

Thermodynamik 2 Kapitel 4

Kapitel 4: Chemische Reaktionen

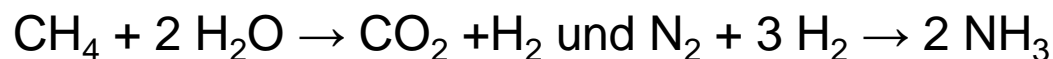
- 4.1 Reaktionsgleichungen
- 4.2 Technische Verbrennungsreaktionen
- 4.3 Reaktionsgleichgewichte
- 4.4 Mindestluftbedarf
- 4.5 Normvolumen
- 4.6 Energetik chemischer Reaktionen
 - 4.6.1 Bildungsenthalpie und Reaktionsenthalpie
 - 4.6.2 Heizwert und Brennwert
 - 4.6.3 Temperatur von Flammen
 - 4.6.4 Reaktion bei beliebiger Temperatur
 - 4.6.5 Nicht-stöchiometrische Reaktion
 - 4.6.6 Technische Verbrennungsreaktion, adiabate Verbrennungstemperatur
- 4.7 Feste und flüssige Brennstoffe
- 4.8 Exergetische Beurteilung

4 Chemische Reaktionen

- Chemische Reaktionen bilden die Basis für Stoffumsetzungen in der Chemischen Industrie und für die Freisetzung fossil gebundener Energie in der Energietechnik



- Die in der chemischen Industrie relevanten Reaktionen reichen von einfachen Synthesen (z.B. der Ammoniak-Synthese, 1,4 % des Weltenergieverbrauchs) bis hin zu komplexen biochemischen Reaktionen



4 Chemische Reaktionen

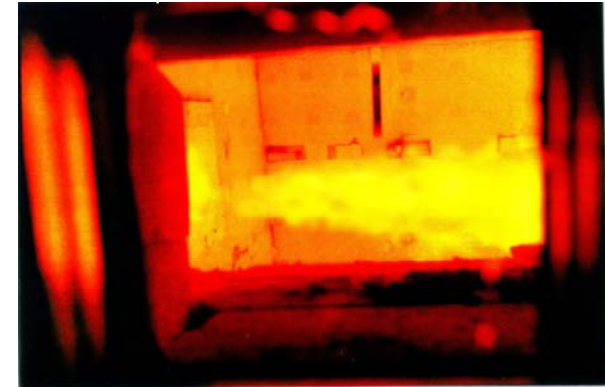
- In fast allen Fällen spielen Reaktionsgleichgewichte eine Rolle, wie sie z.B. aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet werden können

$$K = \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i}$$

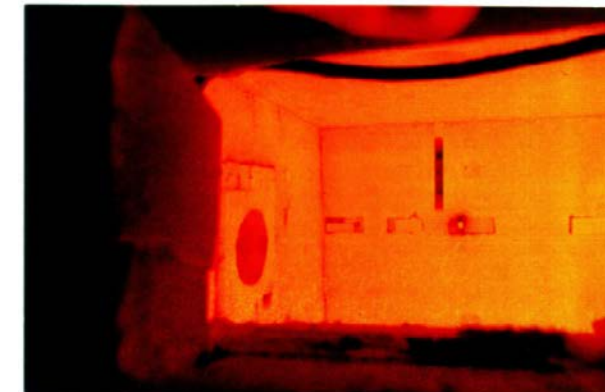
$$\text{Ideal: } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

$$\text{Real: } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

- Diese Zusammenhänge führen für die Grundvorlesung zu weit, bleiben den Vertiefungsvorlesungen der Verfahrenstechnik vorbehalten
- Bei Verbrennungsreaktionen sind die Zusammenhänge sehr viel einfacher – es liegen einfache Reaktionsgleichungen vor, i.d.R. erfolgt in guter Näherung eine vollständige Umsetzung
- Fossile Brennstoffe werden noch lange wichtige Energieträger unserer industrialisierten Gesellschaft bleiben



Conventional Flame - 1.5 MW

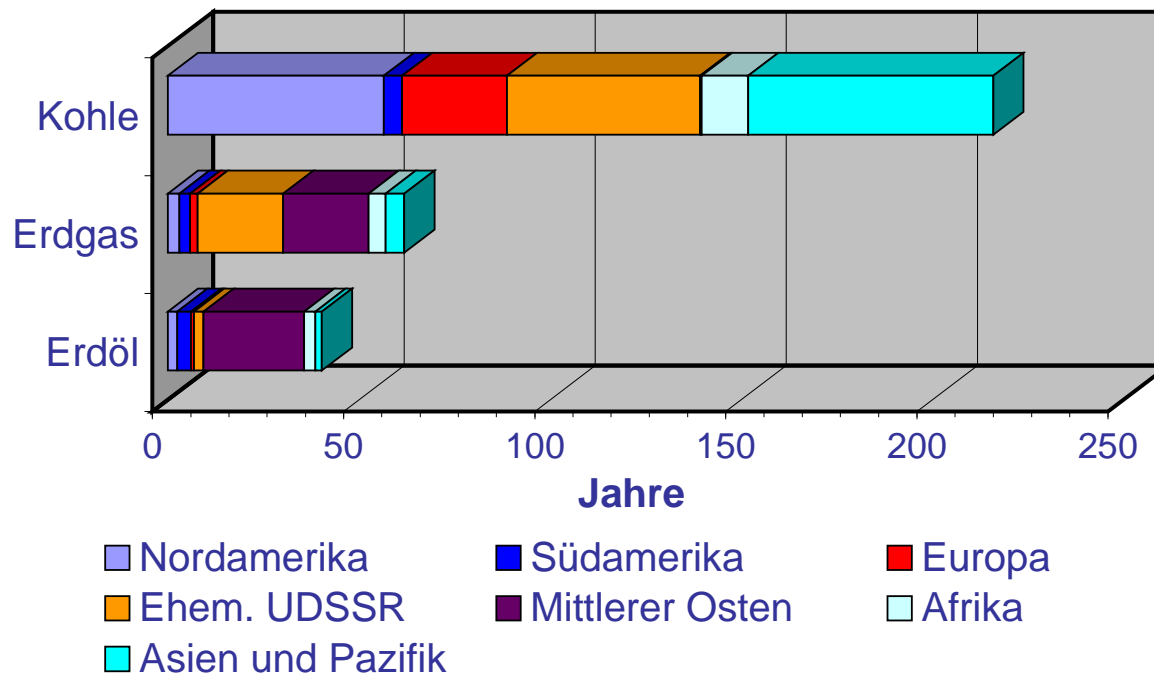


Diluted Flame - 1.5 MW

4 Chemische Reaktionen: Verbrennung

- Grundverständnis ist für jeden Ingenieur wichtig, in dieser Vorlesung Konzentration auf Verbrennungsreaktionen

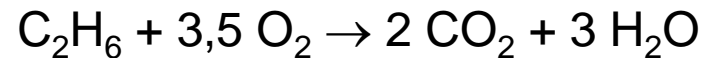
Fossile Energieträger - Reserven in Jahren heutiger Produktion



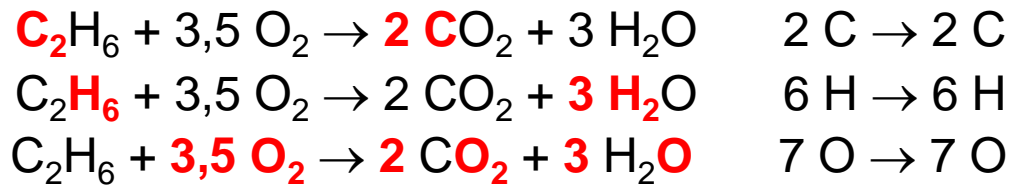
4.1 Reaktionsgleichungen

Reaktionsgleichungen

- **Edukte** (Stoffe im Ausgangszustand) und **Produkte** werden auf zwei Seiten eines Pfeils dargestellt, der die Richtung der Reaktion symbolisiert
- **Beispiel:** Verbrennung von Ethan

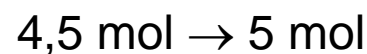
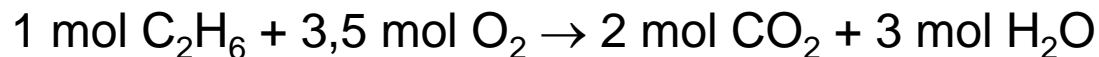


Einfache Bilanzen



⇒ Die Anzahl der Atome bleibt für jede der beteiligten Spezies konstant

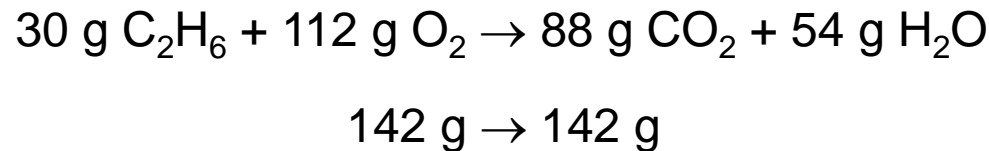
- Bei „1 mol Formelumsatz“



4.1 Reaktionsgleichungen

⇒ Die Substanzmenge (in mol, 1 mol = $6,02205 \cdot 10^{23}$ Moleküle) kann sich während der Reaktion verändern, da Moleküle unterschiedlich viele Atome enthalten können

- Mit $M_C \approx 12$ g/mol, $M_H \approx 1$ g/mol, $M_O \approx 16$ g/mol folgt



⇒ Die Masse bleibt während der Reaktion konstant

- Die für Umrechnungen etc. benötigten Molmassen finden sich z.B. im Periodensystem der Elemente
- Aktuelle, international verbindliche Standards werden alle zwei Jahre von der *IUPAC* (International Union of Pure and Applied Chemistry) veröffentlicht

4.1 Reaktionsgleichungen

THE INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

80 Years of Service to Chemistry

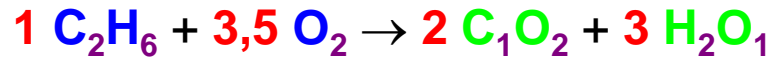
1 H 1.0079																	18 He 4.0026
3 Li 6.941	2 Be 9.0122											13 B 10.811	14 C 12.011	15 N 14.007	16 O 15.999	17 F 18.998	10 Ne 20.180
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (264)	108 Hs (265)	109 Mt (268)	<i>Elements 110 and above have been reported but not yet fully authenticated and named.</i>								



57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)

TIME OF DISCOVERY	Before 1800	1800-1849	1850-1899	1900-1949	1950-1999
-------------------	-------------	-----------	-----------	-----------	-----------

4.1 Schreibweisen von Reaktionsgleichungen



Rot = **stöchiometrische Koeffizienten** ν – positiv für Produkte, negativ für Edukte

Lila = Anzahl a der Atome der Sorte A im Molekül

Blau = Edukte, E

Grün = Produkte, P

Für jede Atomsorte a_i wird über alle Moleküle summiert

$$\sum_{E_i} |\nu_i| a_i = \sum_{P_i} \nu_i a_i$$

$$\sum_i \nu_i a_i = 0$$

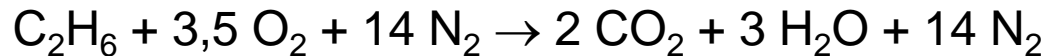
- Als **stöchiometrische Mischung** wird eine Mischung bezeichnet, deren Zusammensetzung genau die vollständige Umsetzung der beteiligten Edukte erlaubt

⇒ Für den Molenbruch ψ_{E_j} jedes der Edukte gilt

$$\psi_{E_j} = \frac{\nu_j}{\sum_{E_i} \nu_i}$$

4.1 Schreibweisen von Reaktionsgleichungen

- Die obigen Definitionen gelten auch, wenn ein Teil der Stoffe nicht an der Reaktion teilnimmt
- **Beispiel:** Stöchiometrische Verbrennung mit Luft statt mit reinem Sauerstoff (ca. 4 mol N₂ pro mol O₂)



- Gerade Verbrennungsreaktionen werden häufig nicht stöchiometrisch geführt
- Einführung des Luftverhältnisses λ

$$\lambda = \frac{\psi_{\text{O}_2, \text{Edukte}}}{\psi_{\text{O}_2, \text{Edukte, stöchiometrisch}}}$$

Überstöchiometrische Verbrennung, d.h. $\lambda > 1$



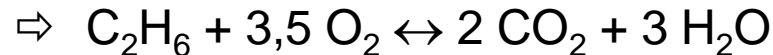
- Verbrennung mit Sauerstoffüberschuss, typisch z.B. für Gasturbinen ($\lambda_{\text{GT}} = 2 - 3$)

4.1 Schreibweisen von Reaktionsgleichungen

Unterstöchiometrische Verbrennung, d.h. $\lambda < 1$



- Unvollständige Verbrennung, typisch z.B. für unregelmäßige Verbrennungsmotoren bei Vollast ($\lambda = 0,9 - 1$)
- Otto-Verbrennungsmotoren mit Katalysator werden mit Hilfe einer **λ -Sonde** auf $\lambda \approx 1$ geregelt
- Grundsätzlich verlaufen chemische Reaktionen stets in Hin- und Rückrichtung

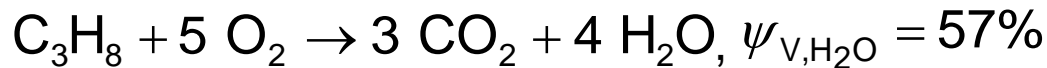
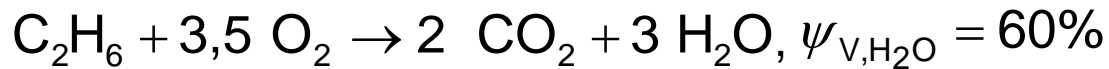
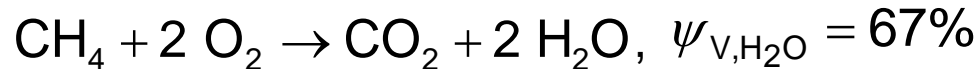


- Verbrennung mit Sauerstoffüberschuss, typisch z.B. für Gasturbinen ($\lambda_{\text{GT}} = 2 - 3$)
- Bei Verbrennungsreaktionen verläuft die Umsetzung der Edukte normalerweise annähernd vollständig; bei typischen Reaktionen in der Chemischen Industrie (meist organische Chemie) ist dies nicht der Fall

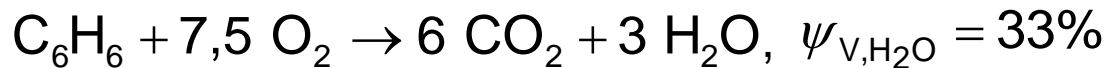
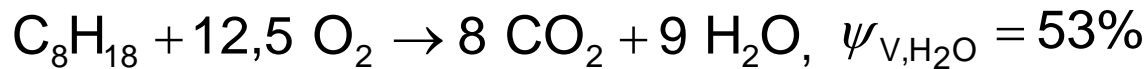
4.2 Technische Verbrennungsreaktionen

Typische fossile Energieträger sind

- **Erdgas** (mit der Hauptkomponente Methan, wobei Ethan und Propan relevante brennbare Nebenkomponenten sind)



- **Erdöl / Benzin** (langkettige Alkane, Benzol und Derivate)

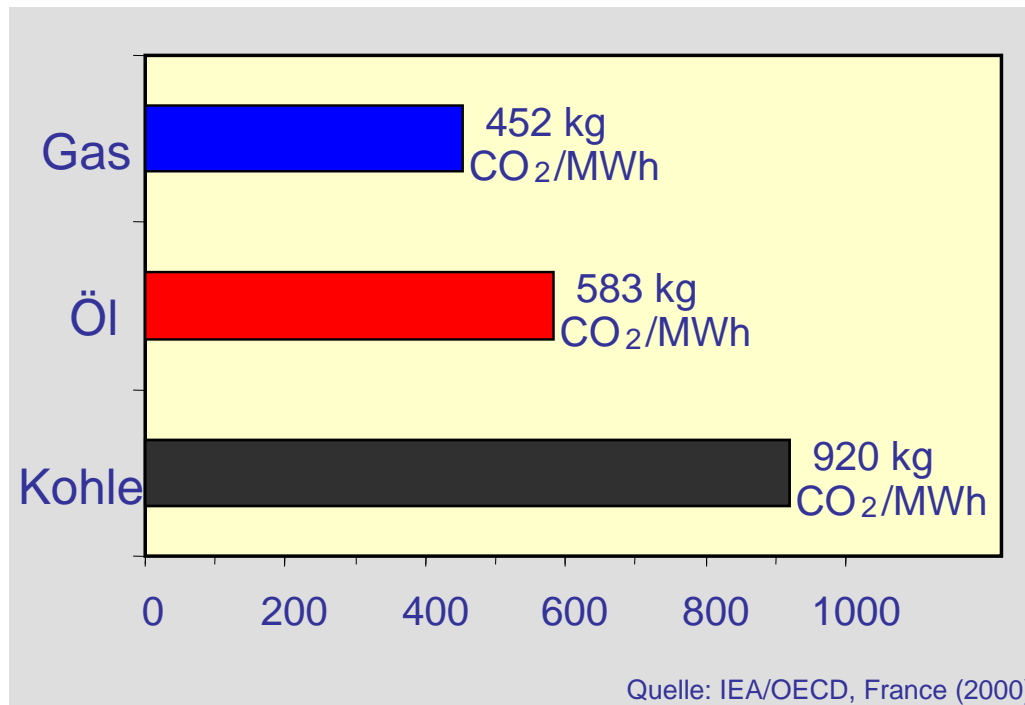


- **Kohle** (brennbarer Bestandteil hauptsächlich Kohlenstoff, zum Teil auch Schwefel in relevanten Mengen)



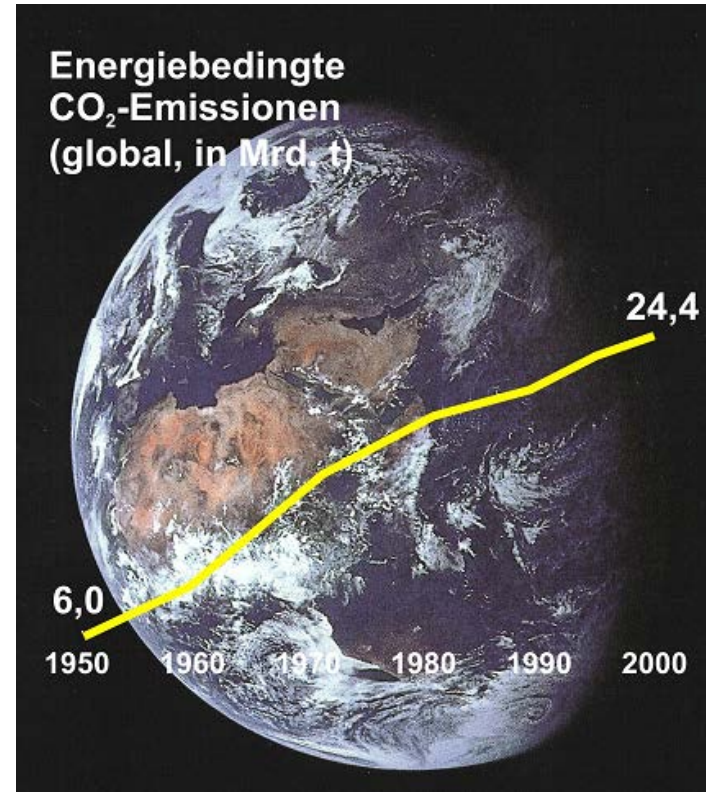
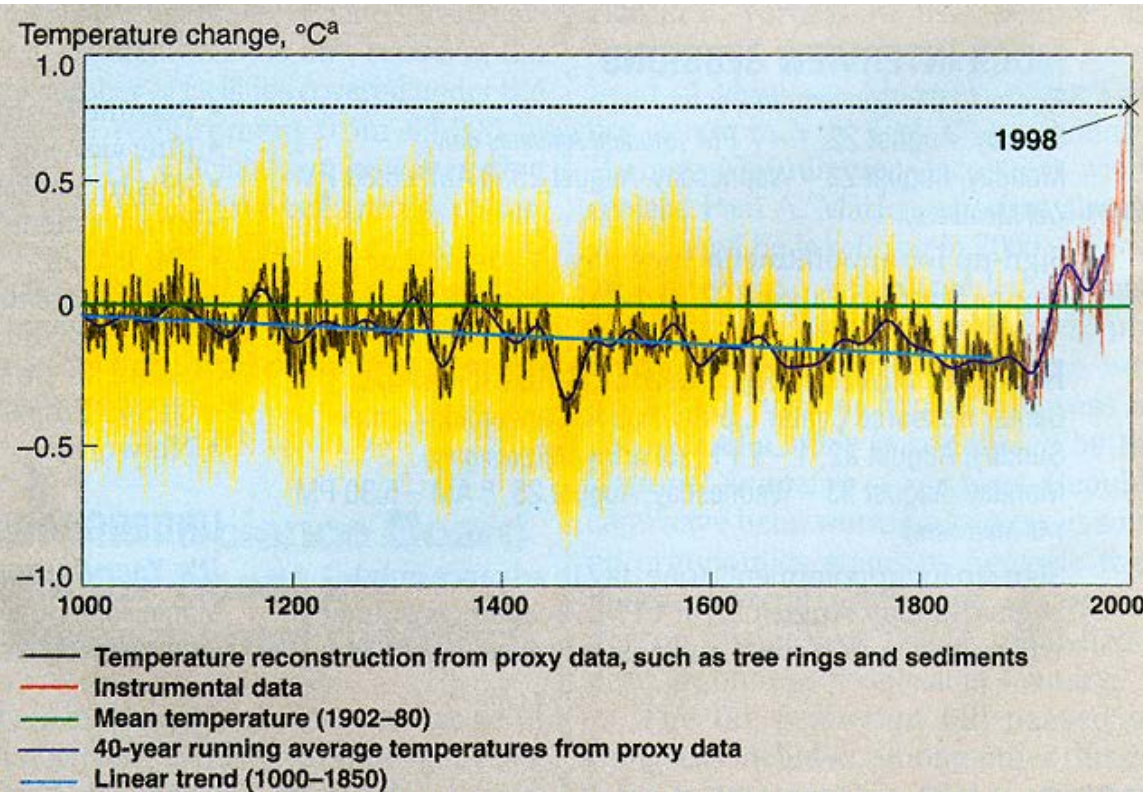
4.2 Technische Verbrennungsreaktionen

- Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen enthält das Verbrennungsgas einen hohen Anteil an Wasserdampf
- Bei Methan (Erdgas) ist dieser Anteil mit Abstand am größten, das entstehende Wasser liefert einen großen Teil der Energie



Spezifische CO₂-Emissionen verschiedener Energieträger

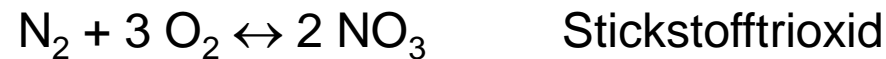
4.2 Technische Verbrennungsreaktionen



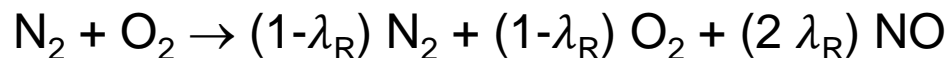
Globale Erwärmung und CO₂-Emissionen

4.3 Reaktionsgleichgewichte

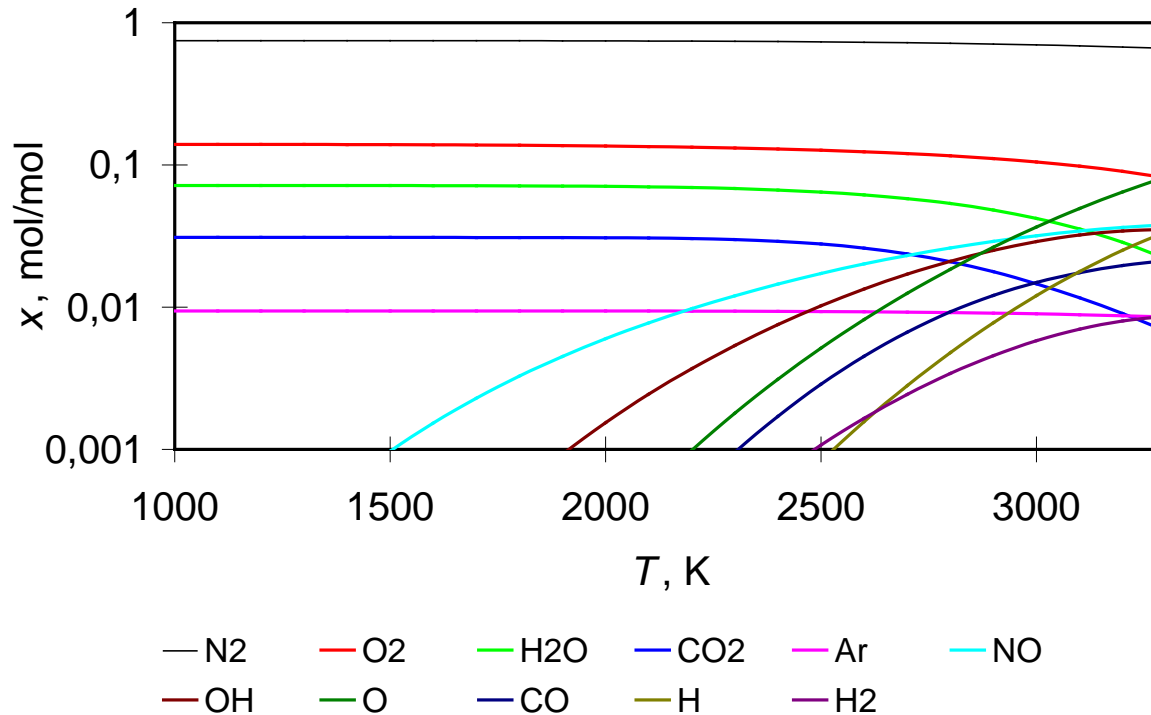
- Auch in energietechnischen Anwendungen spielen Reaktionsgleichgewichte eine gewisse Rolle
- **Beispiel:** Bildung von Stickoxiden (NO_x) unter Wärmezufuhr



- Mit Ausnahme von Lachgas ist NO_x mit Wasser säurebildend, reizend und giftig
- Würden die oben angegebenen Bildungsreaktionen vollständig verlaufen, würde (mindestens) der überschüssige Sauerstoff vollständig in Stickoxide umgesetzt
- Tatsächlich hat der Restsauerstoff bei modernen Gasturbinen einen Anteil von bis $x_{\text{O}_2} \approx 0,15 \text{ mol/mol}$ und gleichzeitig ist $x_{\text{NO}_x} < 20 \text{ ppm}$ ($2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/mol}$)
- Reaktionsgleichgewichte hängen im Allgemeinen von Temperatur, Druck und Zusammensetzung ab
- Einführung der **Reaktionslaufzahl** $\lambda_R(T, p, \bar{\psi})$ zur Beschreibung des Gleichgewichts



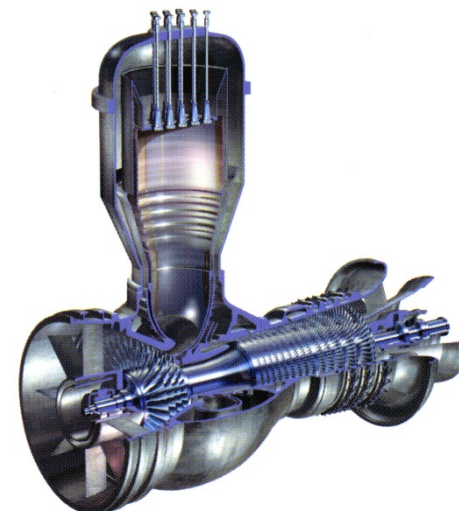
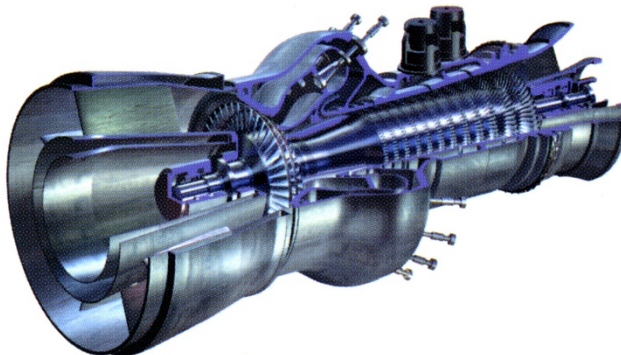
4.3 Reaktionsgleichgewichte



- Dissoziation eines typischen Verbrennungsgases in Abhängigkeit von der Temperatur ($p = 1$ bar)
- Vermeidung überhöhter (lokaler) Spitzentemperaturen in Gasturbinenbrennern und Verbrennungsmotoren
- Berechnung der Gleichgewichte erfolgt mit Hilfe des **Massenwirkungsgesetzes**

4.3 Reaktionsgleichgewichte

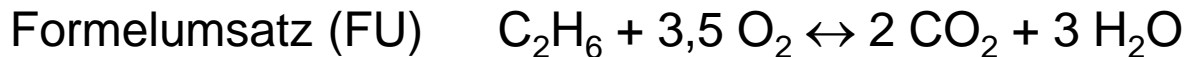
- Reaktionsgleichgewichte hängen zwar von Temperatur, Druck und Zusammensetzung ab, nicht aber von der Zeit
- Bei schnell verlaufenden Reaktionen (insbesondere bei mehrstufigen Reaktionen mit Zwischenprodukten) können erhebliche Ungleichgewichte auftreten
- **Beispiel:** Reduzierte Bildung von Stickoxiden durch kurze Verweilzeiten bei hoher Temperatur
- Die Beschreibung der Zeitabhängigkeit von chemischen Reaktionen ist das Kernthema der **Reaktionskinetik**



4.4 Mindestluftbedarf

- Die für eine Verbrennungsreaktion notwendige Sauerstoffmenge ergibt sich unmittelbar aus der Reaktionsgleichung

Beispiel: Verbrennung von Ethan



- Für die vollständige Verbrennung von 1 mol Ethan werden mindestens 3,5 mol Sauerstoff benötigt
- Mindestsauerstoffbedarf** $O_{\min} = 3,5 \text{ [mol O}_2 \text{ / mol C}_2\text{H}_6\text{]}$
- Technische Verbrennung meist mit Luft ($\psi_{\text{O}_2} \approx 0,21$ und $\psi_{\text{N}_2} \approx 0,79$) statt mit Sauerstoff

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \psi_{\text{O}_2} \cdot \dot{n}_{\text{Luft}} \Rightarrow \dot{n}_{\text{Luft}} = \left(\frac{1}{\psi_{\text{O}_2}} \right) \cdot \dot{n}_{\text{O}_2}$$

- Mindestluftbedarf**

$$L_{\min} = \frac{1}{0,21} = 4,762 O_{\min}$$

4.5 Normvolumen

- Mit dem Luftverhältnis λ ergibt sich für die tatsächlich zugeführte Sauerstoff- bzw. Luftmenge

$$v_{\text{O}_2} [\text{mol O}_2 / \text{mol Brennstoff}] = \lambda \cdot O_{\text{min}}$$

$$v_{\text{Luft}} [\text{mol Luft} / \text{mol Brennstoff}] = \lambda \cdot L_{\text{min}} = \lambda \cdot 4,762 v_{\text{O}_2}$$

- Bei gasförmigen Brennstoffen häufig Angabe von **Normvolumenströmen** anstelle von Massen- oder Substanzmengenströmen
- Definition des **Normvolumens** nach DIN 1343

$$V_n = m \cdot v(T_n, p_n) = n \cdot v_m(T_n, p_n)$$

$$\text{mit } T_n = 273,15 \text{ K (0 °C) und } p_n = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa (1 atm)}$$

- Für ideale Gase gilt

$$(v_m)_n = \frac{R_m T_n}{p_n} = 22,414 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

- Für den Substanzmengenstrom gilt

$$\dot{n} = \dot{V}_n \cdot 44,615 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

4.6 Energetik chemischer Reaktionen

- Für viele energietechnische Berechnungen stellt die Annahme ideales Gas nur eine erste Näherung dar (z.B. Erdgase unter Pipeline-Bedingungen); Berücksichtigung des Realeinflusses über den Realgasfaktor

$$z(T_n, p_n) = (v_m)_n p_n / (R_m T_n)$$

$$\Rightarrow (v_m)_n = z(T_n, p_n) \cdot \frac{R_m T_n}{p_n} = z(T_n, p_n) \cdot 22,414 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

- Für Erdgase Berechnung von $z(T, p)$ z.B. nach ISO 12213
- Ausgehend von $\dot{V}(T, p)$ bei beliebigen T und p Berechnung des Normvolumenstroms gemäß

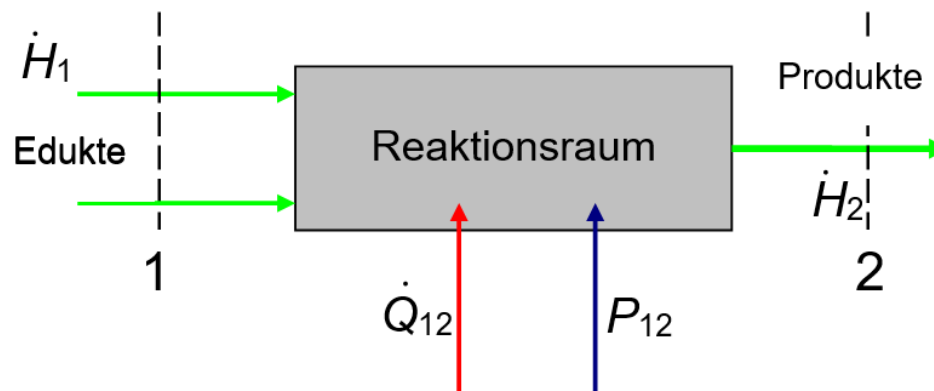
$$\dot{V}_n = \dot{V}(T, p) \cdot \frac{z(T_n, p_n)}{z(T, p)} \cdot \frac{p T_n}{p_n T}$$

- Chemische Reaktionen sind mit einem (großen) Energieumsatz verbunden
- In der **Verfahrenstechnik** ist der Energieumsatz eine wichtige Randbedingung für die Auslegung von Reaktoren

4.6 Energetik chemischer Reaktionen

- In der **Energietechnik** ist der Energieumsatz von (Verbrennungs-) Reaktionen Sinn und Zweck der Reaktion
- Der 1. Hauptsatz gilt generell, also auch für Verbrennungsreaktionen;
Enthalpiebilanzen sind zulässig
- **Aber:** Edukte und Produkte sind nicht identisch, Enthalpienullpunkte heben sich nicht mehr heraus

⇒ Systematische Vorgehensweise ist notwendig



4.6 Energetik chemischer Reaktionen

- Betrachtung von Reaktionen
 - ohne direkte Abgabe technischer Arbeit, $P_{12} = 0$
 - mit vernachlässigbarer kinetischer und potentieller Energieänderung
 - in der Gasphase sind alle Komponenten ideale Gase
- ⇒ keine Exzessenthalpie

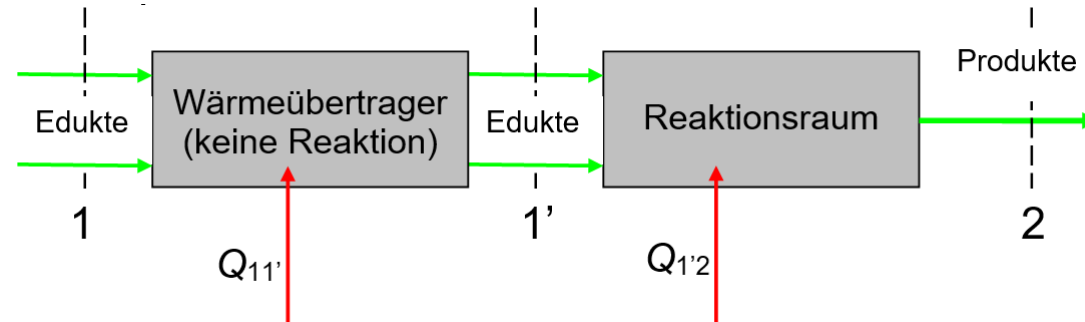
$$h(T, p, \bar{\psi}) = \sum_i \psi_i h_{i,o}^{\circ}(T)$$

$$1. \text{ Hauptsatz: } \dot{Q}_{12} = \dot{H}_2 - \dot{H}_1 = \underbrace{\sum_i \dot{n}_i h_{i,o}^{\circ}(T_2)}_{\text{Produkte}} - \underbrace{\sum_i \dot{n}_i h_{i,o}^{\circ}(T_1)}_{\text{Edukte}}$$

- Enthalpiedifferenzen zwischen unterschiedlichen Stoffen sind nicht ohne weiteres berechenbar

4.6 Energetik chemischer Reaktionen

- Einführung eines Ersatzprozesses



⇒ Isothermer Reaktionsverlauf, $T_{1'} = T_2$

- $\dot{Q}_{11'}$ lässt sich wie gewohnt bestimmen

$$\dot{Q}_{11'} = \dot{H}_{1'} - \dot{H}_1 = \underbrace{\sum_i \dot{n}_i (h_{i,0}^o(T_{1'}) - h_{i,0}^o(T_1))}_{\text{Edukte}} = \sum_i \dot{n}_i c_{p,i}^o \Big|_{T_1}^{T_{1'}} \cdot (T_{1'} - T_1)$$

- Bestimmung von $\dot{Q}_{1'2}$ erfordert isotherme Reaktionsgrößen

⇒ **Reaktionsenthalpie**

$$\Delta^R h(T) = \underbrace{\sum_i \nu_i h_{i,0}^o(T)}_{\text{Edukte + Produkte}}$$

4.6 Energetik chemischer Reaktionen

- Die Reaktionsenthalpie charakterisiert die Energetik einer chemischen Reaktion

$$\Delta^R h(T) = \sum_{\text{Produkte}} \nu_i h_{i,o}(T) - \sum_{\text{Edukte}} |\nu_i| h_{i,o}(T)$$

$$\sum_{\text{Produkte}} \nu_i h_{i,o}(T) > \sum_{\text{Edukte}} |\nu_i| h_{i,o}(T) \Rightarrow \Delta^R h(T) > 0$$

⇒ Der Reaktion muss (bei isothermem Verlauf) aus der Umgebung Energie zugeführt werden, **endotherme Reaktion**

$$\sum_{\text{Produkte}} \nu_i h_{i,o}(T) < \sum_{\text{Edukte}} |\nu_i| h_{i,o}(T) \Rightarrow \Delta^R h(T) < 0$$

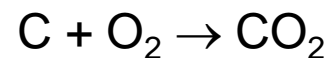
⇒ Die Reaktion gibt (bei isothermem Verlauf) Energie an die Umgebung ab, **exotherme Reaktion**

- Für die Enthalpie idealer Gase gilt

$$\sum_i \nu_i h_{i,o}^o(T) = \sum_i \nu_i h_{i,o}^o(T_0) + \sum_i \nu_i c_{p,i}^o \Big|_{T_0}^T \cdot (T - T_0)$$

4.6.1 Bildungsenthalpien

- ⇒ Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie kann aus den Wärmekapazitäten der beteiligten Edukte und Produkte berechnet werden
- ⇒ Die **Reaktionsenthalpie bei einer beliebigen Bezugstemperatur T_0** muss bekannt sein, die Enthalpienullpunkte der reinen Stoffe sind nicht mehr frei wählbar
- ⇒ Die Enthalpienullpunkte sind so festzulegen, dass sie konsistent zu gemessenen Reaktionsenthalpien sind
- **Bildungsreaktionen** sind Reaktionen, bei denen ein mol einer chemischen Verbindung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck aus ihren Elementen gebildet wird



4.6.1 Bildungsenthalpien

- Definition eines einheitlichen **Standardzustands** zur Beschreibung der Energetik chemischer Reaktionen
 - **Gase (g)**: Zustand des idealen Gases bei $T_{\ominus} = 298,15 \text{ K}$ (25 °C) und $p_{\ominus} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm)
 - **Flüssigkeiten (l) und Feststoffe (s)**: Zustand der flüssigen/festen Phase bei $T_{\ominus} = 298,15 \text{ K}$ und $p_{\ominus} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
 - Für die stabilen Formen der Elemente (z.B. $\text{N}_2 \text{ (g)}$, $\text{O}_2 \text{ (g)}$, C (s) als Graphit und nicht als Diamant) wird die Enthalpie im Standardzustand zu Null gesetzt

$$h_{\text{Element},\ominus} \equiv 0$$

Die Reaktionsenthalpie einer Bildungsreaktion bei T_{\ominus} , p_{\ominus} legt den Enthalpienullpunkt der gebildeten Substanz fest und wird als (Standard-) **Bildungsenthalpie** bezeichnet

$$\Delta^{\text{R}} h_{\text{Bildung}} \Big|_{T_{\ominus}, p_{\ominus}} \equiv \Delta^{\text{B}} h_{\ominus} = h_{\text{Produkt},\ominus} - \underbrace{\sum_i |v_i| h_{\text{o},i,\ominus}}_{\text{Elemente als Edukte, } \equiv 0}$$

4.6.1 Bildungs- und Reaktionsenthalpien

- Wegen $\Delta^R h(T) = \sum_i \nu_i h_{i,o}(T)$ folgt für die **Reaktionsenthalpie im Standardzustand** ohne Beschränkung auf Bildungsreaktionen

$$\Delta^R h_{\ominus} = \sum_i \nu_i \Delta^B h_{i,\ominus}$$

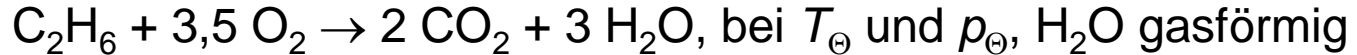
- ⇒ Sind die Bildungsenthalpien aller beteiligten Stoffe bekannt, kann die Reaktionsenthalpie jeder beliebigen Reaktion im Standardzustand berechnet werden
- Bildungsenthalpien werden systematisch mit hochgenauen Kalorimetern vermessen und finden sich in Tabellen und Normen

Werte für Standard-Bildungsenthalpien

Verbindung	CO ₂ (g)	H ₂ O(g)	H ₂ O(l)	SO ₂ (g)	CH ₄ (g)	C ₂ H ₆ (g)
$\Delta^B h_{\ominus} / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-393,5	-241,8	-285,9	-296,8	-74,8	-84,7

4.6.1 Bildungs- und Reaktionsenthalpien

- **Beispiel:** Reaktionsenthalpie der Verbrennung von Ethan



$$\Delta^R h_\ominus = \sum_i \nu_i \Delta^B h_{i,\ominus} = [-(-84,7 + 3,5 \cdot 0) + (2 \cdot -393,5 + 3 \cdot -241,8)] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1427,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

⇒ stark exotherm

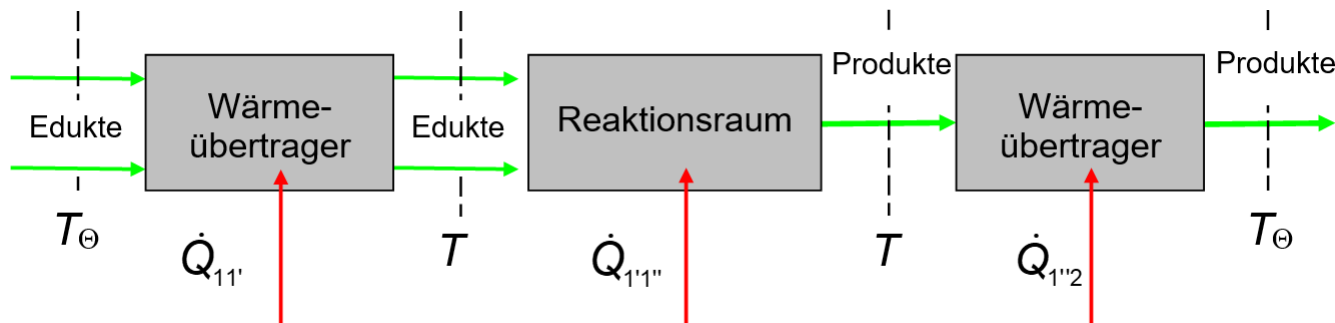
Nicht alle Stoffe lassen sich direkt und in reiner Form aus Elementen bilden

Aber: Mit $\Delta^R h_\ominus = \sum_i \nu_i \Delta^B h_{i,\ominus}$ lassen sich Reaktionsenthalpien aus Teilreaktionen berechnen (**Satz von Hess**)

Beispiel:
$$\Delta^B h_{\text{CO},\ominus} = \Delta^B h_{\text{CO}_2,\ominus} - \Delta^R h_{\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2,\ominus}$$

- Die meisten Reaktionen verlaufen nicht im Standardzustand

⇒ Erweitertes Ersatzschaltbild



4.6.1 Bildungs- und Reaktionsenthalpien

- ⇒ Sind die Wärmekapazitäten von Edukten und Produkten bekannt, so können
- aus realen Reaktionen $\Delta^B h_\ominus$ berechnet werden
 - umgekehrt aus $\Delta^B h_\ominus$ reale $\Delta^R h(T)$ berechnet werden

⇒ Berechnung der Standard-Bildungsenthalpie

$$\Delta^B h_\ominus = \Delta^R h(T) + \underbrace{\sum_i |v_i| c_{p,i}^o \Big|_{T_\ominus}^T \cdot (T - T_\ominus)}_{\text{Edukte}} - \underbrace{\sum_i v_i c_{p,i}^o \Big|_{T_\ominus}^T \cdot (T - T_\ominus)}_{\text{Produkte}} = \Delta^R h(T) - \sum_i v_i c_{p,i}^o \Big|_{T_\ominus}^T \cdot (T - T_\ominus)$$

- Wenn die Wärmekapazitäten von Edukten und Produkten signifikant verschieden sind, kann $\Delta^R h(T)$ sein Vorzeichen in Abhängigkeit von der Temperatur verändern
- Bei der Betrachtung technischer Verbrennungsprozesse werden häufig die Begriffe **Heizwert** und **Brennwert** an Stelle der Reaktionsenthalpie verwendet
- Heizwert und Brennwert sind ein Maß für die bei einer stöchiometrischen isobar-isothermen Reaktion freigesetzte Wärme
- Heizwert und Brennwert sind Funktionen der Temperatur (für ideale Gase und feste Brennstoffe; für reale Gase spielt natürlich auch der Druck eine Rolle)
- Heizwert und Brennwert sind so definiert, dass sich für exotherme Reaktionen positive Werte ergeben

4.6.2 Heizwert und Brennwert

- Bezogen werden Heizwert und Brennwert auf den Brennstoffumsatz

molar $\Delta^{\vee} h_m(T) = -\frac{\Delta^R H(T)}{n_B}$

spezifisch $\Delta^{\vee} h(T) = -\frac{\Delta^R H(T)}{m_B}$

auf das Normvolumen bezogen $\Delta^{\vee} h_n(T) = -\frac{\Delta^R H(T)}{V_{n,B}}$

$$\Rightarrow \Delta^{\vee} h(T) = \Delta^{\vee} h_m(T) / M_B$$

$$\Rightarrow \Delta^{\vee} h_n(T) = \Delta^{\vee} h_m(T) / v_n \approx \underbrace{44,615 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}_{\text{ideales Gas}} \cdot \Delta^{\vee} h_m(T)$$

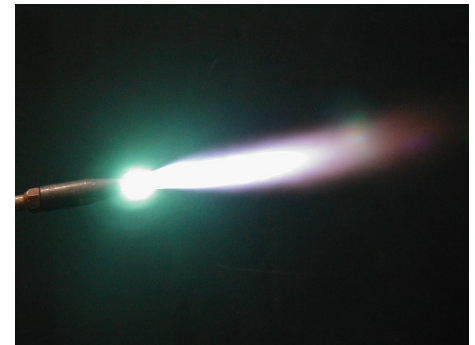
- Der **Heizwert** ergibt sich für eine Reaktion, bei der das Wasser auf der Seite der Produkte gasförmig (als Wasserdampf) vorliegt (früher unterer Heizwert, $\Delta^{\vee} h_u$)
- Der **Brennwert** ergibt sich für eine Reaktion, bei der das Wasser auf der Seite der Produkte flüssig vorliegt (früher oberer Heizwert, $\Delta^{\vee} h_o$)

4.6.3 Temperatur von Flammen

- Der Unterschied resultiert aus der Verdampfungsenthalpie, die bei der Kondensation des Wassers frei wird
- In der Praxis werden bestenfalls Werte zwischen Heiz- und Brennwert erreicht – auch mit der Brennwerttechnik kann nur ein Teil des Wassers im Abgas auskondensiert werden
- **Frage:** Was ist heißer – die Flamme eines Campingkochers oder die Flamme eines Schweißbrenners?
- Ein Vergleich der Bildungsenthalpien spricht für den mit Ethin (Acetylen) betriebenen Schweißbrenner

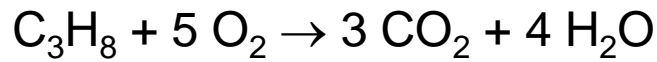
$$\text{Propan: } \Delta^{\text{B}} h_{\ominus, \text{C}_3\text{H}_8} = -103,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\text{Ethin: } \Delta^{\text{B}} h_{\ominus, \text{C}_2\text{H}_2} = +226,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

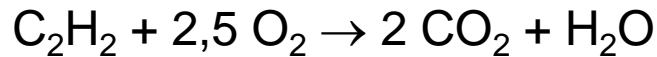


4.6.3 Temperatur von Flammen

- Die Reaktionsenthalpie für die Verbrennung von Propan ist aber größer



$$\Delta^{\text{R}}h_{\ominus} = [-(-103,9 + 5 \cdot 0) + (3 \cdot -393,5 + 4 \cdot -241,8)] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -2043,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



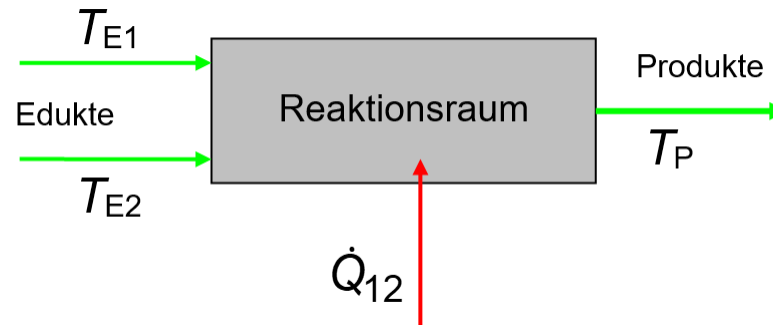
$$\Delta^{\text{R}}h_{\ominus} = [-(226,9 + 2,5 \cdot 0) + (2 \cdot -393,5 - 241,8)] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1255,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

- Warum werden beim Schweißbrenner trotzdem höhere Temperaturen erreicht?



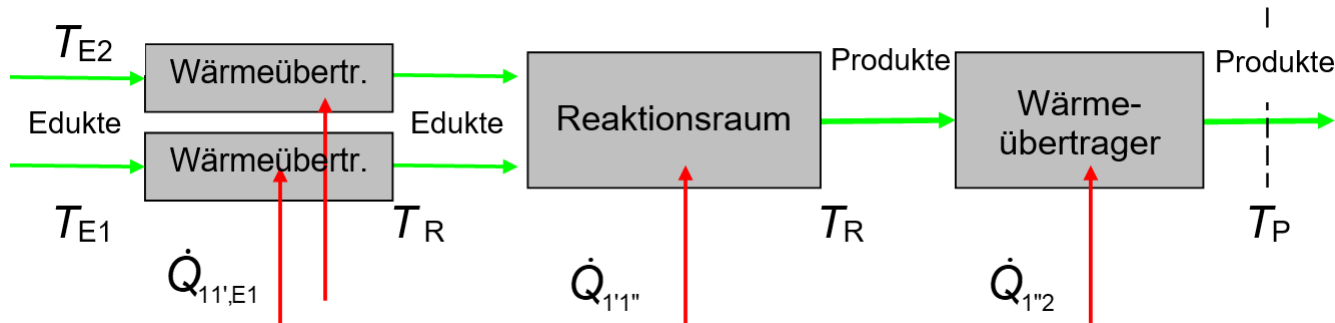
4.6.4 Reaktionen bei beliebiger Temperatur

- Wie erfolgt die Berechnung von \dot{Q}_{12} ?
- Betrachtung einer Reaktion bei beliebiger Temperatur



- Die Produkte verlassen den Reaktionsraum i.d.R. bei gleicher Temperatur T_P
- Die Temperaturen T_{Ei} , mit denen die Edukte (z.B. Brennstoff und Luft) zugeführt werden, sind häufig unterschiedlich
- Die unterschiedlichen Temperaturen bereiten Probleme bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie – bei welcher Temperatur findet die Reaktion statt?
- ⇒ Verwendung eines Ersatzprozesses, bei dem isotherme Reaktionsenthalpien verwendet werden können

4.6.4 Reaktionen bei beliebiger Temperatur



⇒ Energiebilanz in drei Schritten

- Erwärmung / Abkühlung der Edukte auf Reaktionstemperatur

$$\dot{Q}_{11'} = \sum_{E_i} |\dot{n}_i| (h(T_R) - h(T_{E_i})) = \sum_{E_i} |\dot{n}_i| \cdot c_{p,E_i}^o \Big|_{T_{E_i}}^{T_R} \cdot (T_R - T_{E_i})$$

- Isotherm-isobare Reaktion bei Reaktionstemperatur

$$\dot{Q}_{1'1''} = \sum_P \dot{n}_i \cdot h_i(T_R) - \sum_{E_i} |\dot{n}_i| \cdot h_i(T_R) = \dot{n}_{FU} \cdot \sum_i \nu_i \cdot h_i(T_R)$$

$$\Rightarrow \dot{Q}_{1'1''} = \dot{n}_{FU} \cdot \Delta^R h(T_R)$$

- Isotherm-isobare Reaktion bei Reaktionstemperatur

$$\dot{Q}_{1''2} = \sum_P \dot{n}_i (h(T_P) - h(T_R)) = \sum_P \dot{n}_i \cdot c_{p,i}^o \Big|_{T_P}^{T_R} \cdot (T_P - T_R)$$

4.6.4 Reaktionen bei beliebiger Temperatur

⇒ Gesamtprozess

$$\dot{Q}_{12} = \dot{n}_{\text{FU}} \cdot \sum_{\text{E}_i} |\nu_i| \cdot c_{\text{p,E}_i}^o \Big|_{T_{\text{E}_i}}^{T_{\text{R}}} \cdot (T_{\text{R}} - T_{\text{E}_i}) + \dot{n}_{\text{FU}} \cdot \sum_i \nu_i \cdot h_i(T_{\text{R}}) - \dot{n}_{\text{FU}} \cdot \sum_{\text{P}} \nu_i \cdot c_{\text{p,i}}^o \Big|_{T_{\text{P}}}^{T_{\text{R}}} \cdot (T_{\text{R}} - T_{\text{P}})$$

$$\Rightarrow \frac{\dot{Q}_{12}}{\dot{n}_{\text{FU}}} = \underbrace{\sum_i \nu_i \cdot h_i(T_{\text{R}})}_{= \Delta^{\text{R}} h(T)} + \sum_i \nu_i \cdot c_{\text{p,i}}^o \Big|_{T_i}^{T_{\text{R}}} \cdot (T_i - T_{\text{R}})$$

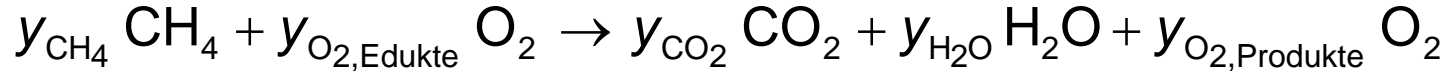
$$\text{mit } \Delta^{\text{R}} h(T) = \sum_i \nu_i \Delta^{\text{B}} h_{\Theta} + \sum_i \nu_i c_{\text{p,i}}^o \Big|_{T_{\Theta}}^T \cdot (T - T_{\Theta})$$

$$\Rightarrow \frac{\dot{Q}_{12}}{\dot{n}_{\text{FU}}} = \sum_i \nu_i \cdot \Delta^{\text{B}} h_{\Theta,i} + \sum_i \nu_i \cdot c_{\text{p,i}}^o \Big|_{T_{\Theta}}^{T_i} \cdot (T_i - T_{\Theta})$$

- ⇒ Sind die Reaktionsenthalpie bzw. die Standardbildungsenthalpien der beteiligten Stoffe und die relevanten Wärmekapazitäten bekannt, kann die bei einer Reaktion bei beliebiger Temperatur freiwerdende Wärme berechnet werden
- Die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i beschreiben streng genommen nur stöchiometrische Verbrennungsmischungen

4.6.5 Nicht-stöchiometrische Reaktionen

- Einführung des verallgemeinerten Komponente/Brennstoff Verhältnisses y_i auch für nicht stöchiometrische Reaktionen
- Für die Verbrennung von Methan mit $\lambda = 1,5$ ergibt sich damit



$$y_{\text{CH}_4} = \nu_{\text{CH}_4} = -1, \quad y_{\text{O}_2, \text{Edukte}} = 1,5 \cdot \nu_{\text{O}_2} = -3, \quad y_{\text{CO}_2} = \nu_{\text{CO}_2} = 1,$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2, \quad y_{\text{O}_2, \text{Produkte}} = |y_{\text{O}_2, \text{Edukte}}| - |\nu_{\text{O}_2}| = 1$$

$$\Rightarrow \frac{\dot{Q}_{12}}{\dot{n}_{\text{FU}}} = \underbrace{\sum_i y_i \cdot h_i(T_R)}_{= \Delta^R h(T)} + \sum_i y_i \cdot c_{p,i}^o \Big|_{T_i}^{T_R} \cdot (T_i - T_R)$$

$$\Rightarrow \frac{\dot{Q}_{12}}{\dot{n}_{\text{FU}}} = \sum_i y_i \cdot \Delta^B h_{\Theta,i} + \sum_i y_i \cdot c_{p,i}^o \Big|_{T_\Theta}^{T_i} \cdot (T_i - T_\Theta)$$

Achtung: O_2 (und ggf. N_2 , für $\lambda < 1$ Brennstoff) jetzt in Edukt und Produkt; d.h. es gibt zwei y_i mit unterschiedlichem Vorzeichen

4.6.6 Technische Verbrennungsreaktionen

- Der Heizwert ist definiert als $\Delta^v h_m(T) = -\dot{Q}_{12}/\dot{n}_B$ einer stöchiometrischen isobar-isothermen Reaktion
- Bei $y_{\text{Brennstoff}} = -1$ folgt mit $T_i = T_R$

$$\Delta^v h_m(T) = -\dot{Q}_{12}/\dot{n}_{\text{FU}} = -\Delta^R h(T)$$

- Bei Verwendung von Brennstoffgemischen gilt

$$\Delta^v h_m(T) = \sum_i \psi_i \cdot \Delta^v h_{m,i}(T)$$

$$\Delta^v h(T) = \sum_i \xi_i \cdot \Delta^v h_i(T)$$

$$\Delta^v h_n(T) = \sum_i \dot{V}_{n,i} \cdot \Delta^v h_{n,i}(T) / \dot{V}_n \approx \sum_i \psi_i \cdot \Delta^v h_{n,i}(T)$$

- Bei technischen Verbrennungsreaktionen bestehen die Edukte häufig nur aus Luft und Brennstoff \Rightarrow vereinfachte Berechnung

$$\frac{\dot{Q}_{12}}{\dot{n}_{\text{FU}}} = -\Delta^v h_{\Theta}^{u/o} - c_{p,B}^o \Big|_{T_{\Theta}}^{T_B} (T_B - T_{\Theta}) - L \cdot c_{p,L}^o \Big|_{T_{\Theta}}^{T_L} (T_L - T_{\Theta}) + (T_{\text{Produkte}} - T_{\Theta}) \cdot \sum_{\text{Produkte}} y_i \cdot c_{p,i}^o \Big|_{T_{\Theta}}^{T_{\text{Produkte}}}$$

mit $L = \text{Luftmenge [mol Luft / mol Brennstoff]}$

4.6.6 Adiabate Verbrennungstemperatur

- Frage: Welche Temperatur stellt sich bei adiabater Verbrennung ein?
- Adiabate Verbrennung $\Rightarrow \dot{Q}_{12} = 0$

$$T_{V,ad.} = T_{\Theta} + \frac{\Delta^v h_{\Theta}^{u/o} + c_{p,B}^o \Big|_{T_{\Theta}}^{T_B} (T_B - T_{\Theta}) + L \cdot c_{p,L}^o \Big|_{T_{\Theta}}^{T_L} (T_L - T_{\Theta})}{\sum_{\text{Produkte}} y_i \cdot c_{p,i}^o \Big|_{T_{\Theta}}^{T_{V,ad.}}}$$

$$T_{V,ad.} = T_{\Theta} + \frac{-\Delta^R h_{\Theta} + \sum_{\text{Edukte}} |y_i| \cdot c_{p,E_i}^o \Big|_{T_{\Theta}}^{T_i} (T_i - T_{\Theta})}{\sum_{\text{Produkte}} y_i \cdot c_{p,i}^o \Big|_{T_{\Theta}}^{T_{V,ad.}}}$$

\Rightarrow Neben der Reaktionsenthalpie ist der Nenner (Wärmekapazität des Produktstroms) für die Verbrennungstemperatur entscheidend

4.6.6 Technische Verbrennungsreaktionen

⇒ **Verbrennung mit reinem O₂**: $T_{V,ad.}$ sehr viel höher, weil N₂ in

$$\sum_{\text{Produkte}} y_i \cdot c_{p,i}^o \Big|_{T_\Theta}^{T_{\text{Produkte}}} \quad \text{fehlt (i.d.R. > 60\% der Produkte bei Verbrennung mit Luft)}$$

⇒ **Verbrennung mit $\lambda > 1$** : $T_{V,ad.}$ kleiner, weil mehr N₂ und zusätzlich O₂ in

$$\sum_{\text{Produkte}} y_i \cdot c_{p,i}^o \Big|_{T_\Theta}^{T_{\text{Produkte}}}$$

- Bei unvollständig verlaufenden Reaktionen darf nur der tatsächlich umgesetzte Anteil der Reaktionsenthalpie berücksichtigt werden

$$\Delta^v h_\Theta^{u/o}(T, \lambda_R) = \lambda_R \cdot \Delta^v h_\Theta^{u/o}$$

- Die folgende Schreibweise bleibt korrekt, doch müssen die unverbrannten Brennstoffreste jetzt auf der Seite der Produkte berücksichtigt werden (⇒ kleineres $\Delta^R h(T)$)

$$\frac{\dot{Q}_{12}}{\dot{n}_{FU}} = \underbrace{\sum_i y_i \cdot h_i(T_R)}_{= \Delta^R h(T)} + \sum_i y_i \cdot c_{p,i}^o \Big|_{T_i}^{T_R} \cdot (T_i - T_R)$$

4.7 Feste und flüssige Brennstoffe

Feste und flüssige Brennstoffe

- Für feste (Kohle) und flüssige (Benzin, Öl) Brennstoffe sind alle Berechnungen im Prinzip analog
 - Problem: Die chemische Zusammensetzung des Brennstoffs ist oft nicht exakt bekannt
 - Gegeben sind i.d.R. Massenanteile ξ von C, H, S und O, evtl. plus andere Bestandteile, die nicht an der Reaktion teilnehmen (Stickstoff oder mineralische Anteile \Rightarrow Schlacke)
 - Technisch Berechnung gemischter Zusammensetzungsmaße der Dimension [kmol/kg Brennstoff]
- \Rightarrow Verwendung von molaren Beziehungen für die Chemie, bezogen auf die bekannte Masse des eingesetzten Brennstoffs

4.7 Feste und flüssige Brennstoffe

$$\text{Anteil C: } c \equiv \frac{n_c^B}{m_B} = \frac{\xi_c}{M_c} \quad [\text{kmol C / kg Brennstoff}]$$

$$\text{Anteil H}_2: h \equiv \frac{n_{\text{H}_2}^B}{m_B} = \frac{\xi_{\text{H}_2}}{M_{\text{H}_2}} \quad [\text{kmol H}_2 / \text{kg Brennstoff}]$$

$$\text{Anteil S: } s \equiv \frac{n_s^B}{m_B} = \frac{\xi_s}{M_s} \quad [\text{kmol S / kg Brennstoff}]$$

$$\text{Anteil O}_2: o \equiv \frac{n_{\text{O}_2}^B}{m_B} = \frac{\xi_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} \quad [\text{kmol O}_2 / \text{kg Brennstoff}]$$

- Für den Sauerstoffbedarf bzw. die Luftmenge gilt

$$O'_{\min} \equiv \frac{n_{\text{O}_2, \min}}{m_B} = c + \frac{h}{2} + s - o \quad [\text{kmol O}_2 / \text{kg Brennstoff}]$$

$$L' = 4,762 \lambda O'_{\min} \quad [\text{kmol Luft / kg Brennstoff}]$$

4.7 Feste und flüssige Brennstoffe

- Für die Abgaszusammensetzung gilt

$$y'_{\text{CO}_2} = c \quad [\text{kmol CO}_2 / \text{kg Brennstoff}]$$

$$y'_{\text{H}_2\text{O}} = h \quad [\text{kmol H}_2\text{O} / \text{kg Brennstoff}]$$

$$y'_{\text{SO}_2} = s \quad [\text{kmol SO}_2 / \text{kg Brennstoff}]$$

$$y'_{\text{O}_2} = (\lambda - 1) \cdot O'_{\text{min}} \quad [\text{kmol O}_2 / \text{kg Brennstoff}]$$

$$y'_{\text{N}_2} = 3,762 \cdot \lambda \cdot O'_{\text{min}} \quad [\text{kmol N}_2 / \text{kg Brennstoff}]$$

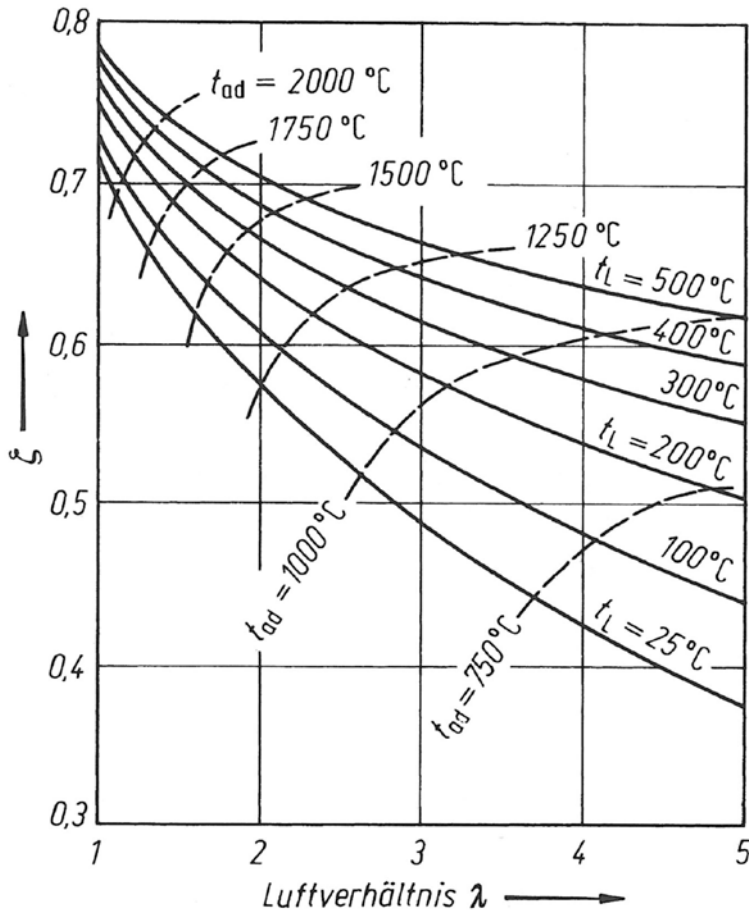
- Ausgehend von diesen Informationen lässt sich der Heizwert bzw. Brennwert fester und flüssiger Brennstoff nicht rechnerisch bestimmen
⇒ Messung in sehr genauen Kalorimetern
- Die rechnerische Bestimmung des Heizwerts erfordert eine genaue Analyse der Zusammensetzung des Brennstoffs

4.8 Exergetische Beurteilung

- Für eine exergetische Beurteilung von Verbrennungsprozessen muss die Exergie der Brennstoffe bekannt sein
- Der Enthalpie-Term der Exergie ($h - h_a$) lässt sich mit Hilfe der Bildungsenthalpien berechnen
- Der entropische Term der Exergie ($T_a \cdot (s - s_a)$) erfordert zusätzliche Annahmen über die Zusammensetzung der Umgebung (Mischungsgröße der Entropie)
 - ⇒ Die Berechnung der Exergie von Brennstoffen ist sehr aufwendig, siehe z.B. H.D. Baehr (Thermodynamik, Springer Verlag)
- In den meisten Fällen ist der entropische Term aber klein gegenüber dem Enthalpie-Term
 - ⇒ **In erster Näherung kann die Exergie eines Brennstoffs gleich seinem Brennwert (oberer Heizwert) gesetzt werden**
- Schwefelhaltige Komponenten weichen erheblich von dieser Regel ab (Exergie > Brennwert)
- Die Exergie der Verbrennungsgase und der bei der Verbrennung abgegebenen Wärme hängen entscheidend vom Temperaturniveau ab
 - ⇒ **Je höher die Temperatur der Verbrennung, desto geringer die Exergieverluste**

4.8 Exergetische Beurteilung

Exergie verschiedener Brennstoffe (nach H.D. Baehr)



Brennstoff	H_{um}	H_{om}	E_B	E_B/H_{om}
Feste und gasförmige Brennstoffe				
C	393,51	393,51	405,55	1,0306
S	296,8	296,8	531,5	1,791
H ₂	241,83	285,84	234,68	0,8210
H ₂ S	518,0	562,0	732,8	1,304
COS	551,9	551,9	865,6	1,568
CO	282,98	282,98	270,88	0,9572
CH ₄	802,30	890,32	824,16	0,9257
C ₂ H ₆	1427,8	1559,8	1482,3	0,9503
C ₃ H ₈	2044,0	2220,0	2132,0	0,9604
C ₄ H ₁₀	2658,5	2878,5	2780,1	0,9658
C ₂ H ₂	1255,6	1299,6	1255,0	0,9657
C ₂ H ₄	1323,2	1411,2	1348,9	0,9559
Flüssige Brennstoffe				
C ₅ H ₁₂	3245	3509	3427	0,9766
C ₆ H ₁₄	3855	4163	4073	0,9784
C ₇ H ₁₆	4465	4817	4718	0,9794
C ₈ H ₁₈	5075	5471	5363	0,9803
C ₆ H ₆	3135,6	3267,6	3262,4	0,9984
CH ₃ OH	637,7	725,7	710,4	0,9789
C ₂ H ₅ OH	1235,5	1367,6	1343,6	0,9825

Exergetischer Wirkungsgrad der adiabaten Verbrennung (nach H. D. Baehr)