

# Exergieaufteilung für die Produkte aus einer Luftzerlegungsanlage

J. Voit, Höllriegelskreuth

## Zielsetzung

Es wird eine Methode vorgestellt, die es erlaubt, durch Bezugnahme auf den ersten und zweiten Hauptsatz eine exergetische Aufteilung für die Produkte aus einer Luftzerlegungsanlage (siehe Bild 1) vorzunehmen. Im allgemeinen fallen prozeßbedingt auch nicht nutzbare Produkte an (Abfallprodukte), deren Exergieanteile auf unterschiedliche Art und Weise zu Lasten der nutzbaren Produkte umverteilt werden können. Eine physikalisch begründete Exergieumverteilung wird in dieser Arbeit aufgezeigt.

Am Beispiel eines Tieftemperaturprozesses, der Trennung von Umgebungsluft in ihre Produktkomponenten, wird die Abhängigkeit der Exergieaufteilung von der Produktverteilung innerhalb des Lastbereichs untersucht.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, eine Bewertungsgrundlage für kryogene Trennprozesse zu schaffen, um auf dieser Basis Produktkostenrechnungen durchzuführen.

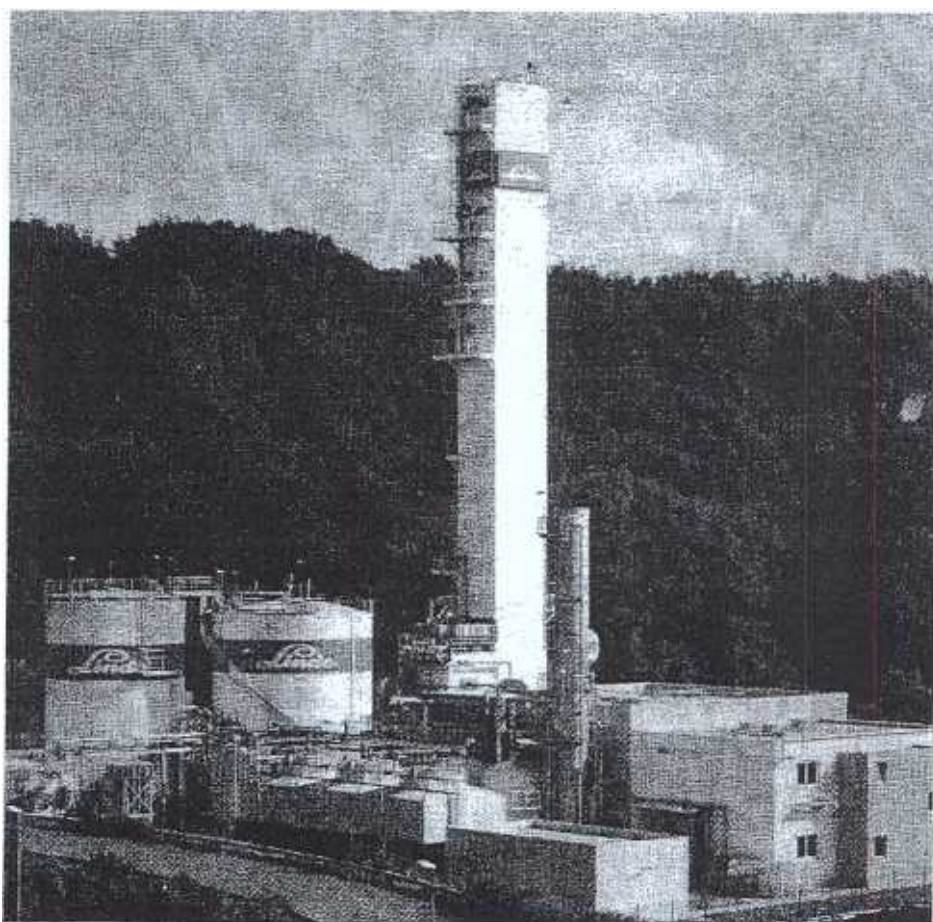


Bild 1 — Kryogene Luftzerlegungsanlage

## Einleitung und historischer Rückblick

Für die thermodynamische Bewertung von Prozessen in offenen Systemen aufgrund des 1. und 2. Hauptsatzes hat sich die Exergie (technische Arbeitsfähigkeit) als besonders vorteilhaft erwiesen. Mit der Exergie läßt sich der Grad der Vollkommenheit der Energieumwandlung thermodynamischer Prozesse bewerten. Mit Hilfe von Exergieanalysen lassen sich relevante Verlustquellen und Ursachen, die den thermodynamischen Vollkommenheitsgrad von Wärmeprozessen herabsetzen, aufspüren. Sinn der Exergieanalyse ist die Überprüfung eines Prozesses bzw. eines Prozeßschrittes auf seinen Reversibilitätsgrad. Die Exergie kann zu einer thermodynamisch einwandfreien Definition des Wirkungsgrades oder Gütegrades eines Prozesses herangezogen werden. Als Bezugsgröße dient dabei die reversible Lösung des Problems, bei der keine Exergieverluste auftreten. Geraume Zeit vor der Prägung des Exergiebegriffes 1953 von Z. Rant wurden zur Prozeßbewertung ideale, verlustfreie Betrachtungen zugrunde gelegt. Einen wesentlichen Beitrag zur Berechnung der maximal gewinnbaren Nutzbarkeit aus Wärme lieferte N.L.S. Carnot bereits im Jahre 1824. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen zur Anwendung und Weiterentwicklung des Exergiebegriffes ist in [1] wiedergegeben.

## Exergieaufteilungsmethode bei Luftzerlegungsanlagen

Unter Vernachlässigung des Wärmeeintrags durch Isolationsverluste und der Wärmeabstrahlung der Maschinen lautet die Exergiebilanz für den stationären Fall (siehe Bild 2):

$$(1) \quad P_{pr} + E_o = \sum E_p + V_g \quad [W]$$

wobei  $P_{pr}$  = Reale Leistungsaufnahme des Prozesses [W]

$E_o$  = Exergiestrom der Einsatzluftmenge [W]

$\sum E_p$  = Summe der Produktexergieströme [W]

$V_g$  = Gesamtexergieverlust [W]

Mit der nachfolgend beschriebenen Methode wird eine Exergieaufteilung für die Koppelprodukte aus einer kryogenen Luftzerlegungsanlage angestrebt. Im Falle einer Produktnachverdichtung ist der Bilanzschnitt so zu wählen, daß diese Kompressionsenergie allein dem entsprechenden Produkt angelastet wird.

Der theoretische Mindestaufwand (reversible Betrachtungsweise) zur Trennung eines Gasgemisches z.B. Umgebungsluft in ihre Produktkomponenten läßt sich aus der Exergiebilanz (1) ableiten, indem der

Gesamtexergieverlust  $V_g$  Null gesetzt wird:

$$(2) \quad P_{th} = \sum e_p \cdot m_p - e_o \sum m_p \quad [W]$$

$$= \sum E_p - E_o \quad [W]$$

$$= \sum P_{th,p} \quad [W]$$

wobei  $e_p$  = spezifische Exergie des  $p$ -ten Produkts [J/mol]

$e_o$  = spezifische Exergie der Umgebungsluft bei Umgebungszustand [J/mol]

$m_p$  =  $p$ -te Produktmenge pro Zeiteinheit [mol/s]

$\sum m_p$  = Einsatzluftmenge pro Zeiteinheit [mol/s]

$E_p$  = Exergie des  $p$ -ten Produkts [W]

$E_o$  = Exergie der Einsatzluftmenge [W]

$P_{th,p}$  = Exergetischer Nutzen bzw. Exergieanteil des  $p$ -ten Produkts [W]

Der in (2) angegebene theoretische Mindestaufwand ist unabhängig von der Prozeßart und dient somit als Bezugsgröße für unterschiedliche Trennverfahren.

Aus der Definitionsgleichung (2) resultiert die Exergieaufteilung für die  $p$ -Produkte.

$$(3) \quad P_{th,p} = (e_p - e_o) \cdot m_p \quad [W]$$

Der theoretische spezifische Exergiebedarf bezogen auf die Mengeneinheit des  $p$ -ten Produkts lautet:

$$(4) \quad \epsilon_{th,p} = P_{th,p} / m_p \quad [J/mol]$$

$$= e_p - e_o \quad [J/mol]$$

Mit Einführung der Prozeßgüte

$$(5) \quad \eta = P_{th} / P_{pr} \quad [WW]$$

wobei  $P_{pr}$  =  $P_{th} + V_g$  [W]  
= Leistungsaufnahme des Prozesses [W]

$V_g$  = Gesamtexergieverlust des Prozesses [W]

läßt sich die Exergieaufteilung gemäß (3) und (4) in einfacher Weise auf die Leistungsaufnahme des betrachteten Prozesses übertragen.

$$(6) \quad P_{pr,p} = P_{th,p} / \eta \quad [W]$$

$$(7) \quad \epsilon_{pr,p} = \epsilon_{th,p} / \eta \quad [J/mol]$$

$$= (e_p - e_o) / \eta \quad [J/mol]$$

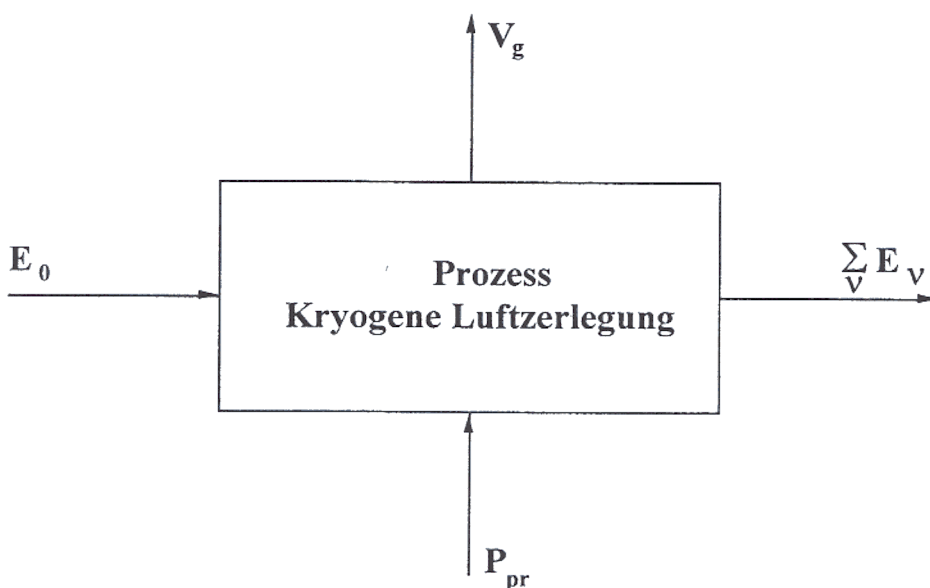


Bild 2 Gesamt-Exergiebilanz

Diese Basis-Exergieaufteilung beinhaltet alle Produkte, die aus der Einsatzluftmenge durch den Prozeß gewonnen werden bzw. den betrachteten Bilanzkreis verlassen (auch die nicht nutzbaren Produkte).

Anwendungsbeispiel:

In *Tabelle 1* ist die Produktspezifikation einer kryogenen Luftzerlegungsanlage dargestellt.

Zur Vereinfachung wurde die Umgebungsluft als Dreistoffgemisch betrachtet (*siehe Tabelle 1*). Die zugehörigen Exergieströme der Einsatzluft und der Produkte können Stoffdaten-Tabellen oder Programmsystemen entnommen werden. Unter Anwendung eines bei Linde entwickelten Stoffdatenprogrammsystems lautet dann der theoretische Mindestaufwand zur Trennung dieses Dreistoffgemisches in die in *Tabelle 1* angegebenen Produktströme gemäß Gleichung (2):

$$P_{th} = 4305 \text{ [kW]}$$

Die Leistungsaufnahme eines realen kryogenen Zerlegungsprozesses übertrifft den theoretischen Mindestaufwand um mehr als das Doppelte. Dies liegt einerseits an den Exergieverlusten der am Prozeß beteiligten Maschinen, die ca. 80% des Gesamtexergieverlusts ausmachen, und andererseits an den Exergieverlusten der Rektifikation und der Wärmeaustauscher mit einem Anteil von jeweils ca. 10% am Gesamtexergieverlust. Die Exergieverluste zwingen die reale Leistungsaufnahme des Prozesses auf ca.

$$P_{Pr} = 10000 \text{ [kW]}$$

Hierdurch ergibt sich nach (5) eine Prozeßgüte von

$$\eta = P_{th} / P_{Pr} = 0,43 \text{ [kW/kW]}$$

Mit Hilfe der Beziehungen (3), (4), (6) und (7) läßt sich die Gesamtleistungsaufnahme des Prozesses exergetisch auf die erzeugten Produkte aufteilen (*siehe Tabelle 2*).

Im Beispiel ist der flüssige Stickstoff exergetisch das hochwertigste Produkt.

Das Restgas und der drucklose Stickstoff werden im vorliegenden Beispiel als nicht nutzbare Produkte angesehen.

### Exergieumverteilung

Nachfolgend werden zwei Methoden aufgeführt mit dem Ziel einer Exergieumverteilung der nicht nutzbaren Produkte zu Lasten der nutzbaren Produkte.

Tabelle 1	Stromanteile			Mengenströme		
	Bezeichnung	N <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	Menge	Temp.
Dimension	mol-Anteile			mol/s	K	bara
Drucksauerstoff	0,003	0,997	130,1	300	12	
Druckstickstoff	1	0	0	31,0	302	17,0
Sauerstoff flüssig	0	0,003	0,997	18,6	90	1,3
Argon flüssig	0	1	0	5,9	89	1,2
Stickstoff flüssig	1	0	0	86,8	79	1,2
Restgas	0,9966	0,0011	0,0023	214,6	282	1,14
Stickstoff drucklos	1	0	0	223,1	283	1,05
Luft	0,78118	0,00932	0,2095	710,1	297	1,01
Umgebungsbed.					297	1,01

Tabelle 2	Basis-Exergieaufteilung		
	Bezeichnung	absolut	spezifisch
Dimension	kW	kJ/mol	
Drucksauerstoff	2247,8	17,3	
Druckstickstoff	601,5	19,4	
Sauerstoff flüssig	923,3	49,6	
Argon flüssig	275,6	46,7	
Stickstoff flüssig	4496,0	51,8	
Restgas	679,3	3,2	
Stickstoff drucklos	776,5	3,5	
Gesamtleistungsaufnahme	10000,0		

#### Method 1:

Marktbezogene Exergieumverteilung.

Die Marktsituation bestimmt die Exergieumverteilung der nicht nutzbaren Produkte, so daß bei dieser Methode jede Umverteilung denkbar ist. Die Beurteilung und Anwendung dieser Methode sind nicht Gegenstand dieses Artikels.

#### Method 2:

Physikalisch begründete Exergieumverteilung.

Es wird gefordert, daß das Verhältnis der Leistungsaufnahmen der nutzbaren Produkte auch nach der Exergieumverteilung unverändert bleibt. Der spezifische Exergiebedarf von Hochdrucksauerstoff steht in einem bestimmten Verhältnis zum spezifischen Exergiebedarf des Niederdruck-sauerstoffs. Nach der Exergieumverteilung der nicht nutzbaren Produkte zu Lasten der nutzbaren Produkte ist es sinnvoll, dieses Verhältnis beizubehalten. Das Beispiel zeigt, daß obige Forderung physikalisch berechtigt ist. Im folgenden besteht die

Aufgabe darin, die entsprechenden Umverteilungskoeffizienten aufzufinden.

$$(8) \quad \bar{P}_{th\alpha} = P_{th\alpha} + b_{\alpha} \cdot \sum_{\beta=1}^{Z_{\beta}} P_{th\beta} \text{ [W]}$$

mit  $\bar{P}_{th\alpha}$  = Exergieanteil des  $\alpha$ -ten nutzbaren Produkts nach der Exergieumverteilung [W],

- wobei Index  $\alpha$  = Nutzbare Produkte ( $\alpha = 1 \dots Z_{\alpha}$ )
- Index  $\beta$  = Nicht nutzbare Produkte ( $\beta = 1 \dots Z_{\beta}$ )
- $Z_{\alpha}$  = Zahl der nutzbaren Produkte
- $Z_{\beta}$  = Zahl der nicht nutzbaren Produkte
- $b_{\alpha}$  = Umverteilungskoeffizienten ( $\alpha = 1 \dots Z_{\alpha}$ )

Der Mindestaufwand nach Gleichung (2) ergibt sich aus (8) durch Summation nach  $\alpha$ .

Bezeichnung	absolut	spezifisch
Dimension	kW	kJ/mol
Drucksauerstoff	2630,8	20,2
Druckstickstoff	704,0	22,7
Sauerstoff flüssig	1080,6	58,1
Argon flüssig	322,6	54,7
Stickstoff flüssig	5262,0	60,6
Restgas	—	—
Stickstoff drucklos	—	—
Gesamtleistungsaufnahme	10000,0	

$$(9) \quad P_{th} = \sum_{\alpha=1}^{Z_n} \bar{P}_{th\alpha} \quad [W]$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{Z_n} P_{th\alpha} + \sum_{\beta=1}^{Z_g} P_{th\beta} \quad [W],$$

$$(10) \quad \sum_{\alpha=1}^{Z_n} b_{\alpha} = 1 \quad \text{wegen}$$

Normierungsbedingung.

Gleichsetzen der Verhältnisse der entsprechenden Leistungsaufnahmen vor und nach der Exergieumverteilung führt auf ( $Z_n - 1$ ) Gleichungen.

$$(11) \quad P_{th1}/P_{th\alpha} = \bar{P}_{th1}/\bar{P}_{th\alpha} \quad (\alpha = 2 \dots Z_n).$$

Die Lösung des Gleichungssystems (8) mit (11) lautet für  $\alpha = 1 \dots Z_n$ :

$$(12) \quad b_{\alpha} = P_{th\alpha} / \sum_{\alpha=1}^{Z_n} P_{th\alpha} \quad [-]$$

Einsetzen von (12) in (8) liefert:

$$(13) \quad \bar{P}_{th\alpha} = P_{th} \cdot P_{th\alpha} / \sum_{\alpha=1}^{Z_n} P_{th\alpha} \quad [W]$$

$$(14) \quad \bar{\epsilon}_{th\alpha} = \bar{P}_{th\alpha} / m_{\alpha} \quad [J/mol]$$

und in Analogie zu (6) und (7)

$$(15) \quad \bar{P}_{pr\alpha} = \bar{P}_{th\alpha} / \eta \quad [W]$$

$$(16) \quad \bar{\epsilon}_{pr\alpha} = \bar{\epsilon}_{th\alpha} / \eta \quad [J/mol].$$

Die Anwendung der Exergieumverteilung erfolgt am Beispiel des vorangegangenen Abschnitts. In diesem Beispiel sind das Restgas und der drucklose Stickstoff nicht nutzbare Produkte. Die übrigen Produkte sollen wirtschaftlich nutzbar sein. Mit obigen Beziehungen (8) incl. (16) läßt sich die Basis-Exergieaufteilung umverteilen, so daß sich die Gesamtleistungsaufnahme des Prozesses nach Methode 2 nur mehr zu Lasten der nutzbaren Produkte aufteilt (siehe Tabelle 3).

Wie gefordert bleibt das Verhältnis der absoluten bzw. spezifischen Leistungsaufnahmen der entsprechenden nutzbaren Produkte vor und nach der Exergieumverteilung unverändert (vergleiche hierzu Tabelle 2 und 3).

### Einflüsse auf den Prozeßwirkungsgrad von LZA

Folgende Einflußarten auf den Prozeßwirkungsgrad von Luftzerlegungsanlagen sind zu unterscheiden:

- Einfluß der Trennung von Umgebungsluft in drucklose Koppelprodukte
- Einfluß der Nachverdichtung ungekoppelter Produkte
- Einfluß der externen Verflüssigung ungekoppelter Produkte.

Im Falle der Trennung von Umgebungsluft in gasförmige, drucklose Koppelprodukte ist bei der reversiblen Betrachtungsweise eine gegenüber der Realität geringe Arbeit erforderlich. Die Gesamtexergieverluste eines derartigen Trennapparates sind etwa um den Faktor vier höher als der entsprechende theoretische Mindest-Trennaufwand, so daß sich der Prozeßwirkungsgrad um ca. 20 % bewegt.

Im Gegensatz dazu werden für die Nachverdichtung ungekoppelter Produkte Prozeßwirkungsgrade in Höhe von ca. 80 % erzielt. Hier setzen sich die Gesamtexergieverluste aus denen weniger Bauteile (Verdichterstufen und Zwischenkühler) zusammen.

Verluste infolge Luft-Kompression, Vorkühlung und Trocknung, Rektifikationsverluste, Wärmetauscherverluste, Entspannungsverluste etc., die den Prozeßwirkungsgrad ei-

nes Trennapparates herabsetzen, sind in der Produktnachverdichtung nicht enthalten.

Der Prozeßwirkungsgrad eines externen Produktverflüssigers beträgt ca. 50 %. Die Exergieverluste für diesen Prozeß resultieren im wesentlichen aus der Kompression und Expansion des Kreislaufmediums zur Kälteerzeugung und dem Wärmeaustausch der Stoffströme.

In diesem Kapitel wird der Einfluß der externen Produktverflüssigung auf den Prozeßwirkungsgrad einer kryogenen Luftzerlegungsanlage näher untersucht.

Bei einheitlichen Umgebungsbedingungen und einheitlicher Einsatzluftmenge hat ein Luftzerleger mit bevorzugt gasförmiger Produktion einen niedrigeren Wirkungsgrad gegenüber bevorzugt flüssiger Produktion. Ähnlich den Maschinenkennfeldern gibt es ein Wirkungsgradkennfeld für die gesamte Luftzerlegungsanlage. In Bild 3 ist eine typische Kennlinie unter vereinfachten Randbedingungen wiedergegeben. Alle Maschinenwirkungsgrade wurden bei der Betrachtung konstant gesetzt. Die Produktverteilung variiert zwischen einer maximalen und einer minimalen Flüssigproduktion. Mit steigender Flüssigproduktion erhöht sich der Prozeßwirkungsgrad.

Als Ansatz für eine Approximation des realen Kennlinienverlaufs von Bild 3 dient die nachfolgende Aufteilung der Gesamtenergie in Trenn-, Kompressions- und Verflüssigungsarbeit.

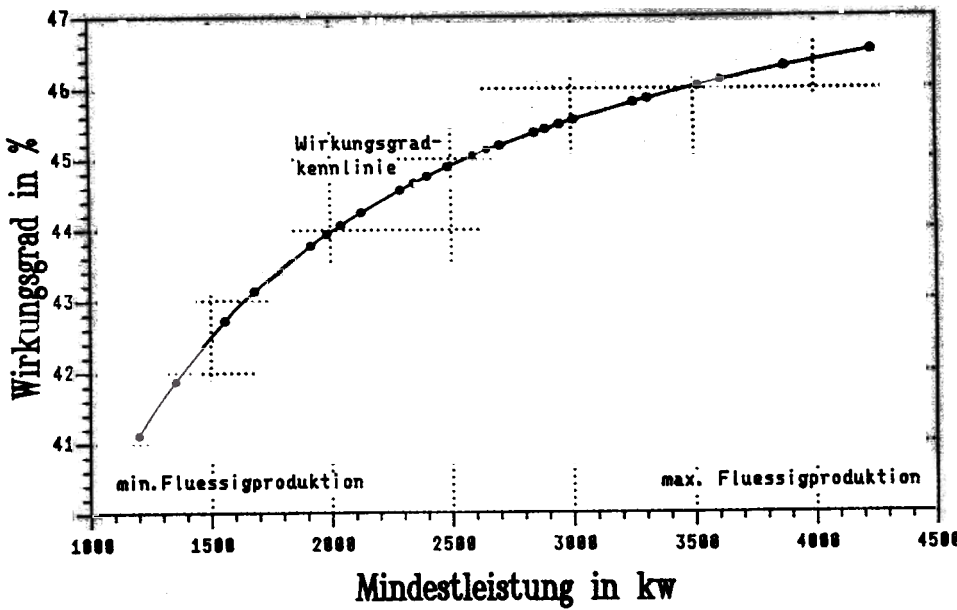
$$(17) \quad P_{th} = P_{th\text{Trenn}} + P_{th\text{Komp}} + P_{th\text{Verfl}} \quad [W]$$

wobei  $P_{th\text{Trenn}}$  = Mindestleistungsaufnahme zur Trennung der Umgebungsluft in ihre Produkte [W]

$P_{th\text{Komp}}$  = Mindestleistungsaufnahme zur Produktnachverdichtung [W]

$P_{th\text{Verfl}}$  = Mindestleistungsaufnahme zur Verflüssigung der ungekoppelten Produkte [W]

Die Prozeßwirkungsgrade für den Trennapparat, die Kompression und Verflüssigung ungekoppelter Produkte sind aus der Praxis bekannt.



In Analogie zu (17) lautet die Aufteilung der realen Gesamtenergie in Trenn-, Kompressions- und Verflüssigungsarbeit.

$$(21) P_{Pr} = \frac{P_{Pr\ Trenn} + P_{Pr\ Kompr} + P_{Pr\ Verfl}}{W} \\ = \frac{P_{th\ Trenn}}{\eta_{Trenn}} + \frac{P_{th\ Kompr}}{\eta_{Kompr}} + \frac{P_{th\ Verfl}}{\eta_{Verfl}} \quad [W]$$

oder  $P_{Pr} = \frac{P_{th}}{\eta}$  nach Gleichung (5) [W]

Mit diesem empirischen Ansatz kann bei Änderung der Produktverteilung in guter Näherung die zugehörige reale Gesamtleistungsaufnahme  $P_{Pr}$  und der zugehörige Prozeßwirkungsgrad  $\eta$  ermittelt werden.

Gleichung (21) besagt, daß der Wirkungsgrad mit zunehmendem Gewicht der Produktnachverdichtung und / oder Verflüssigung ansteigt. Dieses Ergebnis bestätigt den realen Kennlinienverlauf von Abbildung 3. Die absoluten und spezifischen Arbeiten der Produkte können in Abhängigkeit der Produktverteilung unter Einbeziehung der Gleichung (17) angegeben werden.

In den Bildern 4 bis 6 ist der Verlauf der spezifischen Arbeiten der Produkte als Funktion der Mindestleistung  $P_{th}$  dargestellt. Mit zunehmender Flüssigproduktion sinkt die spezifische Arbeit der Produkte. In dieser Tendenz spiegelt sich erneut der steigende Prozeßwirkungsgrad von Bild 3 wider.

Letzterer liegt im Bereich

$$(22) \eta_{Trenn} \leq \eta \leq \eta_{Kompr}$$

Bild 3 — Prozeßwirkungsgrad einer Luftzerlegungsanlage in Abhängigkeit der Produktverteilung

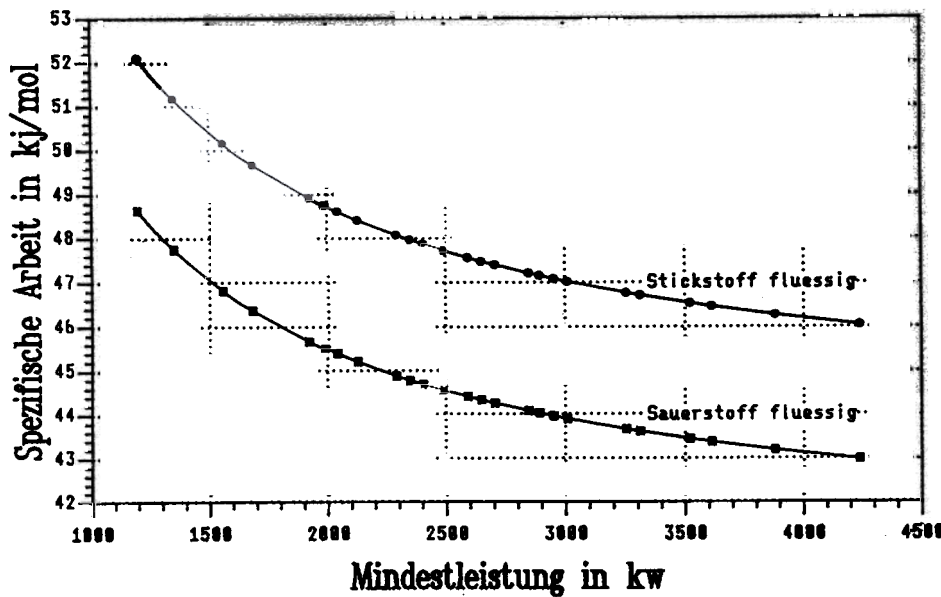


Bild 4 — Spezifische Arbeit der flüssigen Produkte Sauerstoff und Stickstoff

$$(18) \eta_{Trenn} = \frac{P_{th\ Trenn}}{P_{Pr\ Trenn}} \quad [W/W] \\ = \text{ca. } 0.20 \quad [W/W]$$

der Umgebungsluft in ihre Produkte [W]

$$(19) \eta_{Kompr} = \frac{P_{th\ Kompr}}{P_{Pr\ Kompr}} \quad [W/W] \\ = \text{ca. } 0.80 \quad [W/W]$$

$P_{Pr\ Kompr}$  = Reale Leistungsaufnahme zur Produktnachverdichtung [W]

$$(20) \eta_{Verfl} = \frac{P_{th\ Verfl}}{P_{Pr\ Verfl}} \quad [W/W] \\ = \text{ca. } 0.50 \quad [W/W]$$

$P_{Pr\ Verfl}$  = Reale Leistungsaufnahme zur Verflüssigung der ungekoppelten Produkte [W]

wobei  $P_{Pr\ Trenn}$  = Reale Leistungsaufnahme zur Trennung

## Zusammenfassung

Die angegebene absolute und spezifische Exergieaufteilung gemäß den Beziehungen (6) und (7) sowie die Exergieumverteilungen (15) und (16) mit Bezug auf die  $Z_n$  nutzbaren Produkte können als Basis für eine Produktkostenrechnung von Nutzen sein. Da sich der Wirkungsgrad für den Prozeß gemäß (5) bzw. (21) in Abhängigkeit der Last und der Produktverteilung verändert, sind auch die Exergieaufteilungen der Produkte dem entsprechenden Betriebsfall angepaßt. Hiermit wird die Erfassung der energetischen Produktkosten für jeden Betriebspunkt ermöglicht.

**Literatur**

- [1] Fratzscher W., Beyer J.: „Stand und Tendenzen bei der Anwendung und Weiterentwicklung des Exergiebegriffs“
- [2] Streich M., Kistenmacher H. und Mohr V.: „Von der Exergieanalyse bis zur EDV - gestützten Optimierung“ Chem.-Ing.-Tech. 63 (1991) Nr. 4
- [3] Baehr H. D.: „Der Exergiebegriff als Bewertungsgrundlage in der Energietechnik“ VDI-Z. 106 (1964) Nr. 28
- [4] Munsch M., Mohr Th., Futterer E.: „Exergetische Analyse und Bewertung verfahrenstechnischer Prozesse“ Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990) Nr. 12
- [5] Bosnjakovic F.: „Die Bewertung wärmetechnischer Prozesse mit Hilfe der Exergie“ Forsch.Ing.-Wes.
- [6] Knoche K.F. und Hesselmann K.: „Exergoökonomische Bewertung einer Luftzerlegungsanlage“ Chem.-Ing.-Tech. 57 (1985) Nr. 7
- [7] Otte F.: „Exergetische Kostenaufteilungsmethode bei Koppelprozessen“ Dissertation Merseburg (1969)
- [8] Weikinger Ch. W.: „Exergetische Energieaufteilung für Produkte aus einer Luftzerlegungsanlage“ Diplomarbeit Technische Universität München (1993)

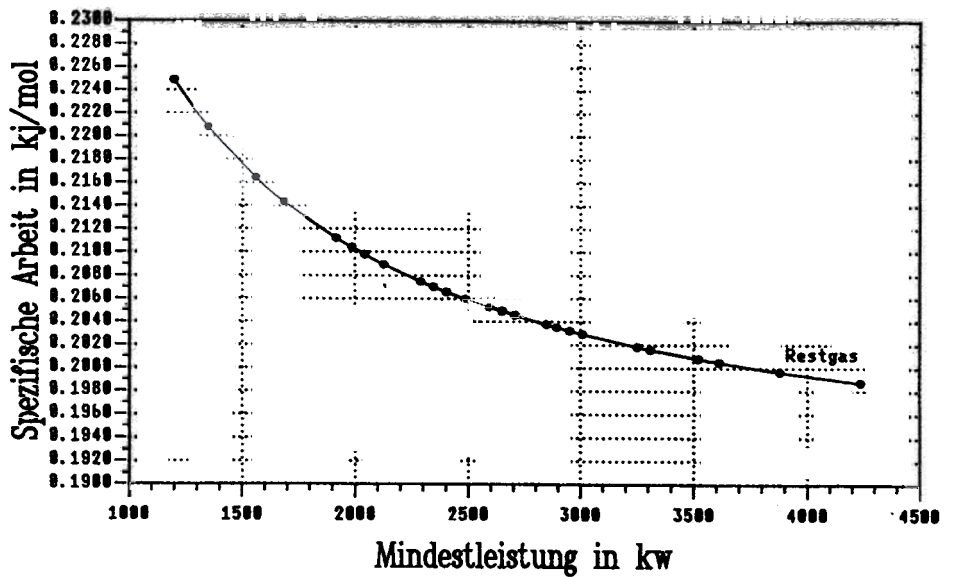
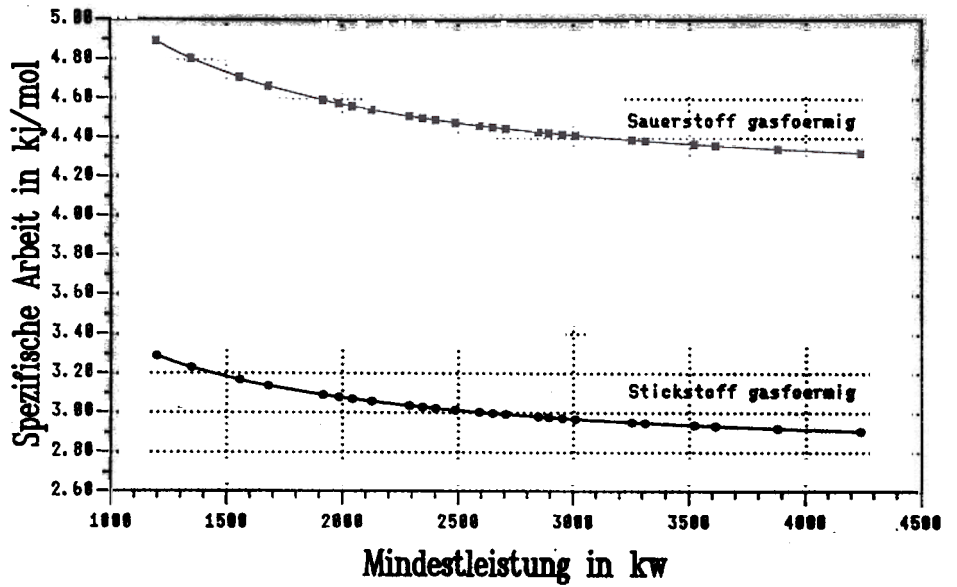


Bild 6 Spezifische Arbeit des Restgases