



Simulation von Stoffgemischen als Arbeitsmedien in superkritischen Kreisprozessen

Christian Bachleitner-Hofmann, BSc.

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs

eingereicht an der

Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

im Rahmen des Studiums

Maschinenbau

unter Anleitung von

Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Andreas Werner

sowie

Projektass. Dipl.-Ing. Viktoria Illyés

Autor

Christian Bachleitner-Hofmann, BSc.
Matrikelnummer: 01325688
Graf-Starhemberg-Gasse 1c | 1040 Wien

BetreuerInnen

Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Andreas Werner
Technische Universität Wien
Institut für Energietechnik und Thermodynamik
Getreidemarkt 9 | 1060 Wien

Projektklass. Dipl.-Ing. Viktoria Illyés
Technische Universität Wien
Institut für Energietechnik und Thermodynamik
Getreidemarkt 9 | 1060 Wien

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet; die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht. Das Thema dieser Arbeit wurde durch mich bisher weder im In- noch im Ausland einem/einer BeurteilerIn in jedweder Form als Prüfungsarbeit zur Begutachtung vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den BegutachterInnen beurteilten Arbeit überein.

Wien, 15. Juni 2023

Christian Bachleitner-Hofmann

Kurzfassung

Wärme­kraft­pro­zesse auf Basis von superkritischem Kohlendioxid ($s\text{CO}_2$) erlauben im Vergleich zu herkömmlichen Dampfkraftprozessen höhere Prozesswirkungsgrade. Als herausfordernd, insbesondere bei hohen Umgebungstemperaturen, erweist sich jedoch die Kondensation des Kohlendioxids als Teil des Kreisprozesses. Ein im Rahmen des europäischen Forschungsprojektes SCARABEUS verfolgter Lösungsansatz für die Verwirklichung von kondensierenden $s\text{CO}_2$ -Wärme­kraft­pro­zessen für die solarthermische Energiegewinnung besteht darin, durch Zugabe von Additiven den kritischen Punkt des Arbeitsmediums zu verschieben und auf diese Art eine Kondensation auch bei höheren Temperaturen zu erlauben.

In diesem Sinne werden in der vorliegenden Diplomarbeit im Speziellen die Auswirkungen des Additivs Hexafluorbenzol (C_6F_6) auf einen rekuperierten transkritischen Rankine-Kreisprozess untersucht. Dazu werden mithilfe der Simulationssoftware Aspen Plus[®] Stoffwertberechnungen angestellt sowie in weiterer Folge Kreisprozesse mit variierenden Additivkonzentrationen modelliert. Es kann schließlich ein positiver Einfluss der Additivzugabe auf den Prozesswirkungsgrad gezeigt werden und für konkrete Prozessannahmen eine optimale Konzentration an Hexafluorbenzol bestimmt werden. Weiters werden wesentliche die Prozesseffizienz beeinflussende Faktoren identifiziert.

Abstract

Power cycles based on supercritical carbon dioxide (sCO₂) allow higher process efficiencies compared to conventional steam power cycles. However, the condensation of carbon dioxide as part of the cycle proves to be challenging, especially at high ambient temperatures. A potential approach to the realization of condensing sCO₂ power cycles for solar thermal energy generation, as pursued in the European research project SCARABEUS, is to shift the critical point of the working fluid by the admixture of additives and thus allowing condensation also at higher temperatures.

In this sense, the present thesis specifically investigates the effects of the additive hexafluorobenzene (C₆F₆) on a recuperated transcritical Rankine cycle. For this purpose, material properties are calculated using the simulation software Aspen Plus[®] and subsequently cycles with varying additive concentrations are modeled. Ultimately, a positive influence of the additive admixture on the process efficiency can be shown and an optimum concentration of hexafluorobenzene can be determined for specific process conditions. Additionally, major factors influencing the process efficiency are identified.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
1.1	Motivation	9
1.2	SCARABEUS-Projekt	10
1.3	Ziel der Arbeit	11
2	Theoretische Hintergründe	12
2.1	sCO ₂ -Wärme­kraft­prozesse	12
2.1.1	Der superkritische Fluidzustand	12
2.1.2	sCO ₂ als Arbeitsmedium	13
2.1.3	Geschichte der sCO ₂ -Wärme­kraft­prozess-Forschung	15
2.1.4	Prozessarten	16
2.1.5	Prozessmodifikationen	17
2.2	Additive für das Arbeitsmedium sCO ₂	19
2.2.1	Hintergrund	19
2.2.2	Stoffgruppen potentieller Additive	19
2.2.3	Fazit	22
2.3	Theorie der Stoffwertberechnung	23
2.3.1	Thermodynamischer Zustand	23
2.3.2	Thermische Zustandsgleichungen	23
2.3.3	Kalorische Zustandsgrößen	25
2.3.4	Stoffgemische	26
2.3.5	Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht (VLE)	27
2.3.6	Transportgrößen	28
3	Simulationsaufbau	30
3.1	Stoffwertberechnung	30
3.1.1	Bestimmung des binären Wechselwirkungsparameters	30
3.1.2	Lage der Phasengebiete	33
3.2	Aufbau der Prozesssimulation	35
3.2.1	Grundsätzliche Prozesskonfiguration	35
3.2.2	Temperaturniveaus	35
3.2.3	Druckniveaus	36
3.2.4	Turbomaschinen	37
3.2.5	Rekuperator	37
3.2.6	Eingrenzung des Wertebereichs	40

4 Ergebnisse	41
4.1 Prozesseffizienz	41
4.2 Untersuchung der Einflussfaktoren	46
5 Zusammenfassung und Ausblick	52
Abbildungsverzeichnis	55
Literatur	56

Nomenklatur

Zeichen	Einheit	Bedeutung
a	$\text{Pa}\cdot\text{m}^6/\text{mol}^2$	Kohäsionsdruckparameter
b	m^3/mol	Kovolumen
$c_{\text{pm}}^{\text{id}}$	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	isobare molare Wärmekapazität des idealen Gases
$c_{\text{vm}}^{\text{id}}$	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	isochore molare Wärmekapazität des idealen Gases
f	Pa	Fugazität
H_f^0	J/mol	molare Standard-Bildungsenthalpie
h_m	J/mol	molare Enthalpie
k	J/K	Boltzmannkonstante
k_{ij}	1	binärer Wechselwirkungsparameter der Komponenten i und j
M	kg/mol	Molmasse
m	1	Segmentzahl
n	mol	Stoffmenge
P	W	Leistung
\tilde{P}	1	relative Leistung (s. S. 45)
p	Pa	Druck
p_c	Pa	kritischer Druck
p_s	Pa	Sättigungsdampfdruck (bei spezifizierter Temperatur)
\tilde{Q}	1	relativer Wärmestrom (s. S. 45)
\dot{q}	J/mol	spezifischer Wärmestrom (Stoffmengenstrom-bezogen)
R_m	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	allgemeine Gaskonstante
s	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	molare Entropie
T	K	Temperatur
T_c	K	kritische Temperatur
T_E	$^{\circ}\text{C}$	Erhitzeraustrittstemperatur
T_K	$^{\circ}\text{C}$	Kondensatoraustrittstemperatur
$T_{\text{kond.}}^{\text{min.}}$	$^{\circ}\text{C}$	minimal erzielbare Kondensationstemperatur
T_r	1	reduzierte Temperatur T/T_c
v_m	m^3/mol	molares Volumen
v_{mc}	m^3/mol	kritisches molares Volumen
W_t	J	technische Arbeit
x	1	Stoffmengenanteil (in der Flüssigkeitsphase)
$x^{\text{opt.}}$	1	Stoffmengenanteil für $\eta_{\text{th.}} = \eta_{\text{th.}}^{\text{max.}}$

Inhaltsverzeichnis

Zeichen	Einheit	Bedeutung
y	1	Stoffmengenanteil in der Gasphase
z	1	Realgasfaktor
α	1	Peng-Robinson-Alpha-Funktion
$\Delta p^{\text{abs.}}$	bar	absoluter Druckverlust
$\Delta p^{\text{rel.}}$	1	relativer Druckverlust
ε	J	Potentialtiefe
$\varepsilon_P, \varepsilon_T$	1	isentropen Pumpen- bzw. Turbinenwirkungsgrad
$\varepsilon_R^{\text{eff.}}$	1	effektiver Rekuperatorwirkungsgrad (s. S. 38)
η	Pa·s	dynamische Viskosität
η_0	Pa·s	dynamische Viskosität bei $v_m \rightarrow \infty$
$\eta_{\text{th.}}$	1	thermischer Prozesswirkungsgrad
κ	1	Chung-Lee-Starling-Assoziationsparameter
λ	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit
μ	C·m	elektrisches Dipolmoment
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	Å	Segmentdurchmesser
χ	1	molarer Dampfgehalt (des Stoffgemisches)
ω	1	azentrischer Faktor

Abkürzung/Index	Bedeutung
C	kritischer Punkt
E	Erhitzer
K	Kondensator
P	Pumpe
R	Rekuperator
T	Turbine
i, j	auf Komponente i bzw. j bezogen
l	die Flüssigkeitsphase betreffend (<i>liquid</i>)
v	die Dampfphase betreffend (<i>vapour</i>)
Δ	Differenz
max.	Maximum
min.	Minimum
opt.	Optimum
%P	Prozentpunkte

1 Einleitung

1.1 Motivation

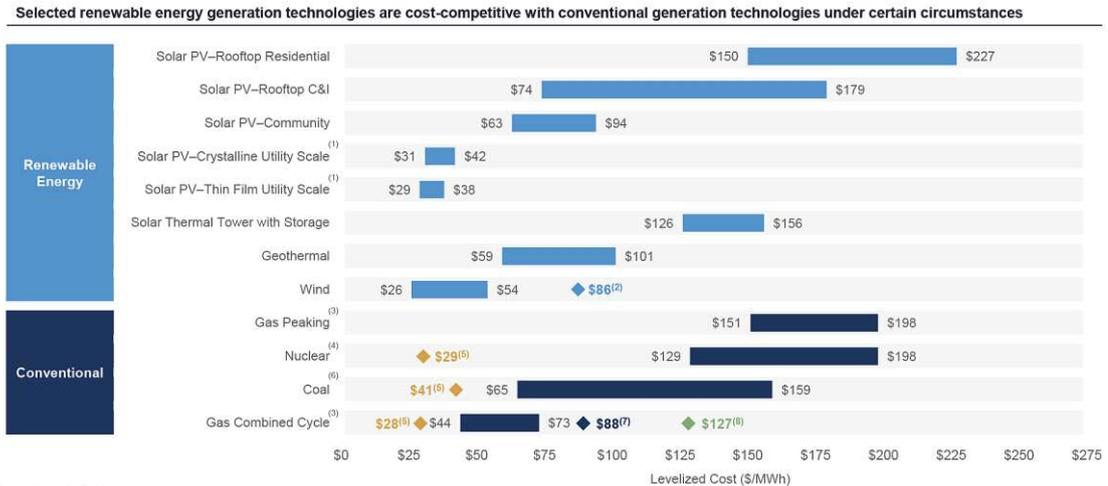
Die Auswirkungen des menschengemachten Klimawandels sind heute längst evident und unterstreichen die Notwendigkeit einer raschen Abwendung von der Verbrennung fossiler Ressourcen hin zu einer umfassenden Erschließung erneuerbarer Energiequellen. Doch während fossile Energieträger in gebundener Form und damit bedarfsgerecht verfügbar vorliegen, lässt sich die Stromerzeugung aus erneuerbaren Energiequellen in den meisten Fällen nicht dem momentanen Strombedarf anpassen, da die Produktion entweder als weitgehend konstant vorgegeben ist (bspw. Laufwasser- oder Gezeitenkraftwerke) oder prinzipbedingt starken Schwankungen unterliegt (bspw. Photovoltaik oder Windkraft). Zur Angleichung von Stromproduktion und -verbrauch müssen daher Speicher eingesetzt werden, deren Kapazität laut der Internationalen Energieagentur [1] aufgrund des steigenden Anteils an erneuerbaren Energiequellen bis zum Jahr 2040 auf das Fünffache des Standes von 2020 anwachsen wird müssen, wenn die internationalen Klimaziele eingehalten werden sollen.

In diesem Sinne kommt solarthermischen Kraftwerken (CSP / *concentrating solar power systems*) eine bedeutende Rolle im Energiemix der Zukunft zu, da sie in der Lage sind, ein hohes Maß an Regelleistung bereitzustellen und somit das Stromnetz zu stabilisieren. Dies kann kurzfristig über die Turbinenregelung, mittelfristig (Tag/Nacht-Schwankungen) über Auf- beziehungsweise Entladung von mit der Anlage gekoppelten sensiblen oder latenten Wärmespeichern und langfristig (saisonale Schwankungen) über Zufeuerung beispielsweise mit Biomasse erfolgen. Dieses Potential zur Bereitstellung von Regelleistung macht solarthermische Kraftwerke insbesondere in jenen Regionen attraktiv, in welchen Pumpspeicherkraftwerke oder Druckluftspeicher als heute günstigste Formen der Energiespeicherung (vgl. Koochi-Fayegh u. Rosen [2]) aufgrund der geografischen Gegebenheiten nicht realisierbar sind. Wie in den abzulösenden fossilen und nuklearen Kraftwerken auch führt zudem die Trägheit der verwendeten Turbinen und Generatoren inhärenterweise zu einer Glättung von Netzfrequenzschwankungen.

Eine Analyse des Finanzberatungsunternehmens Lazard [3] (s. Abb. 1.1) zeigt, dass heute zwar die unmittelbaren Stromgestehungskosten (LCOE – *Levelized Cost of Electricity*) solarthermischer Kraftwerke jene von kommerziellen Photovoltaikanlagen um ein Vielfaches übersteigen. Betrachtet man jedoch das Gesamtsystem der Stromversorgung inklusive der Systemintegrationskosten (Speicherung, Netzausbau, Berücksichtigung von Stromüberschüssen etc.), so könnten laut Pietzcker et al. [4] solarthermische Kraftwerke

1 Einleitung

bereits gegen Ende dieses Jahrhunderts Photovoltaikanlagen in wirtschaftlicher Hinsicht überlegen sein. Um diese Kompativität gegenüber der Photovoltaiktechnologie langfristig erreichen zu können, sind jedoch noch erhebliche Kostensenkungen erforderlich; ebendies ist das Ziel des SCARABEUS-Projektes, im Rahmen dessen die vorliegende Arbeit entstanden ist.



Source: Lazard estimates.
 Note: Here and throughout this presentation, unless otherwise indicated, the analysis assumes 60% debt at 8% interest rate and 40% equity at 12% cost. Please see page titled "Levelized Cost of Energy Comparison—Sensitivity to Cost of Capital" for cost of capital sensitivities. These results are not intended to represent any particular geography. Please see page titled "Solar PV versus Gas Peaking and Wind versus CCGT—Global Markets" for regional sensitivities to selected technologies.
 (1) Unless otherwise indicated herein, the low case represents a single-axis tracking system and the high case represents a fixed-tilt system.
 (2) Represents the estimated implied midpoint of the LCOE of offshore wind, assuming a capital cost range of approximately \$2,600 – \$3,675/kW.
 (3) The fuel cost assumption for Lazard's global, unweighted analysis for gas-fired generation resources is \$3.45/MMBTU.
 (4) Unless otherwise indicated, the analysis herein does not reflect decommissioning costs, ongoing maintenance-related capital expenditures or the potential economic impacts of federal loan guarantees or other subsidies.
 (5) Represents the midpoint of the marginal cost of operating fully depreciated gas combined cycle, coal and nuclear facilities, inclusive of decommissioning costs for nuclear facilities. Analysis assumes that the salvage value for a decommissioned gas combined cycle or coal asset is equivalent to its decommissioning and site restoration costs. Inputs are derived from a benchmark of operating gas combined cycle, coal and nuclear assets across the U.S. Capacity factors, fuel, variable and fixed operating expenses are based on upper- and lower-quartile estimates derived from Lazard's research. Please see page titled "Levelized Cost of Energy Comparison—Renewable Energy versus Marginal Cost of Selected Existing Conventional Generation" for additional details.
 (6) High end incorporates 90% carbon capture and storage. Does not include cost of transportation and storage.
 (7) Represents the LCOE of the observed high case gas combined cycle inputs using a 20% blend of "blue" hydrogen, (i.e., hydrogen produced from a steam-methane reformer, using natural gas as a feedstock, and sequestering the resulting CO₂ in a nearby saline aquifer). No plant modifications are assumed beyond a 2% adjustment to the plant's heat rate. The corresponding fuel cost is \$5.20/MMBTU.
 (8) Represents the LCOE of the observed high case gas combined cycle inputs using a 20% blend of "green" hydrogen, (i.e., hydrogen produced from an electrolyzer powered by a mix of wind and solar generation and stored in a nearby salt cavern). No plant modifications are assumed beyond a 2% adjustment to the plant's heat rate. The corresponding fuel cost is \$10.05/MMBTU.

Abb. 1.1: Vergleich der Stromgestehungskosten unterschiedlicher Technologien, Stand 2020 [3]

1.2 SCARABEUS-Projekt

SCARABEUS ist ein vom EU-Forschungsprogramm Horizon 2020 gefördertes Projekt, das sich zum Ziel gesetzt hat, sowohl die Errichtungs- als auch die Betriebskosten von solarthermischen Kraftwerken um 30 % beziehungsweise 35 % gegenüber dem heutigen Stand der Technik zu reduzieren, womit sich in Summe Stromgestehungskosten von unter 96 €/MWh realisieren ließen. Um dies zu erreichen, soll als Arbeitsmedium mit Additiven modifiziertes CO₂ im superkritischen Zustand (sCO₂) verwendet werden. Die erwarteten Kostenreduktionen sind schließlich Folgen der erhöhten Prozesseffizienz, des prinzipbedingt simpler gehaltenen und kompakter bauenden sCO₂-Prozesses und des Einsatzes von neuartigen gerippten Wärmeübertragern. [5]

Dazu haben sich im Rahmen des SCARABEUS-Projektes folgende Institutionen aus den Bereichen Forschung und Industrie zusammengeschlossen: [5]

- Politecnico di Milano (Projektkoordination, Analyse der CO₂-basierten Gemische)

- Universidad de Sevilla (Prozesssimulation, ökonomische Optimierung)
- City University London (Design von Turbine und Verdichter)
- Università degli Studi di Brescia (Identifikation des optimalen CO₂-basierten Gemisches; Bestimmung der Stoffeigenschaften und der thermischen Stabilität)
- Kelvion Thermal Solutions (Design und Auslegung der Wärmeübertrager)
- Baker Hughes (Co-Entwicklung von Turbine und Verdichter; allgemeine Kostenanalyse)
- Abengoa (Wissenstransfer aus dem Bereich der solarthermischen Kraftwerke)
- Quantis (Lebenszykluskostenrechnung und Umweltbilanz)
- Technische Universität Wien (Errichtung der Versuchsanlage; Validierung im Testbetrieb)

1.3 Ziel der Arbeit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die Auswirkungen der Additivierung des Arbeitsmediums konkret am Beispiel eines rekuperierten sCO₂-Rankine-Prozesses und Hexafluorbenzol als Additiv untersucht werden. Nach einem Überblick zu Technologie und Forschungsstand sollen für eine Auslegung relevante Zusammenhänge anhand von Prozesssimulationen veranschaulicht werden und wesentliche Einflussfaktoren identifiziert werden. Zudem soll im Zuge dessen die zugrundeliegende, auch auf andere Additive übertragbare Methodik dargelegt werden sowie ein Simulationsmodell als Grundlage für künftige Prozessauslegungen geschaffen werden.

2 Theoretische Hintergründe

2.1 sCO₂-Wärme­kraftprozesse

2.1.1 Der superkritische Fluidzustand

Ein Reinstoff befindet sich im superkritischen Zustand, wenn sowohl Druck als auch Temperatur oberhalb der jeweiligen kritischen Werte liegen. Der kritische Druck p_c und die kritische Temperatur T_c sind dabei Stoffkonstanten und beschreiben gemeinsam den kritischen Punkt eines Reinstoffes. Jenseits dieses kritischen Punktes lässt sich nicht mehr zwischen flüssigem und gasförmigem Aggregatzustand unterscheiden – man spricht von einem superkritischen Fluid.

Im Falle des Reinstoffes stellt der kritische Druck also den höchsten Druck dar, an welchem flüssige und gasförmige Phase koexistieren können. Selbiges gilt analog für die kritische Temperatur. Anders verhält es sich hingegen bei einem Stoffgemisch: Zwar liegt der kritische Punkt auch in diesem Falle dort, wo sowohl Flüssigkeit als auch Gas in Reinphase auftreten können, also am Berührungspunkt von Tau- und Siedelinie. Allerdings sind im Allgemeinen auch höhere Drücke und Temperaturen erreichbar, ohne dabei in den superkritischen Fluidzustand zu gelangen. Daher werden zwei weitere charakteristische Punkte definiert: der Cricondenbar als Punkt des höchsten Druckes, bei welchem noch eine Kondensation stattfinden kann, sowie analog dazu der Cricondentherm als Punkt mit der höchsten Taupunkttemperatur.¹ Abbildung 2.1 zeigt die Lage dieser charakteristischen Punkte in einem p - T -Diagramm.

Die Form der Taulinie eines Stoffgemisches hat einen weiteren Effekt zur Folge: Bei Temperaturen $T > T_c$ kann eine vom Zweiphasengebiet ausgehende isotherme Druckerhöhung zur Erhöhung des Dampfgehaltes bis hin zur vollständigen Verdampfung des Fluides führen (s. Zustandsänderung ① → ② in Abb. 2.1). Da dieses Verhalten gegensätzlich zu jenem des Reinstoffes ist und der Erfahrung aus dem Alltag entgegensteht, spricht man in einem solchen Fall von retrogradem Kondensationsverhalten.

¹In Ermangelung entsprechender Bezeichnungen in der deutschsprachigen Literatur wurden an dieser Stelle die Kunstworte „Cricondenbar“ und „Cricondentherm“ aus dem Englischen übernommen.

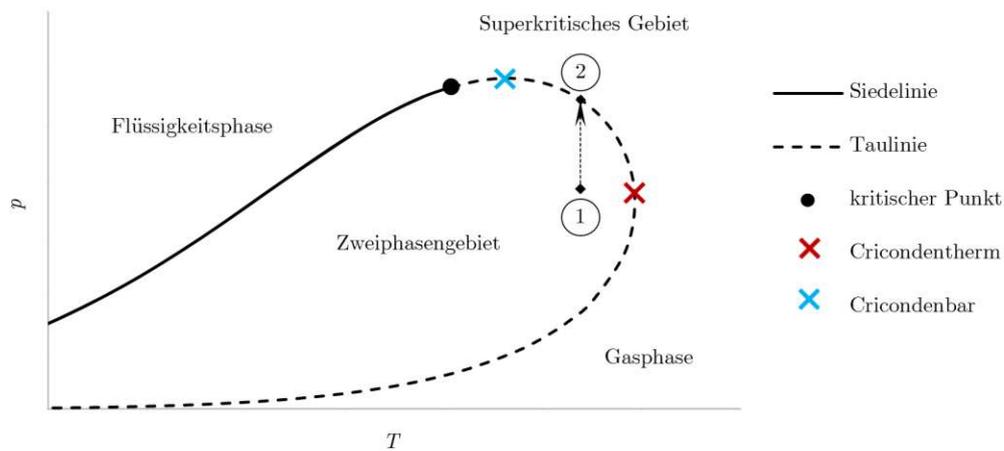


Abb. 2.1: Charakteristische Punkte eines Stoffgemisches im Phasendiagramm

2.1.2 $s\text{CO}_2$ als Arbeitsmedium

Bei superkritischen Wärme­kraft­prozessen im Allgemeinen macht man sich den Umstand zunutze, dass die Stoffeigenschaften von Fluiden nahe dem kritischen Punkt hohen Variationen unterworfen sind. Dass nun speziell CO_2 als Arbeitsmedium von besonderem Interesse ist, liegt daran, dass einerseits aufgrund dessen niedriger kritischer Temperatur Wärmequellen mit einem weiten Temperaturbereich für den Betrieb im überkritischen Bereich in Frage kommen sowie andererseits in einigen Fällen noch Luft oder Wasser bei Umgebungstemperatur für die Abfuhr der Abwärme genutzt werden können. [6]

Darüber hinaus weist CO_2 zahlreiche für diese Anwendung vorteilhafte Eigenschaften auf: [7, 8, 9]

- wohlbekannte thermodynamische Eigenschaften (bis in den superkritischen Zustand hinein)
- thermisch äußerst stabil
- ungiftig
- nicht entflammbar
- geringes Treibhauspotential; GWP (*Global Warming Potential*) = 1
- kein Ozonabbau­potential; ODP (*Ozone Depletion Potential*) = 0
- geringe Oberflächenspannung (verringert Kavitationseffekte in der Anlage)
- geringe Leckagen auf molekularer Ebene durch verhältnismäßig hohe molekulare Masse
- leicht verfügbar
- kostengünstig
- einfach handhabbar

- Anlagenpersonal mit CO₂ vertraut

Nachteilig sind hingegen Pint und Brese [10] zufolge das korrosive Verhalten gegenüber Anlagenkomponenten sowie weiters die Eigenschaft, bei hohen Temperaturen karburierend auf Stähle zu wirken, was eine Limitierung der maximalen Prozesstemperaturen erforderlich macht.

Verglichen mit konventionellen Wasserdampf-basierten Kreisläufen zeigen sich sCO₂-Kreisläufe hinsichtlich Prozesseffizienz, Anlagengröße und Kühlwasserverbrauch überlegen [11]. Gemessen am Beispiel solarthermischer Kraftwerke lassen sich mit dieser Technologie die Prozesswirkungsgrade laut Carlson et al. [12] um bis zu 10 Prozentpunkte (auf bis zu 45 %) erhöhen. Gleichzeitig können die Turbomaschinen weitaus kompakter ausgeführt werden, wobei die Möglichkeit einstufiger Ausführungen und einfacherer Gehäusebauformen die Gesamtgröße der Anlage weiter reduziert (s. Abb. 2.2) [13]. Die Stromgestehungskosten einer mit reinem CO₂ betriebenen Anlage betragen laut Manzolini et al. [14] nur knapp 63 % jener einer konventionellen Wasserdampf-Wärmeanlage.

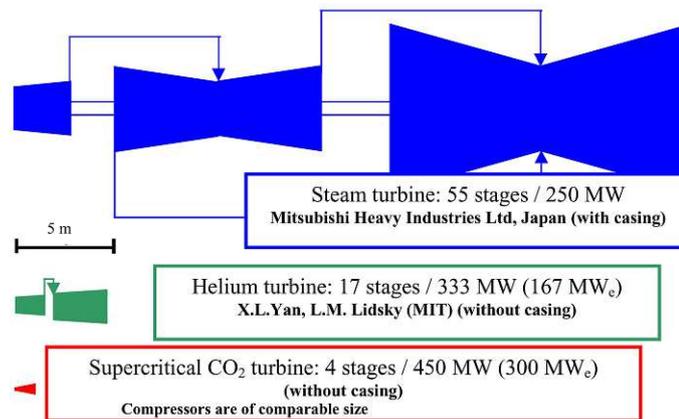


Abb. 2.2: Beispielhafter Vergleich der Turbinengrößen für die Arbeitsmedien Wasserdampf, Helium und sCO₂ [13]

Die Ursache für die hohe Prozesseffizienz liegt in der Ausnutzung des Realgasverhaltens des Arbeitsmediums begründet. Die Abweichung im Verhalten realer Gase gegenüber idealen Gasen wird durch den Realgasfaktor (auch Kompressibilitätsfaktor genannt) beschrieben, welcher definiert ist als:

$$z := \frac{pv_m}{R_m T} \quad (2.1)$$

Für ideale Gase gilt definitionsgemäß $z \equiv 1$.

Setzt man die Beziehung für z in die Formel für die Berechnung der technischen Arbeit einer Turbomaschine ein, so zeigt sich, dass diese dem Realgasfaktor direkt proportional

ist:

$$W_t = \int_1^2 V dp = \int_1^2 n \frac{M}{\rho} dp = \int_1^2 n v_m dp = n R_m \int_1^2 z \frac{T}{p} dp \quad (2.2)$$

Der Realgasfaktor kann demnach anschaulich als Maß dafür verstanden werden, wie schwer sich ein Fluid verdichten lässt.

Abbildung 2.3 zeigt den Realgasfaktor von CO₂ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Daraus ist in Kombination mit Gleichung 2.2 ersichtlich, dass sich einerseits die Verdichterarbeit minimieren lässt, wenn dieser nahe dem kritischen Punkt betrieben wird (bei $z \approx 0,3 \dots 0,4$), und andererseits eine hohe Turbinenarbeit erzielt werden kann, wenn diese fernab des kritischen Punktes betrieben wird (bei $z \approx 1$). Folglich lässt sich auf diese Art die Nutzarbeit (als Differenz von Turbinen- und Verdichterarbeit) verglichen mit jener eines Idealgasprozesses erhöhen.

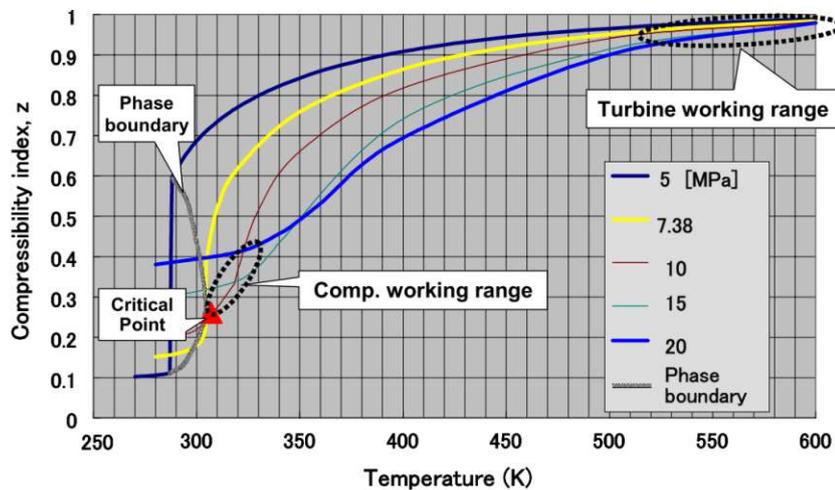


Abb. 2.3: Verhalten des Realgasfaktors z für CO₂ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [15]

2.1.3 Geschichte der sCO₂-Wärme­kraft­prozess-Forschung

Die älteste Erwähnung eines sCO₂-Kreisprozesses stammt aus dem Jahr 1948 in Form eines von der Sulzer AG (Schweiz) [16] patentierten superkritischen Brayton-Kreisprozesses. Es folgten Forschungsarbeiten aus diversen Ländern, unter anderem aus Italien (Angelino, 1967 [17]), den USA (Feher, 1968 [18]) und der Sowjetunion (Gokhstein und Verhivker, 1969 [19]). [13]

Laut Spadacini [20] wurde die Forschung in den 1960er-Jahren vor allem durch das Interesse an der Kernenergie getrieben. In den darauffolgenden vier Jahrzehnten aber dominierte die Ära von Erdöl und Erdgas und es bestand nur ungenügendes Interesse, die herausfordernde sCO₂-Technologie weiterzuentwickeln. Erst mit Beginn der 2000er-

Jahre wurden die weltweiten Forschungsarbeiten an diesem Thema wiederbelebt, da Regierungen und die Industrie aufgrund der steigenden CO₂-Emissionen gezwungen waren, die Entwicklung von effizienten und nachhaltigen Formen der Energiegewinnung voranzutreiben. [20] So stellten Dostal et al. [13] bereits im Jahr 2004 fest, dass dem Thema sCO₂ durch den erhöhten Fokus auf sowohl thermisch als auch wirtschaftlich effiziente Wärmekraftprozesse wieder mehr Bedeutung beigemessen wird. Zudem wird die Entwicklung durch die signifikanten Fortschritte im Bereich der Turbomaschinen und der kompakten Wärmeübertrager begünstigt. [13]

2.1.4 Prozessarten

Bei sCO₂-Kreisprozessen lässt sich grundlegend zwischen superkritischen und transkritischen Prozessen unterscheiden (gleichwohl das Attribut „superkritisch“ auch überbegrifflich verwendet wird): Werden Druck- und Temperaturniveaus so gewählt, dass an jedem Punkt im Kreisprozess sowohl der kritische Druck als auch die kritische Temperatur des Arbeitsmediums überschritten werden, so spricht man von einem superkritischen Prozess; werden kritischer Druck und/oder kritische Temperatur hingegen an wenigstens einem Punkt des Kreisprozesses unterschritten, so spricht man von einem transkritischen Kreisprozess.

Superkritischer Brayton-Kreisprozess

Der Brayton-Kreisprozess für den Betrieb mit superkritischem CO₂ unterscheidet sich grundsätzlich nicht von üblichen Brayton-Kreisprozessen im Idealgas-Bereich. Dieser besteht in seiner simpelsten Form aus folgenden (idealisierten) Takten (s. Abb. 2.4a):

1. isentrope Verdichtung ((1) → (2))
2. isobare Wärmezufuhr ((2) → (3))
3. isentrope Expansion ((3) → (4))
4. isobare Wärmeabfuhr ((4) → (1))

Der Vorteil beim Betrieb eines Brayton-Prozesses mit einem superkritischen Medium besteht in der geringen Leistungsaufnahme des Verdichters, der nahe dem kritischen Punkt betrieben wird. Vorteilhaft sind laut Kimball und Clementoni [21] weiters die erhöhten Wärmeübergangskoeffizienten an den Wärmeübertragern.

Transkritischer Brayton-Kreisprozess

Der transkritische Brayton-Kreisprozess unterscheidet sich vom superkritischen Brayton-Prozess dadurch, dass das Fluid nicht ausschließlich im superkritischen Zustand betrieben wird, sondern am Verdichtereintritt als subkritisches Gas vorliegt. Hierdurch kann aufgrund des geringeren Realgasfaktors während der Verdichtung die Verdichterarbeit weiter reduziert und damit die Prozesseffizienz erhöht werden.

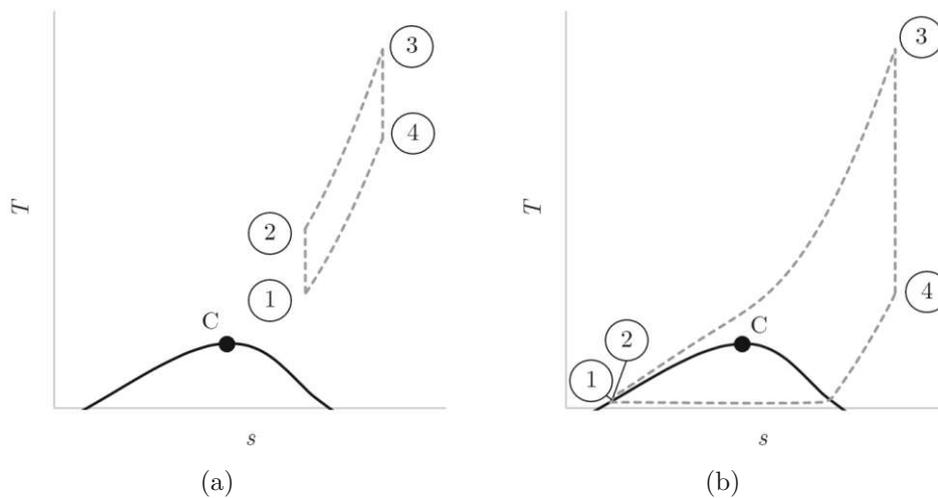


Abb. 2.4: Simpler superkritischer Brayton-Kreisprozess (a) und simpler transkritischer Rankine-Kreisprozess (b) in idealisierter Form

Transkritischer Rankine-Kreisprozess

Beim transkritischen Rankine-Prozess wird das Fluid in einem Kondensator vollständig verflüssigt (s. Abb. 2.4b, Zustand 1). Für die Anhebung auf das Hochdruckniveau kommt anstelle des Verdichters eine Pumpe zum Einsatz, die aufgrund der hohen Dichte des Arbeitsmediums im flüssigen Zustand nochmals weniger Leistung aufnimmt als die Verdichter in den trans- und superkritischen Brayton-Prozessen, was die Effizienz des Prozesses weiter erhöht.

2.1.5 Prozessmodifikationen

Auch für $s\text{CO}_2$ -Prozesse können die von Dampfkraftprozessen bekannten Variationen angewandt werden: Mithilfe von Rekuperatoren oder Regeneratoren kann hinter dem Turbinenausstritt Wärme an das aus dem Verdichter austretende Arbeitsmedium abgegeben werden, wodurch sich der Bedarf an Primärwärme verringern und damit der Prozesswirkungsgrad erhöhen lässt. Ein solcher Prozess wird in weiterer Folge als rekuperierter Prozess bezeichnet.

Verdichterseitig kann eine Zwischenkühlung mit anschließender Rekompensation eingesetzt werden, um die Dichte des Arbeitsmediums hoch und damit die erforderliche Verdichterarbeit niedrig zu halten (vgl. Glg. 2.2). Analog dazu kann turbinenseitig auf Zwischenerhitzung mit Reexpansion gesetzt werden, um die Nutzarbeit zu erhöhen. Mit steigender Anzahl an Zwischenkühlungs- und Rekompansions- bzw. Zwischenerhitzungs- und Reexpansionsschritten folgt eine zunehmend bessere Annäherung an den Ericsson-Prozess (isotherme Verdichtung und Expansion, isobare Wärmezufuhr- und -abfuhr), dessen Wirkungsgrad mit jenem des entsprechenden Carnot-Prozesses ident ist.

Eine aufgrund der hohen damit erzielbaren Prozesseffizienz häufig vorgeschlagene Modifikation besteht darin, den Massenstrom zu teilen und nur einen der beiden Teilströme einer Wärmeabfuhr an die Umgebung zu unterziehen, während der andere Teilstrom vor der Wiederausammenführung lediglich Verdichter und Hochtemperaturrekuperator durchläuft. Der Vorteil dabei ist, dass im Tieftemperaturrekuperator ein geringerer Massenstrom erwärmt werden muss, wodurch Pinch-Punkt-Probleme² im Rekuperator verhindert werden können. Abbildung 2.5 zeigt einen solchen Rekompansionsprozess.

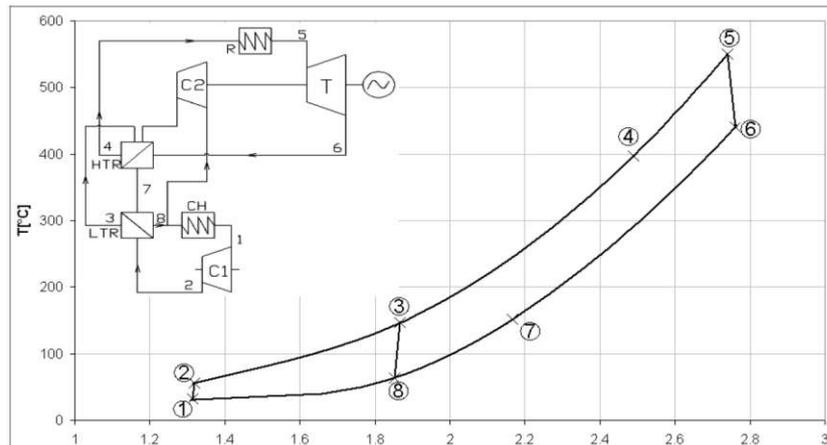


Abb. 2.5: Schema und T - s -Diagramm eines Brayton-Rekompansionsprozesses [7]

²Der Pinch-Punkt (auch kurz „Pinch“) ist jener Punkt in einem Wärmeübertrager, an welchem die Temperaturen von heißem und kaltem Medium einander am nächsten kommen (vgl. Abb. 3.9 auf S. 39).

2.2 Additive für das Arbeitsmedium sCO₂

2.2.1 Hintergrund

Wie in Kapitel 2.1.2 dargelegt kommen die Vorteile von superkritischen Kreisprozessen in erster Linie dann zum Tragen, wenn die Verdichtung des Arbeitsmediums nahe dessen kritischem Punkt stattfindet. Die zur Verfügung stehende Wärmesenke muss demnach in der Lage sein, Wärme im Nahebereich der kritischen Temperatur des verwendeten Arbeitsmediums abzuführen.

Im Fall von CO₂ als Arbeitsmedium ist diese Anforderung aufgrund dessen niedriger kritischer Temperatur von etwa 31 °C problematisch – insbesondere dann, wenn wegen dessen höherem thermischem Wirkungsgrad ein transkritischer Rankine-Prozess realisiert werden soll und daher bei der Kondensation des Arbeitsmediums ein hohes Maß an Wärme auf niedrigem Temperaturniveau abgeführt werden muss. Die dabei auftretende geringe Temperaturdifferenz zur Umgebung erfordert große Kondensator-Wärmeübertragerflächen, was einen signifikanten Kostenfaktor darstellt. Die Problematik wird verschärft, wenn die Anlage an einem Ort mit hoher Sonneneinstrahlung errichtet wird, wie es für solarthermische Kraftwerke zwar von Vorteil ist, an denen jedoch die in der Regel hohen Umgebungstemperaturen und oftmals ein Mangel an natürlichem Kühlwasser eine Kondensation schlicht unmöglich machen.

Neben der Wahl eines gänzlich anderen Arbeitsmediums mit vorteilhafterer Lage der kritischen Temperatur³ besteht die Möglichkeit, durch Zugabe von Additiven die kritische Temperatur des entstehenden CO₂-Stoffgemisches stufenlos einzustellen. Auf diesem Wege kann das Arbeitsmedium an die spezifischen Umgebungsbedingungen angepasst werden, sodass vom ausgeprägten Realgasverhalten des Gemisches nahe dem kritischen Punkt profitiert werden kann.

Die Wahl eines solchen Additivs erfolgt dabei nach Di Marcoberardino et al. [24] insbesondere anhand folgender Stoffmerkmale:

- Mischbarkeit mit dem Hauptarbeitsmedium
- Sicherheit (bspw. Entflammbarkeit)
- Toxizität
- thermische Stabilität
- Treibhauspotential
- Ozonabbaupotential

2.2.2 Stoffgruppen potentieller Additive

Im Folgenden seien einige Stoffgruppen genannt, die grundsätzlich als CO₂-Additive in Frage kommen und für die bereits in theoretischen Untersuchungen ein Potential zur

³Vgl. Untersuchungen superkritischer Prozesse mit alternativen Arbeitsmedien, bspw. [22] (Fluormethan, R143a, Propan) sowie [23] (R134a, Isobutan, R245fa, R601a).

Wirkungsgradsteigerung in Wärmekraftprozessen gezeigt werden konnte:

Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe werden als Reinstoffe bereits als Arbeitsmedien in ORC-Prozessen (*Organic Rankine Cycles*) verwendet. Während diese in der Regel bei Wärmequellen niedriger Temperatur zur Anwendung kommen, ist ein Einsatz von Kohlenwasserstoffen bei den oftmals hohen für sCO₂-Prozesse gewünschten Temperaturen (insbesondere für solarthermische Kraftwerke) problematisch.

Andersen und Bruno [25] untersuchen die Stabilität einiger Kohlenwasserstoffe in einer Anwendung als Reinstoff-Arbeitsmedium in Rankine-Kreisprozessen: Es zeigt sich, dass sich diese bei einer vergleichsweise geringen Temperatur von 315 °C bereits nach wenigen Jahren zur Hälfte zersetzt haben. Auch Untersuchungen anderer Kohlenwasserstoffe (vgl. dazu [26, 27, 28]) ergeben ähnlich niedrige Temperaturen, bei welchen bereits erste Zersetzungserscheinungen beobachtbar sind. Aufgrund dessen müssten in vielen Anwendungsfällen die Prozesstemperaturen limitiert werden, was eine Reduktion des thermischen Wirkungsgrades zur Folge hätte.

Fluorkohlenwasserstoffe

Als thermisch stabiler erweisen sich Fluorkohlenwasserstoffe, insbesondere jene aus der Gruppe der Perfluorcarbone: Di Marcoberardino et al. [24] beispielsweise ermitteln auf experimentellem Wege für ein Gemisch bestehend aus 80 % CO₂ und 20 % C₆F₁₄ (Perfluorhexan) eine thermische Stabilität von 400 °C. Für Gemische mit C₆F₆ (Hexafluorbenzol) und ebenfalls 80-prozentigem CO₂-Anteil kann laut Di Marcoberardino et al. [29] von einer thermischen Stabilität von bis zu 600 °C⁴ ausgegangen werden.

Nachteilig bei Fluorkohlenwasserstoffen im Allgemeinen sind jedoch deren zumeist hohe Treibhauspotentiale. Hexafluorbenzol im Speziellen birgt durch seine Brennbarkeit zudem ein erhöhtes Sicherheitsrisiko.

Edelgase

Rath et al. [30] zeigen, dass durch Hinzugabe der Edelgase Xenon oder Krypton der thermische Wirkungsgrad eines simplen superkritischen Brayton-Prozesses gesteigert werden kann. Für einen rekuperierten superkritischen Brayton-Prozess hingegen wird daselbst ein negativer Effekt der beiden Edelgase auf die Prozesseffizienz genannt. Auch Jeong et al. [31] untersuchen Edelgase als Additive, in diesem Falle für einen Rekompansionsprozess; die größte Wirkungsgradsteigerung wird dabei mittels Zugabe von Helium erzielt.

Es sei angemerkt, dass ein wie von Rath et. al. [30] gezeigter simpler Brayton-Prozess aufgrund dessen allgemein sehr niedriger Prozesswirkungsgrade kaum von praktischer Bedeutung ist. Zudem beruhen die genannten positiven Effekte darauf, durch Absenkungen

⁴In den experimentellen Untersuchungen durch Di Marcoberardino et al. [29] zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit dieser Grenztemperatur von der Stahlsorte des verwendeten Testbehälters.

der kritischen Temperatur des Gemisches die Spreizung zwischen oberem und unterem Temperaturniveau erhöhen zu können, was das Vorhandensein von Wärmesenken auf hinreichend niedrigem Temperaturniveau voraussetzt.

Anorganische Stoffe

Zu den potentiellen Additiven aus der Gruppe der anorganischen Stoffe zählt Schwefeldioxid (SO_2), das sich laut Crespi et al. [32] einerseits gemäß [33] durch eine äußerst hohe thermische Stabilität sowie durch fehlende Entflammbarkeit auszeichnet, andererseits jedoch gemäß [34, 35] auch das Risiko mit sich bringt, durch Reaktion mit Feuchtigkeit und Bildung von Schwefelsäure zu Korrosionsschäden in der Anlage zu führen. Zudem erfordert die vergleichsweise niedrige kritische Temperatur von 158°C im Falle einer transkritischen Prozessführung hohe Additivkonzentrationen, was sich negativ auf die erzielbare Prozesseffizienz auswirkt. [32]

Weiters wird Titan-tetrachlorid (TiCl_4) in Betracht gezogen, das sich laut Invernizzi et al. [36] durch eine hohe thermische Stabilität (bis 500°C) auszeichnet. Zudem ist es kostengünstig und besitzt kein Treibhaus- oder Ozonabbaupotential. Nachteilig ist hingegen die hohe Reaktivität mit Luftfeuchtigkeit, die durch Bildung von Salzsäure zu Korrosion in der Anlage führen kann und eine sichere Abschirmung der Anlagenumgebung erforderlich macht. [36]

Auch Distickstofftetroxid (N_2O_4) weist einige problematische Eigenschaften auf, die sich laut Binotti et al. [37] in Form von korrosivem Verhalten, Erzeugung gesundheitsschädlicher Dämpfe und einem indirekten Beitrag zum Treibhauseffekt durch Bildung von Ozon äußern.

Ungeachtet der Schwierigkeiten einer praktischen Anwendung kommen Binotti et al. [38] bei theoretischer Betrachtung zu dem Schluss, dass selbst bei gleichzeitiger Vereinfachung des Prozesslayouts gegenüber einem reinen $s\text{CO}_2$ -Prozess (einfacher rekuperierter Prozess anstelle eines Rekompansionsprozesses) sowohl mit Titan-tetrachlorid als auch mit Distickstofftetroxid (geringfügige) Steigerungen des Prozesswirkungsgrades möglich sind. Insbesondere Titan-tetrachlorid kann aufgrund der sehr hohen damit erzielbaren, in der Literatur prognostizierten Prozesseffizienzen (vgl. bspw. auch [39]) derzeit zu den vielversprechendsten anorganischen Additiven für transkritische $s\text{CO}_2$ -Prozesse gezählt werden.

Kältemittel

Dai und Ma [40] ziehen einige der sonst üblicherweise in Kompressionskältemaschinen eingesetzten Fluide als $s\text{CO}_2$ -Additive in Betracht, wobei sich darunter gemäß Calm und Hourahan [41] R-1234yf und R-1234ze durch äußerst geringe Treibhauspotentiale abheben (GWP von < 1 beziehungsweise 6^5). Ihre sonst hohe Entflammbarkeit lässt sich durch Verdünnung mit CO_2 soweit reduzieren, dass sie auch für den Einsatz in

⁵Angaben variieren je nach Quelle; [42] bspw. nennt GWPs für R-1234yf und R-1234ze von < 1 .

Wärmeanlagen in Frage kommen. Eine Zugabe von R-1234yf oder R-1234ze bietet nicht nur das Potential zur Wirkungsgradsteigerung durch Anhebung der kritischen Temperatur, sondern senkt zudem aufgrund der niedrigen kritischen Drücke der Additive die Betriebsdrücke, was mit Vorteilen für die Anlagensicherheit einhergeht. [40]

Neuere experimentelle Untersuchungen durch Xin et al. [43] zeigen jedoch, dass es bereits bei Temperaturen oberhalb von 170 bis 190 °C zur Zersetzung von R-1234yf kommt, wobei neben der daraus resultierenden Veränderung des Betriebsverhaltens die dabei entstehenden Reaktionsprodukte ein Sicherheitsrisiko für die Anlage darstellen. Irriyanto et al. [44] attestieren auch R-1234ze eine ähnlich geringe thermische Stabilität in einer Anwendung als superkritisches Arbeitsmedium (bis ca. 180 °C), was eine Anwendung in solarthermischen Kraftwerken ausschließt.

2.2.3 Fazit

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass zwar einige Stoffe das theoretische Potential zur Wirkungsgradsteigerung von sCO₂-Prozessen mitbringen, jedoch vielfach Eigenschaften wie Toxizität, Entflammbarkeit, Korrosivität oder hohe Treibhauspotentiale eine Anwendung in der Praxis unattraktiv machen. Wenngleich diese negativen Eigenschaften durch die geringen erforderlichen Konzentrationen im Arbeitsmedium ein Stück weit relativiert werden, bedarf es weiterer Untersuchungen, um die Sicherheitsrisiken für Anlage, Personal und Umwelt insbesondere im spezifischen Anwendungsfall eines sCO₂-Wärmeleistungsprozesses besser einschätzen zu können. Ähnliches gilt für die thermische Langzeitstabilität, die für einige der potentiellen Stoffe aufgrund mangelnder Untersuchungen noch unzureichend gesichert ist.

2.3 Theorie der Stoffwertberechnung

Um das Verhalten von Fluiden beim Durchlaufen verfahrenstechnischer Prozesse zu beschreiben und darauf aufbauend das Gesamtsystemverhalten zu erfassen, auszulegen und zu optimieren, ist die Berechnung der zugrundeliegenden Stoffwerte fundamental. Zu diesem Zweck kann auf eine Vielzahl an Materialmodellen zurückgegriffen werden. Diese stellen jeweils lediglich einen Versuch dar, die Wirkung der komplexen Interaktionen auf molekularer Ebene mithilfe von mehr oder weniger simplen mathematischen Modellen greifbar zu machen. Während einst die hohe Anzahl an erforderlichen Rechenoperationen im Umgang mit Materialmodellen einen limitierenden Faktor darstellte, ist deren Bewältigung dank computergestützter Berechnung heute längst von untergeordneter Bedeutung. Die Ermittlung von experimentellen Daten als Eingangsgrößen und die anschließende richtige Wahl der Materialmodelle sind jedoch auch heute noch entscheidend für die Güte der Ergebnisse.

2.3.1 Thermodynamischer Zustand

Für die Behandlung einer thermodynamischen Problemstellung ist es fundamental, den momentanen Zustand des Systems in mathematischer Form beschreiben zu können. Eine vollständige Beschreibung des Systemzustands liegt vor, wenn für jeden Freiheitsgrad des Systems eine intensive Zustandsgröße definiert ist, wobei sich die Anzahl der Freiheitsgrade F und damit der zu definierenden intensiven Zustandsgrößen gemäß der Gibbs'schen Phasenregel in Abhängigkeit von der Systembeschaffenheit zu $F = K - P + 2$ ergibt. Dabei bezeichnet K die Anzahl der Komponenten und P die Anzahl der Phasen im System. Demzufolge ist beispielsweise der Zustand eines gasförmig vorliegenden, binären Stoffgemisches durch die drei Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Stoffmengenanteil einer Komponente vollständig bestimmt. Für die Ermittlung unbekannter Zustandsgrößen eines Systems als Funktionen der bekannten bzw. definierten Zustandsvariablen werden Zustandsgleichungen angewandt.

2.3.2 Thermische Zustandsgleichungen

Thermische Zustandsgleichungen dienen dazu, die thermischen Zustandsgrößen Druck, Temperatur und molares Volumen zueinander in Bezug zu setzen. Allgemein angeschrieben sind sie demnach von folgender Form:

$$f(p, T, v_m) = 0 \quad (2.3)$$

Bis heute ist keine universell einsetzbare Zustandsgleichung bekannt, die das reale Verhalten sämtlicher Stoffe exakt abbilden würde. Stattdessen müssen je nach Anwendungsfall unterschiedliche Zustandsgleichungen herangezogen und bei Bedarf an den jeweiligen Fall angepasst werden. In der Praxis hat sich die Anwendung kubischer Zu-

standsgleichungen⁶ jedoch in vielen Fällen bewährt. Zu dieser Gruppe zählen diverse historisch gewachsene Gleichungen des folgenden Typs:

$$p = \frac{R_m T}{v_m - b} - \frac{a}{v_m^2 + ubv_m + wb^2} \quad (2.4)$$

Darin berücksichtigt der Kohäsionsdruckparameter a den Umstand, dass die Teilchen eines realen Fluids einander anziehen, wodurch der resultierende Druck verringert wird. Das mit b bezeichnete Kovolumen beschreibt jenes Volumen, das durch die Teilchen selbst eingenommen wird und um das sich daher das zur Verfügung stehende Gesamtvolumen reduziert.

Als Sonderfall (mit der Parameterwahl $a := 0$ und $b := 0$) umfasst diese Formulierung die bekannte Form der allgemeinen Gasgleichung:

$$pv_m = R_m T \quad (2.5)$$

Deren Gültigkeit beschränkt sich auf Gase bei verschwindend geringen Drücken $p \rightarrow 0$; aufgrund ihrer Einfachheit wird sie jedoch mitunter auch für reale Gase bei moderaten Drücken in guter Näherung angewandt.

Durch Einführung der stoffspezifischen Parameter a sowie b erhält man (mit $u := 0$, $w := 0$) die Van-der-Waals-Gleichung [45]:

$$p = \frac{R_m T}{v_m - b} - \frac{a}{v_m^2} \quad (2.6)$$

Im Gegensatz zur allgemeinen Gasgleichung ist die Van-der-Waals-Gleichung in der Lage, sowohl Gas- als auch Flüssigkeitsphase eines Stoffes zu beschreiben. Aufgrund ihrer geringen Reproduktionsgüte ist sie zwar heute nur noch von historischer Bedeutung, dient aber nach wie vor als wichtige Grundlage einiger modifizierter Formen ebendieser Gleichung, wie zum Beispiel der heute häufig verwendeten Gleichung von Peng-Robinson [46]:

$$p = \frac{R_m T}{v_m - b} - \frac{a(T)}{v_m^2 + 2bv_m - b^2} \quad (2.7)$$

mit

$$b = 0,0778 \frac{R_m T_c}{p_c} \quad (2.8)$$

$$a(T) = 0,45724 \frac{R_m^2 T_c^2}{p_c} \alpha(T) \quad (2.9)$$

$$\alpha(T) = \left(1 + \left(0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \right) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right) \right)^2 \quad (2.10)$$

⁶Die Bezeichnung ist auf die Kubizität im Molvolumen v_m (bei entsprechender Umformung der Zustandsgleichungen) zurückzuführen.

Der als Gleichung 2.10 angeführte ursprüngliche Ausdruck für die Alpha-Funktion $\alpha(T)$ wurde seit Vorstellung der Gleichung von Peng-Robinson im Jahr 1978 zahlreiche Male modifiziert, um deren Modellgüte weiter zu erhöhen, sodass heute, auch aufgrund anderweitiger Parameter-Modifikationen, über 220 Varianten⁷ der Peng-Robinson-Gleichung existieren.

Wie auch bei anderen kubischen Zustandsgleichungen müssen für die Aufstellung der Peng-Robinson-Gleichung einige stoffspezifische Parameter bekannt sein bzw. experimentell ermittelt werden. Namentlich ist bei dieser Gleichung die Kenntnis des kritischen Druckes, der kritischen Temperatur sowie des azentrischen Faktors erforderlich. Letzterer stellt ein Maß für die Abweichung eines Moleküls von der idealen Kugelform dar und lässt sich anhand von experimentellen Daten nach folgender Gleichung berechnen:

$$\omega = -1 - \log_{10} \left(\frac{p_s}{p_c} \right)_{T_r=0,7} \quad (2.11)$$

Die Gleichung von Peng-Robinson kann für Berechnungen sowohl im Gas- als auch im Flüssigkeitsgebiet herangezogen werden, wobei keine allgemeine Einschränkung hinsichtlich des Temperatur- oder Druckbereiches gilt. Die genauesten Ergebnisse werden bei der Anwendung auf unpolare oder nur gering polare Stoffe erzielt.

Dank ihrer hohen Güte bei der Berechnung von Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichten und ihrer guten Anwendbarkeit im kritischen Phasenbereich zählt die Gleichung von Peng-Robinson zu den erfolgreichsten Zustandsgleichungen und findet insbesondere in der petrochemischen Industrie weite Verbreitung. [47]

Als weitere bedeutende Zustandsgleichungen genannt seien die PSRK-Zustandsgleichung (*Predictive Soave-Redlich-Kwong*) [48], die Vorhersagen gänzlich ohne zusätzliche experimentell zu ermittelnde Daten erlaubt, sowie die PC-SAFT-Gleichung (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*) [49], für welche mehrere zusätzliche stoffspezifische Parameter zur Modellierung zwischenmolekularer Wechselwirkungen benötigt werden.

2.3.3 Kalorische Zustandsgrößen

Unter Zuhilfenahme einer thermischen Zustandsgleichung lassen sich, wie zuvor allgemein dargestellt, die unbekannt thermischen Zustandsgrößen eines vollständig bestimmten thermodynamischen Systems ermitteln. Daraus lassen sich unmittelbar auch kalorische Zustandsgrößen wie die innere Energie, die Entropie oder die Enthalpie ableiten.

So kann beispielsweise die molare Enthalpie eines Systems als Funktion lediglich

⁷S. [47] für eine (unvollständige) Auflistung.

ebenjener thermischer Zustandsgrößen gemäß folgender Formel berechnet werden:

$$h_m(p, T, v_m) = H_f^0 + \int_{298,15 \text{ K}}^T c_{\text{pm}}^{\text{id}}(T) dT + \int_{v_m}^{\infty} \left(p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v_m} \right) dv_m + pv_m - R_m T \quad (2.12)$$

Für die Berechnung der darin enthaltenen temperaturabhängigen isobaren molaren Wärmekapazität des idealen Gases $c_{\text{pm}}^{\text{id}}$ existiert eine Reihe von Modellen, beispielsweise auf Basis von Polynomfunktionen der allgemeinen Form:

$$c_{\text{pm}}^{\text{id}}(T) = \sum_{i=0}^n c_{\text{pm},i}^{\text{id}} T^i \quad (2.13)$$

Die Polynomkoeffizienten $c_{\text{pm},i}^{\text{id}}$ können wiederum für die meisten Stoffe aus Datenbanken (bspw. des *National Institute of Standards and Technology* / NIST [50]) entnommen werden. Selbiges gilt für die molare Standard-Bildungsenthalpie H_f^0 , womit jene Enthalpie bezeichnet wird, die bei der Bildung von einem Mol des Stoffes aus den zugrundeliegenden Elementen bei Standardbedingungen (1 bar, 298,15 K) frei wird.

Die Berechnung der molaren inneren Energie sowie der molaren Entropie ist in ähnlicher Form als Funktionen lediglich der thermischen Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Molvolumen möglich.

2.3.4 Stoffgemische

Die oben gezeigten kubischen Zustandsgleichungen können auch für die Beschreibung von homogenen Stoffgemischen herangezogen werden. Dazu werden der Kohäsionsdruckparameter a und das Kovolumen b aus Gleichung 2.4 häufig gemäß der Van-der-Waals-Mischungsregeln aus den jeweiligen Parametern a_i und b_i der N Reinstoffe unter Berücksichtigung der jeweiligen Stoffmengenanteile x_i gewonnen:

$$a(T) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i(T) a_j(T))^{1/2} (1 - k_{ij}(T)) \quad (2.14)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (2.15)$$

Die darin enthaltenen binären Wechselwirkungsparameter $k_{ij}(T)$ sind als optional zu betrachten und dienen dazu, die Güte der Zustandsgleichung zu erhöhen. Es gilt $k_{ij} = k_{ji}$ sowie $k_{ii} = k_{jj} = 0$. Ihre Bestimmung erfolgt durch Abgleich der Ergebnisse der Zustandsgleichung mit experimentellen Daten zum Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht des

jeweiligen Stoffpaares; dieser Schritt wird als Regression bezeichnet.

2.3.5 Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht (VLE)

Die Kenntnis über das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht (abgekürzt auch VLE für *Vapor Liquid Equilibrium*) ist essentiell für die mathematische Beschreibung von Fluidgemischen, um dessen Phasenverhalten in Form von Fallunterscheidungen rechnerisch berücksichtigen zu können. Während der Phasenzustand bei Reinstoffsystemen bei vorgegebenem Druck und vorgegebener Temperatur (abseits der Phasenlinien) eindeutig festgelegt ist, können im Falle von Mehrstoffsystemen aufgrund des im Allgemeinen unterschiedlichen Siedeverhaltens der Gemischkomponenten zwei Phasen auch über einen weiten Temperatur- und Druckbereich koexistieren.

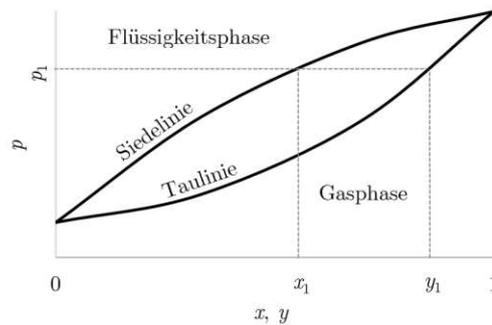


Abb. 2.6: Isothermes Dampfdruckdiagramm eines binären zeotropen Stoffgemisches

Für die Beschreibung des thermodynamischen Zustandes innerhalb dieses Zweiphasengebietes ist die Einführung des Stoffmengenanteils x_i der Gemischkomponente i in der Flüssigkeitsphase und des Stoffmengenanteils y_i derselben Komponente in der Gasphase zweckmäßig. Abbildung 2.6 stellt ein Dampfdruckdiagramm dar, das die Zusammensetzung der Gas- und Flüssigkeitsphase eines binären zeotropen⁸ Stoffgemisches bei vorgegebener, konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom Druck im thermodynamischen Gleichgewichtszustand zeigt. Sind eine Temperatur T_1 und ein Druck p_1 bekannt, lassen sich demnach die zugehörigen Stoffmengenanteile in der flüssigen Phase (x_1) sowie in der gasförmigen Phase (y_1) bestimmen.

Dabei befinden sich Gas- und Flüssigkeitsphase genau dann im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn für jede Gemischkomponente i Verdampfung und Kondensation einander die Waage halten und somit für deren Fugazitäten gilt:

$$f_i^v(p, T, v_{m,i}^v, n_i, n_j, y_i) = f_i^l(p, T, v_{m,i}^l, n_i, n_j, x_i) \quad (2.16)$$

⁸Als zeotrop werden Gemische bezeichnet, die in jedem Gleichgewichtszustand voneinander abweichende Zusammensetzungen der jeweiligen Gas- und Flüssigkeitsphase aufweisen. Azeotrope Gemische auf der anderen Seite verhalten sich beim Sieden am sogenannten azeotropen Punkt wie Reinstoffe.

Die Fugazitäten f_i lassen sich für jede Komponente i jeweils für beide Phasen als Funktion der Stoffmenge n_i der Komponente selbst und der Stoffmengen n_j der weiteren Komponenten sowie weiters als Funktion der thermischen Zustandsgrößen berechnen, für deren Berechnung wiederum die bekannten kubischen Zustandsgleichungen herangezogen werden können (s. Kapitel 2.3.2). Derart lässt sich bei Vorliegen eines Mehrphasengemisches für jeden Stoffmengenanteil y_i einer Komponente in der Gasphase der zugehörige Stoffmengenanteil x_i in der Flüssigkeitsphase berechnen, womit das Phasengleichgewicht bestimmt ist.

2.3.6 Transportgrößen

Als Transportgrößen werden vom thermodynamischen Zustand abhängige physikalische Stoffeigenschaften bezeichnet, die für die Betrachtung von dynamischen Vorgängen von Bedeutung sind. Darunter fallen beispielsweise die spezifische Wärmekapazität, die dynamische Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit. Für ihre Quantifizierung existieren zahlreiche Materialmodelle, deren Zweck es ist, einzelne physikalische Stoffeigenschaften über einen möglichst weiten Druck- und Temperaturbereich mit hinreichender Genauigkeit abzubilden.

Aus der Vielzahl der in der Literatur beschriebenen, teils aufeinander aufbauenden Transportmodelle seien an dieser Stelle beispielhaft die Modelle nach TRAPP [51, 52] des US National Bureau of Standards (heute: National Institute of Standards and Technology/NIST) sowie die Transportmodelle von Chung-Lee-Starling [53] aufgezeigt. Ihnen gemein ist die Besonderheit, dass sich ihr Gültigkeitsbereich sowohl auf die Gas- als auch auf die Flüssigkeitsphase erstreckt und mit ihnen nicht nur Reinstoffe, sondern auch Stoffgemische modelliert werden können.

Das Modell von Chung-Lee-Starling [53] für die Berechnung der dynamischen Viskosität ist von der Form:

$$\eta = \frac{(MT_c)^{1/2}}{v_{mc}^{2/3}} (g_1(p, T, T_c, v_m, v_{mc}, \kappa, \mu, \omega) + g_2(p, T, T_c, v_{mc}, \kappa, \mu, \omega)) \quad (2.17)$$

Dabei stehen die Funktionen g_1 und g_2 stellvertretend für eine Vielzahl an theoretisch-physikalischen und empirischen Beziehungen, deren detaillierter Aufführung an dieser Stelle im Sinne der Übersichtlichkeit entzogen wird. Bedeutend ist, dass als Eingangsgrößen – mit Ausnahme eines speziellen, empirisch zu bestimmenden Korrekturfaktors κ für stark polare Stoffe – lediglich die thermischen Zustandsgrößen (p , T und v_m) sowie grundlegende stoffspezifische Größen (T_c und v_{mc} sowie μ^9 und ω) für die Ermittlung der dynamischen Viskosität genügen. Ein Modell mit einer derartigen Fähigkeit wird als prädiktives Modell bezeichnet.

Ähnlich verhält es sich beim Wärmeleitfähigkeitsmodell nach Chung-Lee-Starling [53],

⁹ μ ... elektrisches Dipolmoment: Maß für die Stärke der Polarität eines Moleküls, welche durch räumlich ungleich verteilte positive und negative Ladungen entsteht.

das von folgender Form ist:

$$\lambda = \frac{\eta_0}{M} g_3 \left(T, T_c, v_m, v_{mc}, c_{vm}^{id}, \kappa, \mu, \omega \right) + g_4 \left(T, T_c, v_m, v_{mc}, \kappa, \mu, \omega \right) \quad (2.18)$$

Hierfür werden, verglichen mit Gleichung 2.17, zusätzlich zwei weitere Größen benötigt: die isochore molare Wärmekapazität des idealen Gases c_{vm}^{id} , die auf Basis von empirischen Polynomfunktionen (ähnlich Gleichung 2.13) berechnet werden kann, sowie die dynamische Viskosität η_0 im dünnen gasförmigen Zustand (bei $v_m \rightarrow \infty$), die entweder experimentell ermittelt oder anhand einer abgeleiteten Form von Gleichung 2.17 berechnet werden kann (vgl. [53]).

Auch Stoffgemische können mit den genannten Transportmodellen von Chung-Lee-Starling behandelt werden, indem die stoffspezifischen Kenngrößen der Reinstoffe durch fiktive Kenngrößen ersetzt werden, welche durch modellspezifische Mischungsregeln auf Basis jener der Reinstoffe ermittelt werden.

Bei den TRAPP-Transportmodellen für die dynamische Viskosität [51] und für die Wärmeleitfähigkeit [52] handelt es sich ebenfalls um prädiktive Modelle, die (mit Ausnahme von μ und κ) nach den gleichen Eingangsgrößen wie die Modelle von Chung-Lee-Starling verlangen. Die Modelle nach TRAPP sind jedoch nicht für die Behandlung von polaren Stoffen geeignet.

Poling et al. [54] vergleichen unter anderem die Transportmodelle von Chung-Lee-Starling und TRAPP; dabei kommen sie zu dem Schluss, dass keines der beiden Modelle klar überlegen sei: In beiden Fällen lägen die Fehler bei den errechneten Wärmeleitfähigkeiten für Gase fernab des kritischen Punktes im Bereich weniger Prozent. Als Möglichkeit für die Berechnung der dynamischen Viskosität von Flüssigkeiten bei hohem Druck und hohen Temperaturen wird die Methode nach Chung-Lee-Starling empfohlen, wobei die Autoren auf das geringe Vorhandensein von experimentellen Viskositätsdaten bei Temperaturen von $T > T_r = 0,5$, die zur Beurteilung der Ergebnisse herangezogen hätten werden können, hinweisen.

3 Simulationsaufbau

Die in diesem Kapitel beschriebenen Simulationen werden mit der Software Aspen Plus® V12.1 durchgeführt. Als Berechnungsgrundlage bietet diese Simulationssoftware sämtliche gängige Zustandsgleichungen bereits vorab implementiert, wobei die dafür erforderlichen stoffspezifischen Parameter aus Datenbanken abgerufen oder selbst gewählt werden können. Die nachfolgenden Berechnungen werden für das binäre Stoffgemisch CO₂/C₆F₆ durchgeführt, da C₆F₆ aufgrund der günstigen thermodynamischen Eigenschaften, der hohen thermischen Stabilität und der geringen Toxizität aus heutiger Sicht eines der vielversprechendsten Additive für sCO₂-Prozesse darstellt und zudem experimentelle VLE-Daten für dieses Stoffpaar als Berechnungsgrundlage existieren. Berechnungen für andere Stoffpaare sind unter Kenntnis der entsprechenden experimentellen Stoffdaten in analoger Form möglich.

3.1 Stoffwertberechnung

Eine möglichst genaue Kenntnis der Stoffwerte des als Arbeitsmedium zu verwendenden Gemisches ist die Grundlage für weiterfolgende Prozesssimulationen. Tabelle 3.1 zeigt die wichtigsten Stoffdaten der Reinstoffe CO₂ und C₆F₆. Zur Erlangung der Stoffdaten eines daraus zusammengesetzten Gemisches beliebiger Konzentration wird die Zustandsgleichung von Peng-Robinson mit der Alpha-Funktion in ihrer ursprünglichen Form (s. S. 24) unter Verwendung der Van-der-Waals-Mischungsregeln (s. S. 26) herangezogen. Dass die Gleichung von Peng-Robinson trotz ihres einfachen Aufbaus zufriedenstellende Vorhersagen des kritischen Verhaltens von CO₂-Stoffgemischen zulässt, wurde bereits beispielsweise durch Invernizzi und van der Stelt [55] gezeigt.

3.1.1 Bestimmung des binären Wechselwirkungsparameters

Dank des einfachen Aufbaus der Zustandsgleichung ist lediglich ein einziger für das Stoffgemisch spezifischer Parameter, der binäre Wechselwirkungsparameter k_{ij} , zu ermitteln.

Tab. 3.1: Grundlegende Stoffwerte der Reinstoffe Kohlendioxid und Hexafluorbenzol [50]

Stoff	M (Mol)	T_c (°C)	p_c (bar)
CO ₂	44,01	31,06	73,83
C ₆ F ₆	186,06	243,58	32,73

Dessen Wahl ist von entscheidender Bedeutung für die nachfolgenden Simulationen, da dieser nicht nur in die zu berechnenden Stoffwerte einfließt, sondern auch die Lage der Phasengebiete bestimmt, die wiederum die Grundlage für die Prozessauslegung darstellen.

Als Basis für die Ermittlung dienen VLE-Daten des Stoffpaares $\text{CO}_2/\text{C}_6\text{F}_6$ aus Dias et al. [56]. Im gegenständlichen Fall liegen Siededrucke bei sieben Temperaturen zwischen 20°C und 80°C in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil vor. Es wird eine Regressionsanalyse der Daten sowohl nach dem Maximum-Likelihood- als auch nach dem Ordinary-Least-Squares-Prinzip über den gesamten zur Verfügung stehenden Temperaturbereich durchgeführt, wobei aufgrund der Messfehlerbehaftung und des geringen abgedeckten Temperaturbereichs anstelle eines Ansatzes höherer Ordnung ein linearer Ansatz für $k_{ij}(T)$ gewählt wird. Zu Vergleichszwecken wird zudem eine Maximum-Likelihood-Regressionsanalyse mit konstantem Ansatz durchgeführt, wobei hierfür aufgrund der Irrelevanz von Prozessgastemperaturen unterhalb von 50°C lediglich der Temperaturbereich von 50°C bis 80°C herangezogen wird. Tabelle 3.2 zeigt die Ergebnisse der Regressionsanalyse.

Da die experimentellen Daten lediglich in einem sehr kleinen Temperaturbereich vorliegen, jedoch Prozesstemperaturen von bis zu 750°C von Interesse sind, muss über einen weiten Bereich extrapoliert werden. Abbildung 3.1 zeigt, dass die gewählten Ansätze daher bei hohen Temperaturen zu deutlich unterschiedlichen Werten für k_{ij} führen. Wie Abbildung 3.2 beispielhaft zeigt, ist dennoch für alle drei Ansätze eine zufriedenstellende Übereinstimmung der damit berechneten Siedelinien mit den zugrundeliegenden VLE-Daten gegeben. Der Unterschied zwischen den beiden linearen Ansätzen 1 und 2 bei den betrachteten, niedrigen Temperaturen ist dabei äußerst gering.

Für die weiteren Berechnungen wird Ansatz 1 gewählt. In Kapitel 4.2 wird schließlich noch auf die Auswirkung der Wahl von k_{ij} auf das Endresultat eingegangen werden.

Tab. 3.2: Ergebnisse der Regression des binären Wechselwirkungsparameters auf Basis experimenteller Daten aus [56]

Nr.	Algorithmus	Bereich	Ergebnis
1	Max.-Likelihood	$20^\circ\text{C} \dots 80^\circ\text{C}$	$k_{ij}(T) = (-0,033499 + 0,00019459 \cdot T/\text{K})$
2	Ord.-Least-Squares	$20^\circ\text{C} \dots 80^\circ\text{C}$	$k_{ij}(T) = (-0,010188 + 0,00014839 \cdot T/\text{K})$
3	Max.-Likelihood	$50^\circ\text{C} \dots 80^\circ\text{C}$	$k_{ij} = 0,031196$

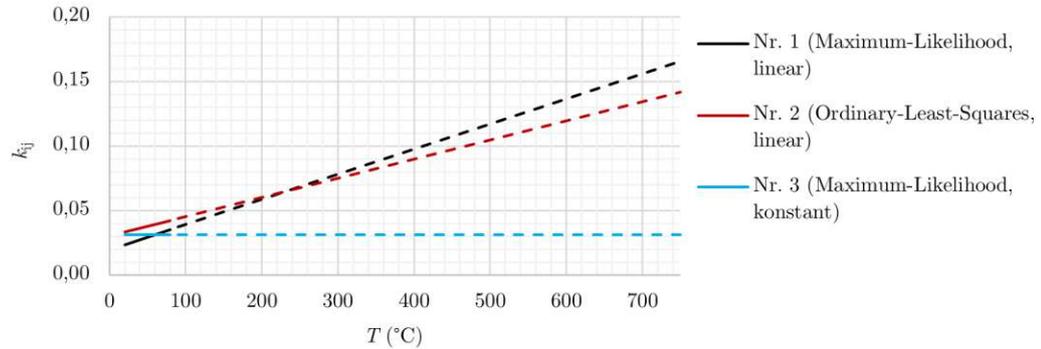


Abb. 3.1: Annahmen für die Temperaturabhängigkeit des binären Wechselwirkungsparameters für verschiedene Ansätze; extrapolierte Werte strichliert dargestellt

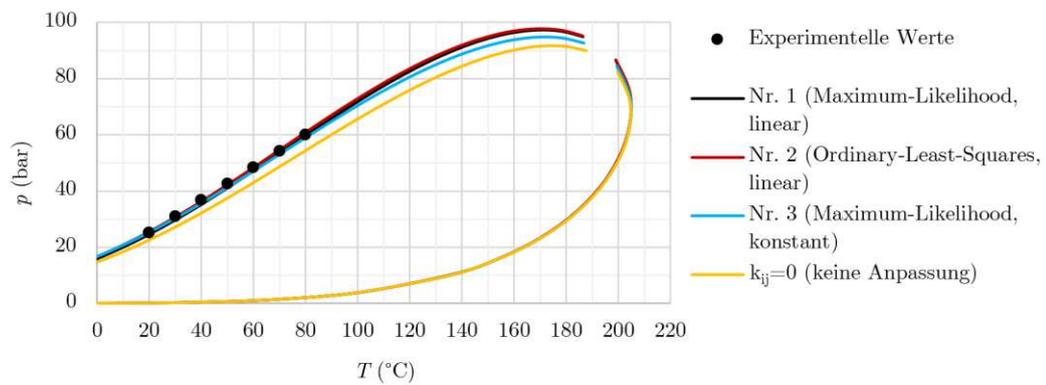


Abb. 3.2: Auswirkung der Wahl des binären Wechselwirkungsparameters auf die Lage der Phasengebiete bei einem Stoffmengenanteil $x_{C_6F_6} := 51\%$; experimentelle Werte aus [56]

3.1.2 Lage der Phasengebiete

Auf Basis der angepassten Zustandsgleichung von Peng-Robinson lassen sich nun Tau- und Siedelinie in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil des Additivs Hexafluorbenzol berechnen. Abbildung 3.3 zeigt die Zweiphasengebiete für verschiedene Stoffmengenanteile, die jeweils mit steigendem beziehungsweise sinkendem Stoffmengenanteil gegen die entsprechenden Phasengrenzlinien der beiden Reinstoffe konvergieren.

Zu erkennen ist, dass in den Übergangsbereichen zwischen den berechneten Tau- und Siedelinien, wo definitionsgemäß der kritische Punkt liegt, Leerstellen auftreten. Diese sind auf Konvergenzprobleme bei der Lösung der kubischen Zustandsgleichung nahe dem kritischen Punkt zurückzuführen. Um den kritischen Punkt dennoch ermitteln zu können, werden neben Taulinie ($\chi \equiv 100\%$) und Siedelinie ($\chi \equiv 0\%$) weitere Isovaporen (Linien gleichen Dampfgehaltes χ) berechnet, die ein vorteilhafteres Konvergenzverhalten zeigen; diese sind in Abbildung 3.4 dargestellt. Da jede dieser Isovaporen im kritischen Punkt enden muss, kann nun dessen Lage auf grafischem Wege durch Extrapolation und anschließenden Schnitt der Isovaporen erfolgen.¹

Abbildung 3.5 zeigt den so gewonnenen Verlauf des kritischen Punktes in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil. Wie daraus ersichtlich führen bereits geringe Mengen des Additivs zu einer deutlichen Anhebung des kritischen Punktes. Der Anstieg der kritischen Temperatur mit höher werdendem Stoffmengenanteil zeigt dabei ein degressives Verhalten. Anders verhält es sich mit dem kritischen Druck, dessen Maximum oberhalb der kritischen Drücke der beiden Reinstoffe liegt.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass kubische Zustandsgleichungen mit ihrem einfachen Aufbau grundsätzlich nicht in der Lage sind, das reale Stoffverhalten, insbesondere nahe dem kritischen Punkt, mit hoher Güte zu repräsentieren. Für die weiteren Betrachtungen wird die Genauigkeit der Ergebnisse jedoch als hinreichend erachtet, zumal, da keine Stoffwertberechnungen in unmittelbarer Nähe zum kritischen Punkt durchgeführt werden müssen.

¹Für einen numerischen Ansatz zur Auffindung des kritischen Punktes von Stoffgemischen sei auf die Methode von Heidemann und Khalil [57] sowie deren Weiterentwicklung auf Basis von Zustandsgleichungen durch Stockfleth u. Dohrn [58] verwiesen.

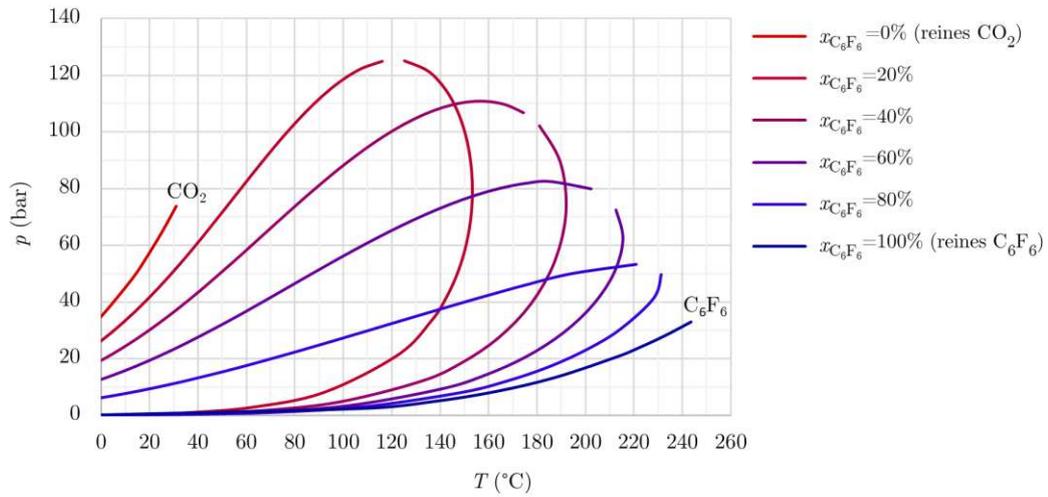


Abb. 3.3: Siede- und Taulinien für verschiedene Stoffmengenanteile $x_{\text{C}_6\text{F}_6}$, berechnet mittels der Zustandsgleichung von Peng-Robinson

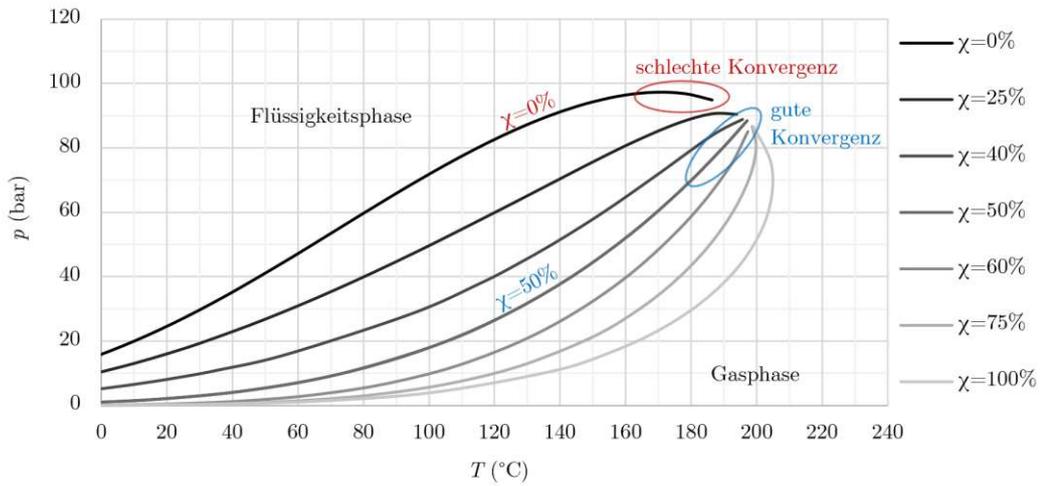


Abb. 3.4: Isovaporen für verschiedene Dampfgehalte χ bei konstantem Stoffmengenanteil $x_{\text{C}_6\text{F}_6} := 50\%$; erkennbar ist das unterschiedliche Konvergenzverhalten der einzelnen Isovaporen im Nahebereich des kritischen Punktes

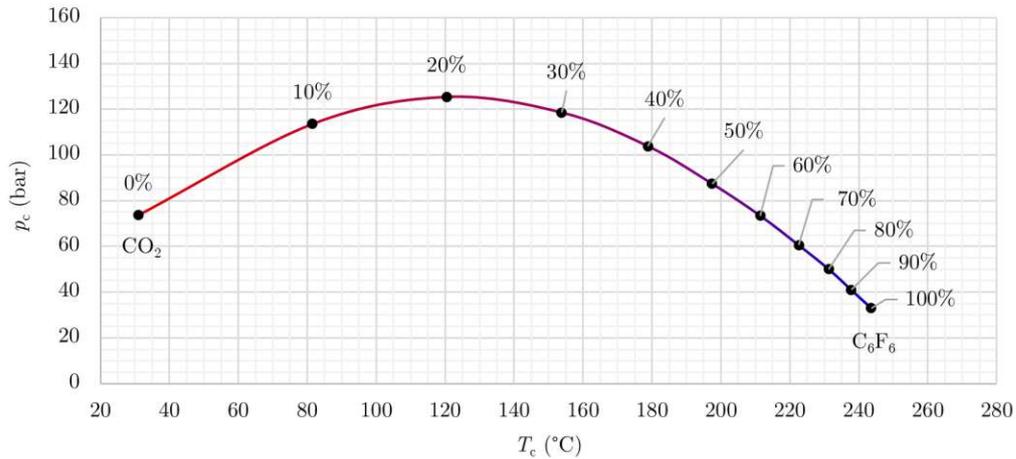


Abb. 3.5: Lage des kritischen Punktes in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil $x_{C_6F_6}$; kritische Punkte jeweils ermittelt durch Extrapolation der zugehörigen Isovaporen (vgl. Abb. 3.4)

3.2 Aufbau der Prozesssimulation

3.2.1 Grundsätzliche Prozesskonfiguration

Zur Untersuchung des Additiveinflusses auf einen sCO₂-Rankine-Prozess wird dieser in einer rekuperierten Variante (vgl. Abb. 3.6) simuliert. Dabei werden ausschließlich stationäre Prozesse betrachtet und somit Temperatur- und Druckniveaus sowie Stoffmengenkonzentrationen und Dampfgehalte an jedem Punkt des Kreisprozesses als jeweils über die Zeit hinweg konstant angenommen.

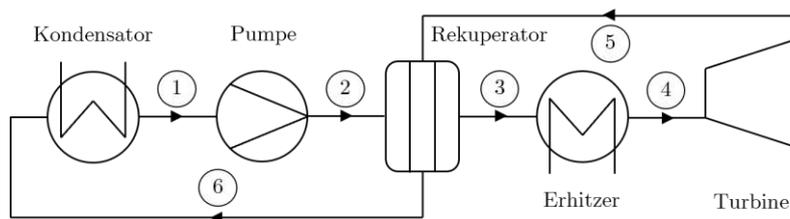


Abb. 3.6: Schaltbild eines rekuperierten Rankine-Prozesses

3.2.2 Temperaturniveaus

Im Sinne einer Maximierung der Prozesseffizienz sollte bei der Auslegung grundsätzlich eine größtmögliche Spreizung von oberem und unterem Temperaturniveau angestrebt werden.

Das obere Temperaturniveau, das der Erhitzeraustrittstemperatur T_E entspricht, wird bei solarthermischen Kraftwerken wesentlich durch die Temperaturbeständigkeit des eingesetzten Wärmeübertragungsmediums zwischen den Sonnenkollektoren und dem Erhitzer der Wärmekraftanlage mitbestimmt. In Anlehnung an Singer et al. [59] wird das obere Temperaturniveau einmal mit $T_E := 570^\circ\text{C}$ (Annahme: Verwendung kommerzieller Flüssigsalz-Eutektika als Wärmeübertragungsmedium)² sowie einmal mit $T_E := 750^\circ\text{C}$ (Verwendung von Flüssigmetallen) angenommen. Weiters wird deren Mittelwert ($T_E := 660^\circ\text{C}$) zur Veranschaulichung der Temperaturabhängigkeit des Prozesses betrachtet.

Die Wahl des unteren Temperaturniveaus auf der anderen Seite hängt von den geografischen Bedingungen am Aufstellungsort des Kraftwerkes sowie von der Effektivität des Kondensators ab. Als Aufstellungsort des betrachteten Kraftwerks wird beispielhaft aufgrund der dortigen hohen Sonneneinstrahlung die Provinz Granada in Andalusien angenommen. Die dortige durchschnittliche Tageshöchsttemperatur beträgt im heißesten Monat Juli 33°C [61]. Wird ein Sicherheitsaufschlag von 5 K zur Berücksichtigung der Schwankungen der Tageshöchsttemperaturen angesetzt, ergibt dies eine Auslegungsumgebungstemperatur von 38°C . Für den Kondensator wird ein gerippter, aktiv belüfteter Wärmeübertrager mit einer erzielbaren Temperaturdifferenz (engl. *pinch*) zwischen den beiden Medien sCO_2 und Umgebungsluft von 9 K angenommen (vgl. experimentelle Ergebnisse von Vojacek et al. [62]). Daraus ergibt sich ein unteres Prozesstemperaturniveau von 47°C .

Um in einem realen Prozess sicherzustellen, dass die Pumpe im Flüssigkeitsphasengebiet arbeitet (und damit Kavitationserscheinungen vermieden werden), muss das Arbeitsmedium vor dem Pumpeneintritt hinreichend unterkühlt werden. Für die nachfolgenden Simulationen wird daher gemäß Tarrad [63] eine Unterkühlung von 5 K angenommen. Damit liegt die minimal erzielbare Kondensationstemperatur schließlich bei $T_{\text{kond.}}^{\text{min.}} = 52^\circ\text{C}$.

3.2.3 Druckniveaus

In Anlehnung an die Spezifikationen der Versuchsanlage der TU Wien [64] werden für das Hochdruckniveau 220 bar angesetzt.

Das Niederdruckniveau wird indessen variabel gewählt, und zwar dergestalt, dass die Siedelinie ($\chi \equiv 0\%$) gerade bei $T_{\text{kond.}}^{\text{min.}}$ erreicht wird; damit entspricht das anzusetzende Niederdruckniveau dem vom Stoffmengenanteil des Additivs abhängigen Siededruck des Gemisches bei 52°C (s. Abb. 3.7).

Vereinfachend werden zunächst sämtliche Druckverluste in den Rohrleitungen und den Wärmeübertragern vernachlässigt. Der Einfluss der Druckverluste wird im Nachgang in Kapitel 4.2 betrachtet.

²Manche Flüssigsalze erlauben prinzipiell auch höhere Temperaturen von bis zu 800°C ; die langfristige Anlagen-Korrosionsbeständigkeit ist jedoch mangels entsprechender Untersuchungen nicht gänzlich gesichert (vgl. Bauer et al. [60]).

3.2.4 Turbomaschinen

Die isentropen Wirkungsgrade der sCO₂-Turbomaschinen werden gemäß einem konservativen, dem Stand der Technik nahen Szenario (vgl. Huck et al. [65]) mit $\varepsilon_P := 77,5\%$ (Pumpe) beziehungsweise $\varepsilon_T := 87,5\%$ (Turbine) angenommen.

Elektrische und mechanische Verluste bei der weiteren Energiewandlung werden nicht berücksichtigt.

3.2.5 Rekuperator

Um Prozesskonfigurationen mit unterschiedlichen Additivkonzentrationen in Hinblick auf ihre Effizienz sinnvoll miteinander vergleichen zu können, ist es zweckmäßig, den Rekuperator im Zuge der Simulation bedarfsgerecht zu dimensionieren. Es wird daher kein Rekuperator fixer Größe angenommen, sondern dieser jeweils im Sinne eines Best-Case-Szenarios ausgelegt. Der Rekuperator wird dabei aufgrund der höheren erzielbaren Effektivität als Gegenstromrekuperator angenommen.

Durch die Änderung der Additivkonzentration treten zunächst grundsätzlich folgende die Rekuperation unmittelbar betreffende Effekte auf (vgl. dazu Abb. 3.8):

1. Verschiebung der Phasengebiete \Rightarrow veränderte Anteile von sensiblen und latenten Wärmeströmen am Gesamtwärmestrom durch den Rekuperator
2. Variation der Steigung der Isobaren im T - s -Diagramm \Rightarrow Veränderung der spezifischen Wärmemenge, die pro Kelvin Temperaturabnahme abgegeben respektive aufgenommen werden kann

Beide Effekte beeinflussen maßgeblich, wie viel Wärme über den Rekuperator maximal rückgewonnen werden kann. Das limitierende Element hierbei stellt der Pinch-Punkt dar,

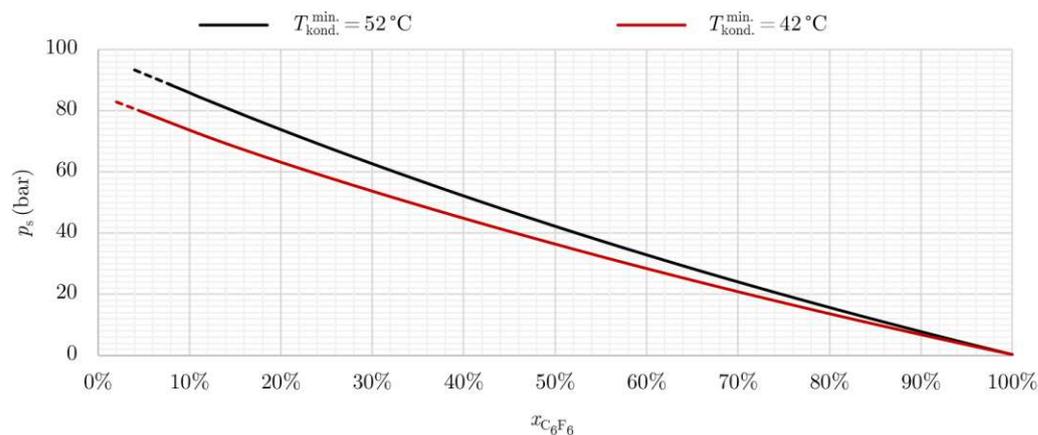


Abb. 3.7: Siededrucke bei 52 °C und bei 42 °C in Abhängigkeit vom Additiv-Stoffmengenanteil; extrapolierte Werte strichliert dargestellt

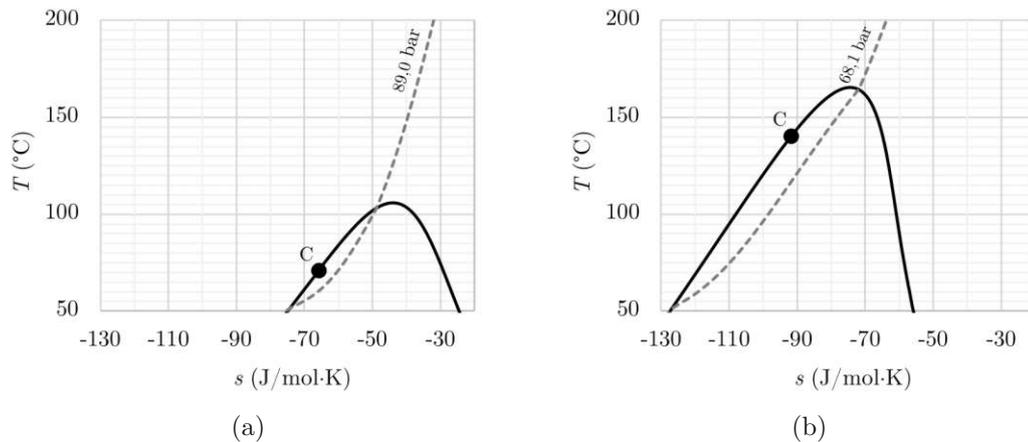


Abb. 3.8: Lage der Phasengebiete und Isobaren ($p \equiv p_s^{52^\circ\text{C}}$) für (a) $x_{\text{C}_6\text{F}_6} := 7,5\%$ und (b) $x_{\text{C}_6\text{F}_6} := 25\%$

welcher aufgrund der auf der heißen Seite (Niederdruckseite) vorliegenden Zwei-Phasen-Strömung nicht am Rekuperator-Ein- beziehungsweise Austritt, sondern dazwischen liegt.

Es sei nun zunächst mit $\dot{q}_R^{\text{max.}}$ der maximal über den Rekuperator rückgewinnbare spezifische Wärmestrom bezeichnet, welcher genau dann erreicht wird, wenn die Temperaturdifferenz am Pinch-Punkt gegen null geht (vgl. Abb. 3.9). Dann sei wie folgt ein sogenannter effektiver Rekuperatorwirkungsgrad $\varepsilon_R^{\text{eff.}}$ als Verhältnis von tatsächlichem zu unter Berücksichtigung des Pinch-Punktes maximal möglichem Rekuperatorwärmestrom definiert ³:

$$\varepsilon_R^{\text{eff.}} := \frac{\dot{q}_R}{\dot{q}_R^{\text{max.}}} \quad (3.1)$$

Der effektive Rekuperatorwirkungsgrad wird schließlich in Anlehnung an Conboy et al. [67] mit $\varepsilon_R^{\text{eff.}} := 97\%$ angenommen⁴ und der Rekuperator dementsprechend in Abhängigkeit vom Additivstoffmengenanteil dimensioniert.

Wie anhand der Abbildungen 3.9 und 3.10 ersichtlich, entspricht eine Verringerung des effektiven Rekuperatorwirkungsgrades einer jeweils austrittsseitigen Kürzung der beiden Temperaturkurven sowie weiters einer Verschiebung zueinander entlang der Abszisse, wodurch sich die Temperaturannäherung erhöht.

³Die Definition eines Rekuperatorwirkungsgrades erfolgt üblicherweise über eine Betrachtung der Ein- und Auslass-seitigen Enthalpien (vgl. bspw. [66]), was sich jedoch im vorliegenden Falle aufgrund der zusätzlichen, strikteren Limitierung von $\dot{q}_R^{\text{max.}}$ durch den Pinch-Punkt als weniger zweckmäßig erweisen würde.

⁴Aufgrund des nicht vorhandenen Phasenübergangs des in [67] untersuchten Brayton-Prozesses liegt der Pinch-Punkt dort am Austritt der heißen Seite und nicht, wie im vorliegenden Falle, innerhalb des Rekuperators (s. Abb. 3.10).

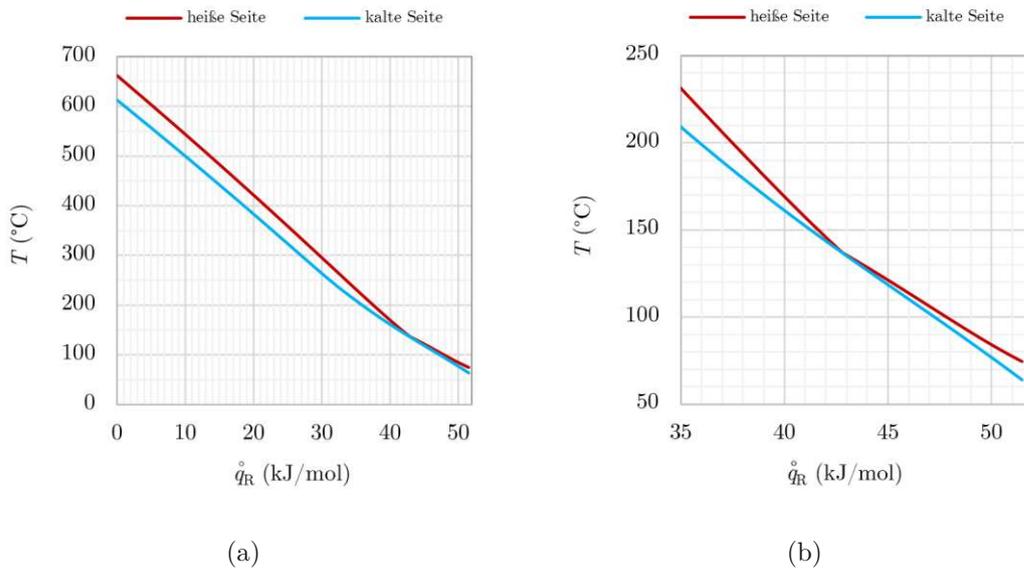


Abb. 3.9: Gesamt-Temperaturverlauf im Rekuperator (a), Detailansicht des Pinch-Punktes (b) für $\varepsilon_R^{\text{eff.}} := 100\%$ (fiktiver Referenzfall mit maximaler Rekuperation)

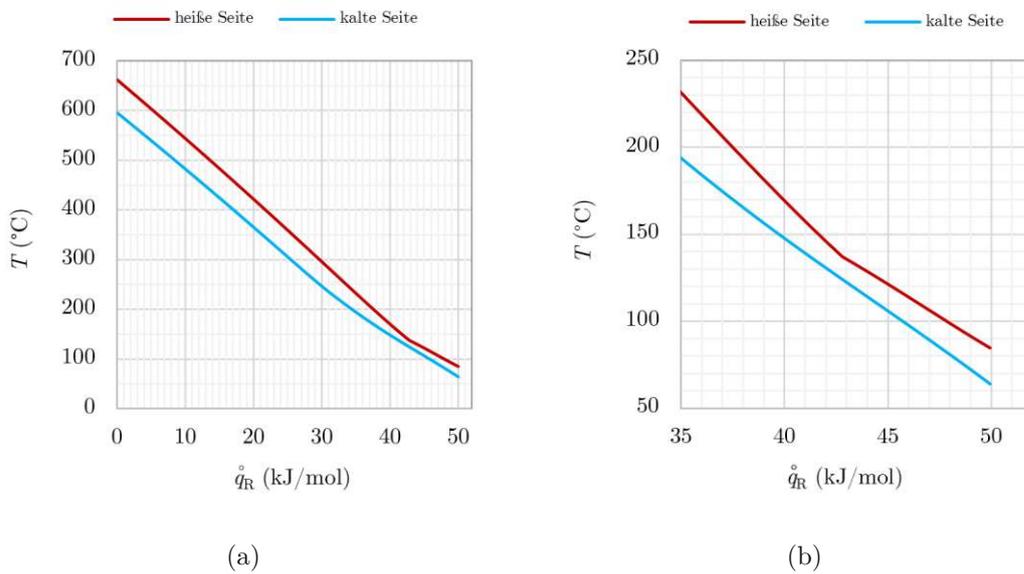


Abb. 3.10: Gesamt-Temperaturverlauf im Rekuperator (a), Detailansicht des Pinch-Punktes (b) für $\varepsilon_R^{\text{eff.}} := 97\%$

3.2.6 Eingrenzung des Wertebereichs

Aus der Vorgabe der Kondensationstemperatur ergibt sich unmittelbar der minimal mögliche Stoffmengenanteil für den transkritischen Rankine-Prozess: Durch Betrachtung der Lage der Phasengebiete (vgl. Kapitel 3.1.2) lässt sich ermitteln, dass erst ab einem Stoffmengenanteil von $x_{\text{C}_6\text{F}_6}^{\text{min.}} \approx 4\%$ die kritische Temperatur des Gemisches oberhalb der angenommenen minimalen Kondensationstemperatur von 52°C liegt und daher (unter den zuvor getroffenen Randbedingungen) erst ab diesem Additivstoffmengenanteil eine Kondensation möglich ist.

Aufgrund der bereits zuvor erwähnten Konvergenzprobleme nahe dem kritischen Punkt lassen sich die Stoffwertberechnungen an der Taulinie und damit auch die darauf aufbauenden Prozesssimulationen allerdings erst für Stoffmengenanteile von $x_{\text{C}_6\text{F}_6} \geq 7,5\%$ durchführen. Niedrigere Stoffmengenanteile sind indessen aufgrund der damit einhergehenden erschwerten Prozessführung nahe dem kritischen Punkt für reale, in der Regel dynamische Prozesse ohnehin nicht von Bedeutung.

Des Weiteren werden Stoffmengenanteile von $x_{\text{C}_6\text{F}_6} > 50\%$ aufgrund der unvorteilhaften thermodynamischen Eigenschaften und der niedrigen damit erzielbaren Prozesseffizienzen nicht betrachtet.

Die Auflösung des Stoffmengenanteils wird zur Verringerung der Rechenzeiten für sämtliche Berechnungen auf 0,5-Prozentpunkte-Schritte begrenzt.

Tab. 3.3: Zusammenfassung der Prozessparameter-Annahmen

Prozessparameter	Wert	Quelle
Erhitzeraustrittstemperatur	570 °C, 660 °C, 750 °C	
Pumpenaustrittsdruck	220 bar	[64]
Turbinenaustrittsdruck	Siededruck bei 52 °C	
Kondensatoraustrittstemperatur (unterkühlt)	47 °C	
Unterkühlung	5 K	[63]
isentropen Pumpenwirkungsgrad	77,5 %	[65]
isentropen Turbinenwirkungsgrad	87,5 %	[65]
effektiver Rekuperatorwirkungsgrad	97,0 %	[67]
Wärmeübertrager-Druckverluste	keine	

4 Ergebnisse

4.1 Prozesseffizienz

Von zentraler Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit eines Wärmekraftprozesses ist der thermische Prozesswirkungsgrad $\eta_{\text{th.}}$, der sich aus der Nutzleistung der Turbomaschinen sowie dem erforderlichen Wärmestrom durch den Erhitzer ergibt:

$$\eta_{\text{th.}} := \frac{P_T - P_P}{\dot{Q}_E} \quad (4.1)$$

Betrachtet man die zuvor definierte Prozesskonfiguration inklusive der getroffenen Prozessannahmen (s. Tab. 3.3) für verschiedene Additiv-Stoffmengenanteile, so ergibt sich ein Verlauf für den thermischen Wirkungsgrad, welcher in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Unmittelbar daraus erkennbar ist, dass ein transkritischer sCO₂-Prozess bei hoher Umgebungstemperatur durch die Zugabe von Hexafluorbenzol nicht nur erst grundsätzlich ermöglicht wird, sondern dass durch entsprechende Wahl der Additivkonzentration auch eine Optimierung des Wirkungsgrades vorgenommen werden kann. Im vorliegenden Fall lässt sich ein solches Optimum für alle betrachteten Erhitzeraustrittstemperaturen bei einem Stoffmengenanteil von $x_{\text{C}_6\text{F}_6} = x_{\text{C}_6\text{F}_6}^{\text{opt.}} = 14,5\%$ bestimmen. Bei der höchsten betrachteten Erhitzeraustrittstemperatur von $T_E := 750\text{ °C}$ liegt damit der maximale Wirkungsgrad bei $\eta_{\text{th.}}^{\text{opt.}} = 44,5\%$. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass eine für derart hohe Prozesstemperaturen erforderliche Langzeitbeständigkeit von Hexafluorbenzol nicht nachgewiesen ist (vgl. S. 20 bzw. experimentelle Ergebnisse von Di Marcoberardino et al. [29]) und diese Betrachtung in erster Linie der Illustration des Systemverhaltens dient.

Abbildung 4.2 zeigt den zugehörigen Kreisprozess in einem T - s -Diagramm. Das Niederdruckniveau ergibt sich dabei (in Abhängigkeit von der Additivkonzentration) aus der Forderung nach einer Kondensationsendtemperatur von 52 °C zu $80,2\text{ bar}$. Im Vergleich

Tab. 4.1: Stoffmengenanteile der beiden Phasen am Kondensatoreintritt ⑥ bei einem Gesamt-Stoffmengenanteil von $x_{\text{C}_6\text{F}_6} = 14,5\%$; Prozessparameter gem. Tab. 3.3

	x (%)	y (%)
CO ₂	67,8	96,4
C ₆ F ₆	32,2	3,6

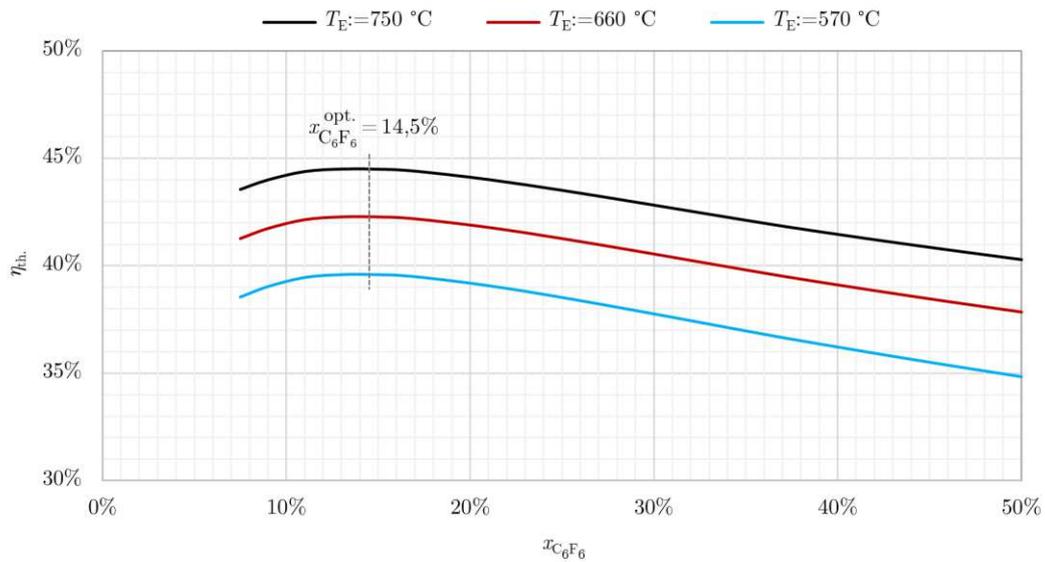


Abb. 4.1: Thermischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom Additiv-Stoffmengenanteil bei verschiedenen Erhitzeraustrittstemperaturen; Prozessparameter gem. Tab. 3.3

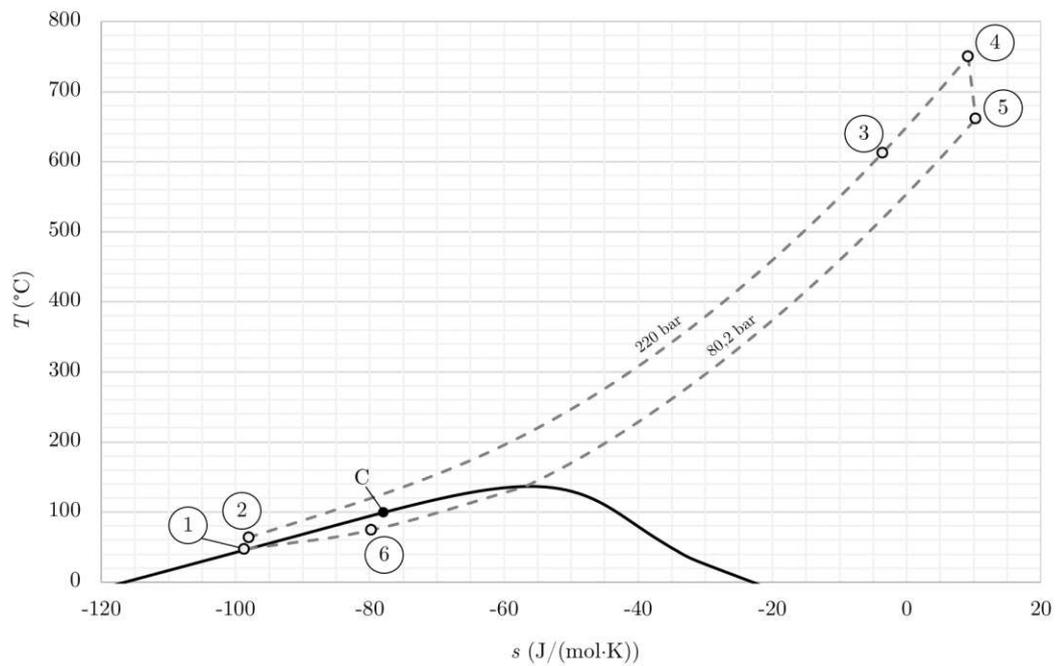


Abb. 4.2: T - s -Diagramm für $x_{C_6F_6} := x_{C_6F_6}^{opt.} = 14,5\%$; Prozessparameter gem. Tab. 3.3 und Nummerierung gem. Abb. 3.6

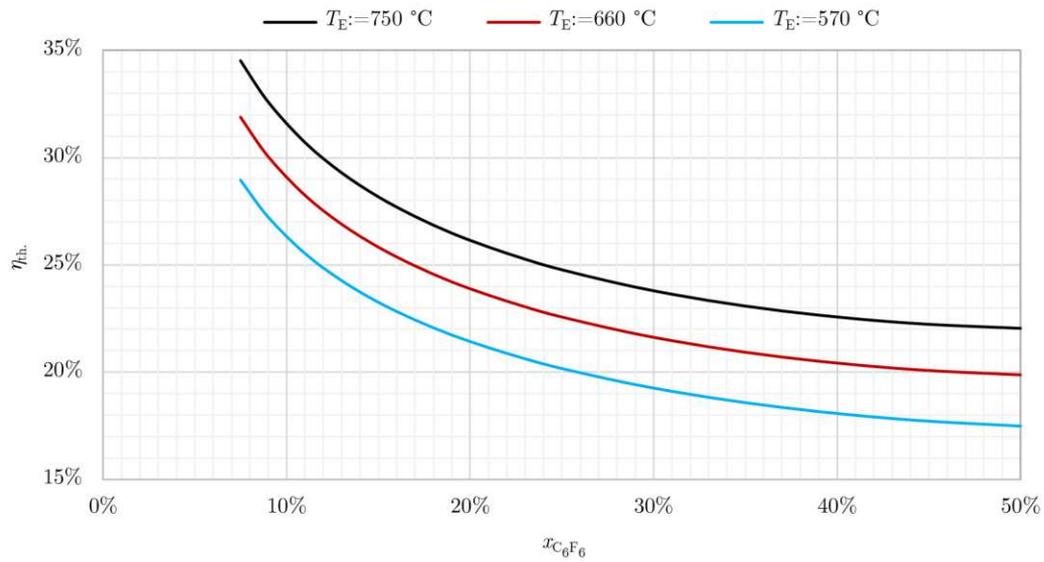


Abb. 4.3: Thermischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom Additiv-Stoffmengenanteil unter Ausschluss von Kondensation im Rekuperator

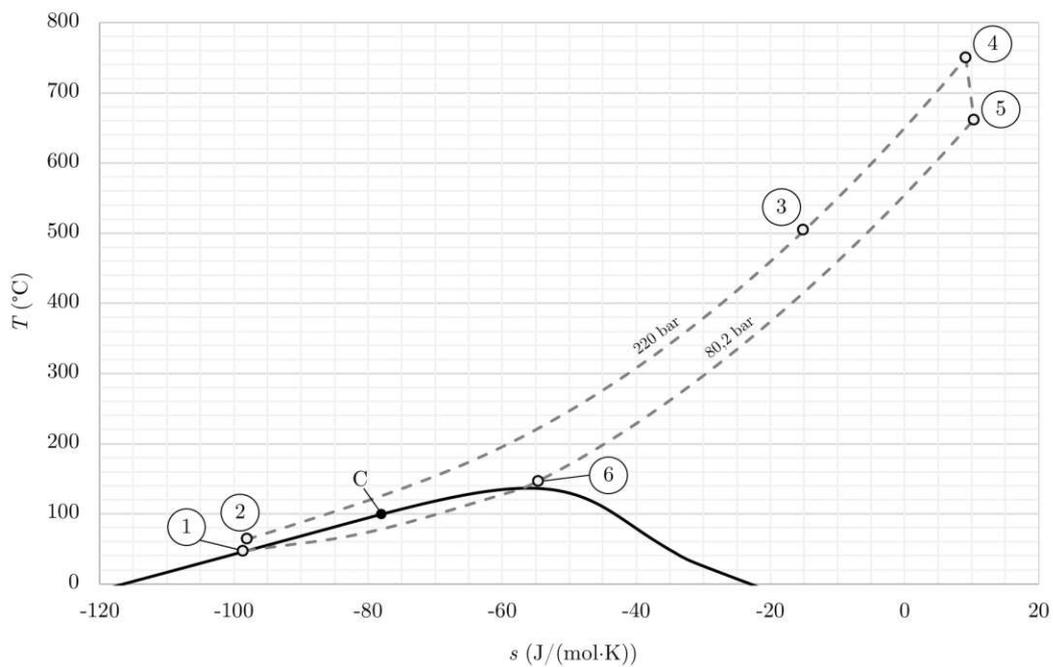


Abb. 4.4: T - s -Diagramm für $x_{C_6F_6} := 14,5\%$ unter Ausschluss von Kondensation im Rekuperator; Nummerierung gem. Abb. 3.6

zu konventionellen, Wasserdampf-basierten Rankine-Prozessen liegt hierbei ein ausgesprochen weiter Temperatursprung von über $600\text{ }^\circ\text{C}$ zwischen Turbinenausstritt ⑤ und Pumpeneintritt ① vor, anhand dessen sich die hohe Wichtigkeit einer Wärmerückgewinnung bereits erahnen lässt. Die (im Allgemeinen) bei einem Zweistoffgemisch auftretende Temperaturabhängigkeit der Kondensationstemperatur (sichtbar an der Neigung der Niederdruck-Isobaren im Zweiphasengebiet) führt dabei dazu, dass eine Rekuperation bis weit in das Zweiphasengebiet hinein (s. Punkt ⑥) möglich ist.

Gleichzeitig bedeutet dies aber auch, dass eine ebensolche zweiphasige Rekuperation sogar nötig ist, um das Potential der Additivierung auszuschöpfen. Ginge man nämlich davon aus, dass der Rekuperator niederdruckseitig nur einphasig (inklusive eines Sicherheitsabstandes von 10 K zur Taulinie) betrieben würde (s. T - s -Diagramm in Abb. 4.4), so fiel der effektive Rekuperatorwirkungsgrad insbesondere bei hohen Additivkonzentrationen drastisch ab, woraus Prozesswirkungsgrade auf unattraktiv niedrigem Niveau resultieren würden (s. Abb. 4.3). Die Möglichkeit einer Kondensation im Rekuperator sollte daher vorausgesetzt werden können.

Diese Forderung nach einer Teilkondensation bereits vor dem eigentlichen Kondensator lässt Herausforderungen bei einer praktischen Umsetzung eines solchen Prozesses erwarten: Würde der Kondensator als Rohrbündelwärmeübertrager ausgeführt, käme es nämlich durch die Zweiphasigkeit des Eintrittsstromes zunächst zu einer Entmischung im Kondensator; einige Rohre würden eintrittsseitig mit Flüssigkeit, andere mit Gas beaufschlagt. Da vor der Trennung der beiden Phasen die flüssige Phase gegenüber der gasförmigen Phase reicher am weniger flüchtigen Additiv wäre, wären daraufhin die Additivkonzentrationen innerhalb der verschiedenen Kondensator-Rohre nicht mehr ident (vgl. dazu Tab. 4.1). Käme es nun weiters aufgrund von Druckverlustunterschieden zu Abweichungen bei den Teil-Massenströmen in den jeweiligen Rohren, so führte dies folglich zu einer Veränderung der Gesamt-Additivkonzentration zwischen Kondensator-Ein- und -Austritt und weiters aufgrund der veränderten Zusammensetzung des Arbeitsmediums zu Verschiebungen der Betriebspunkte im Gesamtprozess, was eine Regelung um den optimalen Betriebspunkt herum erschwerte.

Eine Lösungsmöglichkeit könnte darin bestehen, die flüssige Phase bereits vor dem Kondensator abzuscheiden und separat abzukühlen; jedoch müsste auch in diesem Fall auf eine Synchronisierung der beiden Teil-Massenströme geachtet werden, um eine Konzentrationsänderung zwischen Rekuperator und Pumpe zu vermeiden. Dieses Verhalten eines Zweistoffgemisches könnte die Regelung eines solchen Prozesses insbesondere bei dynamischem Betrieb erschweren, da es mit wechselnden Temperatur- und Druckniveaus auch zu unterschiedlichen Verhältnissen von Flüssigkeits- zu Gasmassenstrom am Rekuperatoraustritt käme.

Es wird nun ungeachtet der praktischen Umsetzung einer zweiphasigen Rekuperation vom Fall einer Wärmerückgewinnung bis in das Zweiphasengebiet hinein (mit $\varepsilon_{\text{R}}^{\text{eff.}} \equiv 97\%$) ausgegangen. Um die Abhängigkeit des thermischen Wirkungsgrades von der Additivkonzentration besser zu verstehen, werden die zugrundeliegenden Leistungsflüsse separat

betrachtet. Legt man dazu einen konstanten, von der Zusammensetzung des Arbeitsmediums unabhängigen Erhitzerwärmestrom zugrunde (entsprechend der Annahme eines Sonnenlichtabsorbers mit gegebener Leistung), lassen sich die übrigen Leistungsflüsse zum Zwecke einer möglichst allgemein gehaltenen Darstellungsform darauf normieren:

$$\tilde{P}_T := \frac{P_T}{\dot{Q}_E} \quad (4.2)$$

$$\tilde{P}_P := \frac{P_P}{\dot{Q}_E} \quad (4.3)$$

$$\tilde{Q}_R := \frac{\dot{Q}_R}{\dot{Q}_E} \quad (4.4)$$

$$\tilde{Q}_K := \frac{\dot{Q}_K}{\dot{Q}_E} \quad (4.5)$$

In Abbildung 4.5 sind die Verläufe dieser relativen Größen dargestellt.

Es zeigt sich erwartungsgemäß ein deutlicher Anstieg der relativen Turbinenleistung und des (adaptiv gewählten) relativen Rekuperatorwärmestroms mit steigender Erhitzertemperatur, während Pumpenleistung und Kondensatorwärmestrom, die absolut betrachtet von der Erhitzertemperatur unabhängig sind, in Relation zu dieser leicht abnehmen.

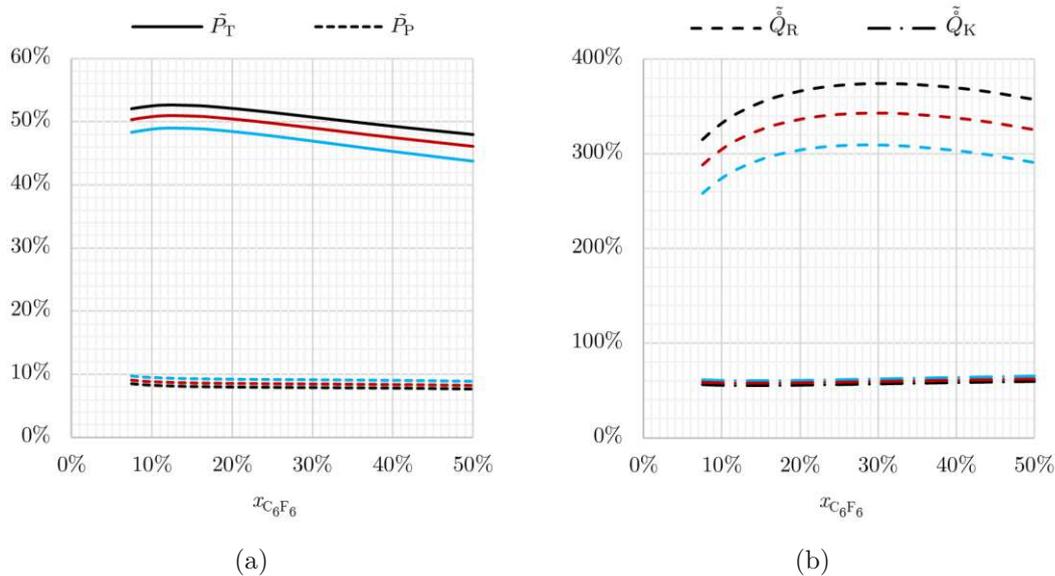


Abb. 4.5: Relative Leistungen von Turbine und Pumpe (a) sowie relative Wärmeströme durch Rekuperator und Kondensator (b), jeweils bezogen auf die Erhitzerwärmeströme bei Erhitzerzuströmtemperaturen von 750 °C (schwarz), 660 °C (rot) und 550 °C (blau); Prozessparameter gem. Tab. 3.3

Weiters sinkt zwar die relative Pumpenleistung mit steigender Additivkonzentration, jedoch ist sie mit Werten von unter 10 % nur von untergeordneter Bedeutung für die Prozesseffizienz. Damit wird die optimale Additivkonzentration primär durch den Verlauf der relativen Turbinenleistung bestimmt, die ihr Maximum bei einem Stoffmengenanteil von 14,5 % erreicht. Ebendort liegt auch das Minimum des relativen Kondensatorwärmestroms (und demnach jener Punkt, an welchem der geringste Anteil des zugeführten Erhitzerwärmestroms ungenutzt abgeführt werden muss), der sich im gesamten betrachteten Wertebereich um etwa 60 % bewegt und damit weitgehend unabhängig von der Additivkonzentration ist.

Ungewöhnlicher hingegen ist der Verlauf des relativen Rekuperatorwärmestroms: Auffällig ist zum einen, dass dieser äußerst hoch ausfällt, nämlich im Fall einer Erhitzeraustrittstemperatur von 750 °C mindestens dreimal so hoch wie der relative Erhitzerwärmestrom beziehungsweise mindestens fünfmal so hoch wie der relative Kondensatorwärmestrom. Insbesondere bei hohen Erhitzertemperaturen zirkuliert also ein großer Anteil des gesamten Energieflusses in Form von Wärme innerhalb der Systemgrenzen. Zum anderen nimmt der für die Erreichung der dargestellten Prozesseffizienzen erforderliche relative Rekuperatorwärmestrom bis zu einem Additiv-Stoffmengenanteil von knapp 30 % stetig nochmals deutlich zu. Eine solche Additivierung eines sCO₂-Prozesses setzt demnach deutlich leistungsstärkere Rekuperatoren voraus, was eine Erhöhung der Anlagenerrichtungskosten erwarten lässt.

Zusätzlich dazu verlangen die schlechteren Wärmeübertragungseigenschaften des kondensierenden CO₂/C₆F₆-Gemisches verglichen mit jenem von reinem CO₂ (vgl. dazu Illyés et al. [68]) nach nochmals größeren Wärmeübertragerflächen und erhöhen damit die Anlagenerrichtungskosten. Zwar können laut Illyés et al. [68] speziell bei solarthermischen Kraftwerken höhere Wärmeübertragerkosten zugunsten einer Steigerung der Prozesseffizienz in Kauf genommen werden, da sie in Relation zu den Gesamt-Anlagenkosten gering sind; aufgrund der nur geringfügigen Verschlechterung der Prozesseffizienz im Nahebereich des Plateau-artigen Höhepunktes, die im selben Wertebereich einem deutlichen Potential zur Reduktion der erforderlichen Wärmeübertragerflächen gegenübersteht (vgl. Abb. 4.1 und 4.5b), kann jedoch im vorliegenden Fall davon ausgegangen werden, dass der optimale Additiv-Stoffmengenanteil aus wirtschaftlicher Sicht etwas unterhalb des physikalischen Optimums von 14,5 % liegt.

4.2 Untersuchung der Einflussfaktoren

Die zuvor gezeigten Ergebnisse beruhen auf den eingangs getroffenen Annahmen, deren Auswirkungen im Folgenden anhand einer Sensitivitätsanalyse untersucht werden sollen. Dabei wird von den in Tabelle 3.3 auf Seite 40 gelisteten Basisparametern ausgegangen; Tabelle 4.2 zeigt die Veränderungen im optimalen Stoffmengenanteil sowie in der zugehörigen maximalen Prozesseffizienz bei Variation einzelner dieser Basisparameter.

Daraus ist zunächst die starke Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Spreizung

zwischen oberem und unterem Temperaturniveau ersichtlich, wie teils bereits zuvor anhand der Variation der Erhitzer Austrittstemperatur gezeigt wurde. Daneben hat auch die minimal erzielbare Kondensationstemperatur, in Abhängigkeit derer die optimale Gemischzusammensetzung gewählt werden muss, großen Einfluss auf die gesamte Prozesskonfiguration: Wie Abbildung 4.6 zeigt, erlaubt beispielsweise eine Absenkung der Kondensationsendtemperatur (sofern möglich) um 10 °C auf 42 °C eine Verringerung der Additivkonzentration um zwei Prozentpunkte und führt aufgrund der dadurch ermöglichten Absenkung des unteren Druckniveaus (vgl. Abb. 3.7 auf S. 37) zu einer Steigerung des Wirkungsgrades um 1,8 Prozentpunkte. Auch eine Absenkung des unteren Temperaturniveaus zugunsten einer Erhöhung der Unterkühlung wirkt sich geringfügig positiv auf die Prozesseffizienz aus, da die Pumpe mit zunehmender Entfernung von der Siedelinie weniger Leistung aufnimmt (Reduktion von \dot{P}_P um 2,2 % bei Erhöhung der Unterkühlung von 5 °C auf 10 °C) und gleichzeitig der zusätzliche Wärmebedarf für die erneute Erwärmung durch das größere Potential an über den Rekuperator rückgewinnbarer Wärme abgedeckt wird. Aufgrund des marginalen Einflusses dieses Effektes ist aber dennoch eine Minimierung der Unterkühlung zugunsten einer möglichst niedrigen Kondensationsendtemperatur anzustreben.

Eine Effizienzsteigerung ist auch durch Erhöhung des oberen Druckniveaus möglich. Zwar wächst mit steigendem Druckniveau die erforderliche Pumpenleistung relativ be-

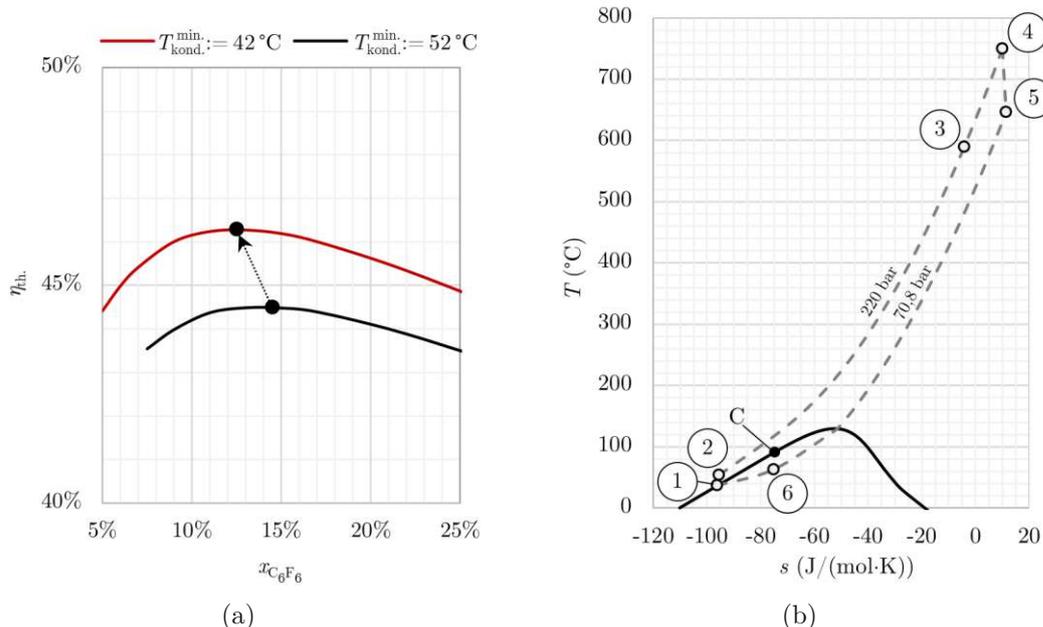


Abb. 4.6: Verschiebung des Wirkungsgrad-Optimums durch Absenkung der minimalen Kondensationstemperatur (a) und zugehöriges T - s -Diagramm für $T_{\text{kond.}}^{\text{min.}} := 42\text{ °C}$ und $x_{\text{C}_6\text{F}_6} := x_{\text{C}_6\text{F}_6}^{\text{opt.}} = 12,5\%$ (b)

trachtet stärker an als die Turbinenleistung, jedoch überwiegt absolut gesehen die erhöhte Leistungsausbeute der Turbine. Bemerkenswert ist, dass eine Anhebung des oberen Druckniveaus um beispielsweise 20 bar, was einer Erhöhung des Druckhubes um etwa 14 % entspricht, zu einer Verringerung des relativen Rekuperatorwärmestromes um über 28 Prozentpunkte beziehungsweise 8 % führt. Dies ist auf die bei höheren Drücken leicht verringerte spezifische Wärmekapazität des Fluides auf der kalten Seite des Rekuperators zurückzuführen, die eine Verschiebung des Pinch-Punktes und dadurch ein geringeres Potential an rückgewinnbarer Wärme bedingt. Im selben Zuge steigt der erforderliche Erhitzerwärmestrom, was definitionsgemäß den relativen Rekuperatorwärmestrom zusätzlich verringert. In Hinblick auf den thermischen Prozesswirkungsgrad überwiegt jedoch in Summe der positive Effekt der gesteigerten Turbinenleistung.

Bei den isentropen Turbomaschinenwirkungsgraden hat insbesondere der Turbinenwirkungsgrad einen großen Einfluss auf die Prozesseffizienz, während jener der Pumpe aufgrund ihrer geringeren relativen Leistung weniger stark ins Gewicht fällt.

Den größten Effekt innerhalb des untersuchten Wertebereiches hat die Dimensionierung des Rekuperators. Aufgrund des hohen Anteiles des über den Rekuperator zirkulierenden Wärmestromes bewirkt beispielsweise bereits eine Reduktion des relativen Rekuperatorwirkungsgrades um zwei Prozentpunkte eine Prozesswirkungsgradminderung von drei Prozentpunkten. Etwas geringer fällt dieser Einfluss (entsprechend dem reduzierten relativen Rekuperatorwärmestrom) bei niedrigeren Additivkonzentrationen ($\Delta\eta_{\text{th.}} = -2,7\%$ bei $x_{\text{C}_6\text{F}_6} := 7,5\%$ und $\varepsilon_{\text{R}}^{\text{eff.}} := 95\%$) oder bei niedrigeren Erhitzeraustrittstemperaturen ($\Delta\eta_{\text{th.}} = -2,3\%$ bei $T_{\text{E}} := 560\text{ °C}$ und $\varepsilon_{\text{R}}^{\text{eff.}} := 95\%$) aus.

Weiters wird der Einfluss von Druckverlusten untersucht, welche für die bisherigen Betrachtungen vernachlässigt wurden. Dazu werden Werte für relative Druckverluste in Erhitzer und Rekuperator aus der Literatur (s. Crespi et al. [39]) herangezogen und ein relativer Druckverlust für den Kondensator angenommen¹. Die Annahmen sowie die zugehörigen Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Druckverluste kumuliert eine deutliche Verringerung des Wirkungsgrades aufgrund des dadurch reduzierten Turbinendruckverhältnisses bewirken, jedoch unter den getroffenen Annahmen zu keiner Veränderung der optimalen Additivkonzentration führen und daher für eine Grobauslegung der Gemischzusammensetzung vernachlässigt werden können. Dazu sei jedoch angemerkt, dass diesem Ergebnis die vereinfachende Annahme eines von der Zusammensetzung des Arbeitsmediums unabhängigen relativen Druckverlustes zugrunde liegt; bedenkt man, dass im relevanten Wertebereich die erforderlichen Wärmeübertragflächen mit steigender Additivkonzentration anwachsen und damit tendenziell größere Druckverluste einhergehen, so kann man erwarten, dass sich bei einer detaillierten Rekuperatorauslegung bedingt durch diesen Zusammenhang das Optimum in Richtung einer geringeren Additivkonzentration verschieben wird.

Zum Zwecke der Übersichtlichkeit sind die beschriebenen Einflüsse der physikalischen Prozessparameter nochmals in Tabelle 4.7 qualitativ zusammengefasst.

¹In [39] wird der Kondensatordruckverlust vernachlässigt.

Nach den bisher betrachteten physikalischen Einflussfaktoren wird zuletzt noch der Einfluss der allen Berechnungen zugrundeliegenden Stoffwertberechnungen untersucht, die sowohl die Lage der Phasengebiete als auch den Betrag der Leistungsflüsse beziehungsweise der Wärmeströme bestimmen: Tabelle 4.4 zeigt, dass selbst alternative Annahmen für den binären Wechselwirkungsparameter der Peng-Robinson-Zustandsgleichung, die eingangs eine gute Übereinstimmung mit den vorhandenen experimentellen VLE-Daten zeigten (vgl. Abb. 3.2 auf S. 32), zu signifikanten Abweichungen hinsichtlich der Lage des rechnerischen Prozessoptimums führen. Wie weiters Tabelle 4.5 zeigt ergeben sich noch deutlichere Abweichungen im Verlauf der Prozesseffizienz, wenn gänzlich andere Zustandsgleichungen wie die (prädiktive) PSRK-Gleichung oder die PC-SAFT-Gleichung (unter Heranziehung von Gleichungsparametern aus der Literatur [69]; s. Tab. 4.6) verwendet werden. Insgesamt ergeben sich allein bei Betrachtung dieser drei Zustandsgleichungen Unschärfen von 1,7 Prozentpunkten im thermischen Wirkungsgrad sowie von fünf Prozentpunkten im optimalen Additiv-Stoffmengenanteil. Die Abweichungen sind damit von derselben Größenordnung wie die zuvor untersuchten Effekte durch Veränderung der physikalischen Prozessparameter. Dies unterstreicht, dass die Kenntnis einer in den betreffenden Wertebereichen experimentell validierten Zustandsgleichung eine Grundvoraussetzung für eine solide Prozessauslegung darstellt.

Tab. 4.2: Sensitivitätsanalyse der eingangs getroffenen Prozessparameter-Annahmen (vgl. Tab. 3.3)

Prozessparameter	Ann. 1	$x_{C_6F_6}^{opt.}$ (%)	$\Delta x_{C_6F_6}^{opt.}$ (%P)	$\eta_{th.}$ (%)	$\Delta \eta_{th.}$ (%P)	Ann. 2	$x_{C_6F_6}^{opt.}$ (%)	$\Delta x_{C_6F_6}^{opt.}$ (%P)	$\eta_{th.}$ (%)	$\Delta \eta_{th.}$ (%P)
Erhitzeraustrittstemperatur	700 °C	14,5	0,0	43,3	-1,2	800 °C	14,5	0,0	45,6	1,1
Pumpenaustrittsdruck	200 bar	14,5	0,0	44,0	-0,5	240 bar	14,5	0,0	44,9	0,4
min. Kondensationstemperatur	42 °C	12,5	-2,0	46,3	1,8	62 °C	15,5	1,0	42,8	-1,7
Unterkühlung (bei $T_{kond.}^{min.} \equiv 52$ °C)	0 °C	14,5	0,0	44,4	-0,1	10 °C	14,5	0,0	44,6	0,1
isentr. Pumpenwirkungsgrad	72,5 %	14,5	0,0	44,0	-0,6	82,5 %	14,5	0,0	45,0	0,5
isentr. Turbinenwirkungsgrad	82,5 %	14,5	0,0	42,8	-1,8	92,5 %	14,5	0,0	46,2	1,7
eff. Rekuperatorwirkungsgrad	95,0 %	14,5	0,0	41,5	-3,0	99,0 %	14,5	0,0	47,9	3,4

Tab. 4.3: Einfluss der Einführung von Druckverlusten in den Wärmeübertragern

verlustbehafteter Abschnitt	$\Delta p^{rel.}$ (%)	$\Delta p^{abs.}$ (bar)	$x_{C_6F_6}^{opt.}$ (%)	$\Delta x_{C_6F_6}^{opt.}$ (%P)	$\eta_{th.}$ (%)	$\Delta \eta_{th.}$ (%P)
Erhitzer	1,5 [39]	3,3	14,5	0,0	44,1	-0,4
Rekuperator (kalte/heiße Seite)	1,5/1,0 [39]	3,3/0,8	14,5	0,0	43,9	-0,7
Kondensator	1,5	1,2	14,5	0,0	44,3	-0,3
Erhitzer, Rekuperator, Kondensator	s. o.	s. o.	14,5	0,0	41,1	-1,4

Tab. 4.4: Auswirkung alternativer Annahmen für den binären Wechselwirkungsparameter (vgl. Tab. 3.2)

k_{ij}	$x_{C_6F_6}^{opt.}$ (%)	$\Delta x_{C_6F_6}^{opt.}$ (%P)	$\eta_{th.}$ (%)	$\Delta \eta_{th.}$ (%P)
-0,010188 + 0,00014839·T/K	14,0	-0,5	44,6	0,1
0,031196	13,0	-1,5	44,6	0,1

Tab. 4.5: Einfluss der Zustandsgleichung

Zustandsgleichung	$x_{\text{C}_6\text{F}_6}^{\text{opt.}}$ (%)	$\Delta x_{\text{C}_6\text{F}_6}^{\text{opt.}}$ (%P)	$\eta_{\text{th.}}$ (%)	$\Delta \eta_{\text{th.}}$ (%P)
PSRK	16,5	2,0	42,9	-1,6
PC-SAFT	11,5	-3,0	44,1	-0,4

Tab. 4.6: Parameter der PC-SAFT-Zustandsgleichung; binärer Wechselwirkungsparameter aus Regression auf Basis von [56]

Parameter	CO ₂	C ₆ F ₆	Quelle
k_{ij}	(0,0077386 + 0,057444 · T/K)		
m	2,569	3,779	[69]
ε/k (°C)	-121,050	-51,500	[69]
σ (Å)	2,564	3,396	[69]

Tab. 4.7: Übersicht: Qualitative Veränderungen von optimalem Stoffmengenanteil und thermischem Wirkungsgrad bei Erhöhung einzelner Prozessparameter, ausgehend vom in Abb. 4.2 dargestellten Referenzprozess

Prozessparameter	$x_{\text{C}_6\text{F}_6}^{\text{opt.}}$	$\eta_{\text{th.}}$
Erhitzeraustrittstemperatur	·	++
Pumpenaustrittsdruck	·	+
minimale Kondensationstemperatur	++	--
Unterkühlung (bei $T_{\text{kond.}}^{\text{min.}} \equiv 52$ °C)	·	+
isentropen Pumpenwirkungsgrad	·	+
isentropen Turbinenwirkungsgrad	·	++
effektiver Rekuperatorwirkungsgrad	·	+++
Wärmeübertrager-Druckverluste	·	--

Auswirkung auf $x_{\text{C}_6\text{F}_6}^{\text{opt.}}$ bzw. $\eta_{\text{th.}}$ bei Prozessparametererhöhung:

+++ sehr starke Erhöhung ++ deutliche Erhöhung + geringfügige Erhöhung

· kein/vernachlässigbarer Effekt (im untersuchten Wertebereich) -- deutliche Verringerung

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des SCARABEUS-Projektes sollen transkritische $s\text{CO}_2$ -Wärme­kraft­prozesse, die zwar als effizient, jedoch ungeeignet für Anwendungen bei hohen Umgebungstemperaturen gelten, für einen Einsatz in solarthermischen Kraftwerken erschlossen werden. Vor dem Hintergrund dieser Forschungsaktivitäten wurde in der vorliegenden Arbeit im Speziellen der Effekt von Hexafluorbenzol (C_6F_6) als Additiv für rekuperierte transkritische $s\text{CO}_2$ -Wärme­kraft­prozesse untersucht.

Zu diesem Zweck wurde zunächst die Zustandsgleichung von Peng-Robinson für die Berechnung sämtlicher Stoffwerte herangezogen und anhand von experimentellen Literaturdaten zum Phasengleichgewicht des betreffenden Stoffpaares $\text{CO}_2/\text{C}_6\text{F}_6$ angepasst. Darauf aufbauend wurden Modellierungen von rekuperierten Rankine-Prozessen in der Simulationssoftware Aspen Plus[®] durchgeführt und im Zuge dessen basierend auf Literaturdaten Annahmen zu den Prozess-Randbedingungen getroffen. Zuletzt wurden sämtliche Eingangsgrößen der Prozesssimulationen einer Sensitivitätsanalyse unterzogen, um ihren Einfluss auf den thermischen Prozesswirkungsgrad zu evaluieren.

Die folgenden wesentlichen Erkenntnisse konnten schließlich daraus gewonnen werden:

1. Die Zugabe des Additivs Hexafluorbenzol erlaubt bei entsprechender Konzentration grundsätzlich eine Realisierung von kondensierenden $s\text{CO}_2$ -Wärme­kraft­prozessen auch bei hohen Umgebungstemperaturen.
2. Der Additiv-Stoffmengenanteil, bei welchem der maximale Prozesswirkungsgrad erreicht werden kann, wird (bei vereinfachender Betrachtungsweise ohne Feinauslegung des Rekuperators) ausschließlich durch jene Temperatur bestimmt, die für das Kondensieren des Arbeitsmediums minimal bereitgestellt werden kann.
3. Bei einer angenommenen minimal erzielbaren Kondensationstemperatur von 52°C und einer Berechnung mittels einer angepassten Form der Peng-Robinson-Gleichung ergibt sich der optimale Additiv-Stoffmengenanteil zu 14,5 %.
4. Das Berechnungsergebnis für den optimalen Additiv-Stoffmengenanteil ist deutlich von der verwendeten Zustandsgleichung und deren stoffspezifischen Optimierung abhängig.
5. Die Dimensionierung des Rekuperators stellt den größten Einflussfaktor für den Prozesswirkungsgrad dar, da die Wärmeströme über den Rekuperator jene über Kondensator und Erhitzer um ein Vielfaches übersteigen können.

-
6. Zur Erreichung annehmlich hoher Prozesswirkungsgrade muss der Rekuperator zwangsläufig im Zweiphasengebiet betrieben werden.
 7. Die erforderlichen Wärmeübertragerflächen können durch Wahl von Additivkonzentrationen unterhalb des physikalischen Optimums reduziert werden, wobei nur geringe Einbußen beim Prozesswirkungsgrad in Kauf genommen werden müssen.

Für weiterführende, ganzheitliche Anlagenauslegungen sollte der besagte Ansatz einer Minimierung der Additivkonzentration zugunsten kostengünstigerer Wärmeübertrager in Erwägung gezogen werden; eine eingehende Wirtschaftlichkeitsanalyse durch Gegenüberstellung von Anlagenerrichtungskosten einerseits und Energieausbeute andererseits ist erforderlich, um die im Einzelfall optimale Additivkonzentration bestimmen zu können. Zudem sollten die Möglichkeiten einer praktischen Umsetzung eines zweiphasigen Rekuperatorbetriebes in Anbetracht der Herausforderungen im Umgang mit dem Entmischungsverhalten des Arbeitsmediums näher untersucht werden. In jedem Fall ist die Gewinnung umfassenderer experimenteller VLE-Daten zum Stoffpaar $\text{CO}_2/\text{C}_6\text{F}_6$, insbesondere im betreffenden Einsatztemperaturbereich, von essentieller Wichtigkeit für künftige Prozessoptimierungen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Vergleich der Stromgestehungskosten [3]	10
2.1	Charakteristische Punkte im Phasendiagramm	13
2.2	Vergleich der Turbinengrößen [13]	14
2.3	Verhalten des Realgasfaktors z [15]	15
2.4	Superkritischer Brayton- und transkritischer Rankine-Kreisprozess	17
2.5	Brayton-Rekompressionsprozess [7]	18
2.6	Isothermes Dampfdruckdiagramm	27
3.1	Temperaturabhängigkeit des binären Wechselwirkungsparameters	32
3.2	Auswirkung des binären Wechselwirkungsparameters	32
3.3	Siede- und Taulinien für verschiedene Stoffmengenanteile	34
3.4	Isovaporen für verschiedene Dampfgehalte	34
3.5	Lage des kritischen Punktes des Stoffgemisches	35
3.6	Schaltbild eines rekuperierten Rankine-Prozesses	35
3.7	Siededrucke in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil	37
3.8	Lage der Phasengebiete und Isobaren für verschiedene Stoffmengenanteile	38
3.9	Temperaturverlauf im Rekuperator für $\varepsilon_R^{\text{eff.}} := 100\%$	39
3.10	Temperaturverlauf im Rekuperator für $\varepsilon_R^{\text{eff.}} := 97\%$	39
4.1	Thermischer Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom Additiv-Stoffmengenanteil	42
4.2	T - s -Diagramm bei optimalem Stoffmengenanteil	42
4.3	Thermischer Wirkungsgrad ohne Kondensation im Rekuperator	43
4.4	T - s -Diagramm für $x_{\text{C}_6\text{F}_6}^{\text{opt.}}$ bei Ausschluss von Kondensation	43
4.5	Relative Leistungen und Wärmeströme	45
4.6	Einfluss der Absenkung der minimalen Kondensationstemperatur	47

Literatur

- [1] International Energy Agency. *Innovation in batteries and electricity storage: A global analysis based on patent data*. Paris, 2020.
- [2] Seama Koochi-Fayegh und Marc A. Rosen. “A review of energy storage types, applications and recent developments”. In: *Journal of Energy Storage* 27 (2020).
- [3] Lazard Ltd, Hrsg. *Lazard’s Levelized Cost of Energy Analysis, Version 14.0*. URL: <https://www.lazard.com/perspective/lcoe2020> (besucht am 14. 12. 2021).
- [4] Robert Pietzcker et al. “Using the sun to decarbonize the power sector: The economic potential of photovoltaics and concentrating solar power”. In: *Applied Energy* 135 (Sep. 2014). DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.08.011.
- [5] *SCARABEUS Project*. URL: <https://www.scarabeusproject.eu/> (besucht am 12. 09. 2022).
- [6] G. Musgrove und S. Wright. “Introduction and background”. In: *Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (sCO₂) Based Power Cycles*. Elsevier, 2017, S. 1–22. ISBN: 9780081008041. DOI: 10.1016/B978-0-08-100804-1.00001-3.
- [7] Martin Kulhánek und Václav Dostal. *Supercritical Carbon Dioxide Cycles Thermodynamic Analysis and Comparison*. Boulder, 2011.
- [8] Gregor Klemencic et al. “Comparison of Conventional and CO₂ Power Generation Cycles for Waste Heat”. In: *5th International sCO₂ Power Cycles Symposium* (2016).
- [9] Emmanuel Cayer et al. “Analysis of a carbon dioxide transcritical power cycle using a low temperature source”. In: *Applied Energy* 86.7-8 (2009), S. 1055–1063.
- [10] B. A. Pint und R. G. Brese. “High-temperature materials”. In: *Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (sCO₂) Based Power Cycles*. Elsevier, 2017, S. 67–104. ISBN: 9780081008041. DOI: 10.1016/B978-0-08-100804-1.00004-9.
- [11] S. Wright und W. Scammell. “Economics”. In: *Fundamentals and Applications of Supercritical Carbon Dioxide (sCO₂) Based Power Cycles*. Elsevier, 2017, S. 127–145. ISBN: 9780081008041. DOI: 10.1016/B978-0-08-100804-1.00006-2.
- [12] Matthew D. Carlson, Bobby M. Middleton und Clifford K. Ho. “Techno-economic comparison of solar-driven sCO₂ Brayton cycles using component cost models baselined with vendor data and estimates”. In: *Energy Sustainability*. Bd. 57595. American Society of Mechanical Engineers. 2017, V001T05A009.

- [13] Vaclav Dostal, Michael J. Driscoll und Pavel Hejzlar. *A supercritical carbon dioxide cycle for next generation nuclear reactors*. 2004.
- [14] Giampaolo Manzolini et al. “CO₂ mixtures as innovative working fluid in power cycles applied to solar plants. Techno-economic assessment”. In: *Solar Energy* 181 (2019), S. 530–544.
- [15] Hiroshi Hasuike et al. “Test Plan and Preliminary Test Results of a Bench Scale Closed Cycle Gas Turbine with Super-Critical CO₂ as Working Fluid”. In: *Volume 3: Controls, Diagnostics and Instrumentation; Cycle Innovations; Marine*. ASMEDC, 2010, S. 485–492. ISBN: 978-0-7918-4398-7. DOI: 10.1115/GT2010-22171.
- [16] Sulzer Aktiengesellschaft Gebr. “Verfahren zum Erzeugen von Arbeit aus Wärme”. Patent CH 269599 A. 1948.
- [17] Gianfranco Angelino. “Perspectives for the Liquid Phase Compression Gas Turbine”. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* (1967).
- [18] Ernest G. Feher. “The Supercritical Thermodynamic Power Cycle”. In: *Energy conversion* 8.2 (1968), S. 85–90.
- [19] D. P. Gokhshtein und G. P. Verkhivker. “Use of Carbon Dioxide as a Heat Carrier and Working Substance in Atomic Power Stations”. In: *Soviet Atomic Energy* 26.4 (1969), S. 430–432.
- [20] Claudio Spadacini. *The future of sCO₂ Power Cycle Technology - EU Perspective*. Pittsburgh, Pennsylvania, 2018.
- [21] Kenneth J. Kimball, Eric M. Clementoni. “Supercritical Carbon Dioxide Brayton Power Cycle Development Overview”. In: *ASME* (2012).
- [22] Bahaa Saleh et al. “Working fluids for low-temperature organic Rankine cycles”. In: *Energy* 32.7 (2007), S. 1210–1221.
- [23] Fu-Zhen Zhang und Pei-Xue Jiang. “Thermodynamic analysis of a binary power cycle for different EGS geofluid temperatures”. In: *Applied Thermal Engineering* 48 (2012), S. 476–485. ISSN: 1359-4311.
- [24] G. Di Marcoberardino et al. “Experimental and analytical procedure for the characterization of innovative working fluids for power plants applications”. In: *Applied Thermal Engineering* 178 (2020), S. 115513. ISSN: 1359-4311.
- [25] Wendy C. Andersen und Thomas J. Bruno. “Rapid Screening of Fluids for Chemical Stability in Organic Rankine Cycle Applications”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.15 (2005), S. 5560–5566. DOI: 10.1021/ie050351s.
- [26] Xiaoye Dai et al. “Screening of hydrocarbons as supercritical ORCs working fluids by thermal stability”. In: *Energy Conversion and Management* 126 (2016), S. 632–637. ISSN: 0196-8904.

- [27] Daniel M. Ginosar, Lucia M. Petkovic und Donna Post Guillen. “Thermal Stability of Cyclopentane as an Organic Rankine Cycle Working Fluid”. In: *Energy & Fuels* 25.9 (2011), S. 4138–4144. DOI: 10.1021/ef200639r.
- [28] Daniel M. Ginosar, Lucia M. Petkovic und Donna Post Guillen. “Thermal stability of working fluids for organic Rankine cycles: An improved survey method and experimental results for cyclopentane, isopentane and n-butane”. In: *Applied Thermal Engineering* 73.1 (2014), S. 764–774. ISSN: 1359-4311.
- [29] Gioele Di Marcoberardino et al. “Experimental characterisation of CO₂ + C₆F₆ mixture: Thermal stability and vapour liquid equilibrium test for its application in transcritical power cycle”. In: *Applied Thermal Engineering* 212 (2022), S. 118520.
- [30] Sebastian Rath et al. “Study of the influence of additives to CO₂ on the performance parameters of a sCO₂-cycle”. In: *The 4th European sCO₂ Conference for Energy Systems* (2021).
- [31] Woo Seok Jeong, Jeong Ik Lee und Yong Hoon Jeong. “Potential improvements of supercritical recompression CO₂ Brayton cycle by mixing other gases for power conversion system of a SFR”. In: *Nuclear Engineering and Design* 241.6 (2011). (W3MDM) University of Leeds International Symposium: What Where When? Multi-dimensional Advances for Industrial Process Monitoring, S. 2128–2137. ISSN: 0029-5493.
- [32] Francesco Crespi et al. “Preliminary investigation on the adoption of CO₂-SO₂ working mixtures in a transcritical Recompression cycle”. In: *Applied Thermal Engineering* 211 (2022), S. 118384.
- [33] D. F. Kirk-Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4. Aufl. Bd. 23. Wiley Interscience Publication, 2001. Zitiert nach F. Crespi et al. “Preliminary investigation on the adoption of CO₂-SO₂ working mixtures in a transcritical Recompression cycle”. In: *Applied Thermal Engineering* 211 (2022).
- [34] Nils-Gosta Vannerberg und Toms Sydberger. “Reaction between SO₂ and wet metal surfaces”. In: *Corrosion Science* 10.1 (1970), S. 43–49. Zitiert nach F. Crespi et al. “Preliminary investigation on the adoption of CO₂-SO₂ working mixtures in a transcritical Recompression cycle”. In: *Applied Thermal Engineering* 211 (2022).
- [35] Yimin Zeng und Kaiyang Li. “Influence of SO₂ on the corrosion and stress corrosion cracking susceptibility of supercritical CO₂ transportation pipelines”. In: *Corrosion Science* 165.108404 (2020). Zitiert nach F. Crespi et al. “Preliminary investigation on the adoption of CO₂-SO₂ working mixtures in a transcritical Recompression cycle”. In: *Applied Thermal Engineering* 211 (2022).
- [36] C. M. Invernizzi et al. “Titanium tetrachloride as novel working fluid for high temperature Rankine Cycles: Thermodynamic analysis and experimental assessment of the thermal stability”. In: *Applied Thermal Engineering* 107 (2016), S. 21–27. ISSN: 1359-4311.

- [37] Marco Binotti et al. “Dinitrogen tetroxide and carbon dioxide mixtures as working fluids in solar tower plants”. In: *Solar Energy* 181 (2019), S. 203–213.
- [38] Marco Binotti et al. “Supercritical carbon dioxide/alternative fluids blends for efficiency upgrade of solar power plant”. In: Hrsg. von Dieter Brillert. 141. Okt. 2019, S. 222–229. DOI: 10.17185/dupublico/48892.
- [39] F. Crespi et al. “Thermal efficiency gains enabled by using CO₂ mixtures in supercritical power cycles”. In: *Energy* 238 (2022), S. 121899. ISSN: 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121899>.
- [40] Baomin Dai, Minxia Li und Yitai Ma. “Thermodynamic analysis of carbon dioxide blends with low GWP (global warming potential) working fluids-based transcritical Rankine cycles for low-grade heat energy recovery”. In: *Energy* (2014), S. 942–952. ISSN: 0360-5442.
- [41] James M. Calm und Glenn C. Hourahan. “Physical, safety, and environmental data for current and alternative refrigerants”. In: *Proceedings of 23rd international congress of refrigeration (ICR2011), Prague, Czech Republic*. 2011, 21–26. Zitiert nach: Baomin Dai, Minxia Li und Yitai Ma. “Thermodynamic analysis of carbon dioxide blends with low GWP (global warming potential) working fluids-based transcritical Rankine cycles for low-grade heat energy recovery”. In: *Energy* (2014), S. 942–952.
- [42] Mariano Pierantozzi, Sebastiano Tomassetti und Giovanni Nicola. “Climate Change and Refrigerants: Thermodynamic Properties of Low-GWP Fluids for Domestic Applications and Binary Systems for Low-Temperature Options”. In: *Applied Sciences* 10 (März 2020), S. 2014. DOI: 10.3390/app10062014.
- [43] Liyong Xin et al. “Thermal stability and pyrolysis products of HFO-1234yf as an environment-friendly working fluid for Organic Rankine Cycle”. In: *Energy* 228 (2021), S. 120564.
- [44] Miqdar Zulfikar Irriyanto et al. “Thermal stability and decomposition behavior of HFO-1234ze (E) as a working fluid in the supercritical organic Rankine cycle”. In: *The Journal of Supercritical Fluids* 154 (2019), S. 104602.
- [45] Johannes Diderik van der Waals. “Over de Continuïteit van den Gas - en Vloeistof-toestand”. Dissertation. Leiden: Universität Leiden, 1873.
- [46] Ding-Yu Peng und Donald B. Robinson. “A New Two-Constant Equation of State”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15.1 (1976), S. 59–64. DOI: 10.1021/i160057a011.
- [47] Juan Sebastian Lopez-Echeverry, Simon Reif-Acherman und Eduard Araujo-Lopez. “Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics”. In: *Fluid Phase Equilibria* 447 (2017), S. 39–71. ISSN: 03783812. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.05.007.

- [48] T. Holderbaum und J. Gmehling. "PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC". In: *Fluid Phase Equilibria* 70.2 (1991), S. 251–265. ISSN: 0378-3812. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)85038-V](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)85038-V). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037838129185038V>.
- [49] Joachim Gross und Gabriele Sadowski. "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40.4 (2001), S. 1244–1260. DOI: 10.1021/ie0003887.
- [50] V. K. Shen et al. *NIST Standard Reference Simulation Website - SRD 173*. 2017. DOI: 10.18434/T4M88Q.
- [51] James F. Ely und H. J. M. Hanley. "Prediction of transport properties. 1. Viscosity of fluids and mixtures". In: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 20.4 (1981), S. 323–332.
- [52] James F. Ely und H. J. M. Hanley. "Prediction of transport properties. 2. Thermal conductivity of pure fluids and mixtures". In: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 22.1 (1983), S. 90–97.
- [53] Ting Horng Chung et al. "Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27.4 (1988), S. 671–679. DOI: 10.1021/ie00076a024.
- [54] Bruce E. Poling, John Michael Prausnitz und John Paul O'Connell. *The properties of gases and liquids*. 5. ed., internat. ed. McGraw-Hill international editions Chemical engineering series. Boston, IL.: McGraw-Hill, 2007. ISBN: 0071189718.
- [55] Costante M. Invernizzi und Teus van der Stelt. "Supercritical and real gas Brayton cycles operating with mixtures of carbon dioxide and hydrocarbons". In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy* 226.5 (2012), S. 682–693.
- [56] Ana M. A. Dias et al. "Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide- perfluoroalkane mixtures: experimental data and SAFT modeling". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45.7 (2006), S. 2341–2350.
- [57] Robert A. Heidemann und Ahmed M. Khalil. "The calculation of critical points". In: *AIChE journal* 26.5 (1980), S. 769–779.
- [58] Ron Stockfleth und Ralf Dohrn. "An algorithm for calculating critical points in multicomponent mixtures which can easily be implemented in existing programs to calculate phase equilibria". In: *Fluid phase equilibria* 145.1 (1998), S. 43–52.
- [59] Csaba Singer et al. "Assessment of Solar Power Tower Driven Ultrasupercritical Steam Cycles Applying Tubular Central Receivers With Varied Heat Transfer Media". In: *Journal of Solar Energy Engineering* 132.4 (Okt. 2010). ISSN: 0199-6231. DOI: 10.1115/1.4002137.

- [60] Thomas Bauer et al. “High-temperature molten salts for solar power application”. In: *Molten salts chemistry*. Elsevier, 2013, S. 415–438.
- [61] World Weather & Climate Information, Hrsg. *Average day and night temperature in Granada (Andalucia) in celsius*. URL: <https://weather-and-climate.com/average-monthly-min-max-Temperature,granada-es,Spain> (besucht am 01.10.2021).
- [62] Ales Vojacek et al. “Performance Test of the Air-Cooled Finned-Tube Supercritical CO₂ Sink Heat Exchanger”. In: *Journal of Thermal Science and Engineering Applications* 11.3 (Feb. 2019). ISSN: 1948-5085. DOI: 10.1115/1.4041686.
- [63] Ali H. Tarrad. “A steady-state evaluation of simple organic Rankine cycle (SORC) with low-temperature grade waste heat source”. In: *Journal of Power and Energy Engineering* 8.7 (2020), S. 15–31.
- [64] G. Klemencic, A. Werner und M. Haider. *An Overview of the sCO₂-Test Rig Project at TU Wien*. Wien, 2016.
- [65] Pierre Huck et al. “Performance comparison of supercritical CO₂ versus steam bottoming cycles for gas turbine combined cycle applications”. In: *5th International sCO₂ Power Cycles Symposium*. 2016.
- [66] Theodore L. Bergman et al. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 7. Aufl. John Wiley & Sons, Inc., 2011, 722f. ISBN: 9780470501979.
- [67] Thomas Conboy et al. “Performance characteristics of an operating supercritical CO₂ Brayton cycle”. In: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 134.11 (2012).
- [68] Viktoria Illyés et al. “Design of an Air-Cooled Condenser for CO₂-Based Mixtures: Model Development, Validation and Heat Exchange Gain with Internal Microfins”. In: *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*. Bd. 86083. American Society of Mechanical Engineers. 2022, V009T28A016.
- [69] G. Di Marcoberardino, E. Morosini und G. Manzolini. “Preliminary investigation of the influence of equations of state on the performance of CO₂ + C₆F₆ as innovative working fluid in transcritical cycles”. In: *Energy* 238 (2022), S. 121815.