

## Thermodynamik 2 Kapitel 4

### Kapitel 4: Chemische Reaktionen

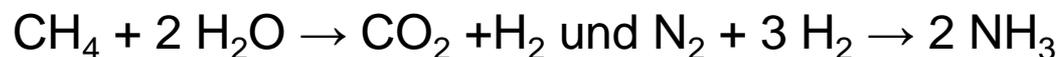
- 4.1 Reaktionsgleichungen
- 4.2 Technische Verbrennungsreaktionen
- 4.3 Reaktionsgleichgewichte
- 4.4 Mindestluftbedarf
- 4.5 Normvolumen
- 4.6 Energetik chemischer Reaktionen
  - 4.6.1 Bildungsenthalpie und Reaktionsenthalpie
  - 4.6.2 Heizwert und Brennwert
  - 4.6.3 Temperatur von Flammen
  - 4.6.4 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

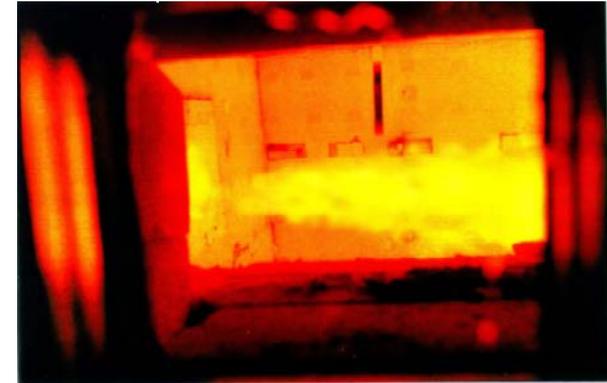
- In fast allen Fällen spielen Reaktionsgleichgewichte eine Rolle, wie sie z.B. aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet werden können

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

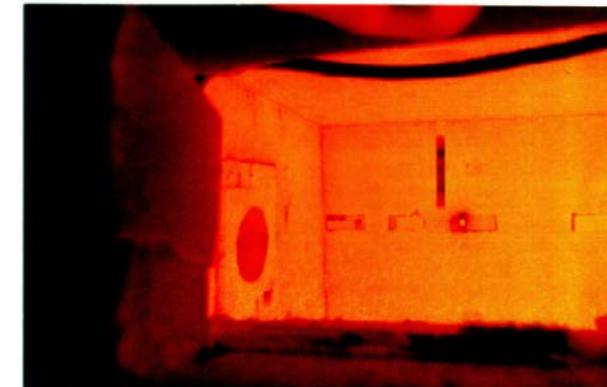
$$\text{Ideal: } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

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

- 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

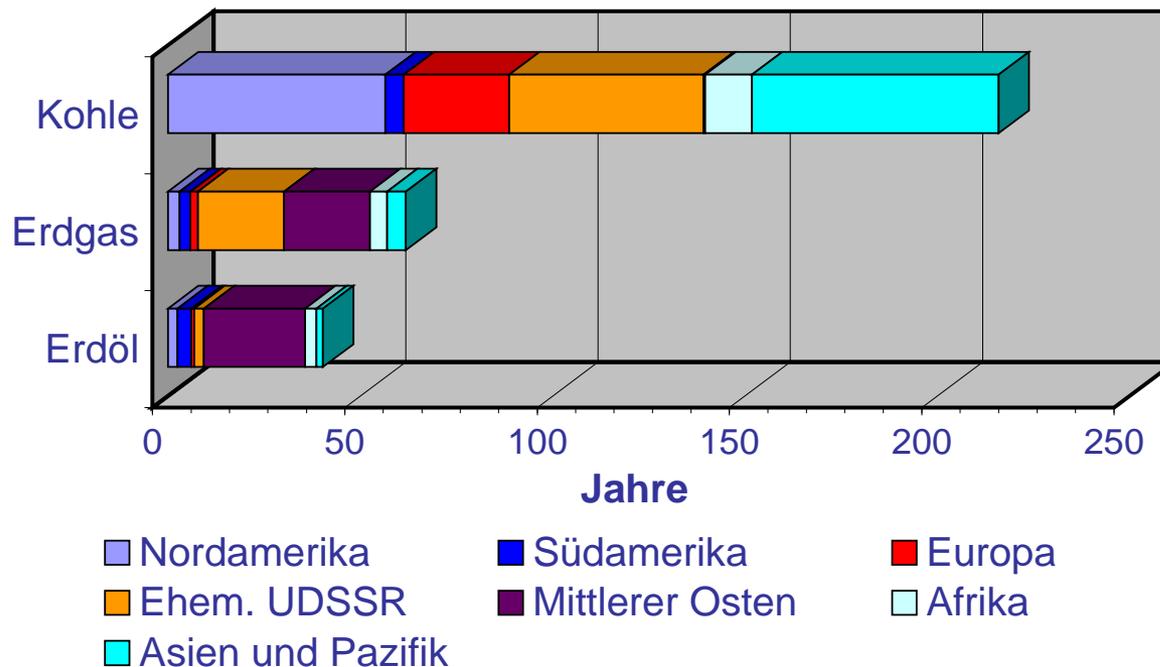


Diluted Flame - 1.5 MW

## 4 Chemische Reaktionen: Verbrennung

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

**Fossile Energieträger - Reserven in Jahren heutiger Produktion**



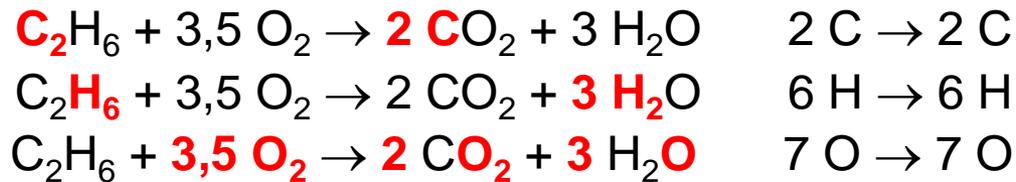
## 4.1 Reaktionsgleichungen

### Reaktionsgleichungen

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

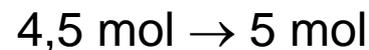
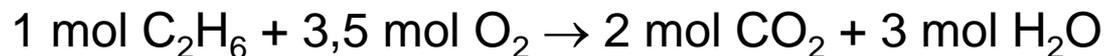


### Einfache Bilanzen



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

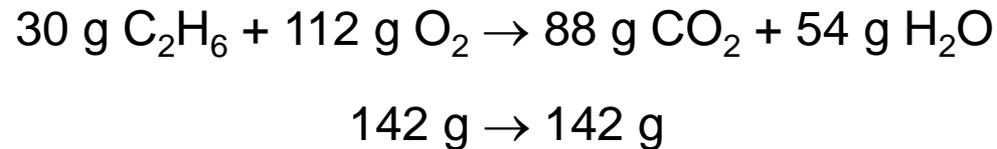
- Bei „1 mol Formelumsatz“



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



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

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

## 4.1 Schreibweisen von Reaktionsgleichungen



**Rot** = **stöchiometrische Koeffizienten**  $\nu$  – 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

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

$$\sum_i \nu_i a_i = 0$$

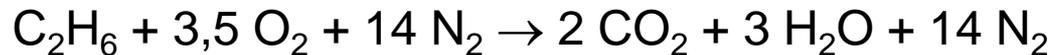
- Als **stöchiometrische Mischung** wird eine Mischung bezeichnet, deren Zusammensetzung genau die vollständige Umsetzung der beteiligten Edukte erlaubt

⇒ Für den Molenbruch  $\psi_{E_j}$  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 N<sub>2</sub> pro mol O<sub>2</sub>)



- Gerade Verbrennungsreaktionen werden häufig nicht stöchiometrisch geführt
- Einführung des Luftverhältnisses  $\lambda$

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

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



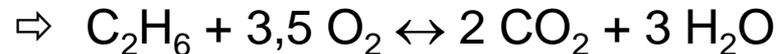
- Verbrennung mit Sauerstoffüberschuss, typisch z.B. für Gasturbinen ( $\lambda_{\text{GT}} = 2 - 3$ )

## 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  **$\lambda$ -Sonde** auf  $\lambda \approx 1$  geregelt
- Grundsätzlich verlaufen chemische Reaktionen stets in Hin- und Rückrichtung

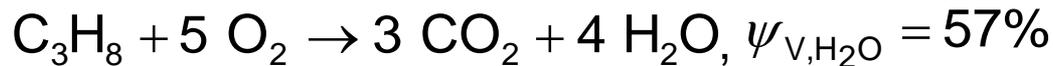
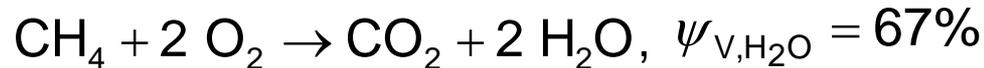


- Verbrennung mit Sauerstoffüberschuss, typisch z.B. für Gasturbinen ( $\lambda_{\text{GT}} = 2 - 3$ )
- Bei Verbrennungsreaktionen verläuft die Umsetzung der Edukte normalerweise annähernd vollständig; bei typischen Reaktionen in der Chemischen Industrie (meist organische Chemie) ist dies nicht der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

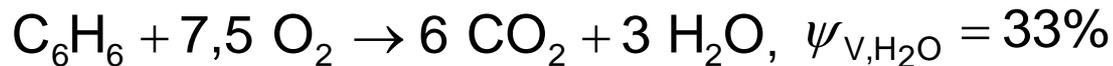
## 4.2 Technische Verbrennungsreaktionen

Typische fossile Energieträger sind

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



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

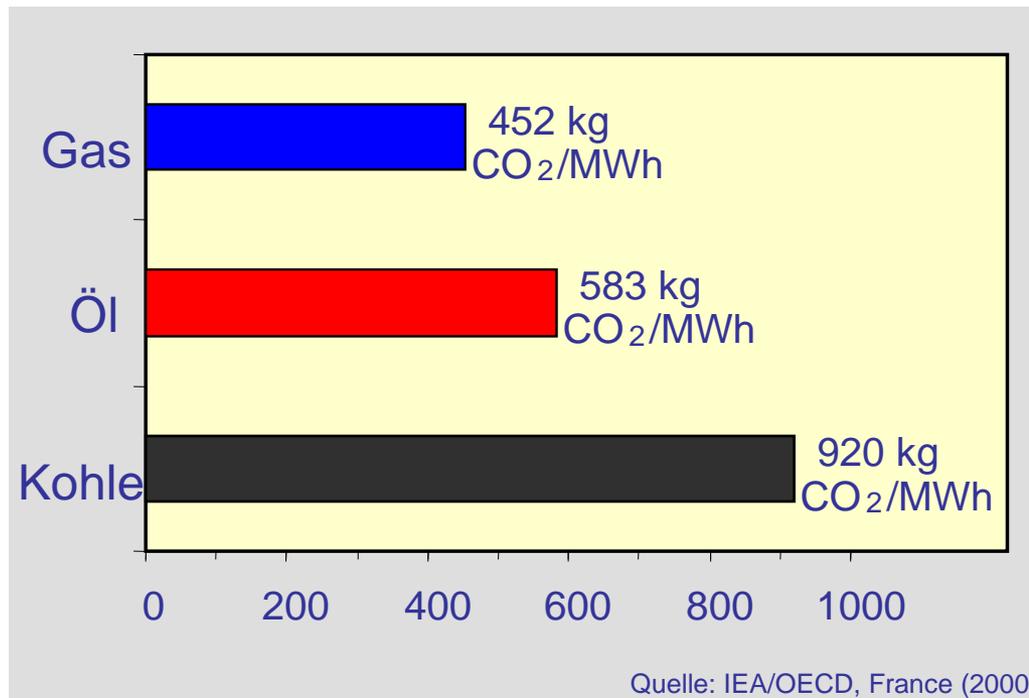


- **Kohle** (brennbarer Bestandteil hauptsächlich Kohlenstoff, zum Teil auch Schwefel in relevanten Mengen)



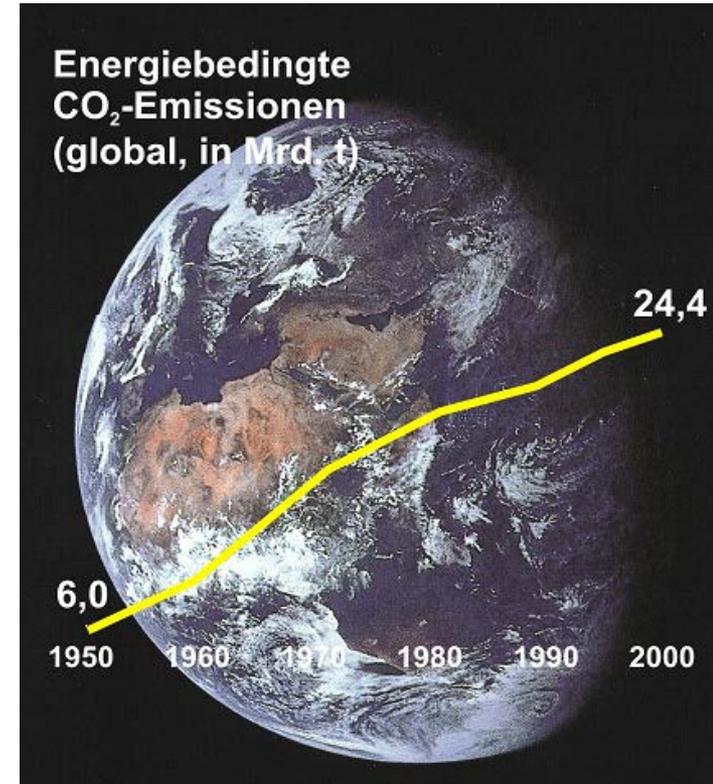
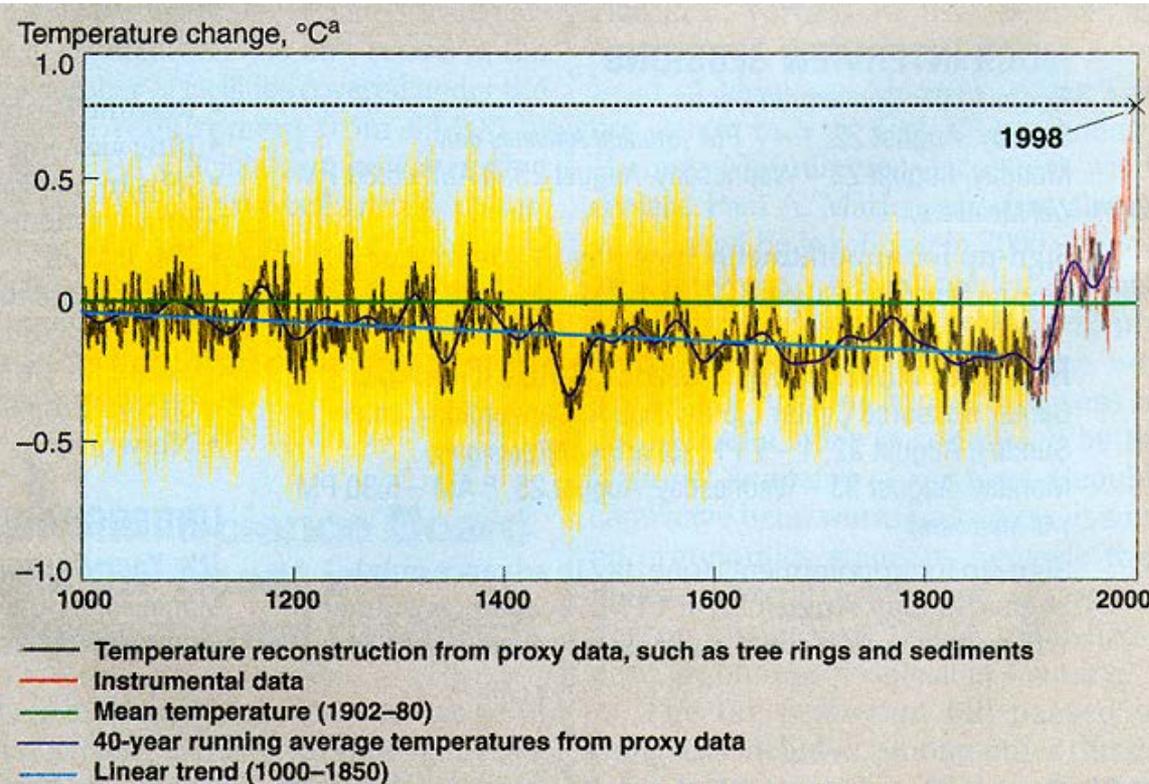
## 4.2 Technische Verbrennungsreaktionen

- 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 CO<sub>2</sub>-Emissionen verschiedener Energieträger**

## 4.2 Technische Verbrennungsreaktionen



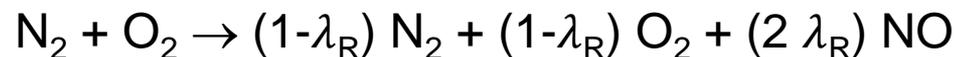
Globale Erwärmung und CO<sub>2</sub>-Emissionen

## 4.3 Reaktionsgleichgewichte

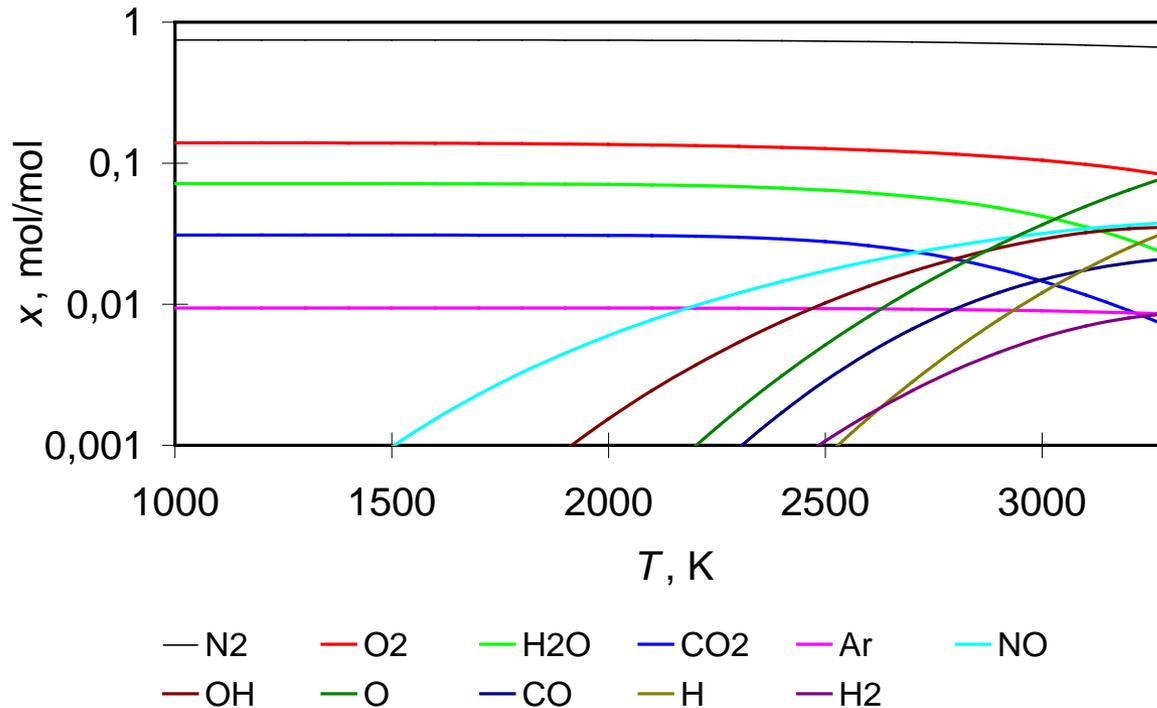
- Auch in energietechnischen Anwendungen spielen Reaktionsgleichgewichte eine gewisse Rolle
- **Beispiel:** Bildung von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) unter Wärmezufuhr



- Mit Ausnahme von Lachgas ist  $\text{NO}_x$  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



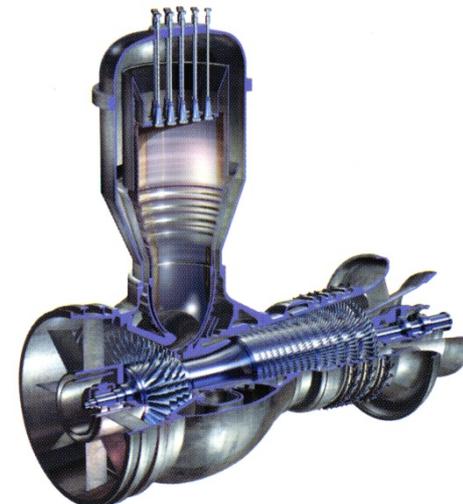
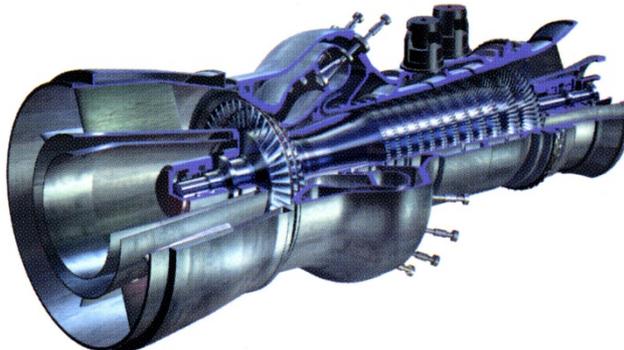
## 4.3 Reaktionsgleichgewichte



- 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

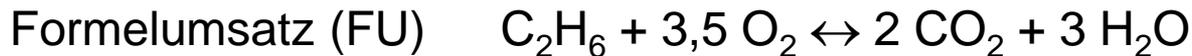
- Reaktionsgleichgewichte hängen zwar von Temperatur, Druck und Zusammensetzung ab, nicht aber von der Zeit
- Bei schnell verlaufenden Reaktionen (insbesondere bei mehrstufigen Reaktionen mit Zwischenprodukten) können erhebliche Ungleichgewichte auftreten
- **Beispiel:** Reduzierte Bildung von Stickoxiden 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

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

- Mindestluftbedarf**

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

## 4.5 Normvolumen

- Mit dem Luftverhältnis  $\lambda$  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

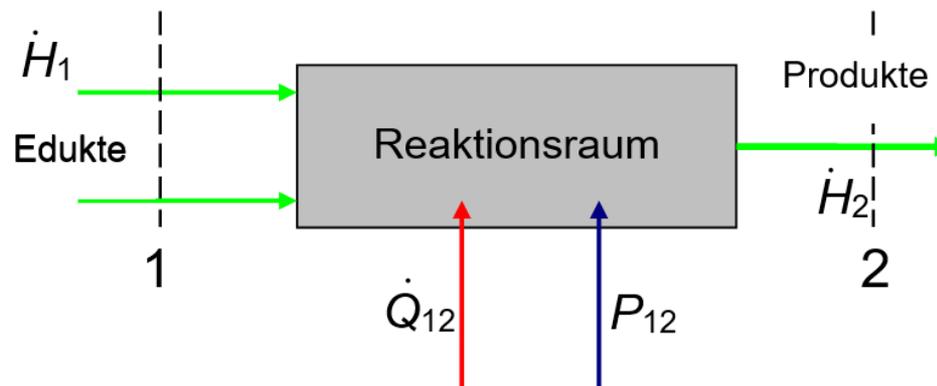
$$\dot{V}_n = \dot{V}(T, p) \cdot \frac{z(T_n, p_n)}{z(T, p)} \cdot \frac{p T_n}{p_n T}$$

- 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

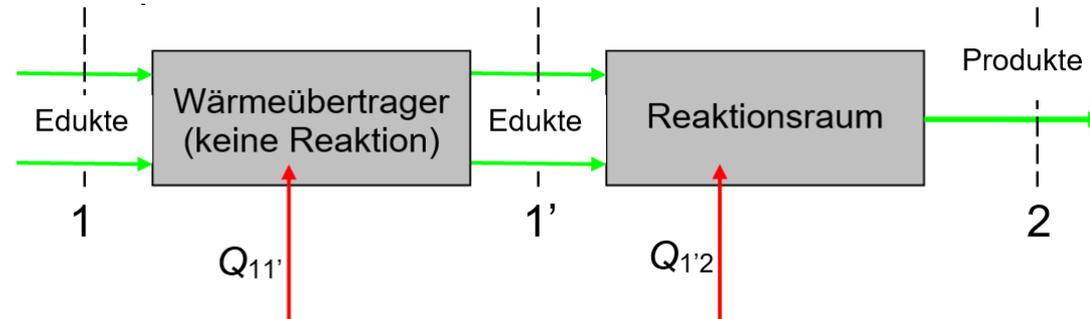
$$h(T, p, \bar{\psi}) = \sum_i \psi_i h_{i,o}^{\circ}(T)$$

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

- 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**

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

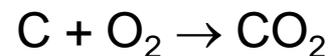
⇒ Die Reaktion gibt (bei isothermem Verlauf) Energie an die Umgebung ab, **exotherme Reaktion**

- 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  $T_{\ominus} = 298,15 \text{ K}$  ( $25 \text{ °C}$ ) 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.  $\text{N}_2 \text{ (g)}$ ,  $\text{O}_2 \text{ (g)}$ ,  $\text{C (s)}$  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 <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(g)	H <sub>2</sub> O(l)	SO <sub>2</sub> (g)	CH <sub>4</sub> (g)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (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

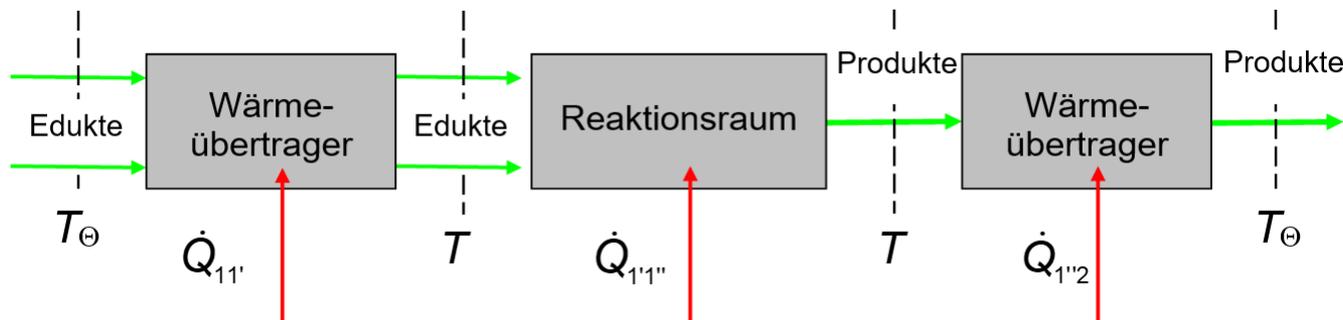
Nicht alle Stoffe lassen sich direkt und in reiner Form aus Elementen bilden

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

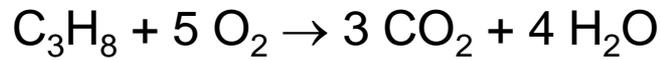
$$\text{Propan: } \Delta^{\text{B}} h_{\ominus, \text{C}_3\text{H}_8} = -103,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

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

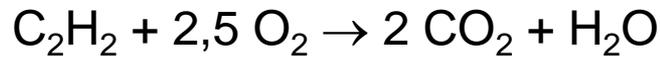


## 4.6.3 Temperatur von Flammen

- Die Reaktionsenthalpie für die Verbrennung von Propan ist aber größer



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



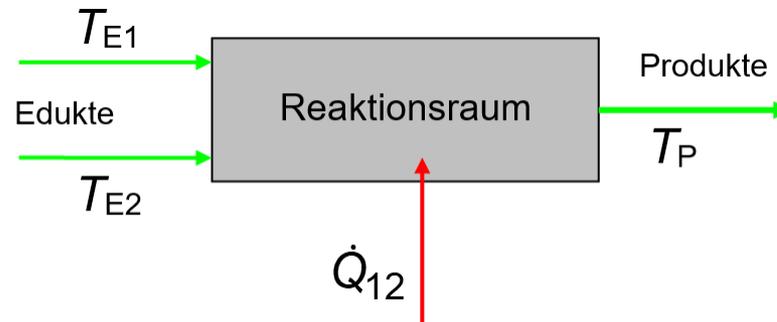
$$\Delta^{\text{R}}h_{\ominus} = [ -(226,9 + 2,5 \cdot 0) + (2 \cdot -393,5 - 241,8) ] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -1255,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

- Warum werden beim Schweißbrenner trotzdem höhere Temperaturen erreicht?



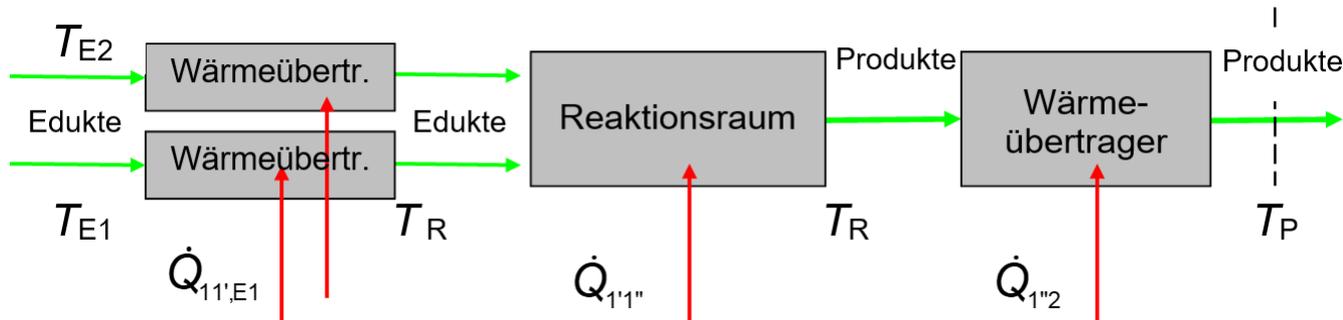
## 4.6.4 Reaktionen bei beliebiger Temperatur

- 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

$$\dot{Q}_{1'1''} = \sum_{E_i} |\dot{n}_i| (h(T_R) - h(T_{E_i})) = \sum_{E_i} |\dot{n}_i| \cdot c_{p,E_i}^o \Big|_{T_{E_i}}^{T_R} \cdot (T_R - T_{E_i})$$

- 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

$$\dot{Q}_{12} = \dot{n}_{\text{FU}} \cdot \sum_{E_i} |\nu_i| \cdot c_{p,E_i}^o \Big|_{T_{E_i}}^{T_R} \cdot (T_R - T_{E_i}) + \dot{n}_{\text{FU}} \cdot \sum_i \nu_i \cdot h_i(T_R) - \dot{n}_{\text{FU}} \cdot \sum_P \nu_i \cdot c_{p,i}^o \Big|_{T_P}^{T_R} \cdot (T_R - T_P)$$

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

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

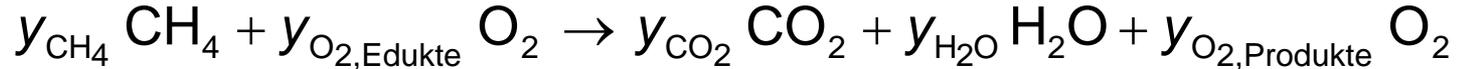
$$\Rightarrow \frac{\dot{Q}_{12}}{\dot{n}_{\text{FU}}} = \sum_i \nu_i \cdot \Delta^B h_{\Theta,i} + \sum_i \nu_i \cdot c_{p,i}^o \Big|_{T_{\Theta}}^{T_i} \cdot (T_i - T_{\Theta})$$

⇒ 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  $\nu_i$  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:**  $\text{O}_2$  (und ggf.  $\text{N}_2$ , 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  $L =$  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 O<sub>2</sub>**:  $T_{V,ad.}$  sehr viel höher, weil N<sub>2</sub> 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 N<sub>2</sub> und zusätzlich O<sub>2</sub> 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  $\xi$  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

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

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

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

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

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

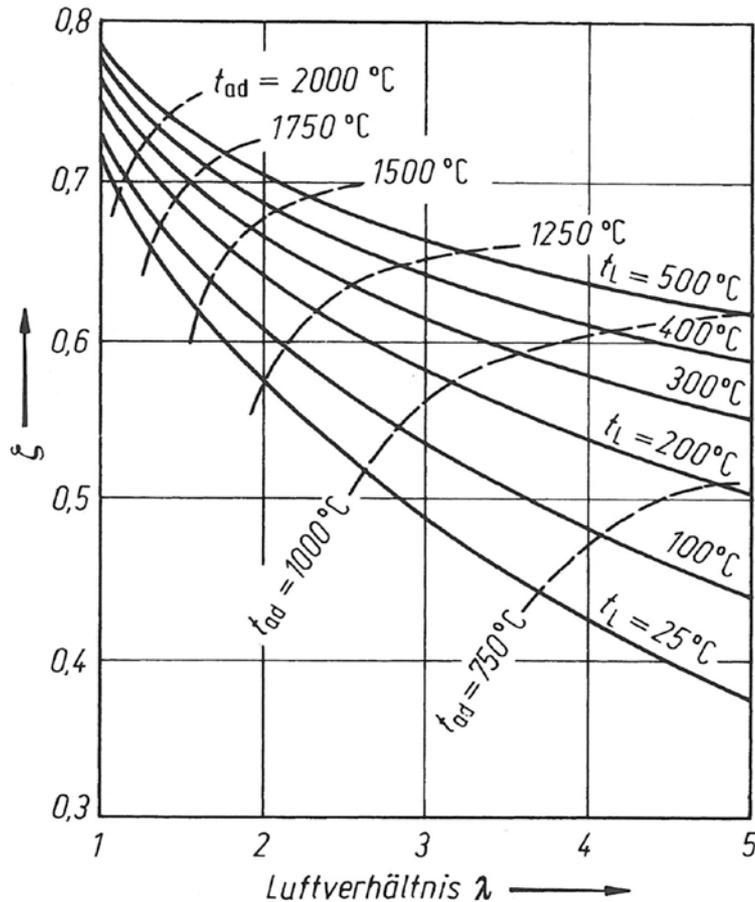
- Ausgehend von diesen Informationen lässt sich der Heizwert bzw. Brennwert fester und flüssiger Brennstoff nicht rechnerisch bestimmen  
⇒ Messung in sehr genauen Kalorimetern
- Die rechnerische Bestimmung des Heizwerts erfordert eine genaue Analyse der Zusammensetzung des Brennstoffs

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

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