

بازده پیل سوختی ایده ال و چرخه کارنو از دیدگاه بنیادی

حسن حسن زاده و سید حسین منصوری

بخش مهندسی مکانیک، دانشکده فنی
دانشگاه شهید باهنر کرمان

اولین کنفرانس احتراق، دانشگاه تربیت مدرس
۲۶ بهمن ۱۳۸۴

روش های کنترل گازهای گلخانه ای ناشی از احتراق سوخت های فسیلی

- افزایش بازده سیستم های تولید قدرت و صرفه جویی در مصرف سوخت
- استفاده از سوخت های با نسبت هیدروژن به کربن بالا (گاز طبیعی)
- استفاده از هیدروژن و پیل سوختی
- استفاده از منابع انرژی تجدید پذیر و هسته ای
- حذف و ذخیره سازی گاز کربنیک از محصولات احتراق (سکوستریشن)
- کاهش مصرف سوخت های فسیلی

توجه شود که هیدروژن در طبیعت به صورت آزاد وجود ندارد. لذا از هیدروژن بعنوان حامل انرژی استفاده می شود.

تاریخچه

اخیرا در مقاله ای برای نمونه عنوان شده است که پیل سوختی ایده ال و چرخه کارنو دارای بازده بیشینه یکسان می باشند.

Lutz, A. E., Larson, R. S., and Keller, J. O.,
Thermodynamics comparison of fuel cells to Carnot cycle.
Int. J. of Hydrogen Energy 27 (2002) 1103-1111.

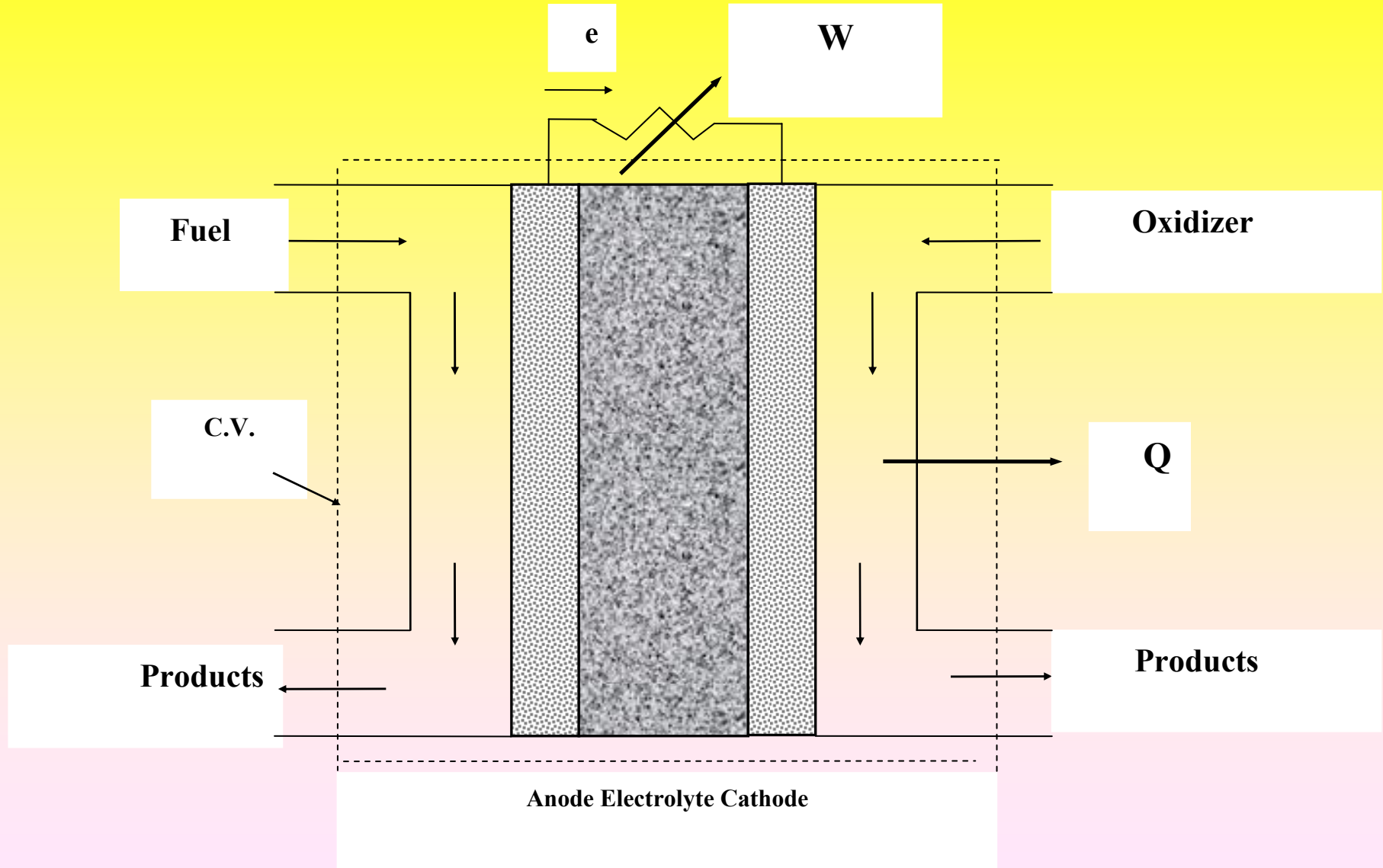
***“fuel cells are not limited by the Carnot efficiency”,
sometimes with the added comment, “because a fuel cell
is not a heat engine”. While the latter is true, the former
is a myth. Fuel cells and heat engines are both constrained
by **the same maximum efficiency.*****

❖ این واقعیت مورد قبول است که بازده پیل سوختی و ماشین های حرارتی هر دو از قانون دوم ترمودینامیک تبعیت می کنند و هیچکدام قادر به شکستن آن نیستند.

❖ ولی، ما نشان داده ایم که این عبارت به آن معنی نیست که وقتی هر دو سیستم توسط یک مقدار معینی از واکنش گرهای شیمیایی تغذیه می شوند باید دارای بازده بیشینه یکسان باشند. تفاوت ذاتی بین بازده پیل سوختی و ماشین های حرارتی یک تفاوت بنیادی در رابطه با تبدیل انرژی شیمیایی واکنش گر ها به کار الکتریکی است.

❖ نشان داده شده است که برگشت ناپذیری احتراق و تعادل شیمیایی تنها علت در ماشین های حرارتی است. از این رو سبب بیان این عبارت شده است که بازده پیل سوختی توسط چرخه کارنو محدود نمی شود. با تحلیل تئوریک و ذکر مثال های متعدد شفافیت حاصل شده است.

بازده پیل سوختی



با فرض سیستم ایزو ترم و برگشت پذیر موازنه انرژی به شرح زیر نوشته می شود:

$$Q - W_{elec} = \Delta H_R = \sum_{P-R} N_i \bar{h}_i(T, P)$$

$$W_{elec, rev} = -\Delta H_R + Q = -\Delta H_R + T \Delta S_R = -\Delta G_R(T, P)$$

$$\Delta G_R = \sum_{P-R} N_i g_i(T, P) = \sum_{P-R} \nu_i g_i(T, P)$$

$$W_{max} = -\sum_{P-R} \nu_i \bar{g}_{i,298}^0 = -\sum_{P-R} \nu_i \mu_{i,298}^0 = -\Delta G_R(T_0, P_0)$$

$$\eta_{FC} = \frac{W_{\max}}{Q_{In}} = \frac{-\Delta G_R (T_0, P_0)}{-\Delta H_R (T_0, P_0)}$$

در صورتی که انتقال حرارت مبادله شده بین پیل سوختی و محیط اطراف نیز در نظر گرفته شود بازده پیل سوختی برابر واحد خواهد بود.

$$\eta_{FC} = \frac{W_{\max}}{Q_{In}} = \frac{-\Delta G_R (T_0, P_0)}{-\Delta H_R + T_0 \Delta S_R} = \frac{-\Delta G_R (T_0, P_0)}{-\Delta G_R (T_0, P_0)} = 1$$

۱۰۰٪ شدن بازده پیل سوختی ایده ال بیان کلوین-پلانک از قانون دوم ترمودینامیک را نقض نمی کند. به این دلیل که پیل سوختی یک ماشین حرارتی نمی باشد.

بازده ۱۰۰٪ پیل سوختی ایده ال دقیقا با بیان قانون دوم ترمودینامیک به شرح زیر کاملا تطابق دارد:

یک سیستم با حالت های مجاز مشخص و حد بالائی برای حجم می تواند از هر حالت داده شده بدون باقی گذاشتن هیچ گونه اثری بر محیط اطراف به حالت تعادل پایدار برسد.

بنابراین مزیت پیل سوختی دو لایه است:

❖ امکان رسیدن به بازده ۱۰۰٪ در تبدیل انرژی آزاد

❖ تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به الکتریکی

بازده چرخه کارنو

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$T_H \rightarrow \infty \quad \text{یا} \quad T_L \rightarrow 0$$

وقتی بازده ۱۰۰٪ که

برگشت ناپذیری ناشی از فرایند احتراق آدیاباتیکی

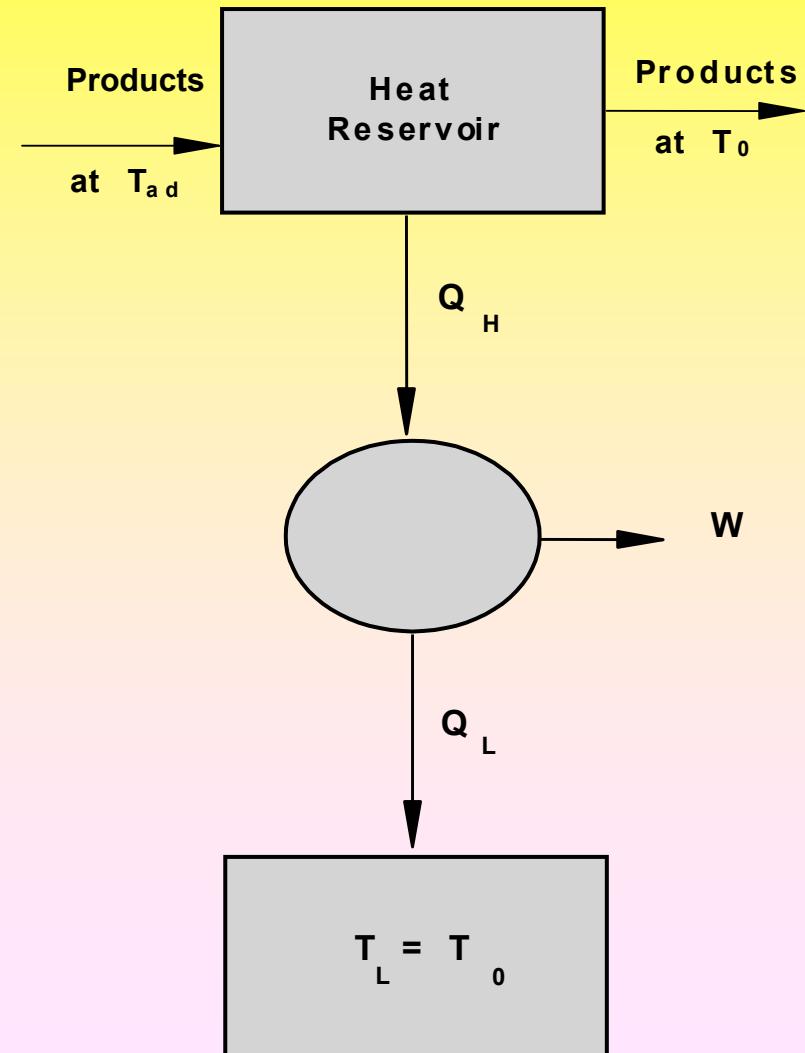
$$I = T_0 \Delta S_R = W_{\max, isotherm} - W_{rev}$$

متأسفانه امکان انجام فرایند احتراق به صورت کنترل شده و برگشت پذیر وجود ندارد.

بازده قانون دوم ترمودینامیک

$$\eta_{SL} = \frac{W_{rev, Carnot}}{W_{\max, isotherm}} = \frac{\eta_{Carnot}}{\eta_{FC}}$$

این بازده کمتر از ۱۰۰٪ می باشد.



سوال اصلی این است که:

آیا می توان بازده چرخه کارنو را با بیشینه کردن دمای احتراق افزایش داد.

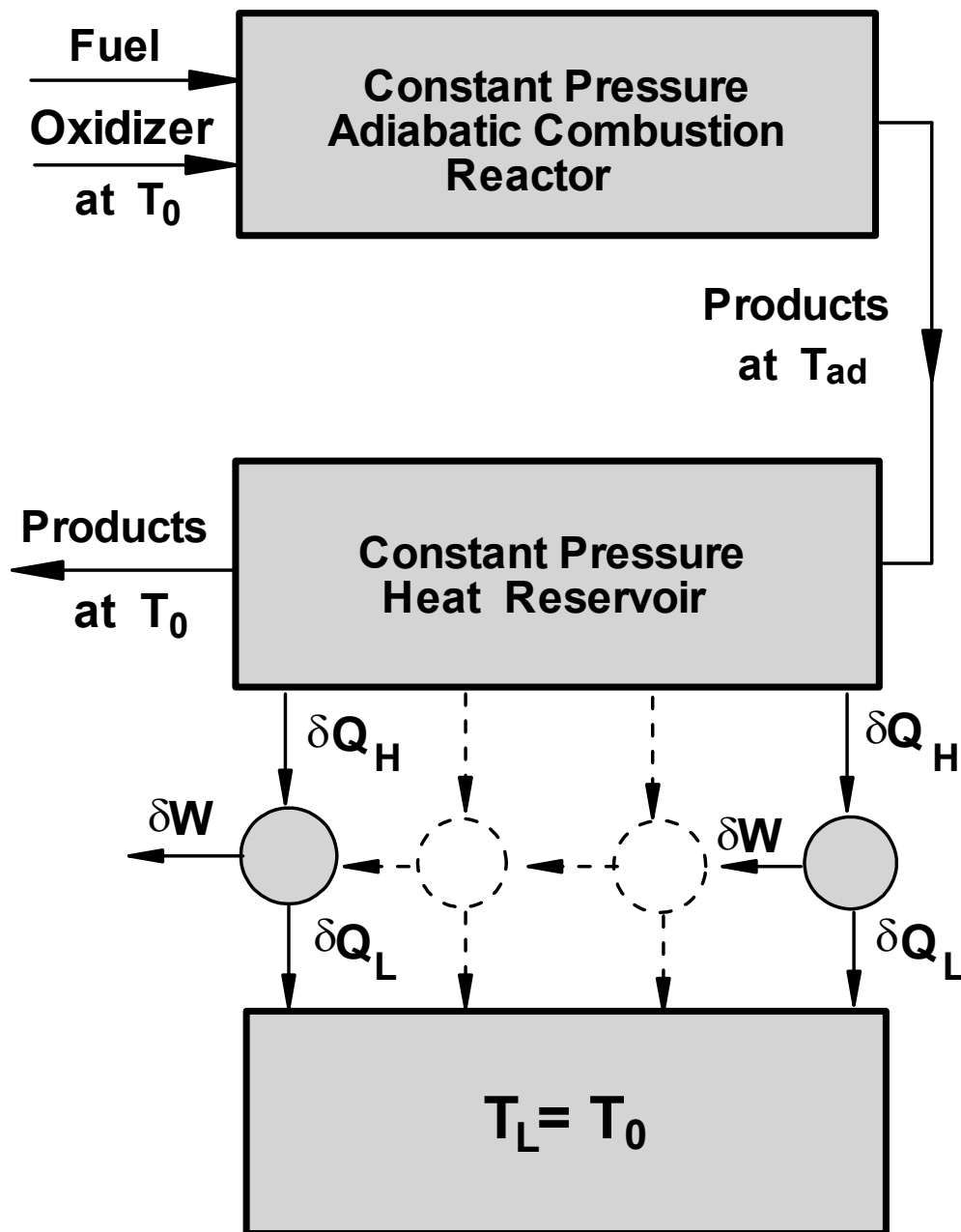
The maximum temperature for which the reaction will proceed is where the change in Gibbs free energy is zero.

*if it were possible in the limiting case to carry out the combustion process in a controlled, reversible manner (which is impossible), then the change in **Gibbs free energy is zero**.*

$$\Delta S_{gen}$$

can be calculated from the definition of irreversibility of the process, i.e. the difference between the amount of available work of the fuel and oxidant at the environment temperature and the combustion products at the adiabatic flame temperature.

$$I = W_{rev, fuel-oxidants} - W_{rev, combustion-products} = T_0 \Delta S_{gen}$$



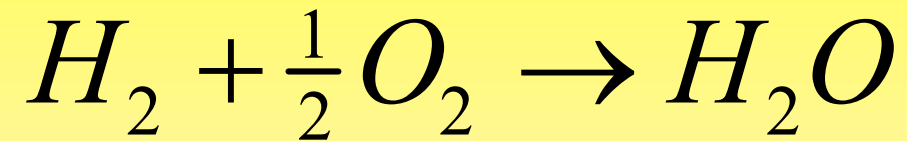
این شکل یک ماشین حرارتی برگشت پذیر را نشان می دهد

بازده این ماشین حرارتی برگشت پذیر برابر است با در نظر گرفتن متوسط لگاریتمی دمای آدیباتیک محصولات احتراق و دمای محیط بعنوان دمای منبع گرم برای یک چرخه کارنو

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_0}{T_C}$$

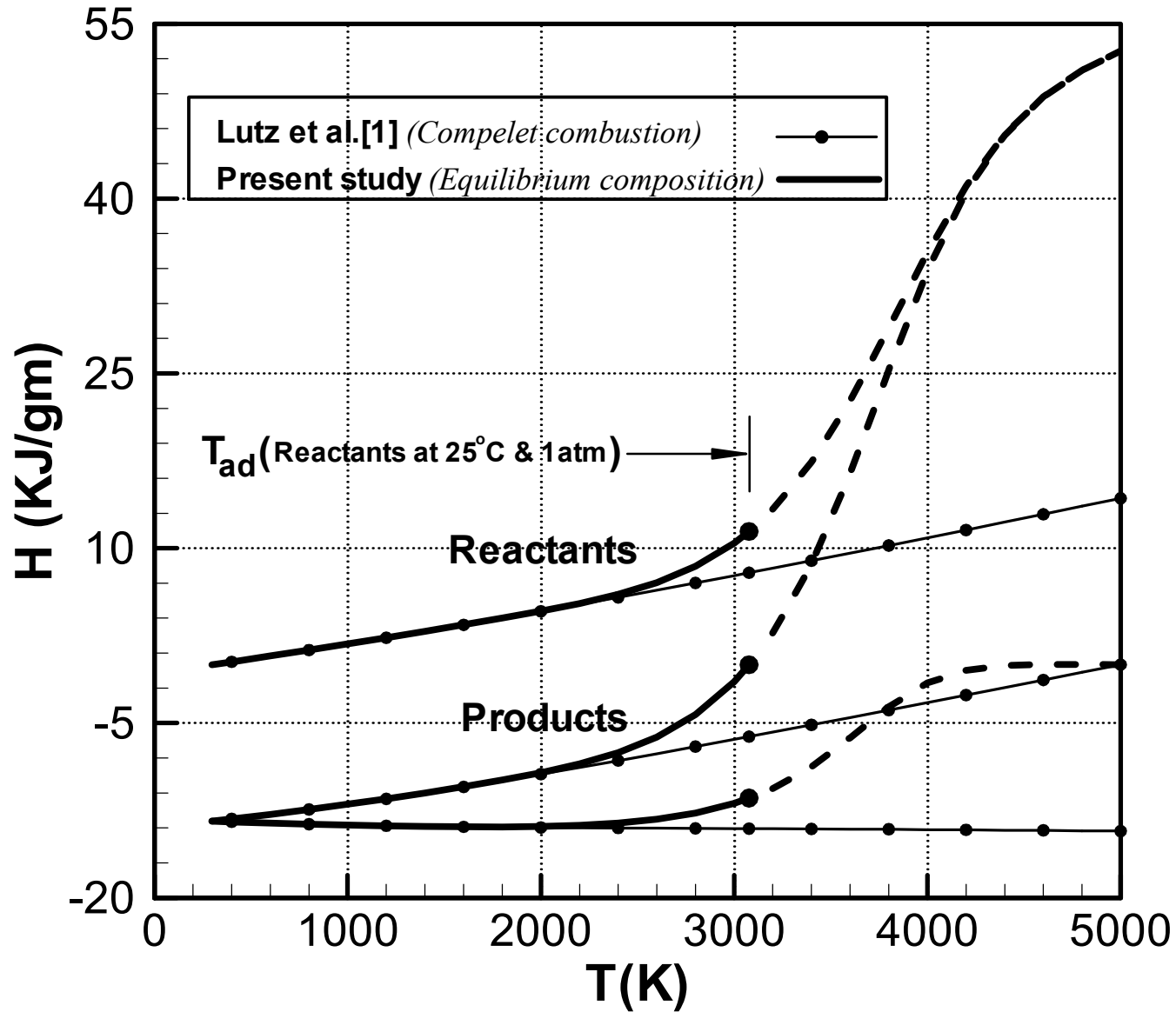
مثال عددی

ترکیب هیدروژن-اکسیژن

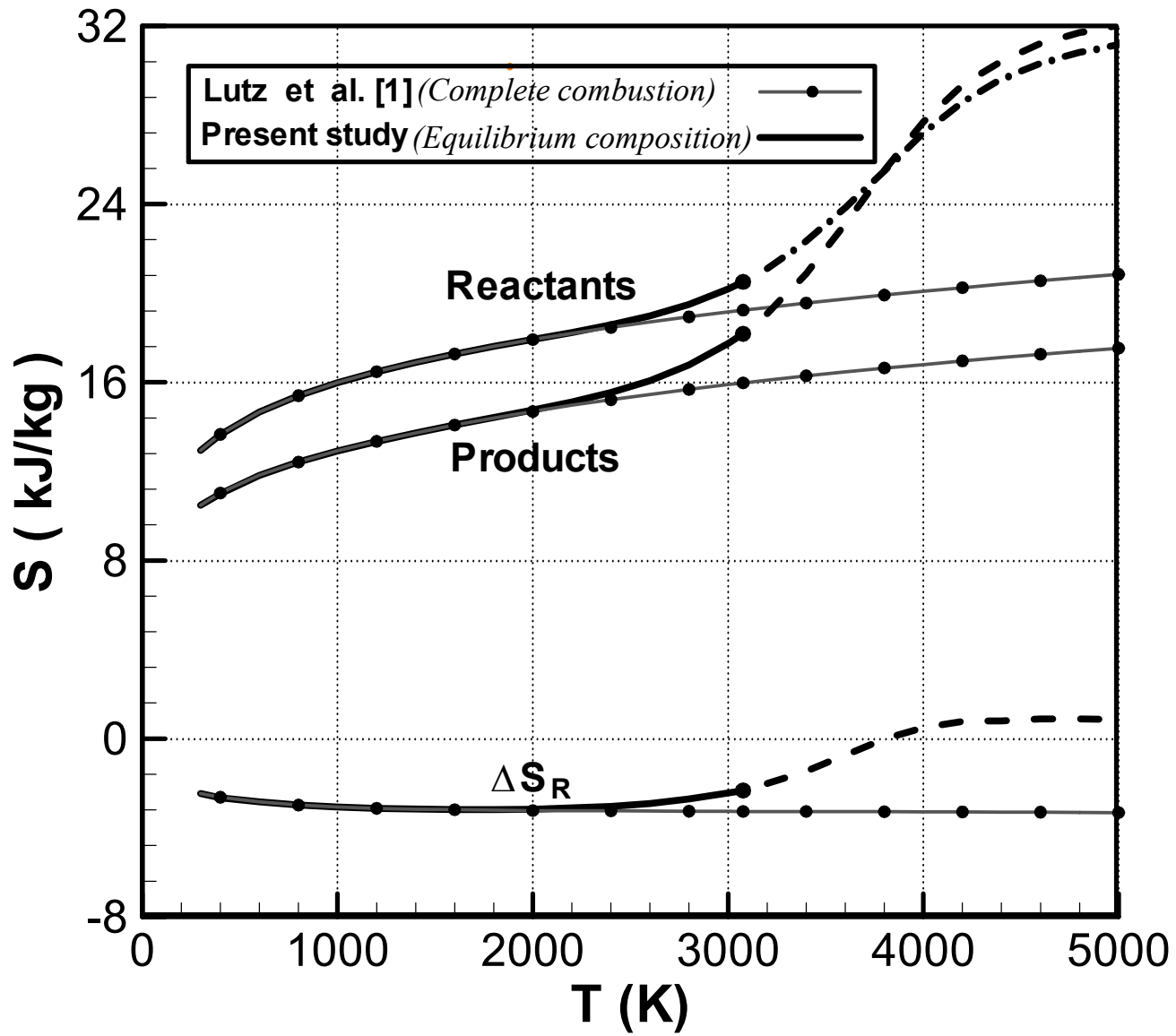


$$\eta_{FC} = \frac{-\Delta G_R}{-\Delta H_R} = 94.5$$

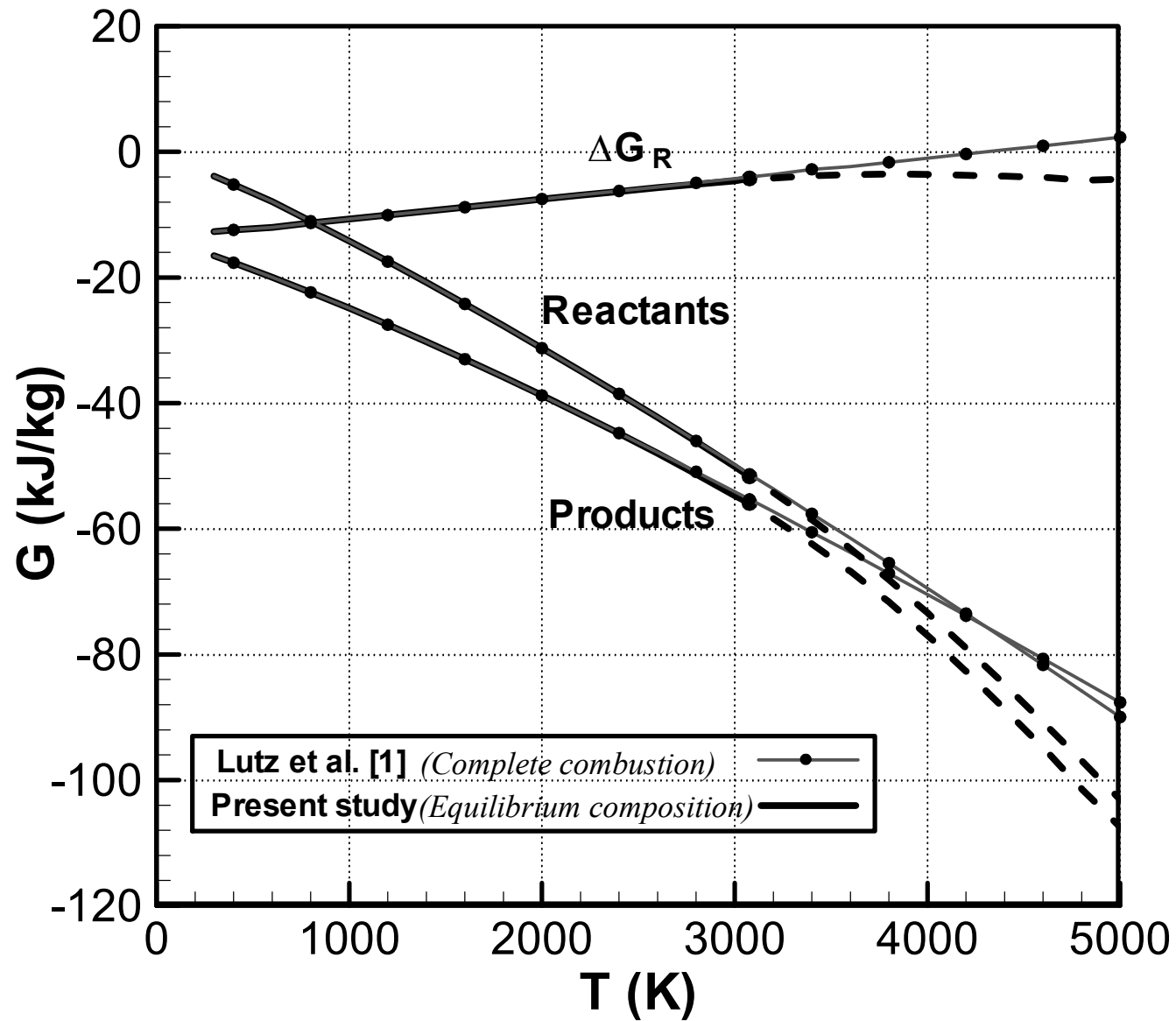
بررسی اثر پیش گرم



بررسی اثر پیش گرم



بررسی اثر پیش گرم



بررسی اثر پیش گرم

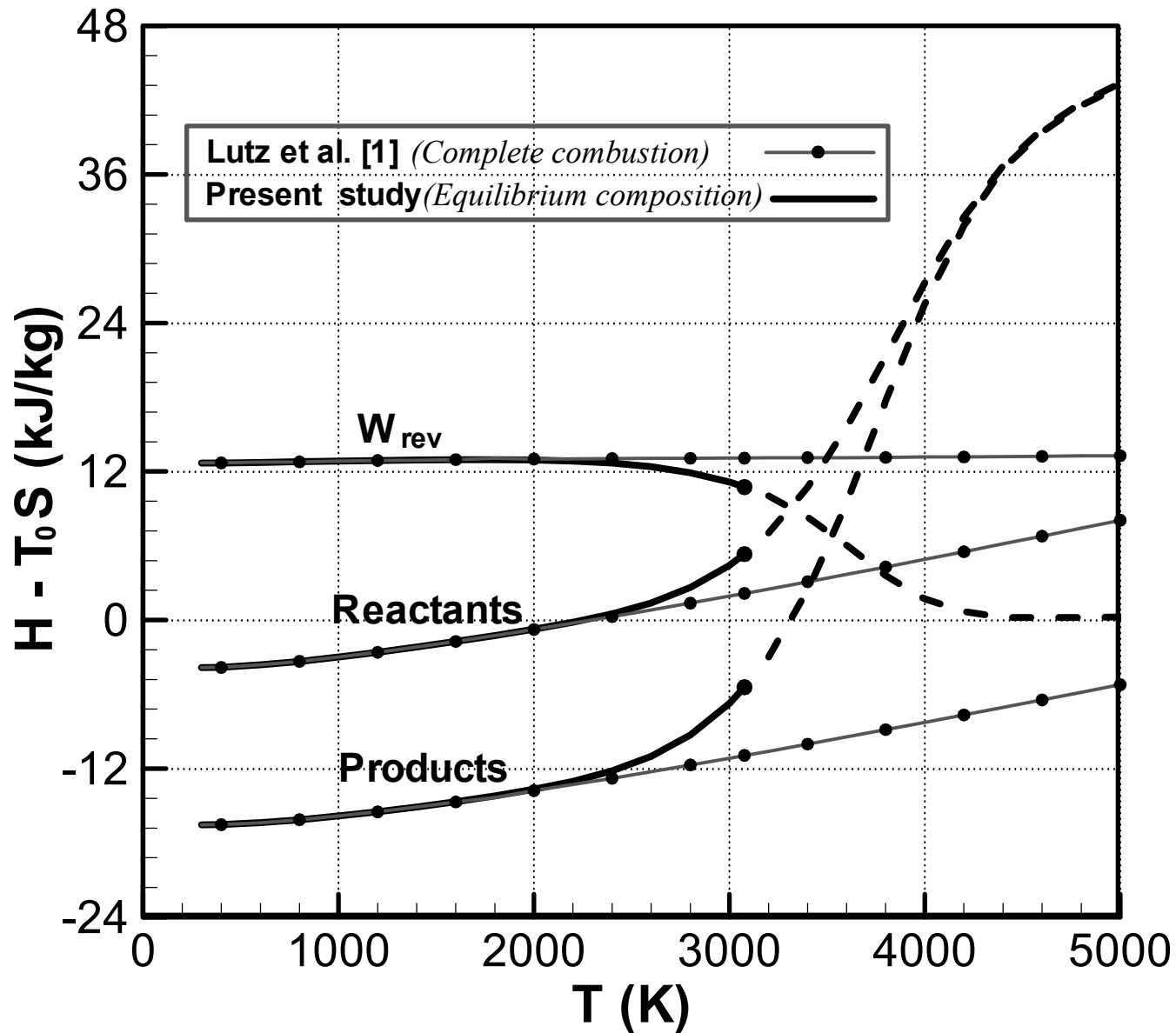


Table 1: Calculation of T_{ad} , T_C , η_{FC} , η_{Carnot} , η_{SL} and I/W_{rev} based on complete combustion process

Reaction	T_{ad} (K)	T_C (K)	η_{FC} (%)	η_{Carnot} (%)	η_{SL} (%)	I/W_{rev} (%)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ (gas)	4998	1902	94.5	84.3	89.2	10.8
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2N_2 \rightarrow H_2O + 2N_2$ (gas)	2455	1088	95.2	72.6	76.3	23.7
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ (gas)	5214	2014	100.4	85.2	84.9	15.1
$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ (gas)	4523	1598	102.6	81.4	79.3	20.7
$C_2H_4 + 3O_2 + 11.28N_2 \rightarrow$ $2CO_2 + 2H_2O + 11.28N_2$ (gas)	2570	1116	100.1	73.2	73.2	26.8

Table 2: Calculation of T_{ad} , T_C , η_{FC} , η_{Carnot} , η_{SL} and I/W_{rev} based on equilibrium composition

Reaction	T_{ad} (K)	T_C (K)	η_{FC} (%)	η_{Carnot} (%)	η_{SL} (%)	I/W_{rev} (%)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow$ Equilibrium composition	3077	1743	94.5	82.9	88.7	12.3
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2N_2 \rightarrow$ Equilibrium composition	2335	1083	95.2	72.5	76.2	23.9
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow$ Equilibrium composition	3052	1734	100.4	82.8	82.5	17.5
$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow$ Equilibrium composition	2922	1606	102.6	81.4	79.3	20.6
$C_2H_4 + 3O_2 + 11.28N_2 \rightarrow$ Equilibrium composition	2370	1108	100.1	73.1	73.1	27.0

نتیجه گیری

استفاده از قانون اول ترمودینامیک و در نظر گرفتن احتراق کامل نتایج درستی بدست نمی دهد.

در بررسی بازده باید از قانون دوم ترمودینامیک با در نظر گرفتن تعادل شیمیایی استفاده نمود.

فرایند احتراق برگشت ناپذیر می باشد و با افزایش دمای احتراق میزان برگشت ناپذیری آن افزایش می یابد.

از این رو است که امروزه احتراق در دمای پایین و به کمک کاتالیست مورد توجه قرار گرفته است.