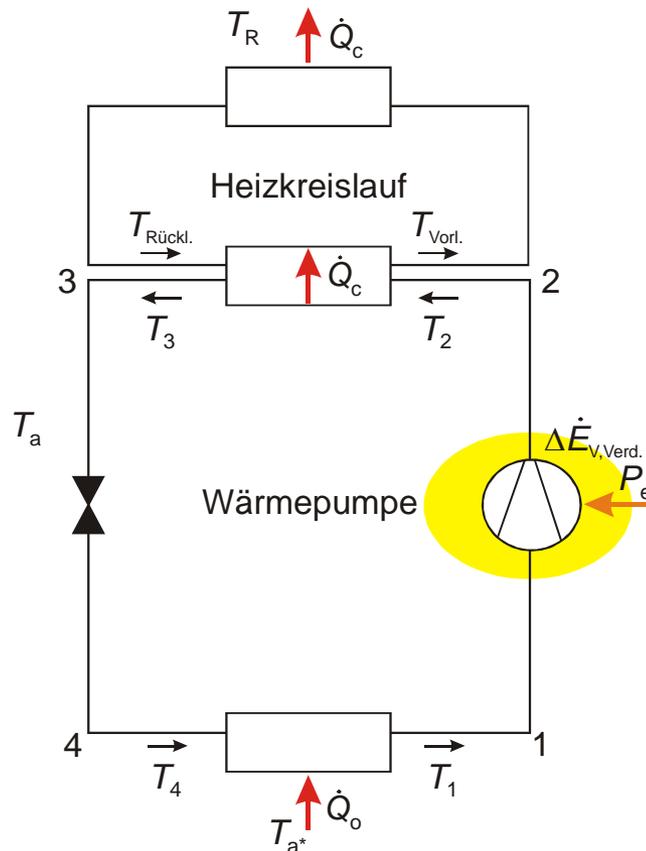
6.3.2 Exergieverluste der Wärmepumpe

- Liegt die Temperatur T_{a^*} der Wärmequelle über der Umgebungstemperatur, wird dem Prozess Exergie zugeführt, die im exergetischen Wirkungsgrad nicht berücksichtigt ist
- ⇒ Unsinnige Ergebnisse für $h_{\text{ex,WP}}$
- ⇒ Exergetische Analyse der einzelnen Teilprozesse ist sinnvoller als die Reduktion auf einen Wirkungsgrad
- Exergieänderung des Stoffstroms

$$\begin{array}{r}
 E_2 = H_2 - H_a - T_a(S_2 - S_a) \\
 - E_1 = H_1 - H_a - T_a(S_1 - S_a) \\
 \hline
 E_2 - E_1 = H_2 - H_1 - T_a(S_2 - S_1)
 \end{array}$$

6.3.2 Exergieverluste der Wärmepumpe

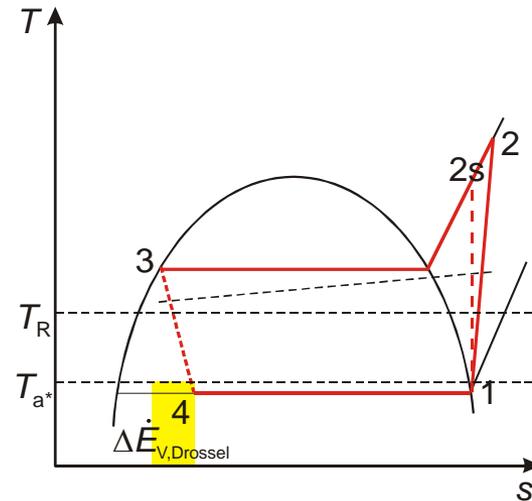
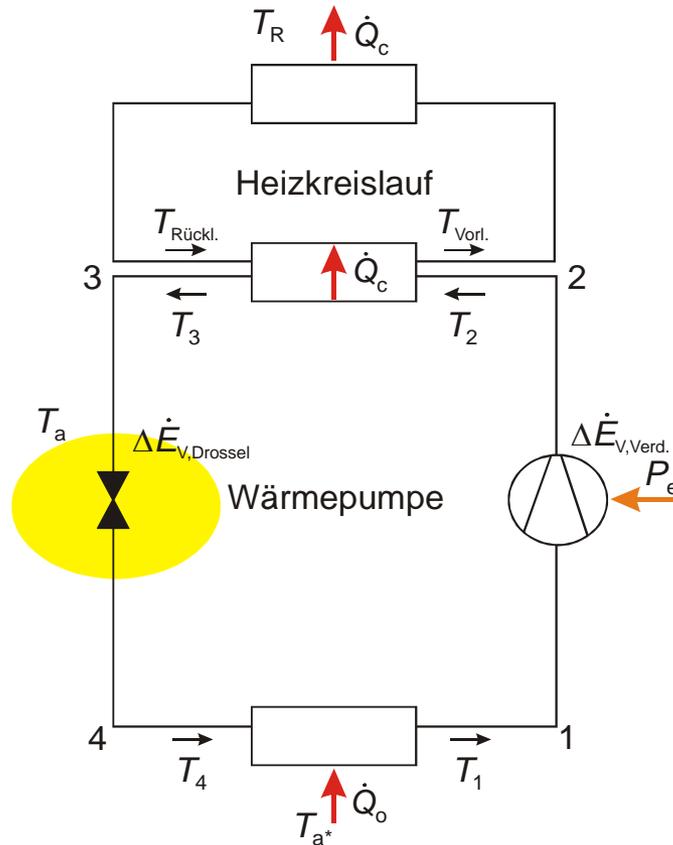
- Der Exergieverlust im (adiabaten) Verdichter hängt unmittelbar mit dem Wirkungsgrad des Verdichters zusammen



$$\Delta \dot{E}_{V, \text{Verd.}} = \dot{m} \cdot T_a \cdot (s_2 - s_1)$$

6.3.2 Exergieverluste der Wärmepumpe

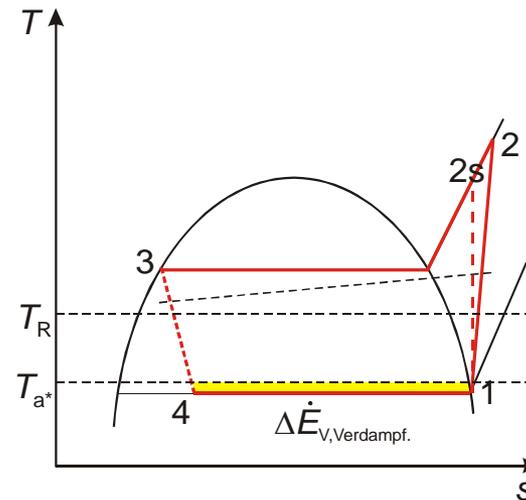
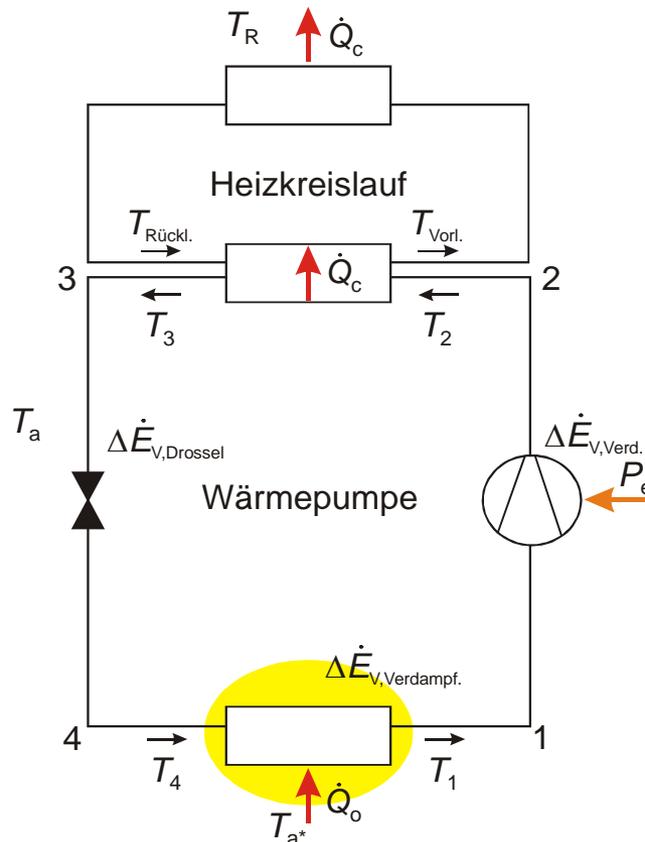
- Der Exergieverlust in der Drossel hängt bei gegebenen Drücken vom Verlauf der Isenthalpen (Stoffeigenschaft) ab



$$\Delta \dot{E}_{V, Drossel} = \dot{m} \cdot T_a \cdot (s_4 - s_3)$$

6.3.2 Exergieverluste der Wärmepumpe

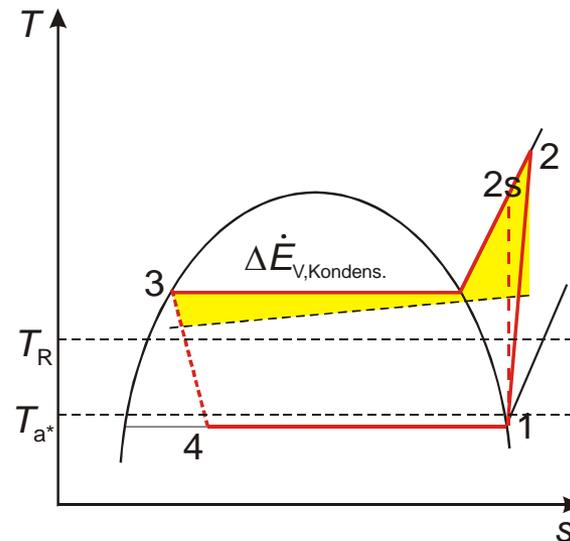
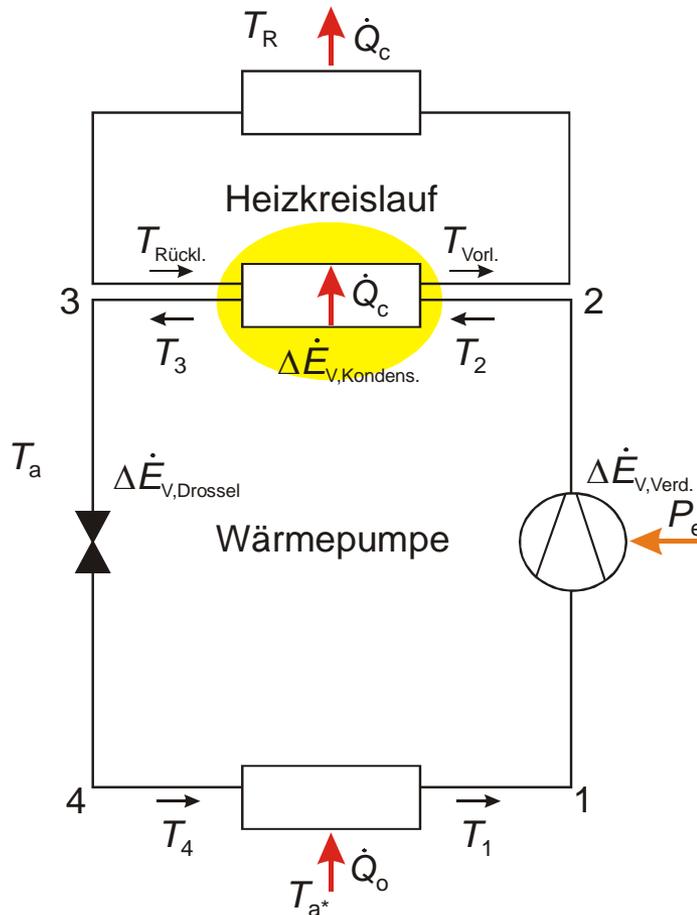
- Der Exergieverlust bei der Wärmeaufnahme hängt von der (treibenden) Temperaturdifferenz ab



$$\Delta \dot{E}_{V,Verdampf.} = \dot{m} \cdot T_a \cdot \frac{T_{a^*} - T_{m,41}}{T_{a^*} \cdot T_{m,41}} \cdot (h_1 - h_4)$$

6.3.2 Exergieverluste der Wärmepumpe

- Die Exergieverluste auf der Seite der Heizung (Kondensator und Heizkörper) können zusammengefasst werden



6.3.2 Exergieverluste der Wärmepumpe

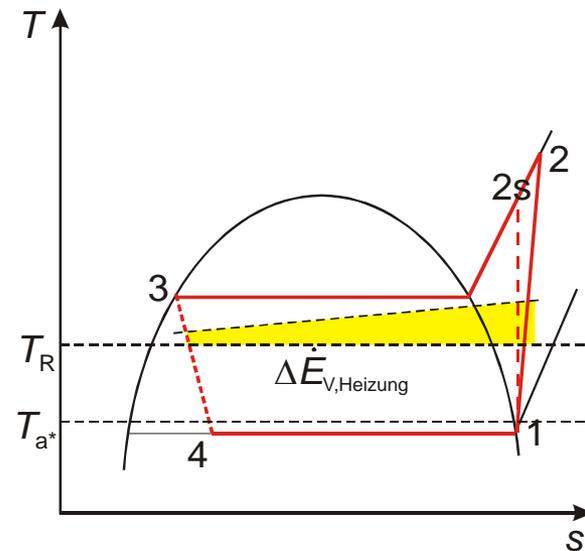
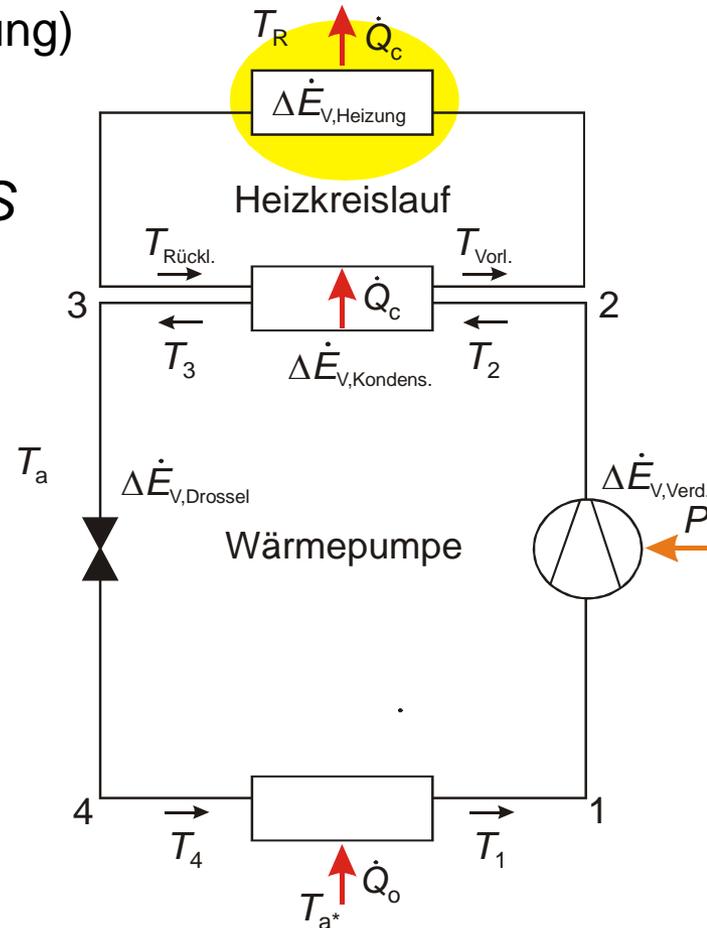
zu: zugeführt (Umgebung)
 ab: abgeführt (Fluid)

$$\Delta E_Q = \int T_a dS = T_a \int dS$$

$$dS = dQ \left(\frac{1}{T_{ab}} - \frac{1}{T_{zu}} \right)$$

$$\Delta \dot{S} = \dot{Q} \frac{T_{zu} - T_{ab}}{T_{zu} \cdot T_{ab}}$$

mit $\dot{Q} = \dot{m}(h_1 - h_4)$

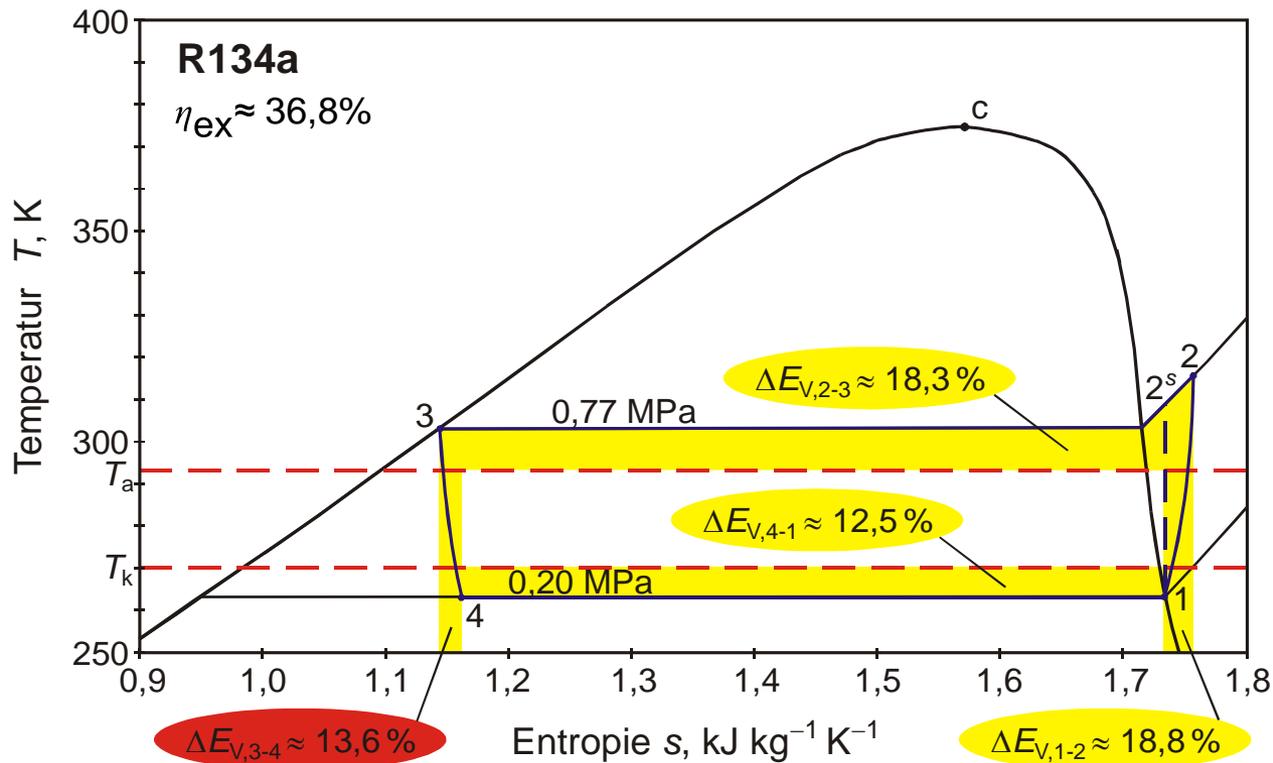


$$\Delta \dot{E}_{V,Heizseite} = \dot{m} \cdot T_a \cdot \frac{T_{m,23} - T_R}{T_{m,23} \cdot T_R} \cdot (h_2 - h_3)$$

6.3.2 Exergieverlust: Einfluss der Stoffeigenschaften

Hier für die Kältemaschine:

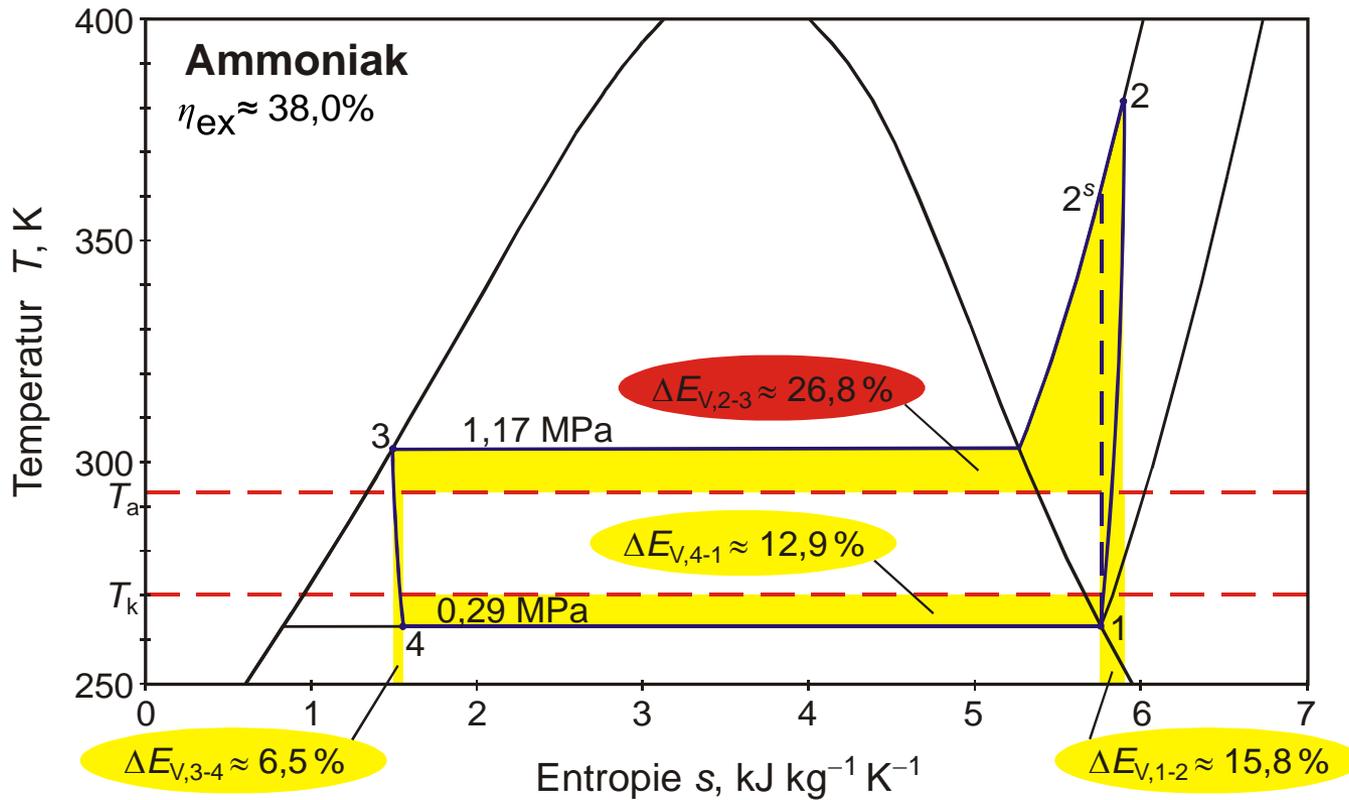
- Unterschiedliche Kältemittel beeinflussen insbesondere die Verteilung der Verluste auf die einzelnen Teilprozesse



- Gleiche Temperaturniveaus und gleiche min. Temperaturdifferenz

6.3.2 Exergieverlust: Einfluss der Stoffeigenschaften

Hier für die Kältemaschine:



⇒ Optimierung in Abhängigkeit vom verwendeten Kältemittel

6.3.3 Wärmepumpen: Anwendungsbeispiele

- Wärmepumpen kommen in einer Vielzahl von technischen Anwendungen vor

Objekt	Wärmequelle	Nutzwärme für	Leistung
Schulzentrum	Umgebungsluft	Heizung	1400 kW
Freibad	Meerwasser	Schwimmbecken, Warmwasser	630 kW
Großküche	Abwärme Kochstellen	Spülwasser	70 kW
Industriebet. mit Druckluftbedarf	Ölkühler Schrauben- kompressoren	Heizung	250 kW
Brauerei	Gärkeller, Spülwasser	Prozeßwärme	400 kW
Lebensmittelind.	Abluft Trocknungspro.	Zuluft Trocknungspro.	330 kW
Kunststoffverarb. Betrieb (Lego!)	Kühlwasser Spritz- gießmaschinen	Heizung Roh- material	1250 kW

öffentliche Hand

Gewerbe

Industrie

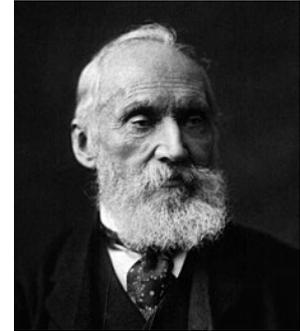
- Der Massenmarkt wird von Wärmepumpen für die Beheizung von Privathäusern dominiert

6.4 Joule-Thomson-Effekt

- Der Joule-Thomson-Effekt, auch als Drosseleffekt bezeichnet, beschreibt die Temperaturänderung eines Gases bei isenthalper Drosselung, wobei keine Arbeit oder Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird
- Ob die Temperatur bei isenthalper Druckabsenkung zu- oder abnimmt hängt vom Zustand und den molekularen Wechselwirkungen des Fluids ab
- Bei Raumtemperatur kühlen alle Gase, außer Wasserstoff, Helium und Neon, bei adiabater Expansion ab → Anwendung: z.B. Luftverflüssigung
- Abkühleffekt:
 - Mit der Expansion nimmt der Abstand zwischen den Molekülen zu, es muss also Arbeit gegen die anziehenden Wechselwirkungskräfte verrichtet werden
 - Dadurch nimmt die kinetische Energie der Moleküle ab, was zu einer Absenkung der Temperatur führt



James Prescott Joule



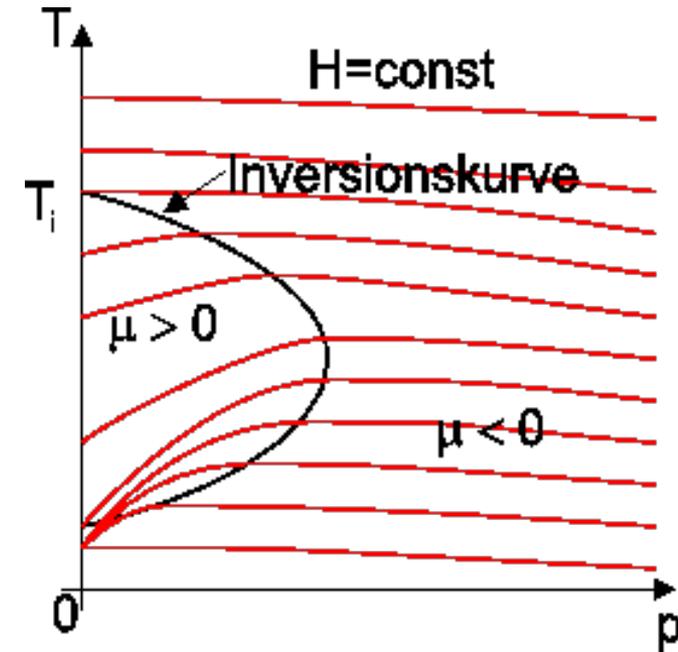
William Thomson

6.4 Joule-Thomson-Effekt

Der **Joule-Thomson-Koeffizient** ist die Temperaturänderung aufgrund der Druckänderung bei konstanter Enthalpie

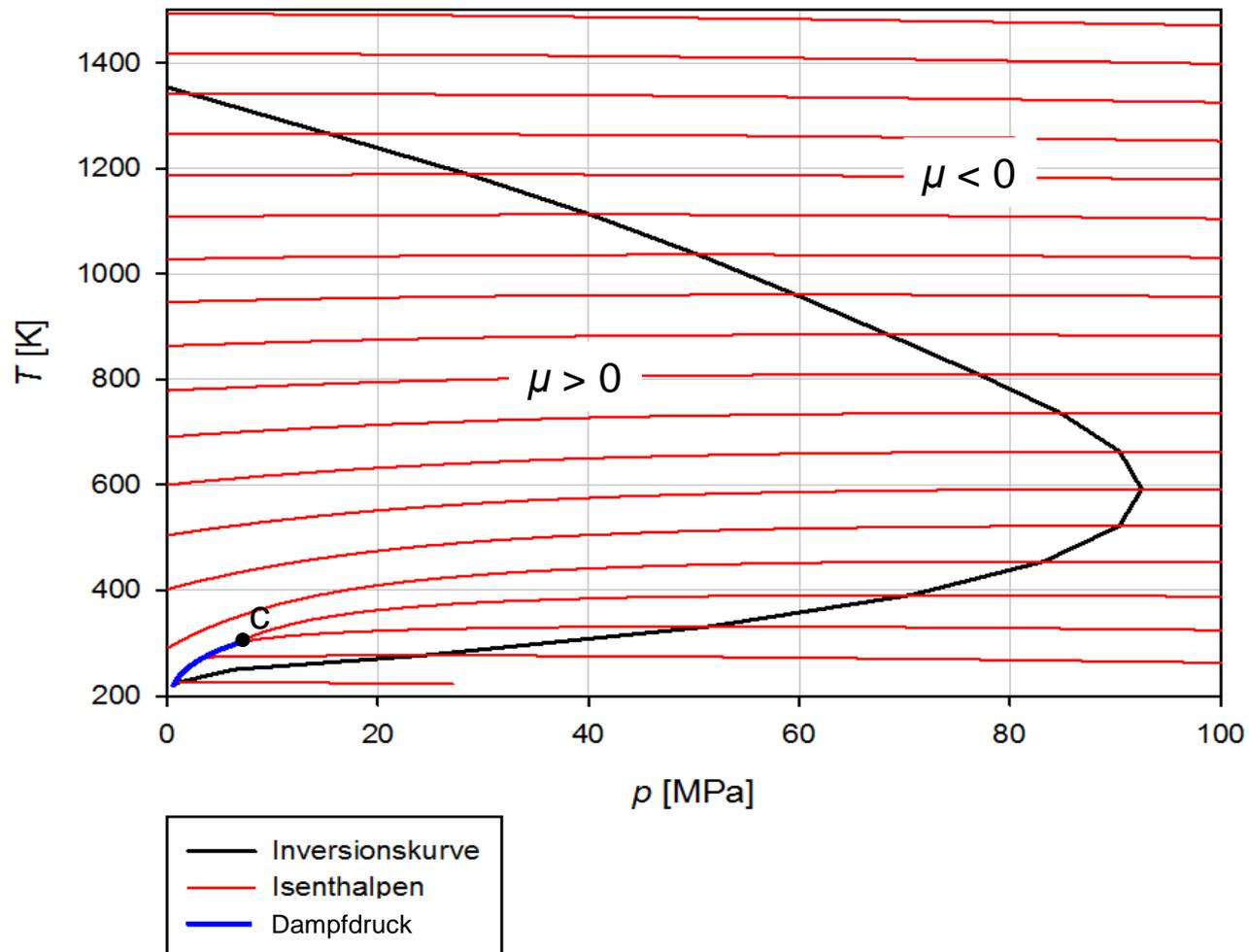
$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

- ⇒ Steigt die Temperatur mit abnehmendem Druck, so ist der Koeffizient negativ ($\mu < 0$: Erwärmung)
- ⇒ Nimmt die Temperatur bei der Drosselung ab, so wird der Koeffizient positiv ($\mu > 0$: Abkühlung)
- Die Grenze zwischen Erwärmung und Abkühlung, für die $\mu = 0$ gilt, wird als Inversionskurve bezeichnet
- Für ideales Gas gilt immer $\mu = 0$, da $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p}$,
 wobei die Enthalpie eines idealen Gases nur von der Temperatur und nicht vom Druck abhängig ist



6.4 Joule-Thomson-Effekt

T - p -Diagramm CO_2



6.4 Joule-Thomson-Effekt

Gas	maximale Inversionstemperatur T_i [K]	Kritische Temperatur T_c [K]	T_i / T_c
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	1353,8	304,1	4,45
Argon (Ar)	763,3	150,7	5,07
Sauerstoff (O ₂)	757,4	154,6	4,90
Luft	645,5	132,5	4,87
Stickstoff (N ₂)	607,9	126,2	4,81
Neon (Ne)	220,5	44,5	4,96
Wasserstoff (H ₂)	200,8	33,1	6,07
Helium (He)	45,5	5,2	8,75

6.4 Joule-Thomson-Effekt

Linde-Verfahren

- Verfahren zur Verflüssigung von Luft unter Ausnutzung des Joule-Thomson-Effekts
 - Gas bei hohem Druck wird im Gegenstrom vom expandierten und abgekühlten Gas vorgekühlt
 - Das Gas muss zunächst unterhalb die Inversionstemperatur zum gegebenen Kompressordruck gekühlt werden
 - Verflüssigung von Luft, CO_2 , N_2 , ... ohne Vorkühlung bei Raumtemperatur möglich
 - Vorkühlung z.B. für Wasserstoff und Helium notwendig
-
- Claude-Verfahren: Drosselung wird teilweise durch adiabate Expansion ersetzt, dies führt zu einer größeren Ausbeute an flüssiger Luft

