



## DIPLOMARBEIT

# Überkritischer Rankine-Kreislauf für ein thermochemisches Solarkraftwerk auf Ammoniak-Basis

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

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn.  
**Markus Haider**  
Institut für Energietechnik und Thermodynamik

eingereicht an der Technischen Universität Wien  
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von Burcak Zelenak  
Matrikelnummer: 1025437

Wien, April 2016



## **Kurzfassung**

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit einem an der Technischen Universität Wien erarbeiteten, auf Ammoniak basierenden, thermochemischen Solarkraftwerk. Dabei werden die wichtigsten Bauteile allgemein beschrieben und anhand des Projektbeispiels genauer erläutert.

Im Projektteil dieser Arbeit wird ein Teil des Solarkraftwerks genauer untersucht: der überkritische Rankine-Kreislauf. Er wird in der Software *Epsilon Professional* modelliert und analysiert. Dabei wird auf die einzelnen Bauteile des Rankine-Kreislaufs eingegangen.

Im Zuge des Projektteils werden mehrere Varianten des Kreislaufs mit unterschiedlichen Ausgangswerten verglichen und eine Schlussfolgerung aus den Ergebnissen gezogen.

## **Abstract**

This master thesis discusses a thermochemical solar power plant based on ammonia developed at the Technical University of Vienna. The major components are generally described and explained in more detail with reference to the project example.

In the project part of this work the supercritical Rankine cycle of the solar power plant is examined more closely. It is modelled and analyzed in the software *Epsilon Professional*. There the individual components of the Rankine cycle are discussed in more detail.

In the project part several variants of the circuit with different starting values are compared and a conclusion is drawn from the results.

Kurzfassung.....	III
Abstract .....	IV
Symbolverzeichnis.....	VII
Indices .....	VIII
1    Einleitung .....	1
2    Absorber: Solarkollektor und Ammoniak-Dissoziation .....	3
2.1    Wärmeenergiespeicherung .....	3
2.1.1    Thermochemischer Energiespeicher .....	4
2.1.2    Thermochemische-Solarenergiespeicherung auf Ammoniak-Basis .....	6
2.2    Ammoniak-Dissoziation.....	8
2.3    Ammoniak-Dissoziation anhand des Projektbeispiels .....	9
3    Zwischenspeicherung: Speicherbehälter und Wärmetauscher .....	11
3.1    Wärmetauscher anhand des Projektbeispiels .....	11
3.2    Ammoniak-Speicherung anhand des Projektbeispiels .....	14
4    Schnittstelle: Ammoniak-Synthese-Reaktor .....	18
4.1    Vorarbeiten zur Ammoniak-Synthese für Solarkraftwerke.....	18
4.2    Ammoniak-Synthese-System für die Produktion von überkritischem Dampf .	23
4.2.1    Technische Durchführbarkeit des Systems.....	23
4.2.2    Design des Systems .....	24
4.3    Synthesereaktor und Rankine-Kreislauf anhand des Projektbeispiels .....	28
5    Umwandlung: Rankine-Kreislauf.....	37
5.1    Idealer Rankine Kreislauf.....	37
5.2    Überkritischer Rankine-Kreislauf.....	38
6    Projektteil: Überkritischer Rankine-Kreislauf in <i>Epsilon Professional</i> .....	38
6.1    Kreislaufsimulationsprogramm <i>Epsilon Professional</i> .....	39
6.2    Aufbau des Kraftwerksblocks.....	39

6.2.1	Wärmequelle.....	40
6.2.2	Turbosatz.....	44
6.2.2.1	Interne Zwischenüberhitzung mit Hochdruck-Dampf.....	45
6.2.2.2	Zweifache interne Zwischenüberhitzung mit HD-Dampf.....	47
6.2.3	Kondensator.....	50
6.2.4	Vorwärmstrecke.....	52
6.3	Kraftwerksblockmodelle mit konstantem Massenstrom, unterschiedlicher Temperatur und unterschiedlichem Wärmestrom in der Wärmequelle.....	55
6.3.1	Berechnung.....	56
6.3.2	Ergebnis.....	61
6.4	Kraftwerksblockmodelle mit konstanter Temperatur und unterschiedlichem Massenstrom.....	62
6.4.1	Berechnung.....	62
6.4.2	Ergebnis.....	67
7	Schlussfolgerung.....	68
	Abbildungsverzeichnis.....	I
	Tabellenverzeichnis.....	IV
	Referenzliste.....	V

## Symbolverzeichnis

A	Fläche	$m^2$
$C_p$	Spezifische Wärmekapazität	$J/(kg \cdot K)$
$\dot{C}_p$	Wärmekapazitätsstrom bei konstantem Druck	$W/K$
D	Durchmesser	$m$
$\dot{E}$	Leistung	$W$
$g$	Fallbeschleunigung	$m/s^2$ ( $g = 9,81$ )
$h_A$	Wärmeübertragungskoeffizient für Ammoniak	$W/(m^2 \cdot K)$
$h_D$	Wärmeübertragungskoeffizient für Dampf	$W/(m^2 \cdot K)$
$h$	Spezifische Enthalpie	$J/kg$
K	Henry-Konstante	$bar$
k	Wärmedurchgangskoeffizient	$W/(m^2 \cdot K)$
L	Länge	$m$
$L$	Spezifische latente Wärme	$J/kg$
LMTD	Logarithmic Mean Temperature Difference = Logarithmisch gemittelte Temperatur-Differenz	
$\dot{m}$	Massenstrom	$kg/s$
m	Masse	$kg$
$N_{\text{rohre}}$	Rohranzahl	-
n	Stoffmenge	$mol$
$\dot{n}$	Molstrom	$mol/s$
p	Druck	$Pa = \frac{N}{m^2}$ ( $1bar = 10^5 Pa$ )
Q	Wärmemenge	$J$
$\dot{Q}$	Wärmestrom	$W$
R	Gaskonstante	$J/(K \cdot mol)$
R	Wärmewiderstand	$m^2 \cdot K/W$

T	Temperatur	K
$\Delta T$	Temperaturdifferenz	K
t	Zeit	s
V	Volumen	$m^3$
$v$	Geschwindigkeit	m/s
$\dot{W}$	Leistung	W
z	Höhe	m
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	W/(m · K)
$\eta$	Wirkungsgrad	-
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>

## Indices

A	.....	Ammoniak
ambient	.....	Umgebung
base	.....	Basis z.B. bei Massenstrom
chem	.....	Chemisch
cold	.....	Kalt, abgekühlt
D	.....	Dampf
dis	.....	Dissoziation
e	.....	Elektrisch
ex	.....	Extra z.B. bei Massenstrom
G, g	.....	Gas
H <sub>2</sub>	.....	H <sub>2</sub> = Wasserstoff
HEx	.....	Heat exchanger = Wärmetauscher
hot	.....	Heiß, erwärmt
i	.....	Inner = innerer z.B. bei Durchmesser
in	.....	Incoming = ankommend

L	.....	Liquid = flüssig
log	.....	Logarithmus
m	.....	Mittel = Mittelwert
mech	.....	mechanisch
N2	.....	N <sub>2</sub> = Stickstoff
null	.....	Leerrohr für Leerrohrbelastung $\phi_{null}$
NH3	.....	NH <sub>3</sub> = Ammoniak
o	.....	Outer = äußerer z.B. bei Durchmesser
out	.....	Outgoing = abgehend, ausgehend
overall	.....	Gesamt, insgesamt, übergreifend
ph	.....	Preheater = Vorwärmer
pump	.....	Pumpe
rohre	.....	Rohre z.B. bei Anzahl der Rohre
s	.....	Steam = Dampf
sat	.....	Saturated = gesättigt
sol	.....	Solar
syn	.....	Synthese
system	.....	Gesamtes System
th	.....	Thermisch
turb	.....	Turbine
V	.....	Vapor = Dampf
vessel	.....	Speicherbehälter

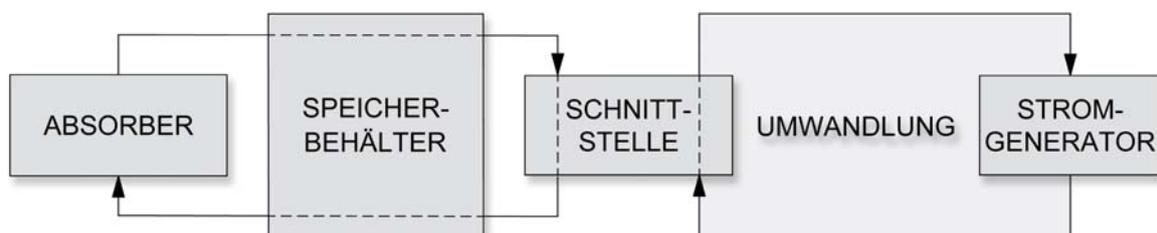
# 1 Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich einerseits allgemein mit solarthermischen Kraftwerken auf Ammoniak-Basis und andererseits mit einem an der *Technischen Universität Wien* am *Institut für Energietechnik und Thermodynamik* untersuchtem solarthermischen Kraftwerksprojekt auf Ammoniak-Basis. Der Projektteil dieser Arbeit untersucht und behandelt einen Teil dieses Kraftwerks, den überkritischen Rankine-Kreislauf.

Solarenergie gewinnt neben den anderen erneuerbaren Energiequellen wie Windenergie, Wasserkraft, Erdwärme, Wellen- und Gezeitenkraft etc. immer mehr an Bedeutung. Dies ist unter anderem auf das zunehmende Umweltbewusstsein zurückzuführen, darauf, dass es in Zukunft eine Mangel an fossilen Brennstoffen geben wird und auf die damit einhergehende, absehbare Preissteigerung der konventionellen Energiequellen.

Der Trend in Richtung „Grüne Energien“ nimmt also weiterhin zu, was zu einer notwendigen Weiterentwicklung der vorhandenen Technik führt. Dies beinhaltet unter anderem auch die Weiterentwicklung der solarthermischen Kraftwerke betreffend Effizienz und Wirtschaftlichkeit.

Abbildung 1 zeigt ein vereinfachtes Schema des allgemeinen Aufbaus eines solarthermischen Kraftwerks bestehend aus zwei geschlossenen Kreisläufen, einer Schnittstelle, einem Absorber am Anfang und einem Strom-Generator am Ende.

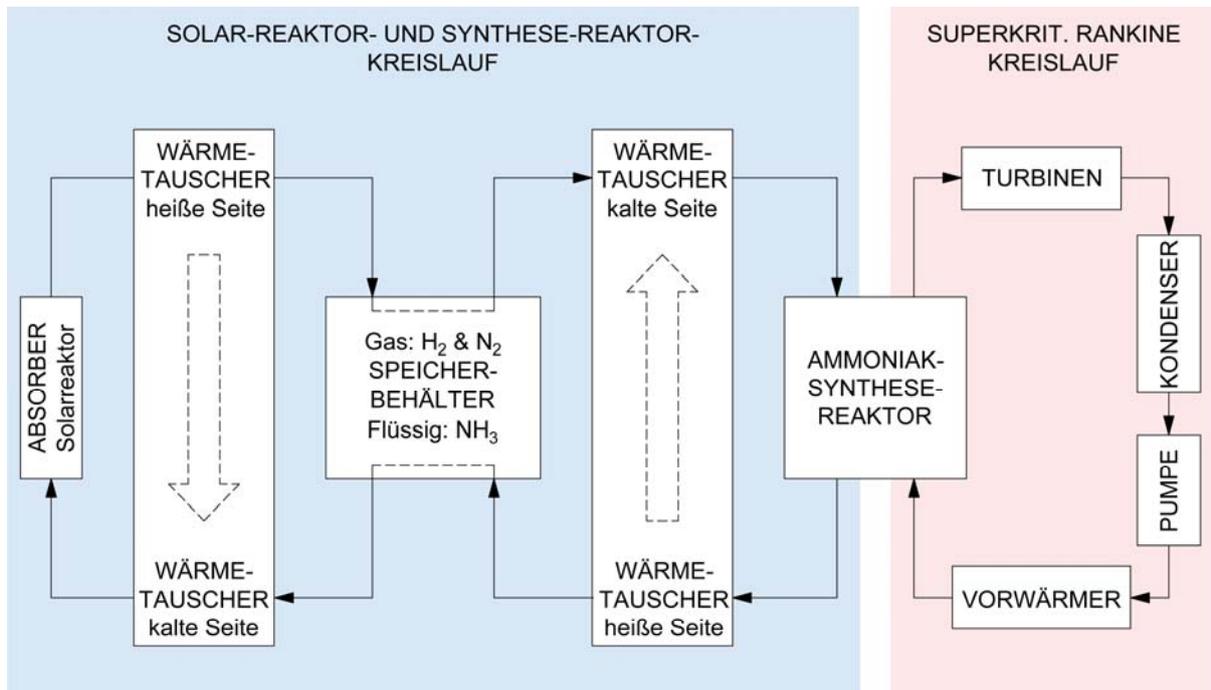


**Abbildung 1: allgemeiner Aufbau eines solarthermischen Kraftwerks**

In den folgenden Kapiteln werden diese einzelnen Teile kurz erläutert bevor in Kapitle 6 der zweite erwähnte Kreislauf, der Rankine-Kreislauf zur Umwandlung der thermischen Energie in mechanische und schlussendlich elektrische Energie, anhand des an der *Technischen Universität Wien* am *Institut für Energietechnik und Thermodynamik* bearbeiteten solarthermischen Kraftwerks auf Ammoniak-Basis

mittels der Software *Epsilon Professional* genauer analysiert wird. Dazu werden nicht experimentelle Zahlenwerte sondern industriell sinnvolle Werte z.B. für Wärmestrom  $\dot{Q}$  und Massenstrom  $\dot{m}$  herangezogen.

In Abbildung 2 ist das Globale System dieses untersuchten solarthermischen Kraftwerks etwas genauer dargestellt.



**Abbildung 2: Globales System**

Im blau hinterlegten geschlossenen Kreislaufsystem passiert eine fixe Menge der Fluide Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff abwechselnd den energiespeichernden (Dissoziation) und den energiefreisetzenden (Synthese) Reaktor.

Im rot hinterlegten Rankine-Kreislauf wird Wasserdampf als Energieträger dazu verwendet, die in der Schnittstelle der beiden Kreisläufe, dem Ammoniak-Synthese-Reaktor, freigesetzte Energie für die Grundleistung eines Netzes heranzuziehen.

## 2 Absorber: Solarkollektor und Ammoniak-Dissoziation

Der (Solar-)Absorber ist der Bestandteil des thermochemischen Solarkraftwerks, der zur Aufnahme (Absorption) der Wärmeenergie der Sonnenstrahlung dient. Es gibt verschiedene Arten von Solarkraftwerken, z.B. Solarturmkraftwerke, Fresnel-Kollektoranlagen, Parabolrinnen- und Dish-Stirling-Kraftwerke als CSP-Kraftwerke d.h. konzentrierte Solarkraftwerke. Bei Solarturmkraftwerken, wie dem in dieser Arbeit bearbeiteten, wird die einfallende Solarstrahlung durch ein Heliostatenfeld auf einen Absorberturm fokussiert.

Die aufgenommene Wärme startet den Ammoniak-Dissoziations-Vorgang und damit den Vorgang der Wärmeenergiespeicherung, welche in diesem Kapitel erläutert wird.

### 2.1 Wärmeenergiespeicherung

Es gibt drei Haupttypen von Wärmeenergiespeicherung:

- Sensible
- Latente
- Chemische (Sorption und thermochemische)

Sensible Wärmespeicher werden in der Regel bei großen Anlagen angewandt. Dabei wird Wärmeenergie gespeichert und wieder freigesetzt indem ein flüssiges oder festes Speichermedium durch eine Wärmeübertragungsinteraktion erwärmt oder abgekühlt wird. Es kommt hierbei jedoch nicht zu Phasenänderungen.

Diese Wärmemenge  $Q$  kann ausgedrückt werden als:

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

wobei  $m$  und  $c_p$  die Massenstrom und die spezifische Wärme des Speichermediums und  $\Delta T$  ist die Temperaturdifferenz vor und nach dem Speichervorgang bezeichnen.

Latente Wärmespeicher eignen sich in der Regel für die Niedertemperatur-Wärmequellen und enge Temperaturintervalle. Dies beinhaltet im Gegensatz zur Sensiblen Wärmespeicherung die Veränderung eines Stoffes bei einer fixen Temperatur aus einer Phase in eine andere, z.B. Schmelzen, Verdampfen, Kristallisation, etc., wobei Energie gespeichert wird.

Die gespeicherte Energie während eines Latentspeicherprozess kann wie folgt ausgewertet werden:

$$Q = m \cdot L$$

wobei  $m$  die Masse und  $L$  die spezifische latente Wärme des Phasenwechselmaterials ist.

Chemische Wärmespeicher sind besonders für langfristige Lagerung, z.B. saisonale Speicherung der Sonnenwärme, geeignet. Diese Kategorie umfasst neben der im folgenden Abschnitt genauer beschriebenen und im *TU Wien* Projekt angewandten thermochemische Energiespeicherung noch die Sorptionssysteme, welche hier jedoch nicht weiter erläutert werden.<sup>1</sup>

### 2.1.1 Thermochemischer Energiespeicher

In thermochemischen Energiespeichern wird Energie nach einer Dissoziationsreaktion gespeichert und dann in einer chemisch umgekehrten Reaktion zurückgewonnen. Thermochemische Energiespeicher haben eine höhere Speicherdichte als die anderen Arten von Wärmespeicher, so dass große Energiemengen in geringen Mengen an Speicherstoffen gespeichert werden können.

Das Hauptprinzip der thermochemischen Wärmespeicherung beruht auf einer Reaktion, die rückgängig gemacht werden kann:



In dieser endothermischen Reaktion absorbiert ein thermochemisches Material ( $C$ ) Energie und wird chemisch in zwei Komponenten ( $A$  und  $B$ ), die separat gespeichert werden können, umgewandelt. Die umgekehrte Reaktion tritt auf, wenn die Materialien  $A$  und  $B$  vereinigt werden und  $C$  gebildet wird. Energie wird in dieser exothermischen Reaktion freigesetzt und bildet die gewonnene Wärmeenergie aus dem Wärmeenergiespeicher. Die Speicherkapazität dieses Systems ist die Reaktionswärme bei der Bildung von Material  $C$ .

Bei der thermochemischen Speicherreaktion ist  $C$  das thermochemische Material (TCM) für die Reaktion und die Materialien  $A$  und  $B$  sind die Reaktanden. Substanz  $A$  kann ein Hydroxid, Hydrat, Carbonat, Ammoniakat, Stickstoff usw. und  $B$  kann

---

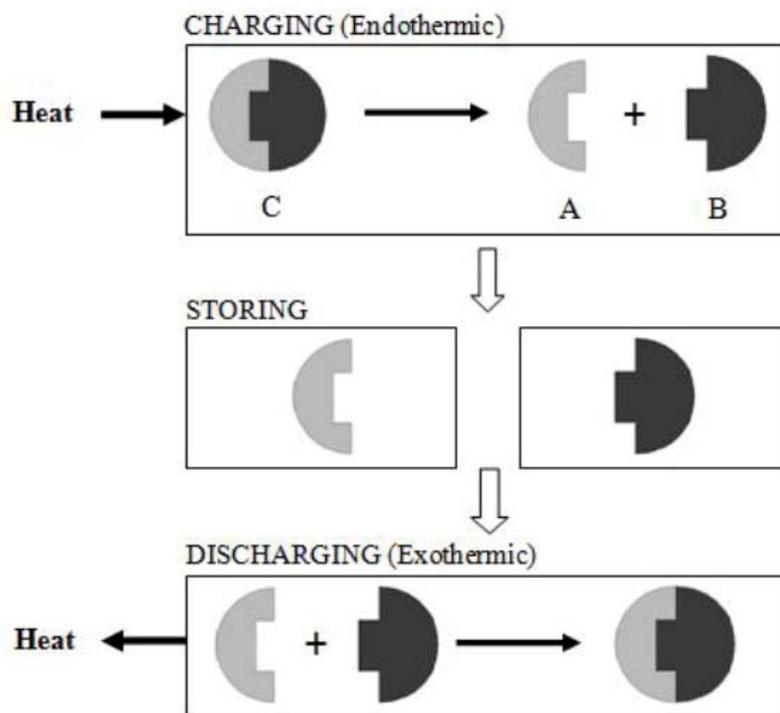
<sup>1</sup> A. H. Abedin, M. A. Rosen - A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems - 2011 [4]

Wasser, CO, Wasserstoff usw. sein. Es gibt keine Einschränkung auf die Phasen, aber normalerweise ist  $C$  ein Feststoff oder eine Flüssigkeit und  $A$  und  $B$  können in beliebiger Phase sein.

Im Allgemeinen umfasst ein Wärmeenergiespeicher-Zyklus drei Hauptprozesse:

- Aufladen = Charging
- Speichern = Storing
- Entladen = Discharging

Diese drei Prozesse sind für die thermochemische Energiespeicherung in Abbildung 3 dargestellt.



**Abbildung 3: Prozesse der thermochemischen Energiespeicherung [4]**

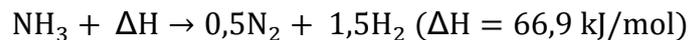
Nach dem Aufladeprozess werden die Komponenten  $A$  und  $B$  getrennt und mit keinem oder geringem Energieverlust gelagert. Üblicherweise findet diese Lagerung bei Umgebungstemperatur statt, wodurch es zu keinen thermalen Verlusten außer beim anfänglich Abkühlen der Komponenten  $A$  und  $B$  nach dem Aufladen kommt. Der Grund für alle anderen Energieverluste ist der Abbau der Materialien.<sup>2</sup>

<sup>2</sup> A. H. Abedin, M. A. Rosen - A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems - 2011 [4]

## 2.1.2 Thermochemische-Solarenergiespeicherung auf Ammoniak-Basis

Flüssiges Ammoniak ist für große thermische Solaranlagen aufgrund der Speicherung von Wärmeenergie in seinen chemischen Bindungen, zum Beispiel während der Sonneneinstrahlung und der anschließenden Rückgewinnung aus der exothermen Synthese, geeignet.

Die Dissoziation von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) wird wie folgt beschrieben:



Ammoniak bleibt bei Temperaturen über seinem Schmelzpunkt bei -77,73 °C in flüssiger Form und besitzt bei seinem Siedepunkt bei -33,34 °C eine Dichte von 681,9 kg/m<sup>3</sup>. Deshalb muss es entweder bei sehr niedriger Temperatur oder bei sehr hohem Druck gespeichert werden.

Ein häufig verwendetes Verfahren zur Herstellung von Ammoniak ist das Haber-Bosch-Verfahren, welches zuerst von Fritz Haber im Jahr 1909 vorgestellt und von Carl Bosch bis ins Jahr 1913 zu einem industriellen Verfahren weiterentwickelt wurde. Sowohl Haber und als auch Bosch wurden für ihre Erfindungen mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Ammoniak wurde im Ersten Weltkrieg in Deutschland für die Herstellung von Sprengstoffen verwendet. Stärker genutzt wurde das Haber-Bosch-Verfahren bei der Herstellung von Düngemittel wie Harnstoff und Ammoniumnitrat. Rund 70% des erzeugten Ammoniaks wurde aus Erdgas als Ausgangsstoff und der Rest vor allem aus Kohle hergestellt.

Für den Vergleich der verschiedenen Speichermedien kann man die Energiespeicherdichte heranziehen. Dieser Wert beschreibt, wie groß die erforderliche Größe des Speichers sein muss um die erforderliche Menge an Energie speichern zu können. Die Menge der speicherbaren Energie variiert stark mit der Art des Energieträgers. Thermochemische Energieträger bieten mit Energiespeicherdichten in der Größenordnung von 10 MJ/kg die höchsten Energiespeicherdichten. Vergleichsweise bieten, wie in Abbildung 4 dargestellt, latente Wärmespeicher wie Phase Change Materials nur eine Energiespeicherdichte

von 1 MJ/kg und Sensible Thermische Speicher wie heißes Wasser sogar nur  $10^{-1}$  MJ/kg.<sup>3</sup>

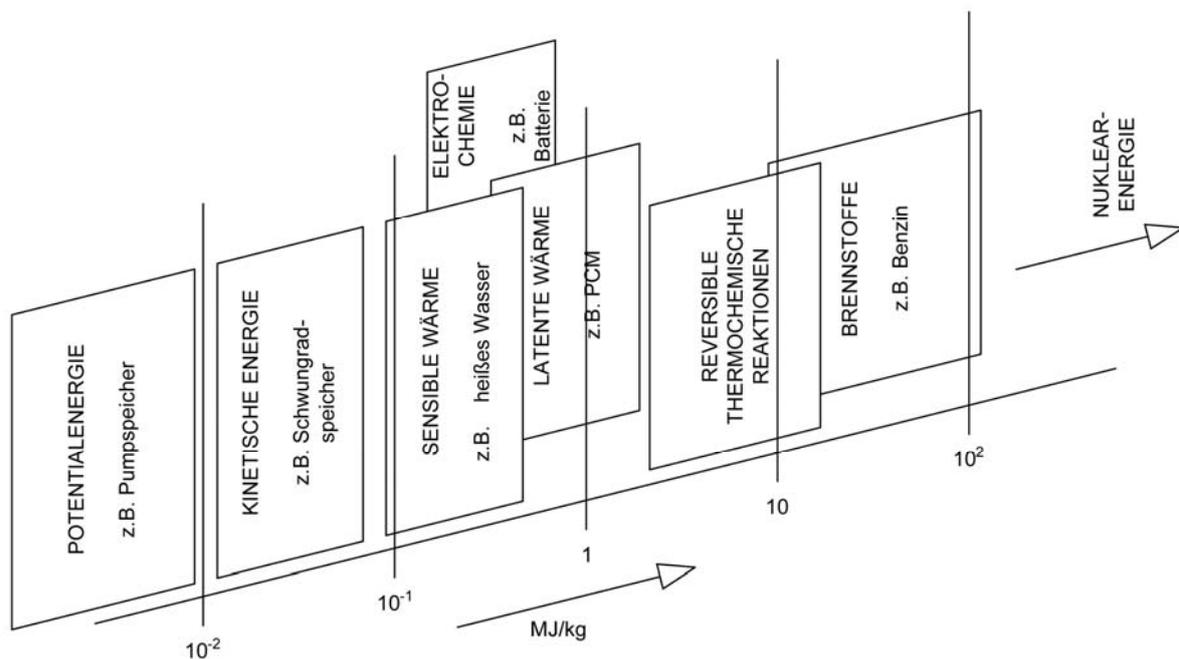


Abbildung 4: Energiespeicherdichte für verschiedene Energieträger [5]

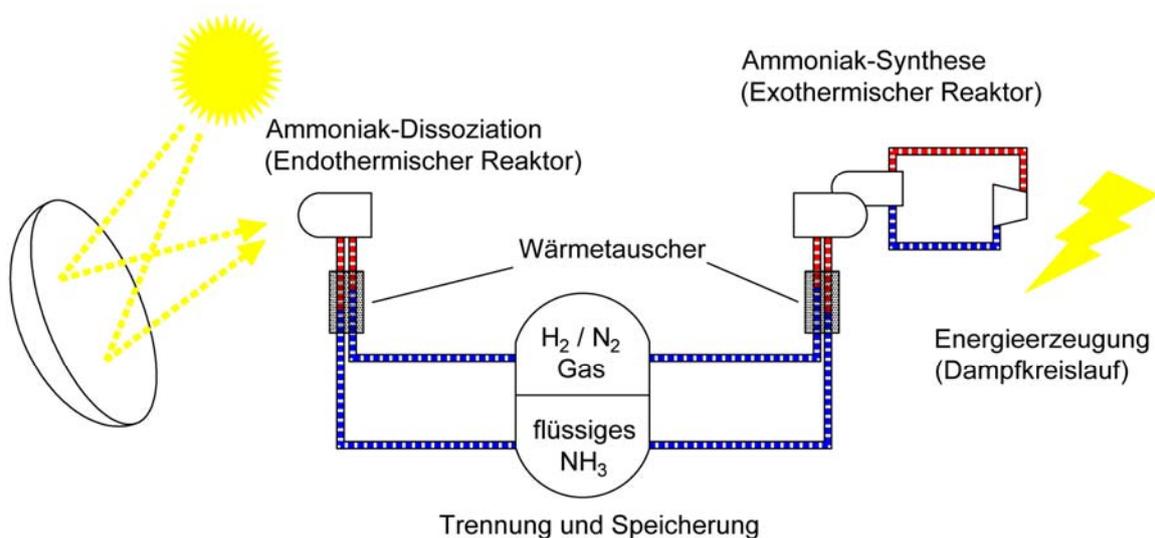


Abbildung 5: Aufbau eines Ammoniak-Synthese-Reaktor-Systems mit geschlossenem Kreislauf [1]

In Abbildung 5 ist eine Thermo-Solar-Kraftwerk schematisch dargestellt. In diesem geschlossenen Kreislaufsystem passiert eine fixe Menge Ammoniak abwechselnd

<sup>3</sup> S. Siddiq - Optimal Performance Analysis of a Solar Thermal Energy Storage Plant based on Liquid Ammonia - 2013 [5]

den energiespeichernden (Dissoziation) und den energiefreisetzenden (Synthese) Reaktor. Beide enthalten ein Katalysatorbett. Mit einem Rankine-Kreislauf verbunden, könnte die energiefreisetzende Reaktion dazu verwendet werden, die Grundlastleistung für das Netz zu produzieren.

## 2.2 Ammoniak-Dissoziation

Um Solarkraft für die Energieerzeugung nutzen zu können, muss diese mittels eines Absorbers an einen Energieträger übergeben werden. Im Falle des hier untersuchten Projekts ist der Energieträger Ammoniak und die Übertragung findet mittels Ammoniak-Dissoziation statt. Die Aktivierung dieser endothermischen Reaktion erfolgt durch die Sonneneinstrahlung auf den Absorber.

Von den unterschiedlichen Arten der Solarkraftwerke wurde für das in der Einleitung erwähnte Projekt der *TU Wien* und damit auch für diese Arbeit ein CSP-Kraftwerk, das heißt ein konzentriertes Solarkraftwerk, und insbesondere ein Solarturmkraftwerk gewählt. Dabei wird die Sonneneinstrahlung von mehreren die Sonne verfolgenden Flachspiegeln, den sogenannten Heliostaten, auf den Absorber auf der Spitze des Turms des Kraftwerks konzentriert. (Siehe dazu Abbildung 6) Andere Beispiele sind Fresnel-Kollektoranlagen, Parabolrinnen-, und Dish-Stirling-Kraftwerke, die hier jedoch nicht weiter erläutert werden.

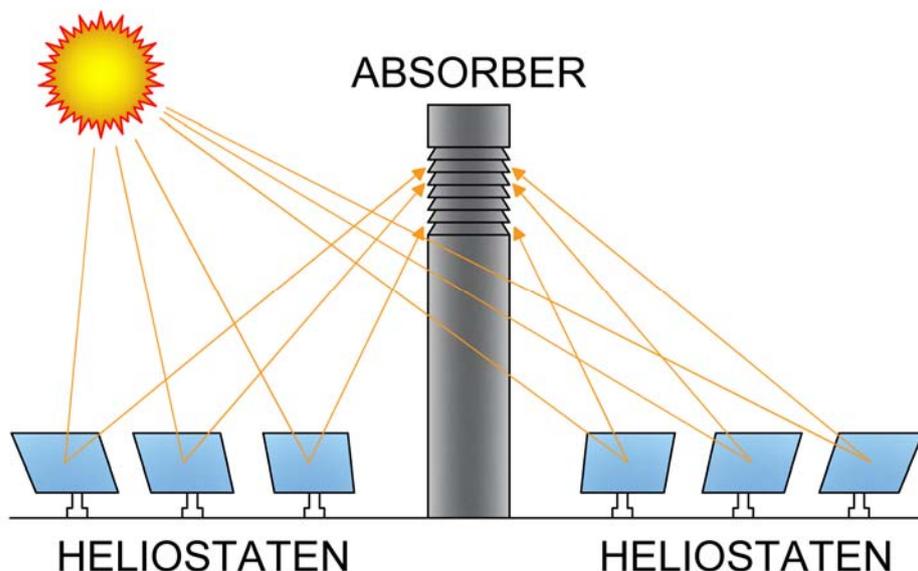
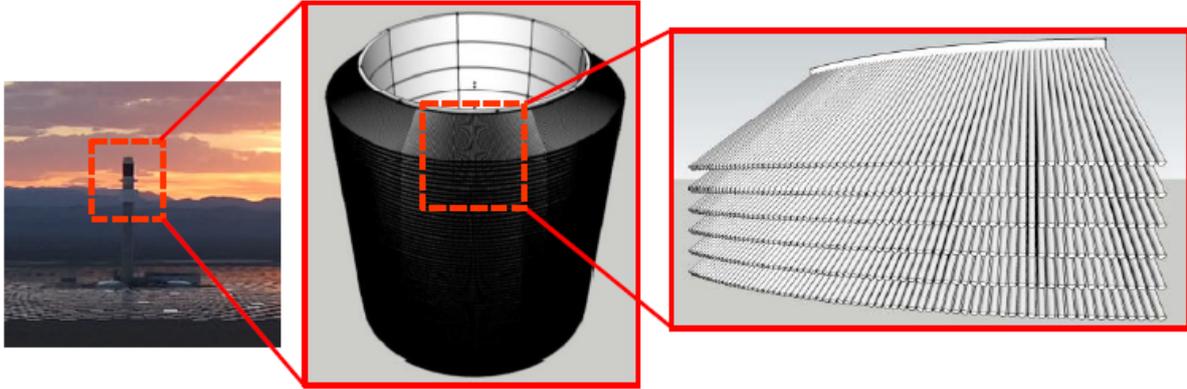
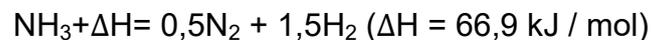


Abbildung 6: Heliostaten und zentraler Absorber



**Abbildung 7: Beispiel eines Absorberturms mit Konzeptdarstellung des Dissoziationsabsorbers und einer Nahaufnahme eines Panels [7]**

Die Dissoziation von Ammoniak



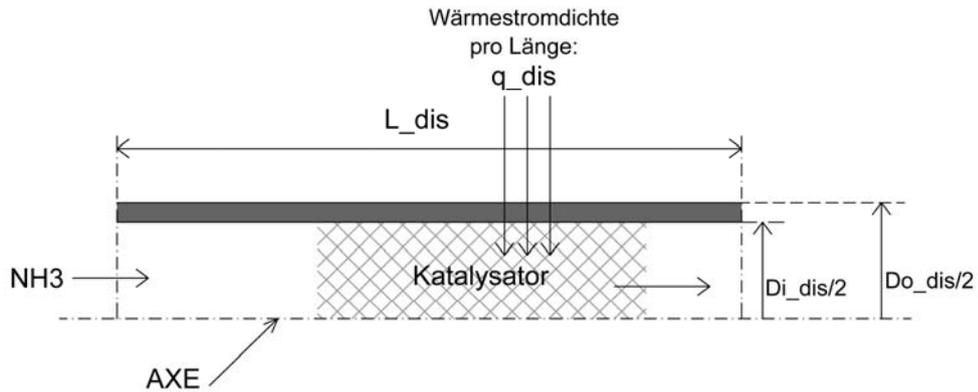
ist eine endotherme Reaktion, die durch thermo-katalytische Zersetzung unter Verwendung von Katalysatoren durchgeführt werden kann.

Der Reaktor enthält ein Katalysatorbett, welches die Dissoziation von Ammoniak bei erforderlicher Temperatur und Druck in gasförmigen Stickstoff und Wasserstoff, genannt "Syngas", erleichtert.

Die Tatsache, dass es bei der Ammoniakdissoziationsreaktion keine Nebenreaktionen geben kann, macht solare Dissoziationsreaktoren leicht steuerbar und leicht umsetzbar.

### **2.3 Ammoniak-Dissoziation anhand des Projektbeispiels**

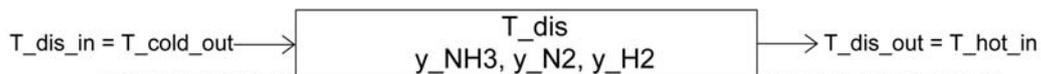
Der Dissoziations-Reaktor des *TU Wien*-Projekts wurde bereits in *Matlab* programmiert und analysiert. In Abbildung 8 ist die Geometrie des Dissoziations-Reaktors als Schnitt dargestellt. Die Dissoziationsreaktion wird im Katalysator durch die einfallenden Sonnenstrahlen d.h. durch den Solarwärmestrom  $Q$  verursacht.



**Abbildung 8: Geometrie des Dissoziations-Reaktors [10]**

Der Eingangsstrom in Richtung des solar betriebenen Dissoziationsreaktors besteht aus flüssigem Ammoniak und kommt aus dem Hochdruckspeicher. Der Eingangsstrom wird durch Hindurchleiten durch einen Gegenstromwärmetauscher vorgewärmt, um seine Temperatur zu erhöhen. Der Ausgangs-Syngas-Strom, bestehend aus Stickstoff, Wasserstoff und kleinen Mengen anderer Gase, verliert Wärme im Wärmetauscher und wird anschließend in den Speichertank eingespeist. Der Zufuhrstrom aus dem Vorratstank wird auf den für die Synthese erforderlichen Druck von ca. 50 bar druckverdichtet.

In Abbildung 9 ist die für Matlab angewandte Nomenklatur dargestellt.



**Abbildung 9: Nomenklatur des Dissoziations-Reaktors [10]**

### 3 Zwischenspeicherung: Speicherbehälter und Wärmetauscher

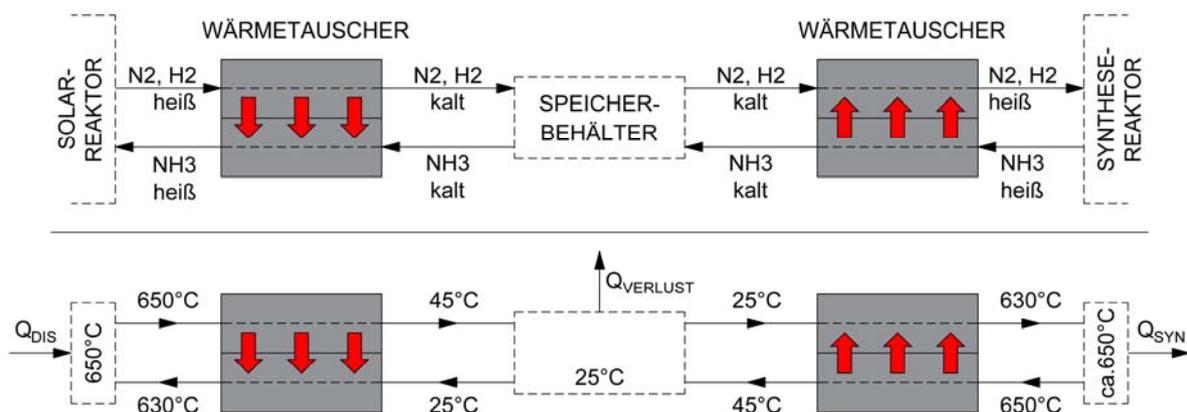
Wie im letzten Kapitel erklärt worden ist, wird mit Hilfe der endothermischen Reaktion im Solar-Reaktor, der Dissoziation, in der gasförmigen Stickstoff-Wasserstoff-Mischung die solare Wärmeenergie als thermochemische Energie gespeichert. Bevor diese Energie zum Beispiel in der Nacht mittels Ammoniak-Synthese wieder freigesetzt und in das Netz eingespeist wird, wird sie im Speicherbehälter zwischengelagert.

Im selben Speicherbehälter wird gleichzeitig das flüssige Ammoniak nach der exothermischen Reaktion im Synthesereaktor, wie diese in Kapitel 4 beschrieben ist, gelagert, bevor es wieder dem Kreislauf folgend im Dissoziationsreaktor gespalten wird.

Für die Ammoniak-Dissoziation bzw. für die Ammoniak-Synthese muss das Fluid auf die richtige Temperatur gebracht werden. Dazu wird jeweils ein Gegenstrom-Wärmetauscher zwischen Speicherbehälter und Dissoziations-Reaktor und ein Wärmetauscher zwischen Speicherbehälter und Synthese-Reaktor verwendet.

#### 3.1 Wärmetauscher anhand des Projektbeispiels

Vor beiden Reaktoren sind Wärmetauscher angeordnet, um die überschüssige Wärme der ausströmenden Fluide auf die in die Reaktoren einströmende Fluide zu übertragen.

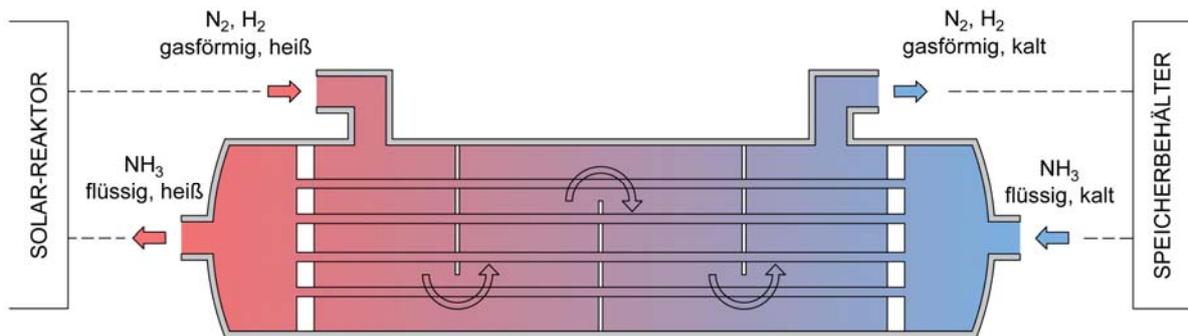


**Abbildung 10: Schematische Darstellung der Wärmetauscher im Solar-Reaktor- und Synthese-Reaktor-Kreislauf**

Im Projektbeispiel der *TU Wien* werden im einfachen Fall Shell-and-Tube-Wärmetauscher benutzt. Diese können auch bei höheren Temperaturen und hohem

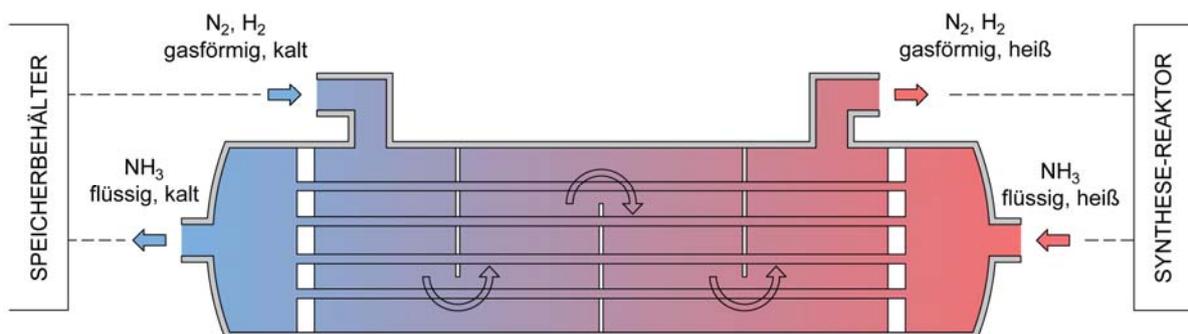
Druck verwendet werden. Im Shell-and-Tube-Wärmetauscher fließen die Fluide im Gegenstrom.

In Abbildung 11 ist der entsprechende Wärmetauscher zwischen Solar-Reaktor und Speicherbehälter dargestellt. Es wird gezeigt, dass das heiße  $\text{N}_2\text{-H}_2$ -Gasgemisch aus dem Solar-Reaktor die kalte  $\text{NH}_3$ -Flüssigkeit im Wärmetauscher erhitzt, damit letzteres die passende Temperatur für die Dissoziations-Reaktion erlangt.



**Abbildung 11: Shell-and-Tube-Wärmetauscher zwischen Solar-Reaktor und Speicherbehälter**

In Abbildung 12 ist der Wärmetauscher zwischen Speicherbehälter und Synthesereaktor dargestellt. Hier wird das  $\text{N}_2\text{-H}_2$ -Gasgemisch vom aus dem Reaktor kommenden heißen, flüssigen Ammoniak erhitzt, damit ersteres die passende Temperatur für die Ammoniak-Synthese-Reaktion erlangt.



**Abbildung 12: Shell-and-Tube-Wärmetauscher zwischen Speicherbehälter und Synthesereaktor**

Die einfache Formel für die Wärmeübertragung

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot C_p \cdot \Delta T, \quad \dot{C}_p = \dot{m} \cdot C_p$$

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T_{log}$$

Die logarithmische Temperaturdifferenz ist immer die größerer minus der kleineren Temperaturdifferenz. Das ist abhängig von der spezifischen Wärmekapazität  $C_p$ .

Annahme:  $(T_1 - t_2) > (T_2 - t_1)$

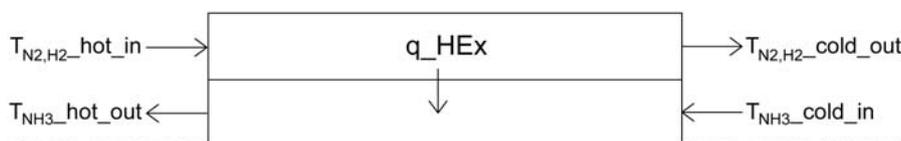
$$\Delta T_{log} = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{(T_1 - t_2)}{(T_2 - t_1)}} = LMTD$$

$T_1$ : Temperatur des Fluids am Rohreingang

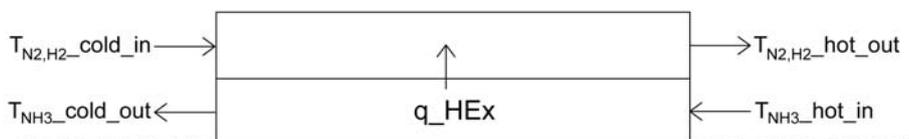
$T_2$ : Temperatur des Fluids am Rohrausgang

$t_1$ : Temperatur des Fluids am Shell-Eingang

$t_2$ : Temperatur des Fluids am Shell-Ausgang



**Abbildung 13: Nomenklatur Wärmetauscher zw. Solar-Reaktor und Speicherbehälter [10]**



**Abbildung 14: Nomenklatur Wärmetauscher zwischen Speicherbehälter und Synthese-Reaktor [10]**

Globale Energiebilanz:  $\dot{Q} = \dot{C}_p \cdot \Delta T$

$$\dot{m}_{hot} \cdot C_{p,hot} \cdot (T_{hot,in} - T_{hot,out}) = \dot{m}_{cold} \cdot C_{p,cold} \cdot (T_{cold,out} - T_{cold,in}) = k \cdot A \cdot \Delta T_{log}$$

Als Alternative zum Shell-and-Tube-Wärmetauscher ist ein Druck-Rippenrohr-Wärmetauscher angedacht. Diese Variante ist ein perfekter Gegenstrom-

Wärmetauscher, hat eine geringere Rohr-Länge, ist kompakt und hat ein geringeres Gewicht. Rippen sind sensibel auf Verschmutzung, das sollte aber bei  $N_2$ ,  $H_2$  und  $NH_3$  kein Thema sein.

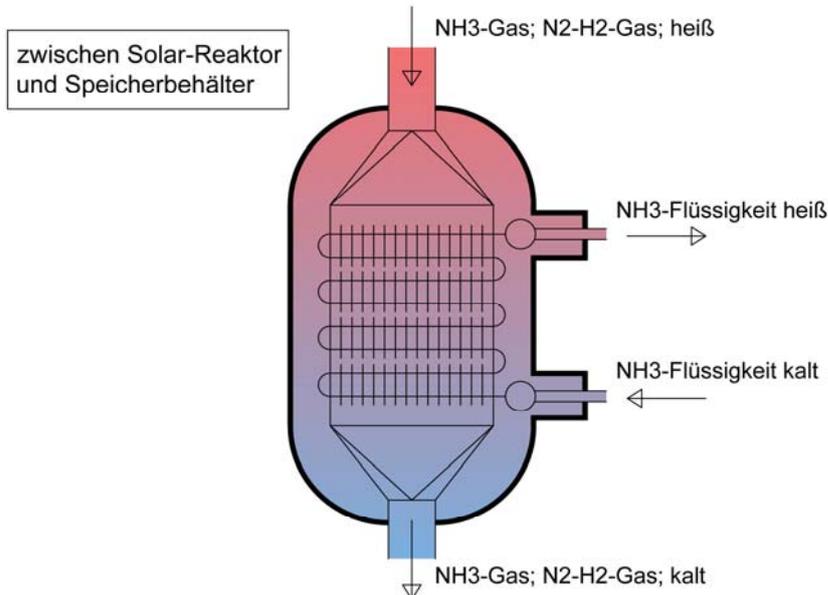
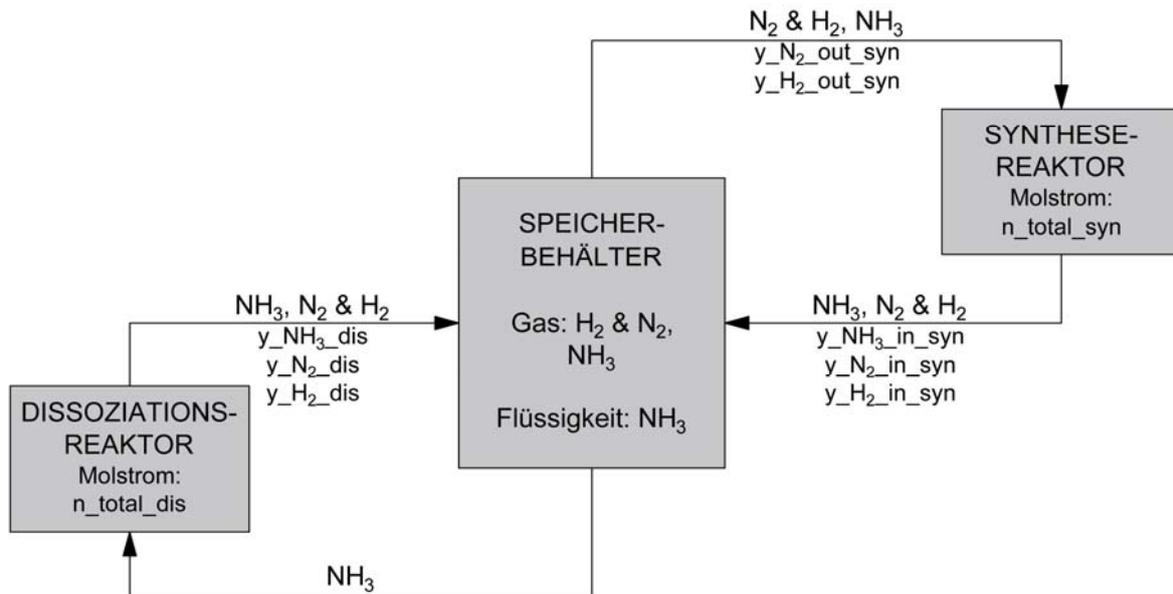


Abbildung 15: Druck-Rippenrohr-Wärmetauscher

### 3.2 Ammoniak-Speicherung anhand des Projektbeispiels

Das thermochemische Closed-Loop-Solarkraftwerk des Projekt-Beispiels arbeitet bei einem Druck über dem Umgebungstemperatur-Sättigungs-Druck von Ammoniak ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 10.032 \text{ bar}$ ) und zwar bei einem Druck von ca. 50 bar. Der Ammoniak-Anteil im Speicher ist weitgehend als eine Flüssigkeit vorhanden. Stickstoff und Wasserstoff sind hauptsächlich gasförmig. Daher kann für die Speicherung von Syngas und flüssigem Ammoniak ein gemeinsamer Speicher verwendet werden.



**Abbildung 16: Eingänge und Ausgänge [10]**

Im Folgenden werden einige Formel-Zusammenhänge und Ergebnisse aus der Studentearbeit von E. Bertrand [10] präsentiert.

- Stickstoff und Wasserstoff sind anfangs in stöchiometrischer Proportion vorhanden  
Molbilanz über einen bestimmten Zeitraum ( $t, t+dt$ )

Ammoniakbilanz um den Speicherbehälter:

$$n_{\text{NH}_3}(t + dt) = n_{\text{NH}_3}(t) + \dot{n}_{\text{total,dis}} \cdot dt \cdot (y_{\text{NH}_3,\text{dis}} - 1) + \dot{n}_{\text{total,syn}} \cdot dt \cdot (y_{\text{NH}_3,\text{syn}})$$

Die Ammoniakbilanz setzt sich aus dem Ammoniak im Speicherbehälter und dem in der  $dt$ -Zeit von den zwei Reaktoren ankommenden Ammoniak zusammen und wird um das Ammoniak, welches zum Dissoziations-Reaktor fließt, reduziert.

Stickstoffbilanz um den Speicherbehälter:

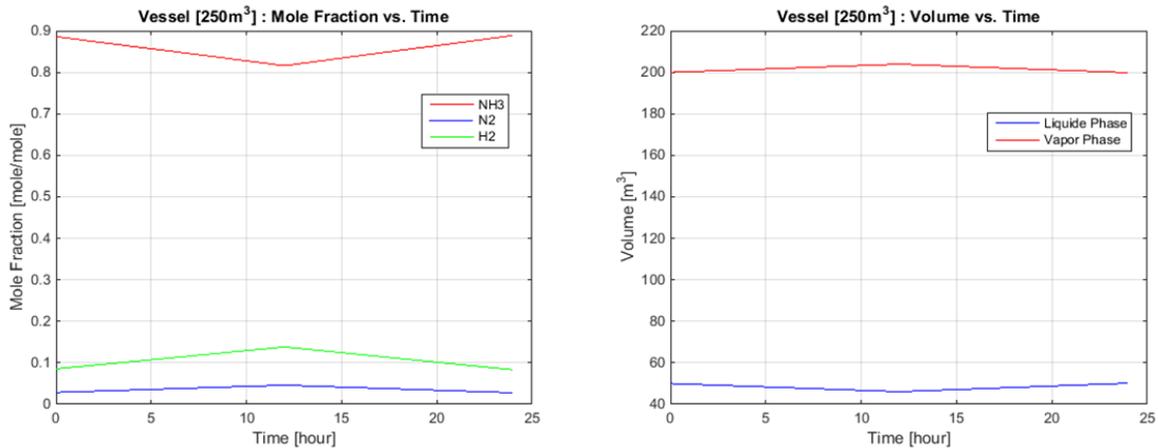
$$n_{\text{N}_2}(t + dt) = n_{\text{N}_2}(t) + \dot{n}_{\text{total,dis}} \cdot dt \cdot (y_{\text{N}_2,\text{dis}}) + \dot{n}_{\text{total,syn}} \cdot dt \cdot (y_{\text{N}_2,\text{syn,in}} - y_{\text{N}_2,\text{syn,out}})$$

Die Stickstoffbilanz setzt sich aus dem Stickstoff im Speicherbehälter und dem in der  $dt$ -Zeit von den zwei Reaktoren ankommenden Stickstoff zusammen und wird um den Stickstoff, welcher zum Synthese-Reaktor fließt, reduziert.

Wasserstoffbilanz um den Speicherbehälter:

$$n_{\text{H}_2}(t + dt) = n_{\text{H}_2}(t) + \dot{n}_{\text{total,dis}} \cdot dt \cdot (y_{\text{H}_2,\text{dis}}) + \dot{n}_{\text{total,syn}} \cdot dt \cdot (y_{\text{H}_2,\text{syn,in}} - y_{\text{H}_2,\text{syn,out}})$$

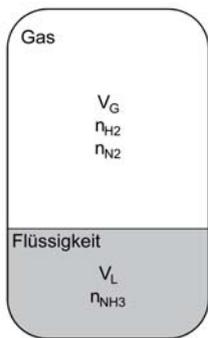
Die Wasserstoffbilanz setzt sich aus dem Wasserstoff im Speicherbehälter und dem in der dt-Zeit von den zwei Reaktoren ankommenden Wasserstoff zusammen und wird um den Wasserstoff, welcher zum Synthese-Reaktor fließt, reduziert.



**Abbildung 17 : Globale Molfraktionen und Phasenvolumen [10]**

- Das System läuft 24 Stunden pro Tag: Während des Tages arbeiten der Absorber- und der Synthese-Teil des Kreislaufs. Während der Nacht hingegen arbeitet nur der Synthese-Teil.

Flüssig- und Gas-Phasen-Zusammensetzung des Speicherbehälters



$$\rho = \textit{konstant}$$

$$pV = nRT, \quad V_G = V_{\textit{vessel}} - V_L$$

$$p = \frac{(n_{H_2} + n_{N_2})RT}{V_G}$$

- N<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Partialdruck

$$p_{N_2} = \frac{n_{N_2} R T_{\textit{ambient}}}{V_G}, \quad p_{H_2} = \frac{n_{H_2} R T_{\textit{ambient}}}{V_G}$$

N<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Molfraktionen in Flüssig-Phase: Henrys Gesetz

$$y_{L,N_2} = \frac{p_{N_2}}{K_{N_2}}, \quad y_{L,H_2} = \frac{p_{H_2}}{K_{H_2}}, \quad y_{L,NH_3} = 1 - (y_{L,N_2} + y_{L,H_2})$$

- Henry-Konstante : bei T<sub>ambient</sub> = 25°C

$$K_{N_2} = 9,077 * 10^4 \textit{ bar}, \quad K_{H_2} = 7,099 * 10^4 \textit{ bar}$$

NH3-Molfraktion in Gas-Phase: Raoult's Gesetz

$$y_{V,NH3} = \frac{y_{L,NH3} P_{sat,NH3}}{p}$$

- Raoult's Gesetz: NH3-Gas-Druck bei 25°C

$$P_{sat,NH3} = 9,5 \text{ bar}$$

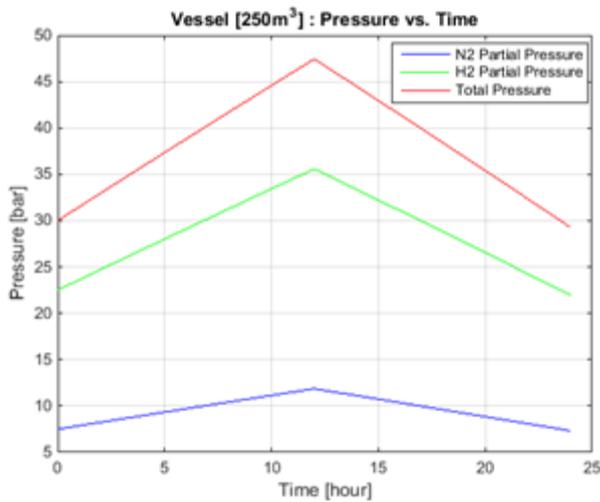
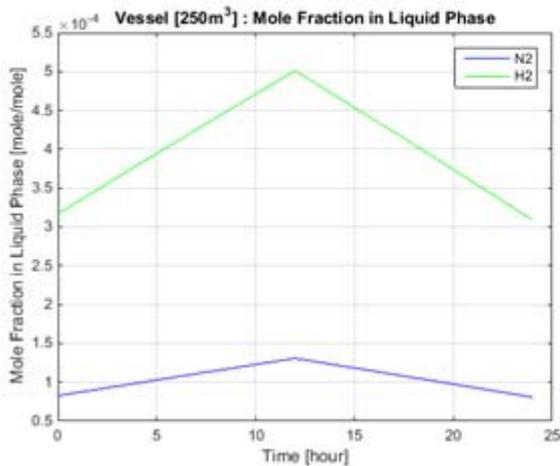


Abbildung 18: Druck in Gas-Phase im Speicherbehälter [10]

N2 and H2 molar fractions in liquid phase  
Henry's law



Molar fractions in vapour phase  
Raoult's law

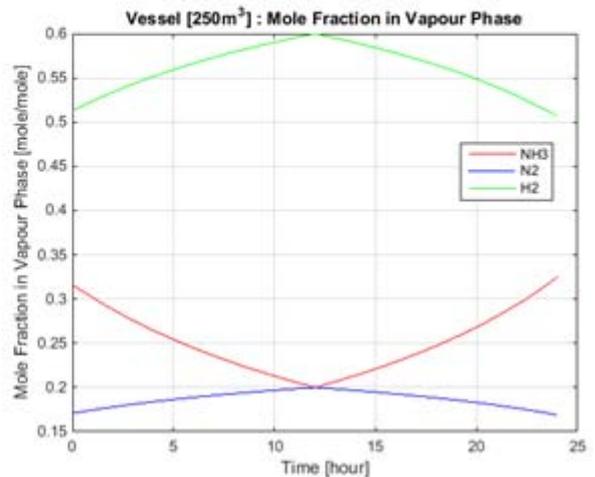


Abbildung 19 : Flüssig- und Gas-Phasen-Zusammensetzung im Speicherbehälter [10]

## 4 Schnittstelle: Ammoniak-Synthese-Reaktor

Zusammen mit der in Kapitel 2 beschriebenen Ammoniak-Dissoziation bildet die in diesem Kapitel beschriebene Ammoniak-Synthese einen geschlossenen Kreislauf mit dem Ziel der Wärmeenergiespeicherung. Die Ammoniak-Synthese dient dabei der Wiederfreisetzung der gespeicherten Wärmeenergie zu einem gewünschten Zeitpunkt.

### 4.1 Vorarbeiten zur Ammoniak-Synthese für Solarkraftwerke

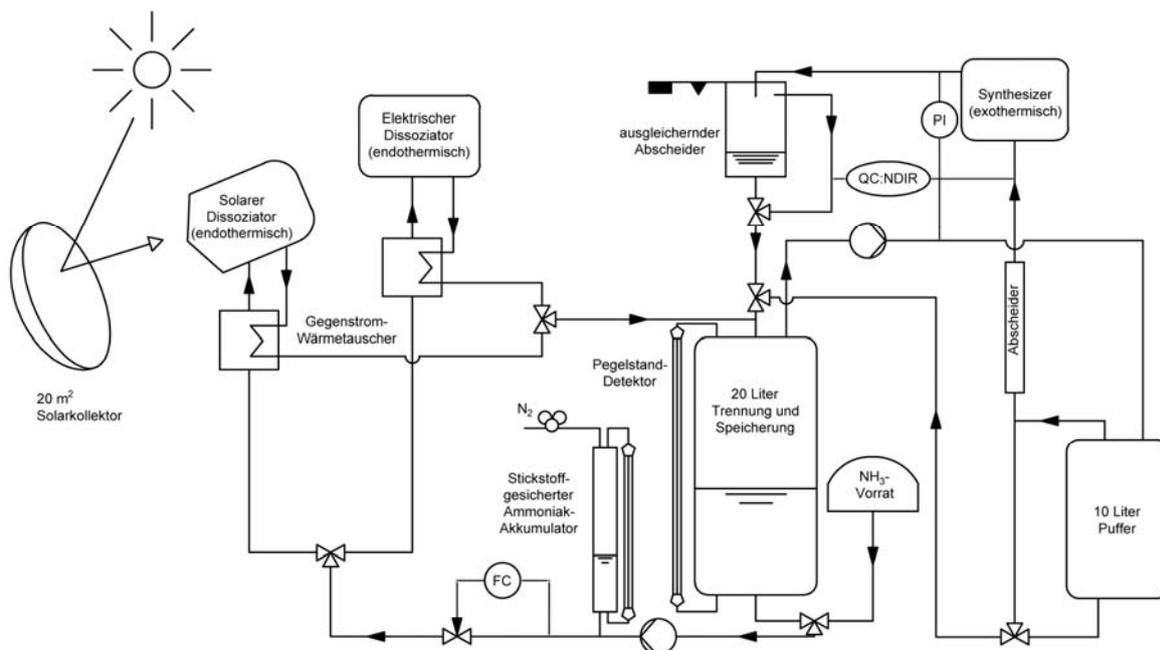
Das Konzept der auf Ammoniak basierenden Energiespeicherung für solarthermische Kraftanlagen wurde zuerst von Peter Carden im Jahr 1974 an der *Australian National University*, kurz *ANU*, vorgeschlagen. Zunächst wurden thermodynamischen Daten für die erste Bewertung der theoretischen Grenzen der thermischen Effizienz und der Arbeitsproduktion benutzt. Es wurde festgestellt, dass das Reaktionsgleichgewicht selbst einer ultimativen Umwandlungswirkungsgrenze von 54% bei 30 MPa (300 Atmosphären) entspricht. Ansätze, Wärme zu entfernen und realistische Reaktionsgeschwindigkeiten beizubehalten, bedeuteten, dass in der Realität eine kleinere Zahl erreicht werden würde. Untersuchungen zum Ammoniak-Speichersystem wurden auch in den späten 1970er und frühen 1980er Jahren von einer Gruppe von Forschern an der Colorado State University durchgeführt. Dazu gehörten Konstruktionsstudien, Solarreceiver-Design-Studien und Untersuchungen über Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren.

Weitere Arbeit/Erholung-Analysen und Analysen der exergetischen Effizienz wurden mit Hilfe eines 2D "pseudohomogenen" Festbettreaktor-Rechenmodells durchgeführt. Eine aktualisierte exergetische Systemanalyse wurde von K. Lovegrove im Jahr 1999 abgeschlossen. Diese Untersuchung ergab, dass exergetische Effizienz bis zu 71% im Wärmerückgewinnungs-Reaktor möglich sein würden, was einem gesamten Umwandlungswirkungsgrad von solar zu elektrisch von etwa 20% entsprechen würde.<sup>4</sup>

---

<sup>4</sup> R. Dunn, K. Lovegrove, G. Burgess - A Review Of Ammonia-Based Thermochemical Energy Storage for Concentrating Solar Power - 2011 [3]

Im Jahr 1998 demonstrierte K. Lovegrove von der ANU das weltweit erste solarthermochemische, auf Ammoniak basierende Energietransfer- und Energiespeicher-System mit geschlossenem Kreislauf. Zwei Jahre später fasst er in einem weiteren Artikel die Versuchsergebnisse mit dem 1-kW<sub>chem</sub>-System zusammen und beschreibt ein verbessertes 12-15 kW<sub>sol</sub>-System, welches den vollständigen Input des 20-m<sup>2</sup> großen Solar-Konzentrators der ANU aufnehmen kann.<sup>5</sup>

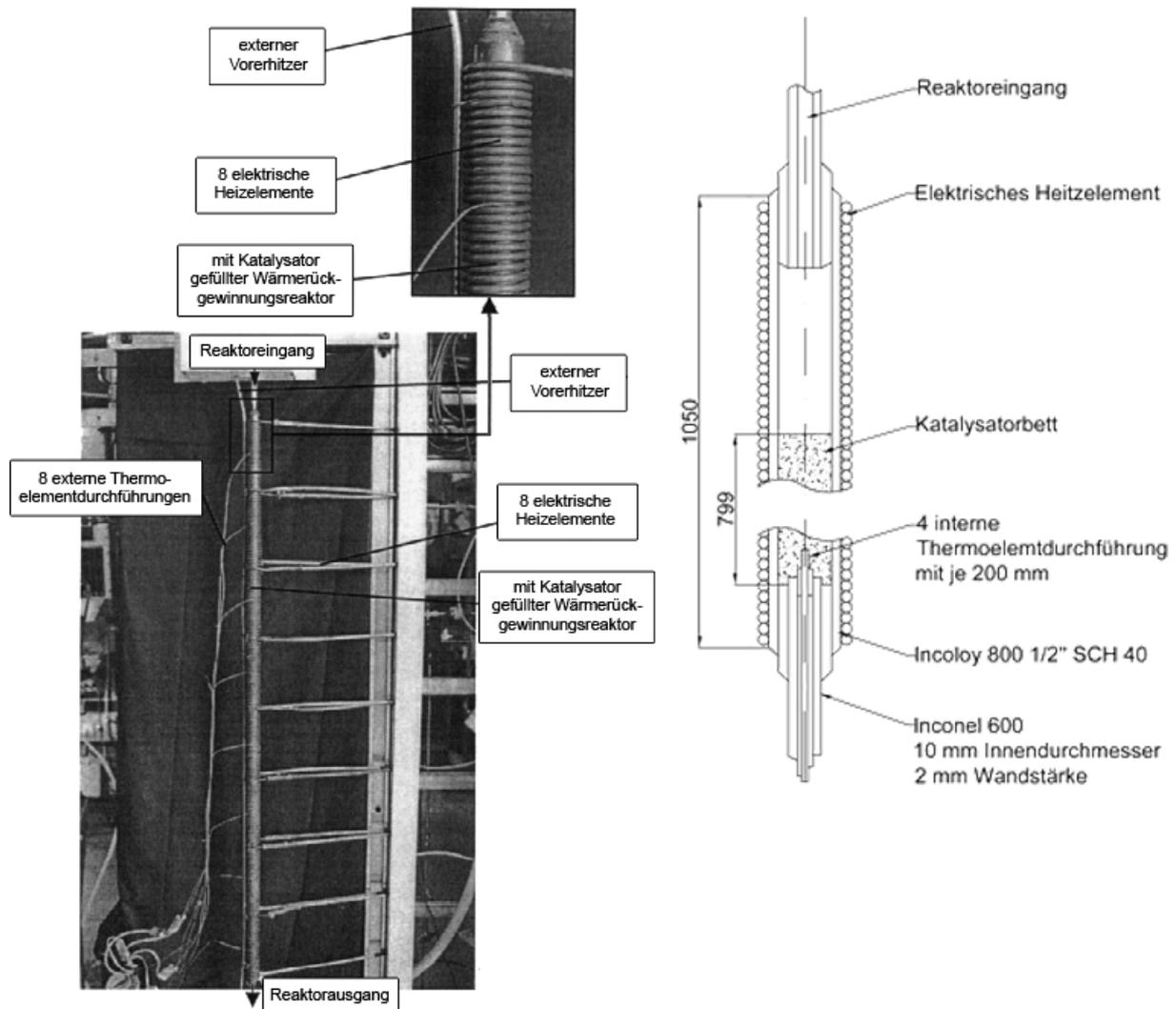


**Abbildung 20: solarbasiertes Energietransfer- und Energiespeichersystem mit geschlossenem Kreislauf nach H. Kreetz und K. Lovegrove [1]**

Abbildung 20 zeigt die entsprechende Versuchsanordnung. Flüssiger Ammoniak und die Wasserstoff-Stickstoff-Gasmischung werden bei Raumtemperatur und unter hohem Druck in einem 20 Liter Speicherbehälter gespeichert. Die Handhabung und Analyse der Reaktionspartner ist bei bis zu 30 MPa möglich.<sup>6</sup>

<sup>5</sup> H. Kreetz, K. Lovegrove - Theoretical Analysis And Experimental Results Of A 1 kW<sub>chem</sub> Ammonia Synthesis Reactor For A Solar Thermochemical Energy Storage System - 2000 [1]

<sup>6</sup> R. Dunn, K. Lovegrove, G. Burgess - A Review Of Ammonia-Based Thermochemical Energy Storage for Concentrating Solar Power - 2011 [3]



**Abbildung 21: der 1 kW<sub>chem</sub> Synthesereaktor nach H. Kreetz und K. Lovegrove [1]**

Der 1kW<sub>chem</sub> Wärmerückgewinnungsreaktor besteht aus einem 1050-mm langen *Incoloy-800*-Rohr mit einem Außendurchmesser von 21,3 mm und einem Innendurchmesser von 15,8 mm, welches für die Synthese von Ammoniak mit Haldor Topsoes *KM1* dreifach aktivierten Eisenkatalysator gefüllt ist. Ein Gemisch aus Ammoniak und einem im Verhältnis 3:1 gemischten Wasserstoff-Stickstoff-Gas wurde als Reduktionsgas verwendet.

Acht mit Edelstahl ummantelte, mineralisch isolierte Heizkabel umgeben den Reaktor und bringen eine maximale Gesamtleistungsstärke des Erhitzers von 1,94 kW. Während der Reaktion liefern die Erhitzer das Wärmedefizit, da die Wärmeverluste aus dem Reaktor die Wärme, die durch die Synthesereaktion umgewandelt wird, übersteigt. Dieser Aufbau ermöglicht die Untersuchung der verschiedenen Temperaturprofile der äußeren Reaktorwand. Sechs Edelstahl ummantelte

Thermoelementsonden führen entlang der Mitte des Rohres, um die Innentemperatur zu messen.

Ankommendes Gas bewegt sich durch einen externen Wärmeaustauschabschnitt in Form eines kleinen Rohres, welcher auf dem Reaktor wie in Abbildung 21 dargestellt positioniert ist. Das vorgewärmte Gas tritt in den Reaktor an der Spitze ein und passiert vor dem Eintritt in das Katalysatorbett einen weiteren internen Vorwärmabschnitt.<sup>7</sup>

Versuchsergebnisse aus der Analyse des 1-kW<sub>chem</sub> Synthesereaktors, welcher im auf Laborgröße skalierten Kreislaufsystem verwendet wurde, stimmten mit den Vorhersagen eines zweidimensionalen numerischen Reaktormodells größtenteils überein.<sup>8</sup>

Im Jahr 2003 hat die *Solar Thermal Group* an der *ANU* ein experimentelles solarbetriebenes auf Ammoniak basierendes thermochemisches Energiespeichersystem mit geschlossenem Kreislauf fertiggestellt.

Ein solarthermisches Kraftwerk basierend auf diesem Konzept würde aus Solarkonzentratoreinheiten bestehend aus mehreren Solarschüsseln und verbunden mit einer zentralen Anlage mittels einer Reihe von Hochdruck-Gasleitungen bestehen.

Der Wärmerückgewinnungsreaktor ist aus einem Bündel von neunzehn Rohren aufgebaut, welche jeweils ähnlich im Design sind wie der zuvor genannte 1 kW<sub>chem</sub> Synthesereaktor von H. Kreetz und K. Lovegrove. Die teilweise fertiggestellte Konstruktion und die Anordnung sind in Abbildung 22 dargestellt. Wie beim Solarreaktor werden die Rohre im Gleichstrom über Verteiler betrieben.

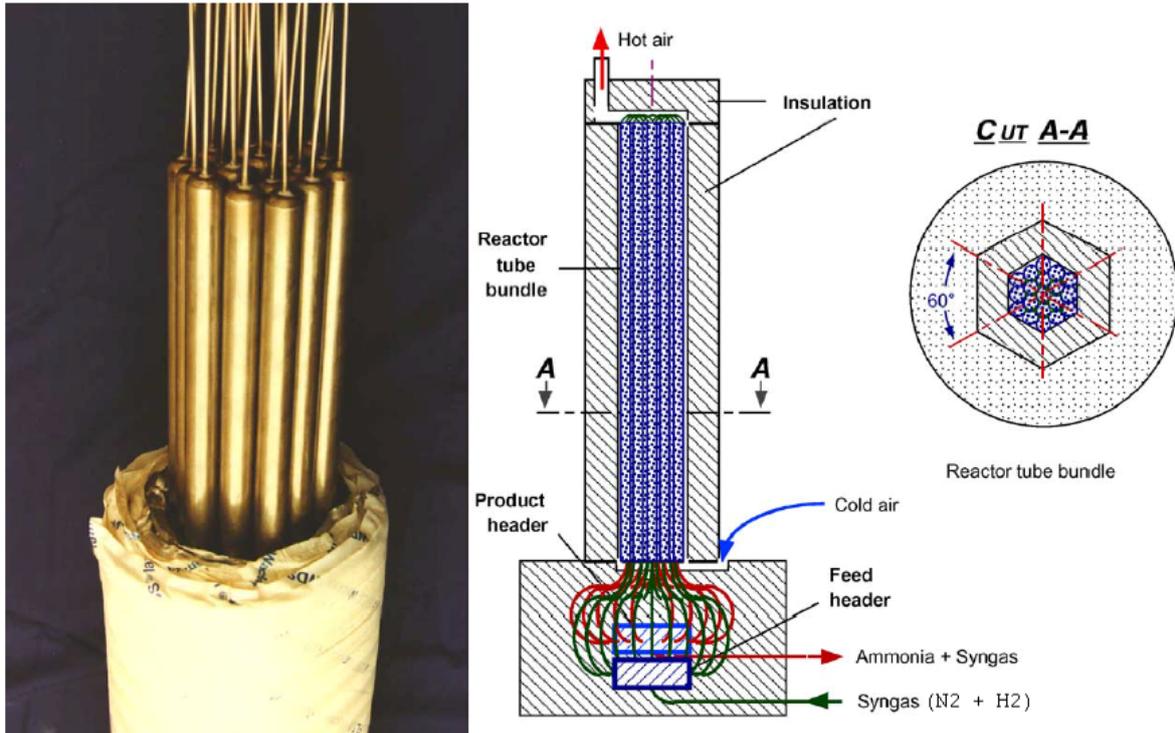
Im Gegensatz zum 1kW Wärmerückgewinnungsreaktor ist die vergrößerte Einheit durchgehend isoliert und weist Hochtemperatur-Wärmeübertragung auf die zwischen den Rohren eingeblasene Luft auf.<sup>9</sup>

---

<sup>7</sup> H. Kreetz, K. Lovegrove - Theoretical Analysis And Experimental Results Of A 1 kW<sub>chem</sub> Ammonia Synthesis Reactor For A Solar Thermochemical Energy Storage System - 2000 [1]

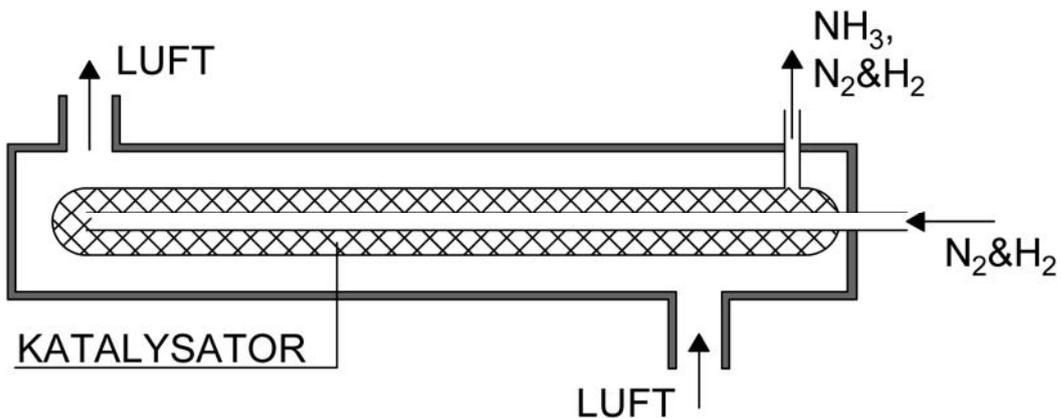
<sup>8</sup> R. Dunn, K. Lovegrove, G. Burgess - A Review Of Ammonia-Based Thermochemical Energy Storage for Concentrating Solar Power - 2011 [3]

<sup>9</sup> K. Lovegrove, A. Luzzi, I. Soldani, H. Kreetz - Developing ammonia based thermochemical energy storage for dish power plants - 2003 [2]



**Abbildung 22: Design eines 10 kWth Ammoniak-Synthese-Wärmerückgewinnungsreaktor- und Wärmerückgewinnungsrohr-Anordnung [2]**

Der Wärmeträger (Heat Transfer Fluid = HTF) Luft ist atmosphärisch. Daher gibt es kein Problem damit, in einem großen Luftzylinder viele  $\text{NH}_3$ -Reaktor-Rohre anzuordnen. Das Wärmetauscher/Synthese-Reaktor-Prinzip ist in Abbildung 23 skizziert.



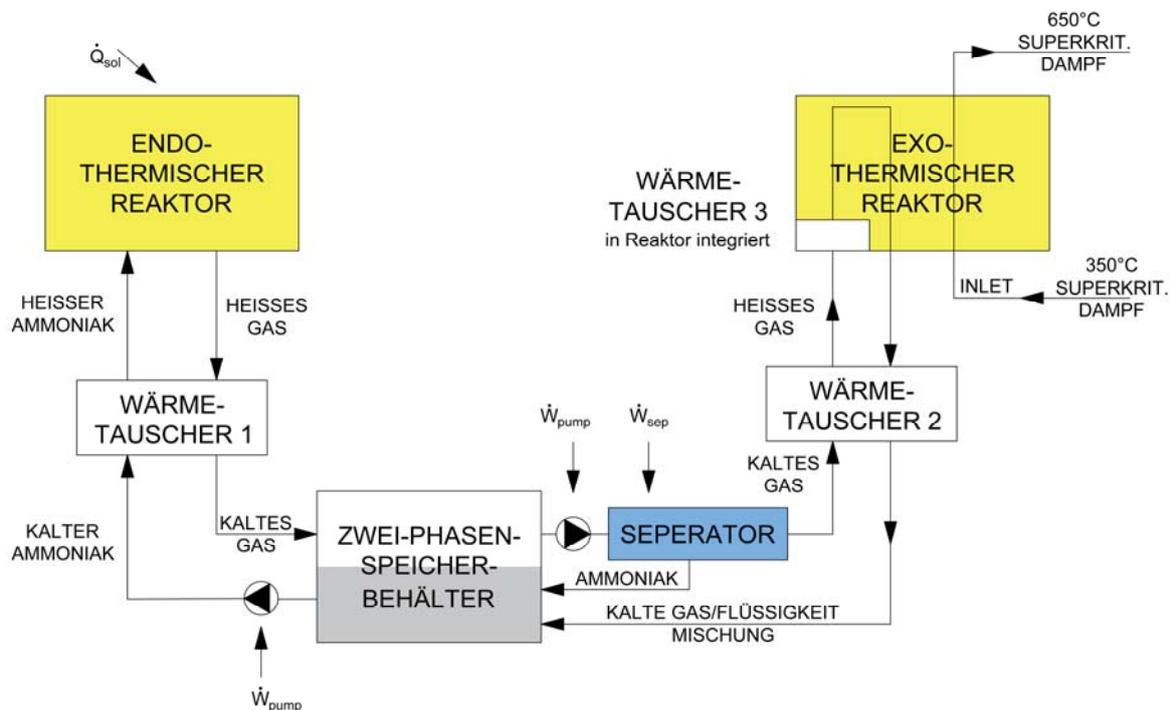
**Abbildung 23: Schema eines einzelnen Ammoniak-Synthese-Reaktors mit Luftkühlung**

## 4.2 Ammoniak-Synthese-System für die Produktion von überkritischem Dampf

Die aktuelle Forschung in diesem Gebiet ist besonders daran interessiert, die Ammoniak-Synthese für die direkte Produktion von überkritischem Dampf heranzuziehen. Im folgenden Abschnitt werden die dementsprechenden Versuche der *University of California, Los Angeles*, kurz *UCLA* beispielhaft für die derzeitige Entwicklung zusammengefasst.

### 4.2.1 Technische Durchführbarkeit des Systems

Zwei ähnliche Ammoniaksynthese-Reaktoren mit unterschiedlicher Länge wurden von den Wissenschaftlern der *UCLA* dazu benutzt, die Ammoniaksynthese-Reaktion bei hoher Temperatur und hohem Druck zu studieren und um den Prozess der Modellverbesserung und der Validierung zu beginnen.



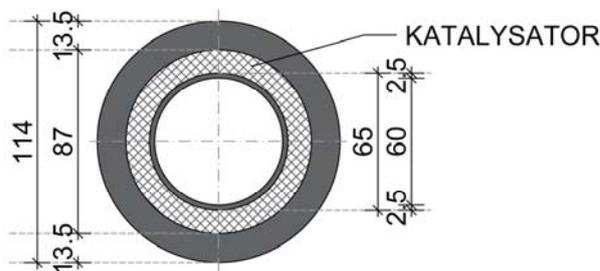
**Abbildung 24: Ammoniak-Dissoziations- und Ammoniak-Synthese-Kreislaufsystem der UCLA für direkte Produktion von überkritischem Dampf [9]**

Ein sogenannter "short-Reaktor" ohne Dampfheizung wurde nur für die Ammoniaksynthese verwendet werden. Ein numerisches Modell wurde verwendet, um experimentelle Ergebnisse vorherzusagen und sie mit denen des Reaktors zu vergleichen.

Die Versuchsergebnisse erklärten das Modell für gültig und bestätigten, dass ein Ammoniak-Synthesystem zur Herstellung von überkritischem Wasserdampf mit einer Temperatur von 650 °C technisch machbar ist.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde ein längerer Reaktor, der sogenannte "long-Reaktor", dazu benutzt, überkritischen Dampf, welcher in einem Rohr im Inneren des Katalysatorbetts des Reaktors im Gegenstrom fließt, zu erhitzen.

Überkritischer Dampf wurde so durch die Ammoniaksynthese-Reaktion bei 26 MPa mit einem Massenstrom von 0,09 g/s von weniger als 350 °C auf etwa 650 °C erhitzt. Dies entspricht einem Massenstrom von 20 g/s auf der Ammoniak-Seite. Die Leerrohr-Massenstromdichte auf der Ammoniak-Seite betrug 7,6 kg/m<sup>2</sup>s.



**Abbildung 25: Maßangaben für den Synthese-Reaktor der UCLA**

Leerrohrbelastung:

$$A = \frac{(d_o^2 - d_i^2)\pi}{4}$$

$$\phi_{null} = \frac{\dot{m}}{A}$$

Beim längeren Reaktor wurde überkritischer Dampf mit einem Massenstrom von bis zu 0,09 g/s von weniger als 350 °C auf ca. 650 °C erhitzt. Dieses Ergebnis sollte die technische Machbarkeit der Verwendung von auf Ammoniak basierenden thermochemischen Energiespeicher in einer CSP-Anlage mit einem überkritischen Dampf-Rankine-Kreislauf-Leistungsblock zeigen.<sup>10</sup>

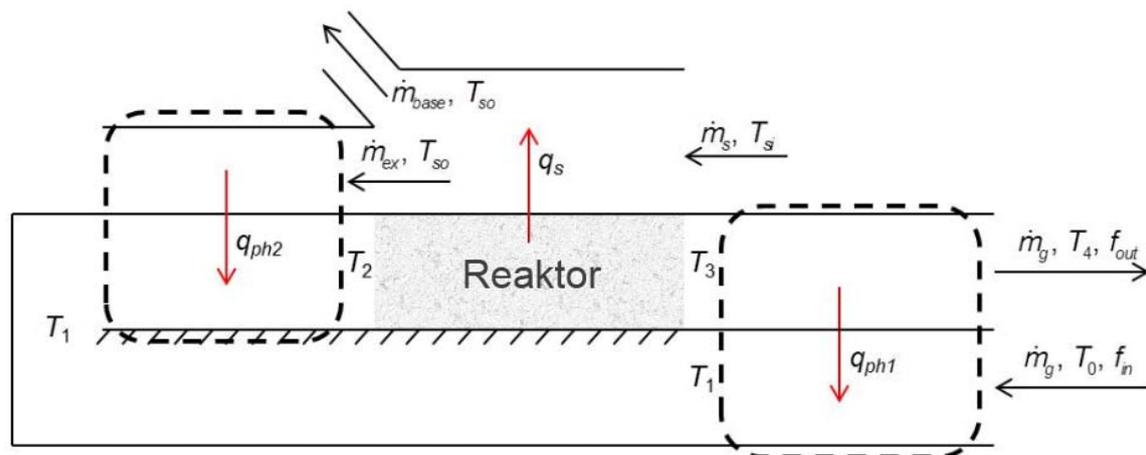
#### 4.2.2 Design des Systems

Für diese Versuche der *UCLA* wurde ein zweidimensionales pseudohomogenes Modell für Festbettreaktoren, wie es zuvor an der *ANU* verwendet wurde, dazu

<sup>10</sup> C. Chen, H. Aryafar, G. Warrier, K. Lovegrove, A.S. Lavine - Ammonia Synthesis for Producing Supercritical Steam in the Context of Solar Thermochemical Energy Storage - 2015 [6]

benutzt den Ammoniak-Synthese-Reaktor zu simulieren. Die Reaktionskinetik wurde anhand der Temkin-Pyzhev-Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung modelliert. Das Modell berücksichtigt zusätzlich die Konvektion im Dampf, um das Verhalten des vorgeschlagenen Synthesereaktors vorzuberechnen. Die Ergebnisse einer parametrischen Untersuchung zeigen, dass die Wärmeübertragung bei der Verbesserung der Reaktorleistung die wichtigste Rolle spielt.

Das Ziel des Reaktors ist es, 12,5 Gramm Wasserdampf pro Sekunde bei 26 MPa von 350 °C auf 650 °C zu erhitzen. Dies entspricht 25 kW<sub>th</sub>.

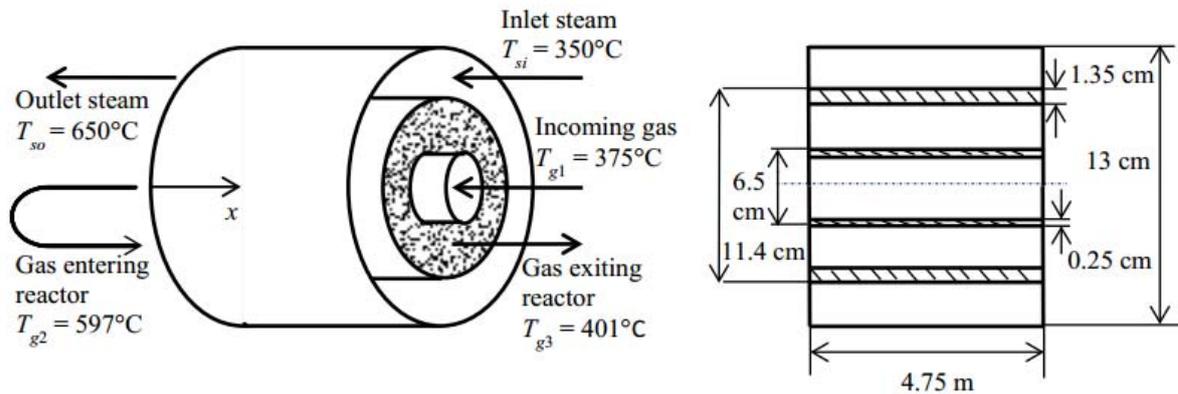


**Abbildung 26: Schema eines Ammoniak-Synthese-Systems mit einem Reaktor und zwei Wärmeaustauschern [8]**

Abbildung 26 zeigt eine schematische Darstellung eines gesamten Synthese- und Dampferwärmungssystems bestehend aus einem Reaktor und zwei Wärmetauschern. In Abbildung 26 tritt das einströmende kalte Synthesegas unten rechts ein und wird zunächst in einem Gegenstrom-Wärmetauscher durch das aus dem Reaktor austretende Gas von Temperatur  $T_0$  auf Temperatur  $T_1$  erhitzt. Dieses Vorwärmen ist nur ausreichend, das einströmende Gas in etwa auf die Reaktoraustrittstemperatur ( $T_3$ ) zu bringen und nicht auf die gewünschte Reaktoreinlasstemperatur  $T_2$ . Daher ist zusätzliche Wärmeübertragung erforderlich, um das einströmende Gas weiter auf  $T_2$  zu erwärmen. Dieses "sekundäre Vorheizen" kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Hier wird ein Design betrachtet, bei dem die ankommenden Gase in einem ganz links gezeigte Gas-Dampf-Wärmetauscher vorgewärmt werden. Zu diesem Zweck wird im Reaktor erhitzter Dampf in einem Teilstrom abgezogen. Der Gesamtdampfstrom, welcher in den Reaktor oben rechts eintritt, wird durch die exotherme Reaktion von  $T_{si} = 350$  °C auf

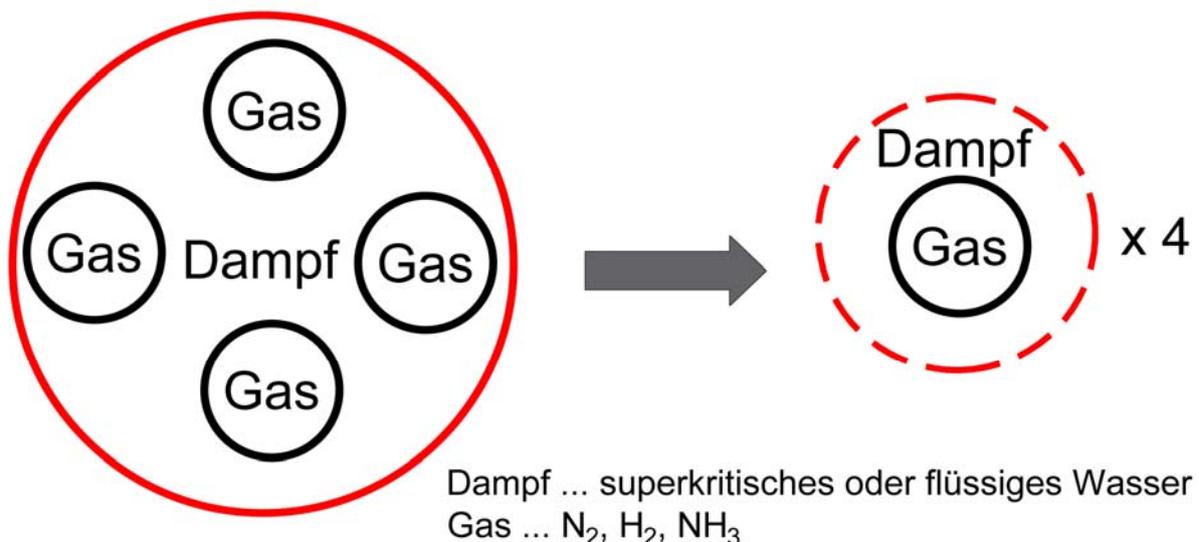
$T_{so} = 650 \text{ } ^\circ \text{C}$  erhitzt. Der gewünschte Basis-Dampf-Massenstrom von 12,5 g/s verlässt das System, um für die Erzeugung von Strom genutzt zu werden. Der abgezogene Dampfmassenstrom mit  $T_{so} = 650^\circ\text{C}$  wird dazu verwendet, das ankommende Gas von  $T_1$  auf  $T_2$  vorzuwärmen.

Zwei mögliche Konfigurationen für die Gestaltung des Reaktors selbst wurden dazu in Betracht gezogen.



**Abbildung 27: Axonometrie eines Ammoniak-Synthese-Reaktor-Rohrs und entsprechende Rohrdimensionen [7]**

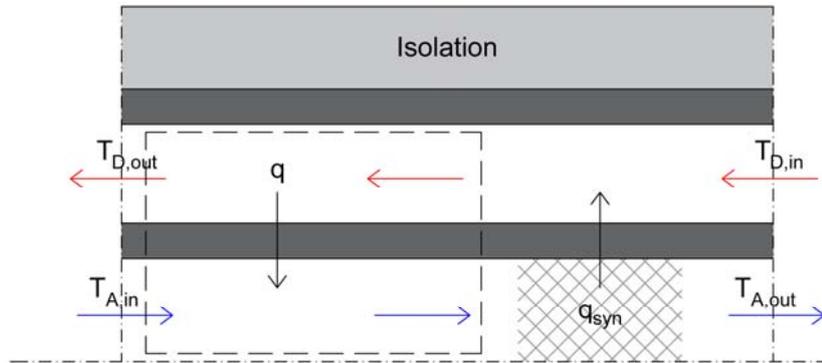
Die erste, in Abbildung 27 gezeigte Konfiguration ist eine konzentrische Rohranordnung mit dem reagierenden Gas in der inneren Röhre und dem Dampf im Gegenstrom strömend im äußeren Ringraum.



**Abbildung 28: Schema eines Rohr-Bündel-Reaktors [8]**

Die zweite, in Abbildung 28 gezeigte Konfiguration ist ein Hülle-und-Rohr-Konfiguration mit dem reagierenden Gas in den Röhren und dem Dampf im

Gegenstrom in der Hülle. Zum Zwecke des vorläufigen Entwurfs wurde der Hülle- und-Rohr-Reaktor wie mehrere kleine konzentrische Röhrenreaktoren gesehen, wie dies bereits in Abbildung 28 rechts dargestellt ist.<sup>11</sup>

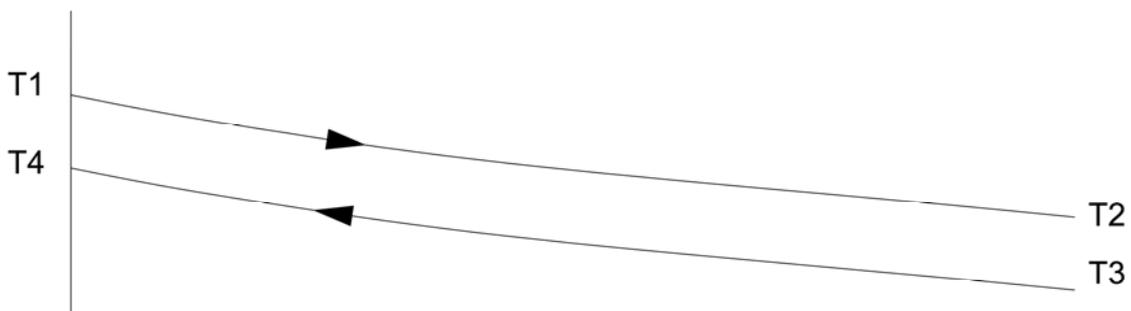


**Abbildung 29: Wärmeübertragung im Reaktor vor der Synthesereaktion**

Der Wärmedurchgang kann wie folgt berechnet werden:

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T_{log}$$

$$A = \pi \cdot D_m \cdot L, \quad D_m = \frac{D_D + D_A}{2}, \quad L = N_{rohre} \cdot l$$



**Abbildung 30: Gegenstrom-Fluss-Prinzip-Temperaturprofil**

$$\Delta T_{log} = \frac{(T_1 - T_4) - (T_2 - T_3)}{\ln \frac{(T_1 - T_4)}{(T_2 - T_3)}} = LMTD$$

Annahme:  $(T_1 - T_4) > (T_2 - T_3)$

<sup>11</sup> C. Chen, K. Lovegrove, H. Pirouz Kavehpour, A. S. Lavine - Design of an Ammonia Synthesis System for Producing Supercritical Steam in the Context of Thermochemical Energy Storage - 2015 [8]

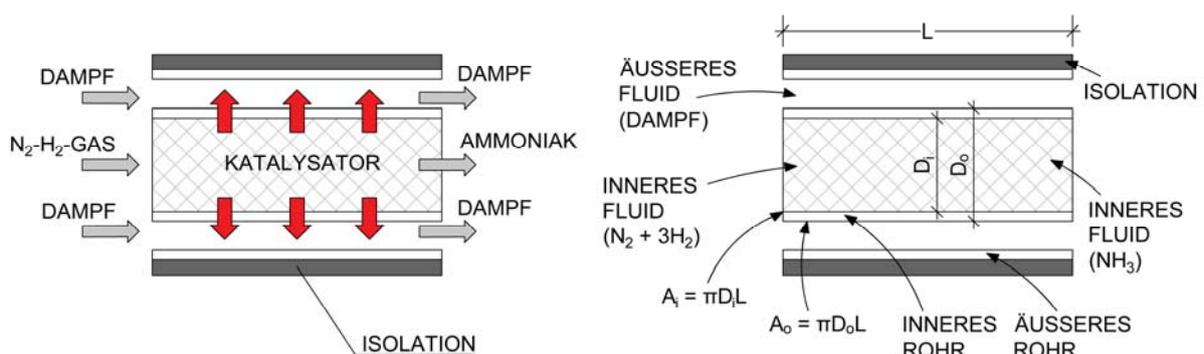
Für  $k_{\text{overall}}$ , dem Wärmedurchgangskoeffizient von Dampf zu Ammoniak, wurde ein Wert zwischen  $1136 \text{ W/m}^2\text{K}$  und  $3975 \text{ W/m}^2\text{K}$  ermittelt.

### 4.3 Synthesereaktor und Rankine-Kreislauf anhand des Projektbeispiels

Auch beim Projekt der *TU Wien* dient der Ammoniak-Synthese-Reaktor als Schnittstelle zwischen Solar-Reaktor- und Synthese-Reaktor-Kreislauf und dem Rankine-Kreislauf. In diesem wird, wie bereits erklärt, durch die exotherme Reaktion die Wärmeenergie von einem Kreislauf in den anderen übertragen.

Vor dem Synthesereaktor ist ein Wärmetauscher angeordnet, in dem die kalten (ca.  $20 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) Gase  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  aus dem Speicherbehälter vorgewärmt werden, um die erforderliche Temperatur für die Synthesereaktion zu erreichen. Es wird in diesem Basis-Fall angenommen, dass  $150^\circ\text{C}$  bis  $250^\circ\text{C}$  ausreicht. Dafür wird die Restwärme in der Ammoniak-Stickstoff-Wasserstoff-Mischung nach der Synthese im Wärmetauscher auf die Gase übertragen.

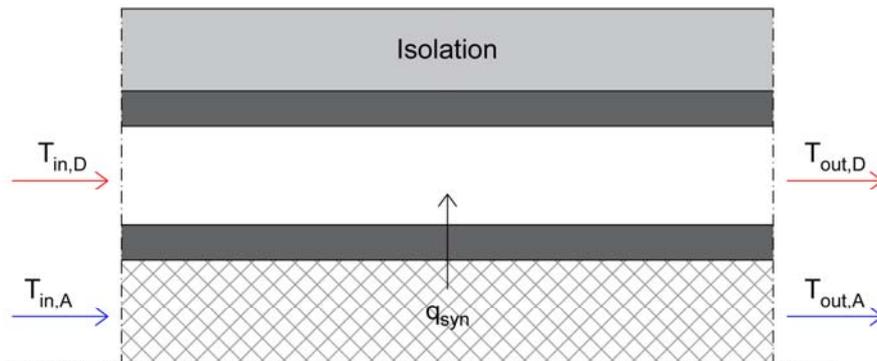
Im Basis-Ansatz wird nach der Wärmeübertragung im Wärmetauscher diese nun heiße Gas-Mischung direkt in den Katalysator des Synthese-Reaktors geleitet, ohne vorher nochmal einer weiteren Wärmezufuhr ausgesetzt zu werden. Es muss noch geklärt werden, ob das reaktionskinetisch funktionieren kann oder ob höhere Temperaturen nötig sind.



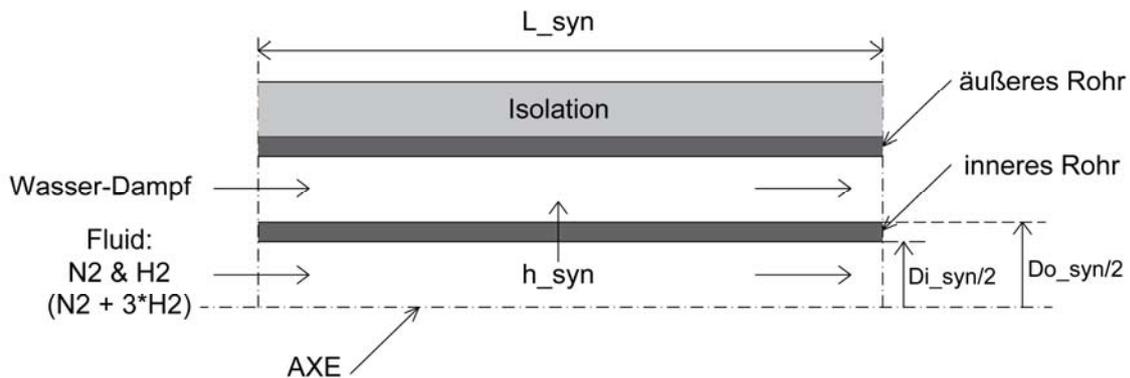
**Abbildung 31: Schnitt durch den Doppelrohr-Synthese-Reaktor mit Parallelstrom**

Der Reaktor wird zur Energierückgewinnung mittels exothermer Synthesereaktion verwendet, indem Synthesegas im Katalysatorbett zu Ammoniak synthetisiert wird. Die dabei freigesetzte Wärmeenergie erhitzt den im Doppelrohr-Synthese-Reaktor parallel fließenden Dampf. (Siehe Abbildung 31)

Das Matlab-Modell des Reaktors des Projektbeispiels der TU Wien berücksichtigt die Reaktionskinetik, die Aktivierungsenergie und die Konvektion im Dampf. [10]



**Abbildung 32: Wärmeübertragung pro Einheitslänge  $q_{syn}$  [10]**



**Abbildung 33: Geometrie und Werte des Ammoniak-Synthese-Reaktors [10]**

In den folgenden drei Abbildungen ist dargestellt, wie sich Länge des Reaktors auf die Molfraktion von Ammoniak bzw. von Wasserstoff und Stickstoff im Reaktor auswirkt. Die drei Graphen wurden so gewählt, dass die Molfraktion von Ammoniak im Bereich zwischen 0,4 und 0,5 mol/mol bleibt. (Siehe Abbildung 34 bis Abbildung 36)

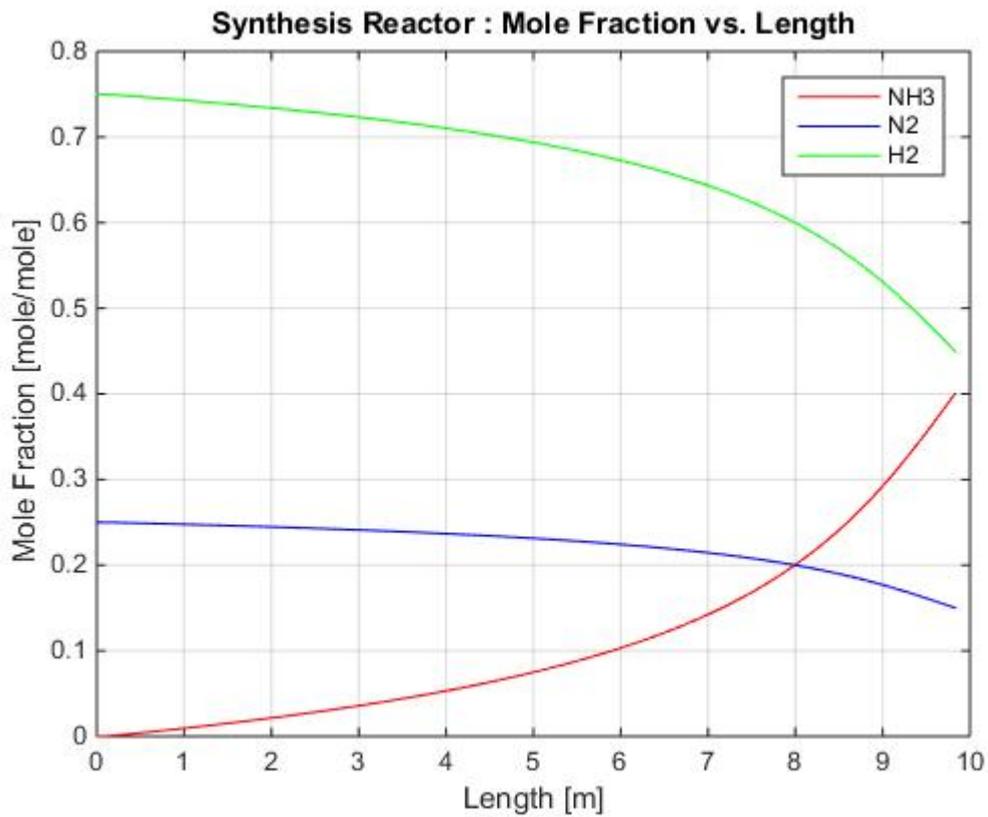


Abbildung 34: Rohr-Länge 9,83 m; Q = 7,72 kWth / Stück

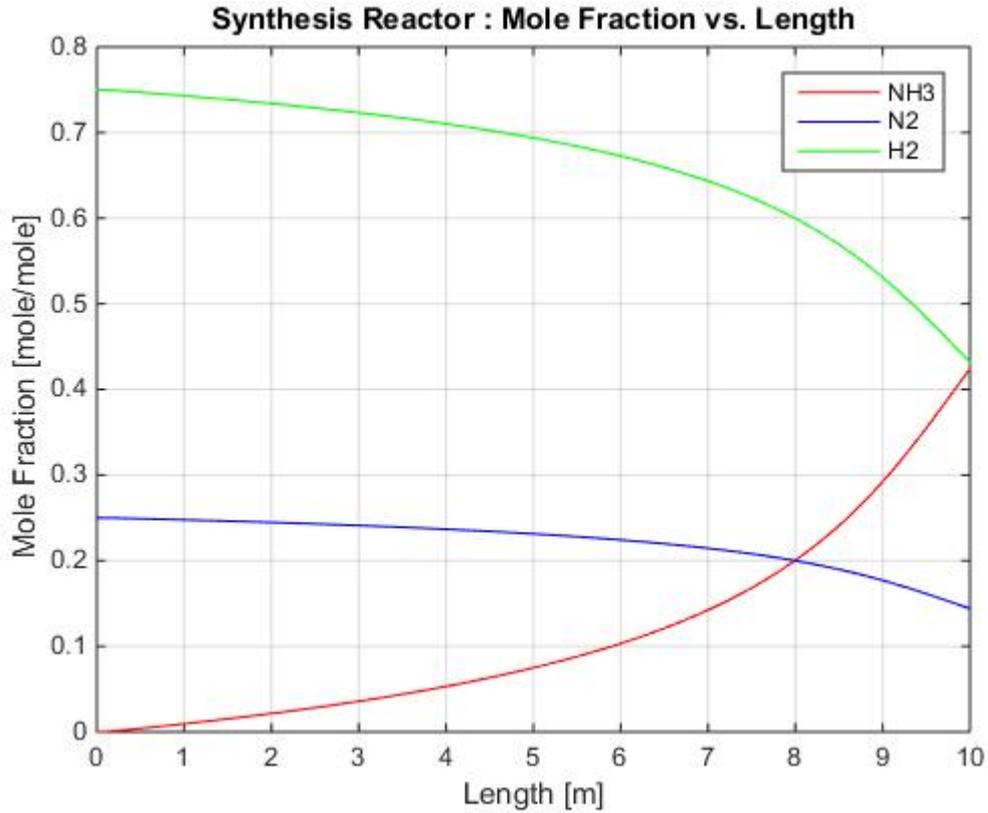
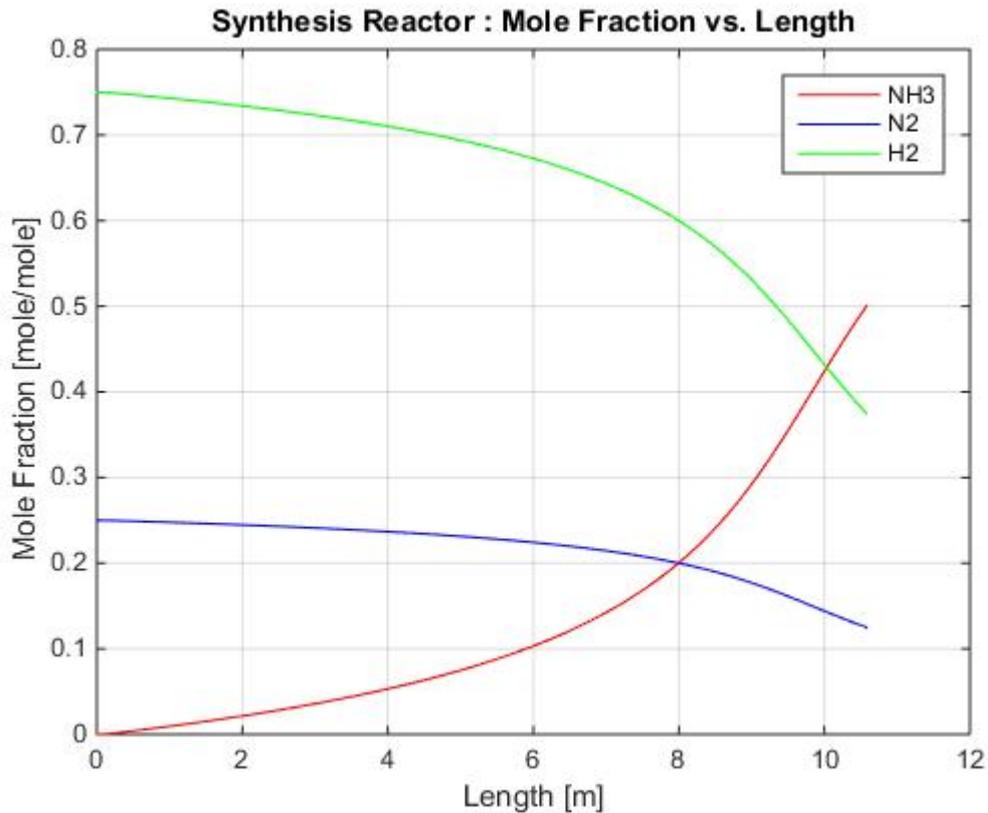


Abbildung 35: Rohr-Länge 10 m; Q = 7,85 kWth / Stück



**Abbildung 36: Rohr-Länge 10,58 m; Q = 8,24 kWth / Stück**

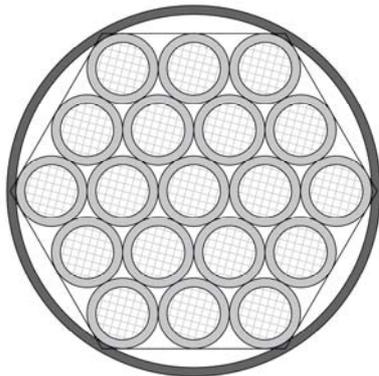
Stickstoff hat am Anfang des Reaktors eine Molfraktion von 0,25 mol/mol und Wasserstoff eine Molfraktion von 0,75 mol/mol. Diese nimmt jedoch entlang der Reaktorlänge ab. Bei Ammoniak hingegen nimmt die Molfraktion von anfänglichen 0 (Null) mol/mol entlang der Reaktorlänge deutlich zu. Ammoniak erreicht die Gleichgewichtskurve im Bereich zwischen 0,4 und 0,5 mol/mol. Berechnungen in *Matlab* haben ergeben, dass dies der Fall ist, wenn man bei einem  $D_i$  von 6,6cm und einem  $D_o$  von 8,8cm die Reaktorlänge von 9,83 m bis 10,58 m anwendet. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 1 aufgelistet.

**Tabelle 1: Molfraktion im Synthesereaktor des TU-Wien-Projekts**

$\dot{Q}$ [kWt]	$\dot{Q}_{\text{Reaktor}}$ [kWt/Stück]	L [m]	n [Stück]
146,6	7,72	9,83	19
147,7	7,77	9,9	19
149,15	7,85	10,0	19
150,6	7,92	10,1	19
152,0	8,0	10,2	19
153,2	8,06	10,3	19
154,4	8,13	10,4	19
156,5	8,24	10,58	19

Nicht die gesamte Menge an  $N_2$  und  $H_2$  wird im Reaktor zu  $NH_3$  synthetisiert. Ein Teil davon geht als Restgas zurück in den Speicherbehälter zurück und fließt im nächsten Durchlauf wieder Richtung Synthese-Reaktor.

Aus Tabelle 1 ist abzulesen, wie viel Wärmestrom bei einem Rohr mit einer bestimmten Länge weitergeleitet werden kann und wie viel solche Rohre man verwenden kann, ohne das Molfraktions-Gleichgewicht zu überschreiten.



**Abbildung 37: Bündel-Reaktor mit 19 Rohren**

In diesem Fall hat sich ergeben, dass ein Bündel-Reaktor aus 19 Rohren mit einer Länge von je 9,83 m bis 10,58 m diesen Anforderungen entspricht. Jedes dieser Rohre leitet dabei Energie zwischen 7,72 kWth und 8,24 kWth weiter.

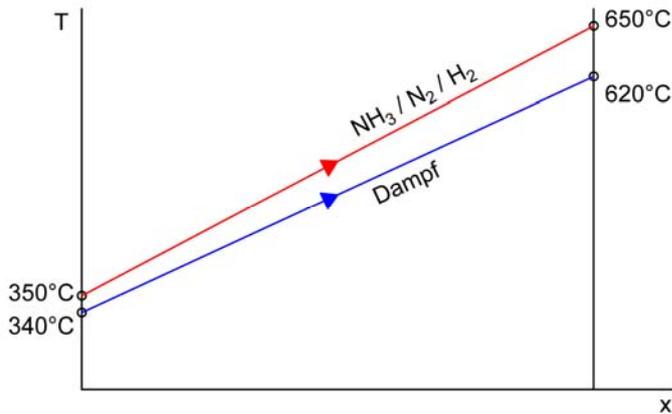
Die in Tabelle 1 aufgelisteten Werte sind für Experimente skaliert. Für die Berechnungen im Projektteil Kapitel 6 werden hingegen folgende für kalorische Kraftwerke realistische Werte verwendet:

**Tabelle 2: realistische Werte für  $\dot{Q}_{\text{synthese}}$**

	$T_{\text{out}} = 605,28 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{out}} = 625,63 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{out}} = 646,45 \text{ }^\circ\text{C}$
$\dot{m} = 25 \text{ kg/s}$	48 MW	49,5 MW	51 MW
$\dot{m} = 50 \text{ kg/s}$	96 MW	99 MW	102 MW
$\dot{m} = 100 \text{ kg/s}$	192 MW	198 MW	204 MW
$\dot{m} = 200 \text{ kg/s}$	384 MW	396 MW	408 MW

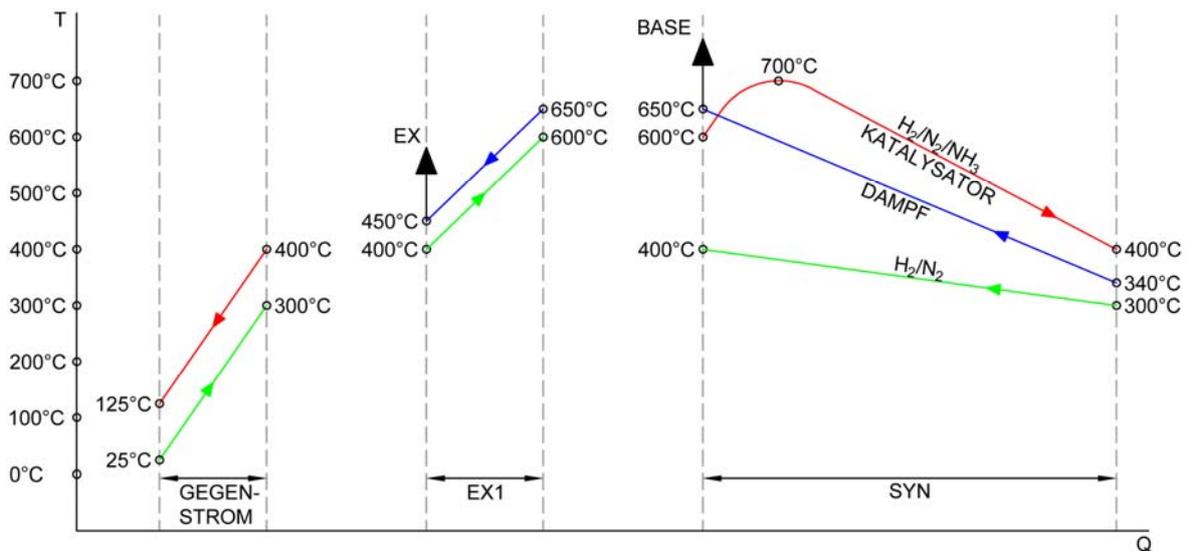
Der Synthese-Reaktor wird in dieser Arbeit nicht detailliert modelliert. In Abbildung 41 sind drei mögliche Bauweisen skizziert.

Es wird von der Hypothese ausgegangen, dass trotz relativ enger Temperaturdifferenz von ca. 20 - 30 °C der Dampf erhitzt werden kann, da auf jedem Millimeter Höhe Wärme freigesetzt wird. Nach den Wärmetauschern geht das Gasgemisch mit ca. 350°C in den Katalysator des Synthese-Reaktors.



**Abbildung 38: Temperaturentwicklung im Synthese-Reaktor mit Gleichstrom**

Sollten diese Temperaturen für die katalytische Synthese nicht ausreichen, so ist der Ansatz des zusätzlichen Dampf/ $(\text{H}_2+\text{N}_2)$ -Wärmetauschers nötig. Siehe hierzu Abbildung 26 aus den Arbeiten am UCLA.



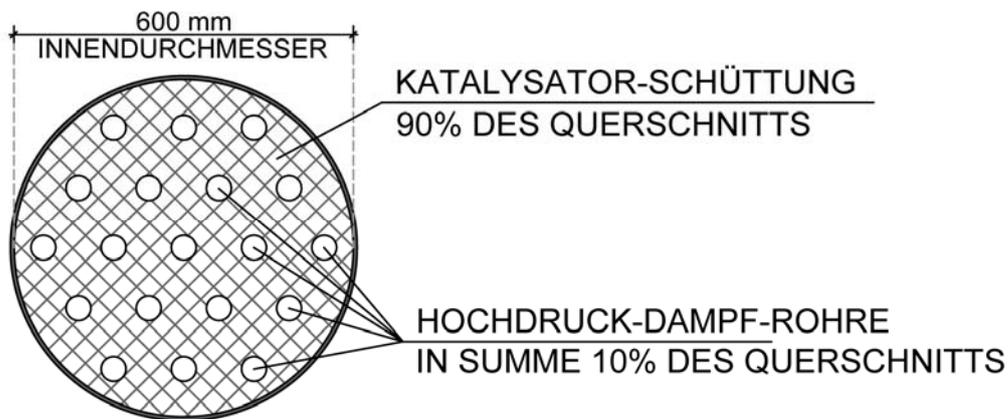
**Abbildung 39: Temperaturentwicklung im Synthese-Reaktor mit Zwischenüberhitzer**

In Abbildung 39 ist die hypothetische Temperaturentwicklung für einen Synthesereaktor mit Syngas-Vorwärmung im Katalysator und zusätzlichem Dampfteilstrom-Syngas-Vorwärmer qualitativ dargestellt. (Siehe Bauweise V4 in Abbildung 41) Das  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-NH}_3$ -Syngasgemisch kommt vorgewärmt auf 600°C in den Katalysator. Dort wird die Reaktion gezündet und die Temperatur steigt auf ca. 700°C und verlässt den Katalysator mit 400°C. Der Dampf kommt mit etwa 340°C in den Reaktor, wird aufgewärmt und verlässt den Reaktor mit 650°C. Von diesen 650°C wird ein Teilstrom zur Zwischenüberhitzung im Reaktor geführt, um das Eintrittsgas von ca. 300°C bis 450°C (je nach Stromführung im Reaktor) auf 600°C zu erwärmen. Der

Großteil des Dampfes geht jedoch mit 650°C in den überkritischen Rankine-Kreislauf.

Im Allgemeinen erscheint es aufgrund der hohen Drücke realistisch, dass der Hochdruck-Dampf in vielen kleinen, parallel geschalteten Rohren durch den mit der Katalysator-Schüttung gefüllten Behälter geführt wird.

Der maximale Innendurchmesser des Behälters eines entsprechenden Shell-and-Tube-Reaktors (siehe Bauweise V2 in Abbildung 41) beträgt etwa 600 mm. Dies ist realistisch, da die Wandstärke direkt proportional zum Durchmesser ist. Im Querschnitt machen die Hochdruck-Dampf-Rohre etwa 10 % aus. Geschätzt die restlichen 90 % des Querschnitts sind mit der Katalysator-Schüttung gefüllt.



**Abbildung 40: Beispiel eines Querschnitts durch den Synthese-Reaktor mit 90% Katalysator-Schüttung und 10% Hochdruck-Dampf-Rohre**

Diese Anzahl solcher Reaktor-Module im System wird entsprechend der Anforderungen an den Energie-Output gewählt. Diese Module sind z.B. in T-Anordnung gut modular realisierbar.

$$d_i = 600\text{mm} ; \phi_{Null} = 7,6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} ; M_{\text{NH}_3} = 0,017 \text{ kg/mol}$$

Fläche:

$$A = \frac{d_i^2 \pi}{4} \cdot 0,9 = \frac{0,6^2 \pi}{4} \cdot 0,9 = 0,2545 \text{ m}^2$$

Massenstrom:

$$\dot{m}_{\text{NH}_3} = \phi_{Null} \cdot A = 7,6 \cdot 0,2545 = 1,9 \text{ kg/s}$$

Molstrom:

$$\dot{n}_{NH_3} = \frac{\dot{m}_{NH_3}}{M_{NH_3}} = \frac{1,9 \text{ kg/s}}{0,017 \text{ kg/mol}} = 112 \text{ mol/s}$$

Umsatz: 0,5  $112 \text{ mol/s} \cdot 0,5 = 56 \text{ mol/s}$

Reaktionsenthalpie:  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

Stöchiometrische Koeffizienten:  $v_{N_2} = -1, v_{H_2} = -3, v_{NH_3} = +2, v = \sum_i v_i = -2$

Anzahl Mol der Reaktionspartner:  $n_0 = \sum_i n_{i0}$

Standardenthalpie der Reaktion mit Satz von Hess:

$$\Delta h_R = \sum_i [v_i \cdot [\Delta h^0_i + c_{p_i} \cdot (\vartheta - \vartheta_0)]]$$

$$\Delta h^0 = v_{N_2} \Delta h^0_{N_2} + v_{H_2} \Delta h^0_{H_2} + v_{NH_3} \Delta h^0_{NH_3}$$

Für 2 mol  $NH_3$ :  $\Delta h^0 = -92,2 \text{ kJ/mol}$

Für 1 mol  $NH_3$ :  $\Delta h^0 = -46,1 \text{ kJ/mol}$

Wärmestrom pro Apparat:

$$\dot{n}_{NH_3} \cdot \Delta h^0 = 56 \frac{\text{mol}}{\text{s}} \cdot 46,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2,6 \text{ MW}$$

Basierend auf der Leerrohr-Massenstrom-Dichte von  $7,6 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$  ergibt sich eine mögliche Einheits-Leistung von ca.  $2,6 \text{ MW}_{\text{th}}$  pro Apparat. Für  $198 \text{ MW}_{\text{th}}$  benötigt man 76 Stück dieses Apparates, welche man in T-Anordnung aneinander reihen kann.

In den folgenden Abbildungen sind vier mögliche Bauweisen für den Synthesereaktor dargestellt. Bauweise V1 ist dabei nicht für Großanlagen geeignet. Diese Variante ist zu filigran, zu teuer und beinhaltet keinen Zusatzvorwärmer.

Bauweise V2 ist zwar schon für größere Anlagen geeignet, beinhaltet jedoch keinen Syngas-Vorwärmer. Bauweise V3 hingegen hat im Katalysator den Syngas-Vorwärmer. Der Synthesereaktor-Bauweise V4 beinhaltet einen Syngas-Vorwärmer im Katalysator und zusätzlich einen Dampfteilstrom-Syngas-Vorwärmer. Dabei ist der Katalysator ein Drei-Strom-Wärmetauscher. Für den Dampfteilstrom-Syngas-Vorwärmer wird ein Teilmassenstrom abgezweigt, womit das Syngas erhitzt wird.

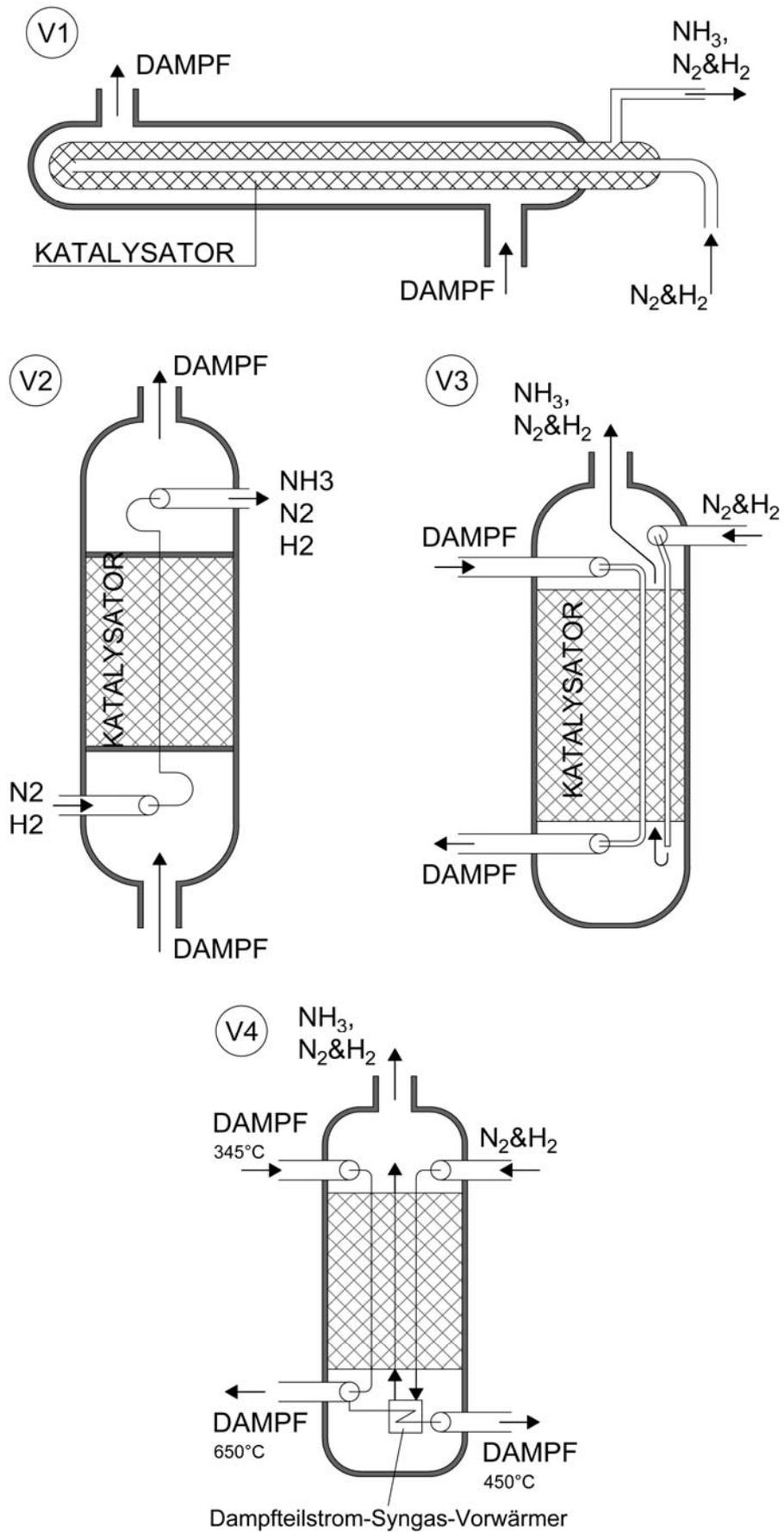


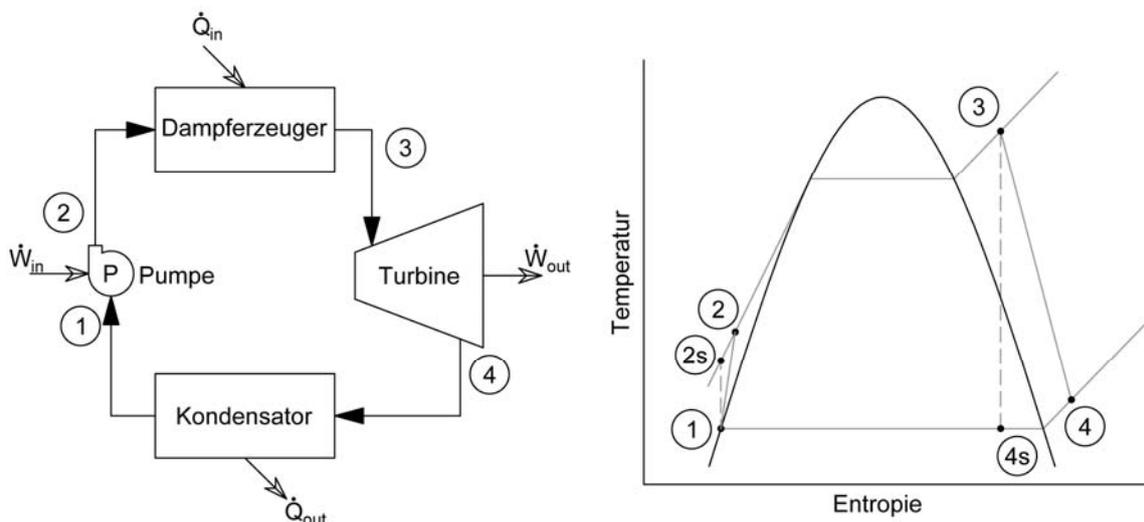
Abbildung 41: Bauweisen V1 bis V4 für den Synthese-Reaktor

## 5 Umwandlung: Rankine-Kreislauf

In den folgenden Abschnitten wird der sogenannte Rankine-Kreislauf behandelt.

### 5.1 Idealer Rankine Kreislauf

Der Rankine-Kreislauf ist der am häufigsten bei der Herstellung von elektrischer Energie genutzte thermodynamische Kreisprozess mit Wasser-Dampf als Arbeitsfluid und besteht im Allgemeinen aus zwei isobaren und zwei isentropen Prozessen.



**Abbildung 42: Prozesse im Rankine-Kreislauf**

Die in Abbildung 42 nummerierten Prozesse:

- 1→2 isentrope Kompression in der Pumpe
- 2→3 Wärmezufuhr im Dampferzeuger bei konstantem Druck (isobar)
- 3→4 isentrope Entspannung in der Turbine
- 4→1 Wärmeabfuhr im Kondensator bei konstantem Druck (isobar)

Durch folgende Apparaturen werden diese Prozesse in einem realen Kraftwerksprozess realisiert: Das Arbeitsfluid Wasser wird zuerst durch eine Pumpe isentrop auf den Verdampfungsdruck gebracht. Danach wird es in den Dampferzeuger weitergeleitet, wo es bei konstantem Druck verdampft. Der Wasserdampf wird darauf hin durch die Dampfturbine geleitet. Dabei wird der Druck isentrop gesenkt, bis der Kondensatordruck erreicht ist. Im Kondensator wird schlussendlich das Arbeitsfluid in den Ausgangszustand zurückgeführt bevor der Kreislauf von neuem startet.

Der thermische Wirkungsgrad des Rankine-Kreislaufs wird wie folgt beschrieben:

$$\eta_{th} = \frac{w_{net}}{q_{in}} = 1 - \frac{q_{out}}{q_{in}}, \quad \dot{W}_{net} = \dot{m}w_{net}, \quad w_{net} = w_{turb,out} - w_{pump,in}$$
$$\eta_{th} = \frac{(\dot{W}_{turb,out} - \dot{W}_{pump,in})}{\dot{Q}_{in}}$$

Vergleicht man in einem idealen Rankine-Kreislauf die für die Pumpe notwendige Arbeit mit der in der Turbine erzeugten Arbeit, so ist erstere viel kleiner als letztere.

In einem realen Rankine-Kreislauf ist die Kompression in der Pumpe und in der Turbine nicht isentrop was bedeutet, dass sich die Entropie während dieser beiden Prozesse erhöht. Das bedeutet, dass die Leistung, die von der Pumpe benötigt wird, höher ist und dass sich die Leistung, die von der Turbine erzeugt wird, verringert.

## 5.2 Überkritischer Rankine-Kreislauf

Der Wirkungsgrad der Dampfturbine wird insbesondere durch die Wassertröpfchenbildung begrenzt. Kondensiertes Wasser schlägt mit hoher Geschwindigkeit als Tröpfchen auf die Turbinenschaufeln und verursacht Lochfraß und Erosion. Dadurch verringert sich allmählich die Lebensdauer der Turbinenschaufeln und der Wirkungsgrad der Turbine.

Eine Möglichkeit, um dieses Problem zu vermeiden, ist die Zwischenüberhitzung. Überkritischer Dampf hat gegenüber normalem Wasserdampf einen entscheidenden Vorteil: die höhere Dichte und die variable Temperatur.

## 6 Projektteil: Überkritischer Rankine-Kreislauf in *Epsilon Professional*

Die für den Projektteil der Arbeit gestellte Aufgabe ist die Erstellung des überkritischen Rankine-Kreislaufs für das thermochemische Solarkraftwerk auf Ammoniak-Basis, welches an der *TU Wien* erarbeitet wird, jedoch unter Verwendung von realistischen Umgebungsparametern und Werten. Hierfür wird die Software *Epsilon Professional* benutzt.

## **6.1 Kreislaufsimulationsprogramm *Epsilon Professional***

Die Ergebnisse aus der Berechnung des Reaktors in Kapitel 4.3 werden im von der Firma *Steag* entwickelten Schaltungssimulationsprogramm *Epsilon Professional* (Studenten Version) verwendet, um die Energieumwandlungsprozesse zu ermitteln. Dieses Simulationsprogramm kann zur Berechnung der meisten Energieumwandlungsprozesse herangezogen werden. In den meisten Fällen, so auch hier, ist es möglich, einen Schaltkreis in kurzer Zeit aus vorgefertigten Bibliothekselementen, den „Components“, zu erstellen. Die gewünschten Bibliothekselemente werden vom Anwender ausgewählt und per Drag-and-Drop in den Arbeitsbereich der Software gelegt. Daraufhin verbindet man die einzelnen Komponenten mittels verschiedenen Leitungen für die verschiedenen Flüssigkeiten, den „Pipes“, zum gewünschten Kreislauf. Im nächsten Schritt müssen etwaige Randbedingungen festgelegt werden, bevor eine Simulation des Kreislaufs erfolgreich durchgeführt werden kann. Es sind im Wesentlichen zwei grundlegende Schritte notwendig, um einen Simulationsschaltkreis zu erstellen: im ersten Schritt überführt man alle thermodynamischen Zusammenhänge in das Bauteilmodell, danach realisiert man das Verhalten mit einem Regelungs- bzw. Steuerungskonzept.

Die Benutzung von Ammoniak ist in *Epsilon* grundsätzlich möglich, jedoch kann dieser nicht im Reaktor benutzt werden. Um trotzdem Ammoniak zu benutzen, soll nach dem Reaktor im Schaltkreis ein Wärmetauscher zum Einsatz kommen. Dadurch wird jedoch der Weg, den der Ammoniak zurücklegen muss, länger, wodurch dieser Schaltkreis weniger effizient ist. Deswegen wurde in dem hier erstellten Schaltkreis kein Ammoniak verwendet, sondern statt dessen kommt das Bibliothekselement Wärmequelle, genannt „heat injection“, zum Einsatz. Dieses und weitere wichtige Komponenten werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

## **6.2 Aufbau des Kraftwerksblocks**

Das Design eines überkritischen Kraftwerks hängt von der Anzahl der ausgewählten Reheater, die Frischdampf-Konditionen (life steam conditions) und dem Kondensator-Druck ab. Das typische Design besteht aus drei separaten Turbinen-Modulen: Hochdruck-Turbine (HD-Turbine), Zwischendruck-Turbine (MD-Turbine) und Niederdruck-Turbine (ND-Turbine).

Aktuelle Materialien ermöglichen Dampfparameter bis zu 300 bar und 600°C für die HD-Turbine sowie 620°C für die MD-Turbine. Eine weitere Erhöhung bis 350bar und 700°C Frischdampf ist denkbar bzw. in Entwicklung.

In den folgenden Unterkapiteln wird der Kraftwerksblock als zentraler Bestandteil des gesamten Energieversorgungssystems gezeigt. Es konzentriert sich auf die Modellierung von

- Wärmequelle,
- Turbosatz (Dampfturbine, Zwischenüberhitzer und Generator),
- Kondensator und
- Vorwärmstrecke.

### 6.2.1 Wärmequelle

Es ist in *Epsilon Professional*, wie bereits erwähnt, nicht möglich, die Ammoniak-Reaktions-Wärmeübertragung im Reaktor zu berücksichtigen. Infolgedessen wurde ersatzweise eine Wärmequelle (Wärmeeinkopplung) statt dem zu simulierenden Wärmeaustausch im Ammoniak-Synthese-Reaktor verwendet, um die aus dem Solar-Reaktor- und Ammonia-Synthese-Kreislauf ankommende Wärmeenergie in den Rankine-Kreislauf zu übertragen.

In *Epsilon Professional* hat die Bezeichnung Bauteil 16 bzw. heat injection.

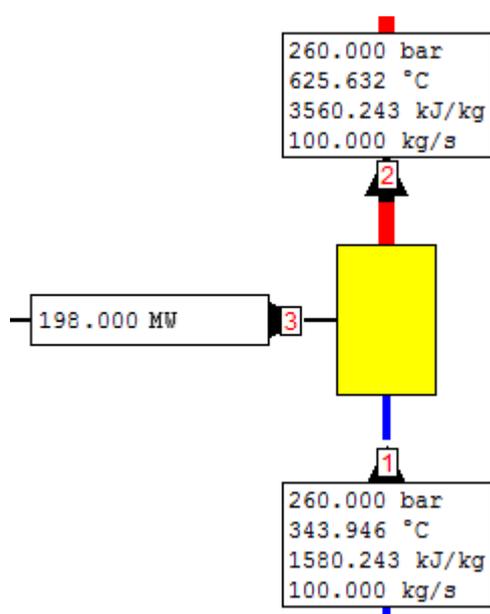
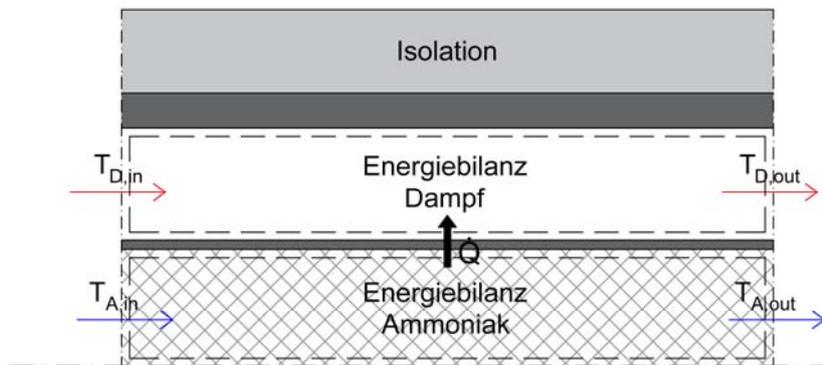


Abbildung 43: einfache Wärmequelle für 198 MWth-Kraftwerk

Um zu ermitteln, wie viel Wärmestrom benötigt wird, den Dampf in der Wärmequelle auf die gewünschte Temperatur zu erhitzen, betrachtet man zuerst die Energiebilanz des Ammoniak-Synthese-Reaktors:



**Abbildung 44: Wärmeaustausch im Reaktor Richtung Dampf**

Massenbilanz für den Reaktor

$$\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} = \Delta \dot{m}_{system} = 0 \text{ (für Steady-Flow-System)}$$

$$\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out}$$

Energiebilanz für den Reaktor

$$\dot{E}_{in} - \dot{E}_{out} = \Delta \dot{E}_{system} = 0 \text{ (für Steady-Flow-System)}$$

$$\dot{E}_{in} = \dot{E}_{out}$$

$$\dot{Q}_{in} + \dot{W}_{in} + \sum \dot{m}_{in} \left( h_{in} + \frac{v_{in}^2}{2} + gz_{in} \right) = \dot{Q}_{out} + \dot{W}_{out} + \sum \dot{m}_{out} \left( h_{out} + \frac{v_{out}^2}{2} + gz_{out} \right)$$

$$\Delta KE = 0, \quad \Delta PE = 0, \quad \dot{W} = 0$$

$$\sum \dot{m}_{in} h_{in} + \dot{Q} = \sum \dot{m}_{out} h_{out}$$

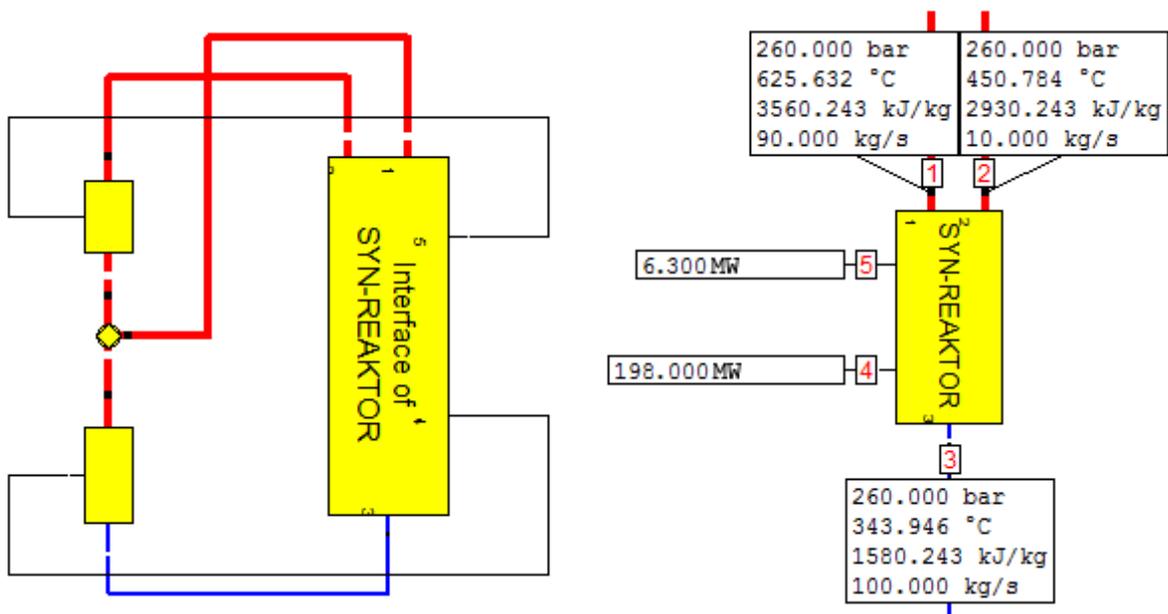
$$\dot{Q} = \dot{m}(h_{out} - h_{in}) \quad (P = konst)$$

Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 2 auf Seite 32 nachzulesen.

Der in Abbildung 43 abgebildete Bauteil hat als Wärmestrom  $\dot{Q}$  den so errechneten Wert 198 MWth, einem ungefähren Mittelwert der Ergebnisse aus der Tabelle.

Die im Epsilon-Kreislauf eingesetzte Wärmequelle entspricht nur teilweise der Dampfseite des Ammoniak-Synthese-Reaktors, wie er in Kapitel 4.3 beschrieben wird. Es fehlen vor allem der Zwischenüberhitzer und der zweite Ausgang für den

450°C heißen Teilstrom. In Abbildung 45 ist ein extra dafür erstelltes Makro-Objekt dargestellt, das eben diese Unterschiede nicht aufweist.



**Abbildung 45: Makro-Objekt als Dampfseite des Ammoniak-Synthese-Reaktors**

Das Makro-Objekt besteht aus einer Wärmequelle, einer Wärmesenke und dazwischen eine Verzweigung, die den Teilstrom abzweigt. In der Verzweigung ist die Prozentzahl einstellbar, die den Teilstrom definiert.

Das vom Vorwärmer auf 344°C erwärmte Wasser wird zuerst im Reaktor durch den Wärmeaustausch mit der Ammoniak-Synthese auf 625°C erhitzt. Im *Epsilon*-Modell gibt dafür eine Wärmequelle 198 MWth Wärmestrom an das Wasser weiter. Ein bestimmter Anteil des so entstandenen Dampfes, im abgebildeten Fall 90%, wird direkt in den Rankine-Kreislauf weitergeleitet. Der restliche Dampf wird im *Epsilon*-Modell in eine Wärmesenke geführt, wo 6,3 MWth Wärmestrom wieder an den Ammoniak-Kreislauf zurückgegeben werden. Der dadurch 450°C heiße Dampf geht in den zweiten Zwischenüberhitzer.

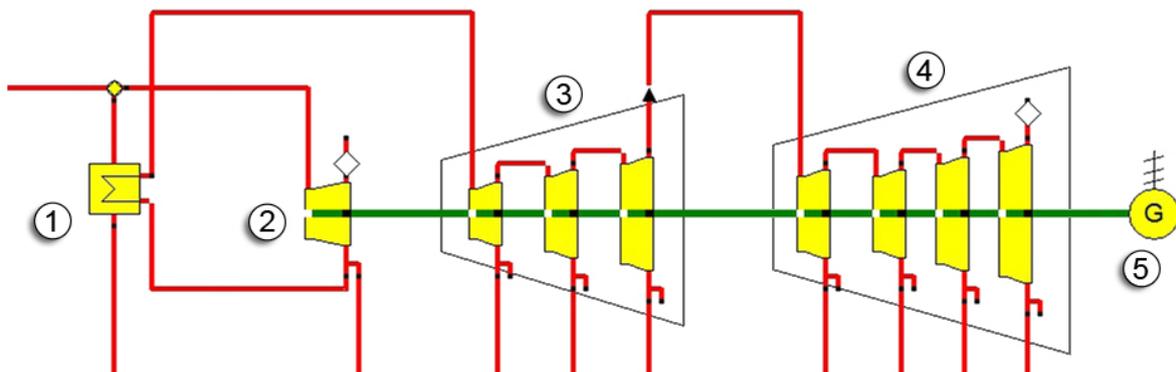
In einer Formel ausgedrückt bedeutet das:

$$\dot{Q}_{syn} = \dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{out}$$



## 6.2.2 Turbosatz

Der in *Epsilon* modellierte Turbosatz ist in Abbildung 47 dargestellt. Er besteht im allgemeinen aus Dampfturbinen (2, 3 & 4) und einem Generator (5). Die Turbinen bestehen aus einer Hochdruck- (2) und drei Mittel- (3) und vier Niederdruckstufen (4) mit jeweils unterschiedlichem Druckniveau. Der Wasserdampf wird zwischen der HD- und der MD-Turbine einer internen Zwischenüberhitzung (1) unterzogen. Dies hat einerseits den Vorteil, dass die Abnutzung der Turbinenschaufeln durch Wassertropfen vermindert wird, da Kondensation reduziert wird, wenn die Temperatur nicht unter den Sättigungslevel des Drucks fällt. Weiters führt die Zwischenüberhitzung zu einem Temperaturanstieg im Arbeitsmedium, wodurch die Kreislaufeffizienz gesteigert werden kann.



**Abbildung 47: Darstellung des im Epsilon-Kreislauf benutzten Turbosatzes**

(1) Zwischenüberhitzer, (2) HD-Turbine, (3) MD-Turbine, (4) ND-Turbine, (5) Generator

Durch die Berechnungen der Dampfturbine wird einerseits die Durchflusscharakteristik, welche die Beziehung zwischen Durchsatz und dem Eintrittsdruck beschreibt, und andererseits die abgegebene Leistung, die als Wellenleistung auf Basis eines Wirkungsgradmodells ermittelt wird, bestimmt.

Von der HD-Turbine wird der Dampf zum Aufwärmen zurück zum Zwischenüberhitzer geleitet. Im Zwischenüberhitzer wird der bereits in der HD-Turbine teilentspannte Dampf nur zwischenüberhitzt.

### 6.2.2.1 Interne Zwischenüberhitzung mit Hochdruck-Dampf

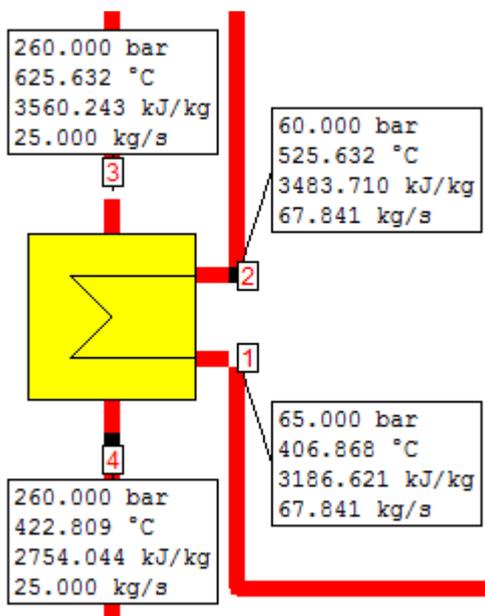


Abbildung 48: Zwischenüberhitzer für 198 MWth-Kraftwerk

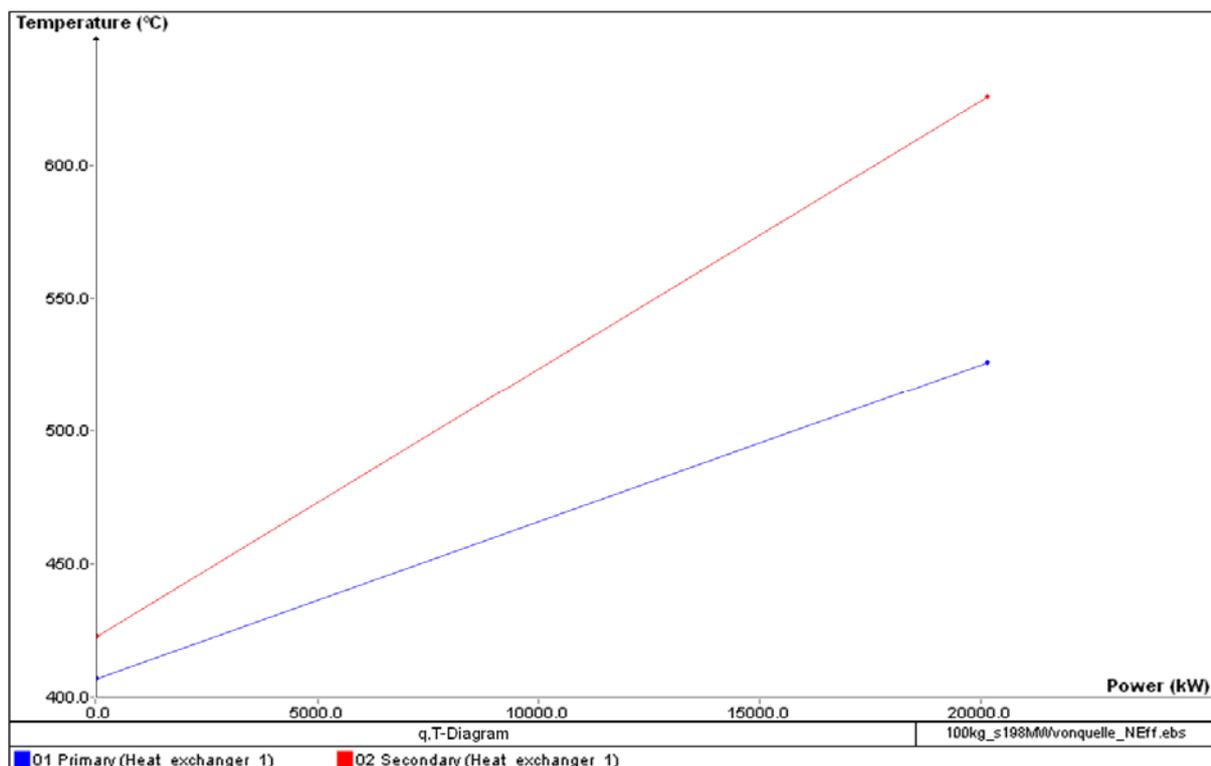


Abbildung 49: q-T-Diagramm des Zwischenüberhitzers

Der rote Graph in Abbildung 49 stellt den Verlauf des HD-Dampfes im Zwischenüberhitzer dar, in Blau ist der thermodynamische Zustand des MD-Dampfes dargestellt. Diese Wiedererwärmung hat zum Ziel die Effizienz der Anlage zu erhöhen indem mehr Wärmeenergie aus dem Dampf extrahiert wird.

Danach geht der Dampf zurück zur MD-Turbine. Nach der Expansion in der HD-Turbine und der MD-Turbine wird der Dampf zur ND-Turbine zugeführt.

**Tabelle 3: Parameterstudie des Kreislaufs mit einem internen Zwischenüberhitzer**

	$\dot{m}$ [kg/s]	Temperatur-Differenz [°C]	ETA <sub>brutto</sub>	ETA <sub>netto</sub>
<b>18%</b>	18	218	0,451	0,428
		200	0,459	0,435
		195	0,461	0,438
<b>20%</b>	20	193	0,451	0,427
		175	0,458	0,435
		167	0,462	0,438
<b>25%</b>	25	112	0,456	0,433
		100	0,461	0,438
		90	0,465	0,442
<b>27%</b>	27	76	0,459	0,436
		75	0,459	0,436
		71	0,461	0,438

Aus der Parameterstudie folgt, dass beim optimalen Fall 25% des HD-Massenstroms aus dem Synthese-Reaktor für die interne Zwischenüberhitzung abgezweigt werden.

### 6.2.2.2 Zweifache interne Zwischenüberhitzung mit HD-Dampf

Eine andere getestete Variante des Kraftwerksblocks beinhaltet einen zweiten Zwischenüberhitzer, welcher die Wärmeenergie von einem Teilstrom, der aus dem Synthese-Reaktor abgezweigt wird, erhält und damit den Dampf weiter aufheizt. Die entsprechende Wärmequelle, ein Makro-Objekt, ist am Ende von Abschnitt 6.2.1 beschrieben.

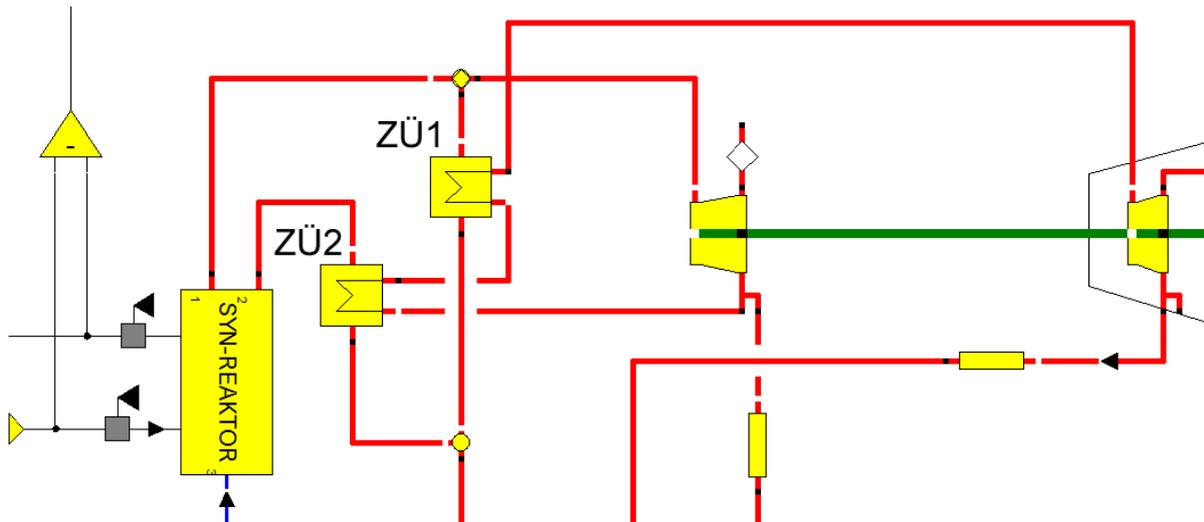


Abbildung 50: Variante des Kraftwerksblocks mit zweitem Zwischenüberhitzer

In Tabelle 4 und Tabelle 5 sind die Ergebnisse von Parameterstudien aufgelistet, die die Auswirkung der verschiedenen Werte für die zwei Zwischenüberhitzer auf den Gesamtprozess-Wirkungsgrad zeigen.

Tabelle 4: Parameterstudie für zweiten Zwischenüberhitzer mit  $\dot{Q} = 191,7 \text{ MWth}$  (10%)

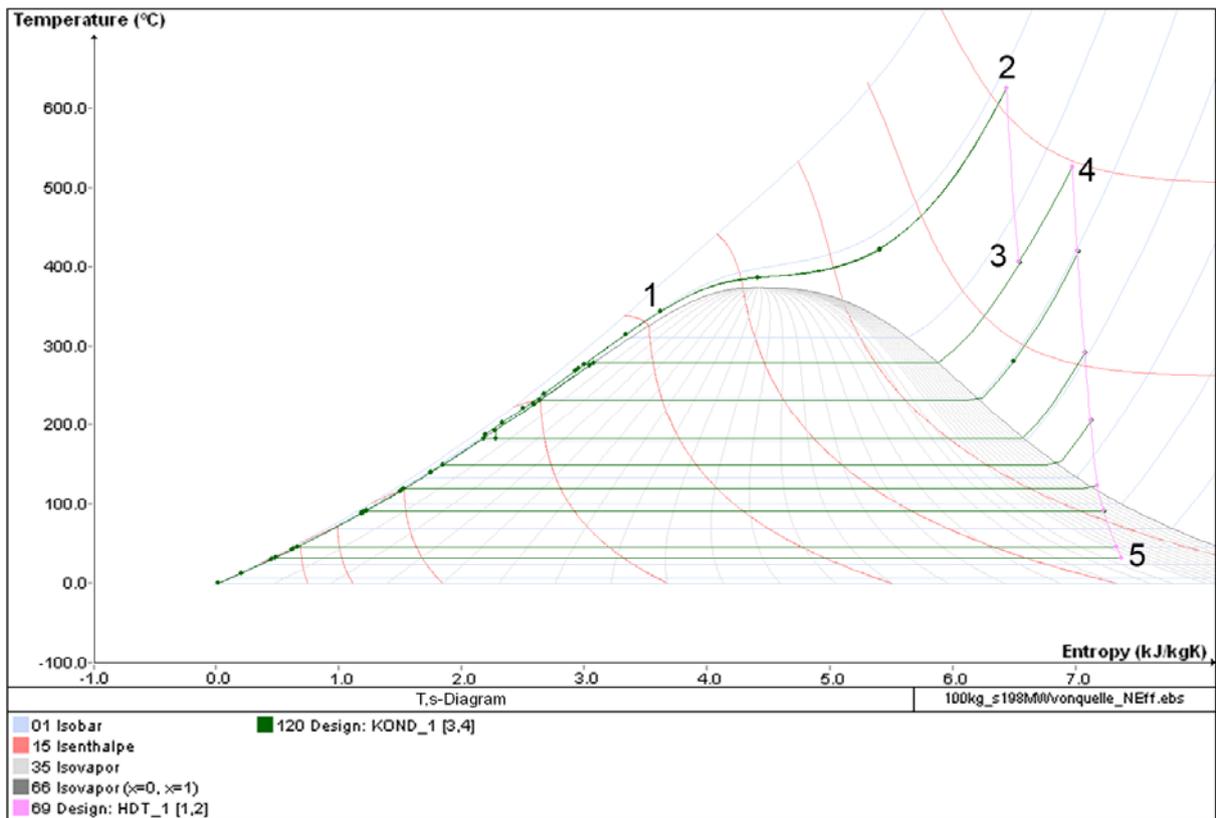
	1. ZÜ	$\dot{m}$ in 1. ZÜ [kg/s]	$\Delta T$ für 1. ZÜ [°C]	$\Delta T$ für 2. ZÜ [°C]	$ETA_{\text{brutto}}$	$ETA_{\text{netto}}$
2. ZÜ 10%	18%	16,2	135	27 - 33	0,444	0,420
			206		0,414	0,392
	20%	18	118	25 - 33	0,440	0,417
			204		0,405	0,383
	25%	22,5	82	24 - 33	0,426	0,404
			195		0,383	0,362
27%	24,3	70	33	0,418	0,398	
		142		0,392	0,371	

**Tabelle 5: Parameterstudie für zweiten Zwischenüberhitzer mit  $\dot{Q} = 185,4$  MWth (20%)**

	1. ZÜ	$\dot{m}$ in 1. ZÜ [kg/s]	$\Delta T$ für 1. ZÜ [°C]	$\Delta T$ für 2. ZÜ [°C]	ETA <sub>brutto</sub>	ETA <sub>netto</sub>
<b>2. ZÜ</b> <b>20%</b>	<b>18%</b>	14,4	127	7 - 33	0,411	0,389
			180		0,391	0,369
	<b>20%</b>	16	114	7 - 14	0,406	0,384
			135		0,398	0,376
	<b>25%</b>	20	88	5 - 33	0,389	0,369
			178		0,358	0,338
<b>27%</b>	21,6	69	5 - 33	0,386	0,366	
		139		0,361	0,342	

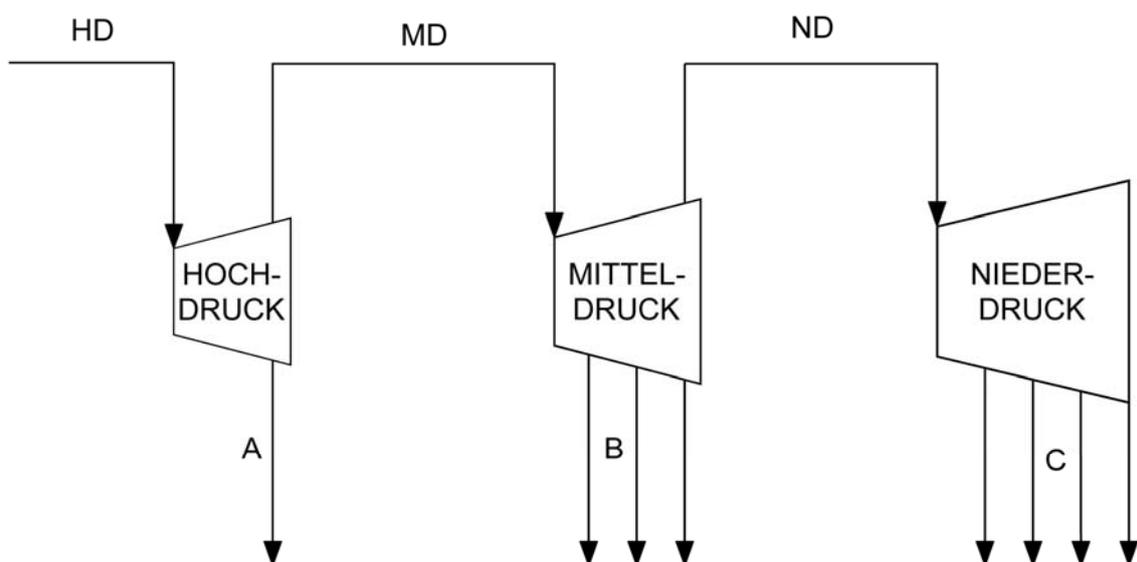
Das ermittelte Optimum der ersten Parameterstudie beträgt bei 25% ein ETA-Netto von 0,442. Das Optimum der zweiten Parameterstudie beträgt bei der Kombination von 18% bei der ersten Zwischenüberhitzung und 10% bei der zweiten Zwischenüberhitzung ein ETA-Netto von 0,420 und das der dritten bei 18% bei der ersten Zwischenüberhitzung und 20% bei der zweiten Zwischenüberhitzung ein ETA-Netto von 0,389. Vergleicht man diese Gesamtprozess-Wirkungsgrade so zeigt sich, dass ein zweiter Zwischenüberhitzer bei selber Ausgangstemperatur aus dem Reaktor von 625°C keinen positiven Effekt auf den Gesamtprozess-Wirkungsgrad hat. Infolgedessen wird in dieser Arbeit mit der ersten Variante des Kraftwerksblocks gearbeitet.

In Abbildung 51 ist das T-s-Diagramm für den modellierten Kraftwerksblock des solarthermischen Kraftwerks abgebildet. Vom Punkt 1 wird das in den Vorwärmern und Nachkühlern vorgeheizte Wasser in die Wärmequelle geführt. Die Entspannung in der HD-, MD- und ND-Turbine (Punkt 2-3 bzw. 4-5) wird durch rosa Linien dargestellt. Weitere Zustandsänderungen der Vorwärmung und Kondensation sind in dunkelgrün dargestellt.



**Abbildung 51 : T-s-Diagramm des überkritischen Rankine-Kreislaufs für 198 MWth**

Von jeder Turbinenstufe geht der Abdampf mittels einer Anzapfung zur Vorwärmstrecke. Durch dieses Verfahren kann der Wirkungsgrad des Kreisprozesses vergrößert werden. In Abbildung 52 sind die Druckstufen des Turbosatzes und deren Anzapfungen schematisch dargestellt.



**Abbildung 52: Schema Druckstufen des Turbosatzes**

Die Abdampfleitung der letzten Turbinenstufe wird dann mit dem Kondensator verbunden. Die Wellen der Turbinenbauteile werden anschließend zu einem Wellenstrang verbunden, welcher im weiteren Verlauf an einen Generator angeschlossen wird. Der in Epsilon verwendete Generator, Bauteil 11, hat eine elektrische Effizienz von 98%.

Für die Parametrisierung des Turbosatzes müssen zunächst die Druckstufen der Turbinen festgelegt werden. Diese werden entsprechend der Daten in Tabelle 6 vorgenommen. Eine Berücksichtigung von Dichtungs- und Spaltverlusten findet nicht statt. Ebenfalls wird ein isentroper Wirkungsgrad von 85% für die HDT und 88% für die restlichen Turbinenstufen sowie 99,8% mechanischer Wirkungsgrad für alle Turbinenstufen vorgegeben. Dies entspricht nahezu den Epsilon-Standard Einstellungen für das Bauteil 6: Dampfturbine und liegt in der Größenordnung typischer Turbinenstufenwirkungsgraden.

Der isentrope Wirkungsgrad der Turbinenstufen hat einen direkten Einfluss auf die elektrische Ausbeute, da sie definiert, wie nah die reale Expansion am Ideal einer isentropen Expansion ist.

**Tabelle 6: Leistungsdaten der Turbinenstufen**

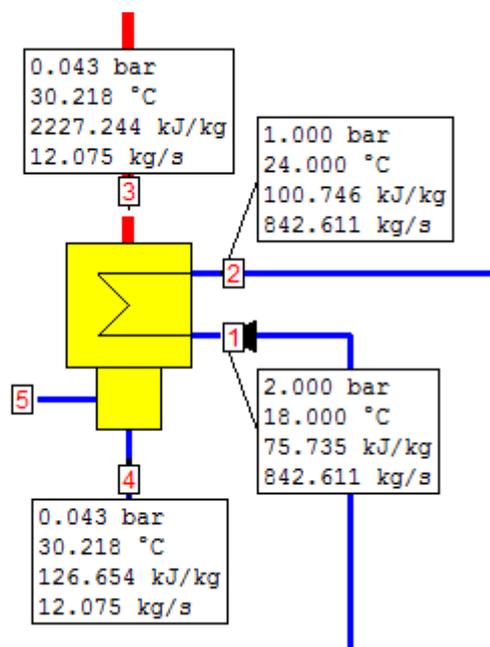
	P_in	P_out	$\eta_{isen}$	$\eta_{mech}$
	[bar]	[bar]	[%]	[%]
HDT	260	65	0,85	0,998
MDT 1	60	29,4	0,88	0,998
MDT 2	29,4	10,7	0,88	0,998
MDT 3	10,7	4,8	0,88	0,998
NDT 1	4,8	1,92	0,88	0,998
NDT 2	1,92	0,75	0,88	0,998
NDT 3	0,75	0,3	0,88	0,998
NDT 4	0,3	0,16	0,88	0,998

### 6.2.3 Kondensator

Der noch nicht kondensierte Dampf wird im Kondensator bei konstanter Temperatur und konstantem Druck vollständig verflüssigt. Das hat zum Ziel, dass der Dampf mit Hilfe der Kondensator- und der Speisepumpe wieder dem Dampferzeuger zugeführt wird. Der Kondensator muss an eine Wärmesenke angeschlossen werden, um die Wärme abzuführen.

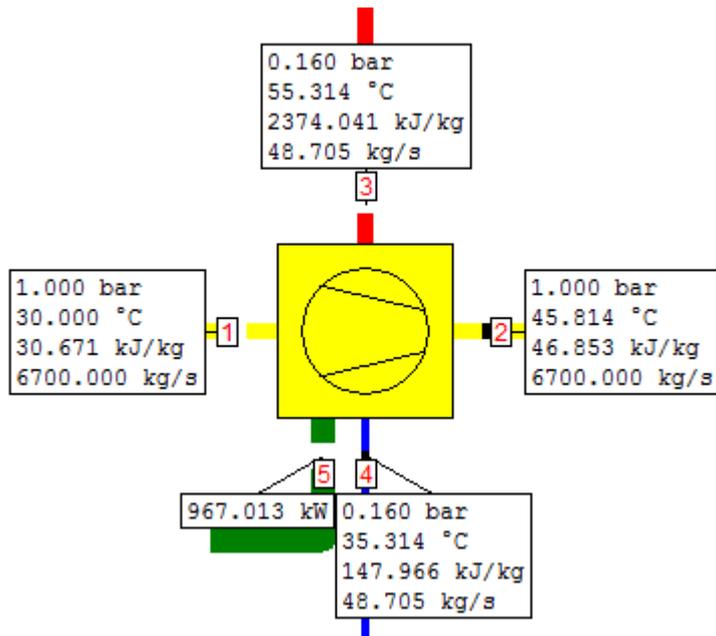
In *Epsilon Professional* kann man für den Kondensator je nach Anforderung den entsprechenden Bauteil aus der Bauteilbibliothek einfügen.

In den ersten modellierten Kreisläufen dieses Projektteils wurde eine so genannte Frischwasserkühlung eingesetzt, siehe dazu Abbildung 53, welche neben Naturzug-, Hybrid- und Luftkühlung zu den in Kraftwerken zur Stromerzeugung in der Regel angewandten Rückkühlmöglichkeiten gehört. Dieser Kondensator wird mit einem Wassermassenstrom mit einer Temperatur von 12,5 °C und unter dem Druck von 2 bar gekühlt. Dabei wird eine Erhöhung um maximal 6 K als Bedingung für die Temperatur des erwärmten Massenstroms festgelegt. Die Kondensationstemperatur ist durch den vorzugebenden Druck im Kondensator bereits festgelegt. Bei einem Druck von 48 mbar entspricht dies einer Temperatur des Speisewassers im Kondensator von 32,15 °C. Dieser Kondensator-Typ wird aber in Gebieten, in denen es kein oder wenig Wasser gibt, selten eingesetzt.



**Abbildung 53: Kondensator Frischwasserkühlung für ein 198 MWth-Kraftwerk**

Da das an der *TU Wien* erarbeitete Solarkraftwerk in eben solch einem heißen Gebiet steht, wurde im Epsilon-Kreislauf schlussendlich eine andere Art der Rückkühlung eingesetzt: ein luftgekühlter Kondensator. (siehe Abbildung 54)



**Abbildung 54: Luftgekühlter Kondensator für ein 198 MWth-Kraftwerk**

Im Gegensatz zur Brunnenkühlung wird hier die Kondensationswärme an einen Luftstrom übertragen. Die durch die Luft gekühlten Rohrwände ermöglichen dem darin fließenden Dampf zu kondensieren. In dem hier angewandten Fall wird die kühle Luft mittel Ventilatoren um die Rohre mit dem Dampf geblasen. Die dazu notwendige Energie wirkt sich, so wie die Energie für die Pumpen des Kreislaufs, auf den Prozesswirkungsgrad aus.

### 6.2.4 Vorwärmstrecke

Im Allgemeinen besteht eine Vorwärmstrecke aus Nachkühlern, Bauteil Nr. 27, und Vorwärmern, Bauteil Nr. 10. Teilweise bilden diese eine gemeinsame Einheit.

In den Vorwärmern wird das Wasser mit Hilfe des heißen Arbeitsfluids erwärmt. Dieses Arbeitsfluid ist der Dampf, der direkt aus den Anzapfungen an den Turbinenstufen kommt. Es hat dabei einen konstanten Druck und überträgt Wärme auf das Wasser.

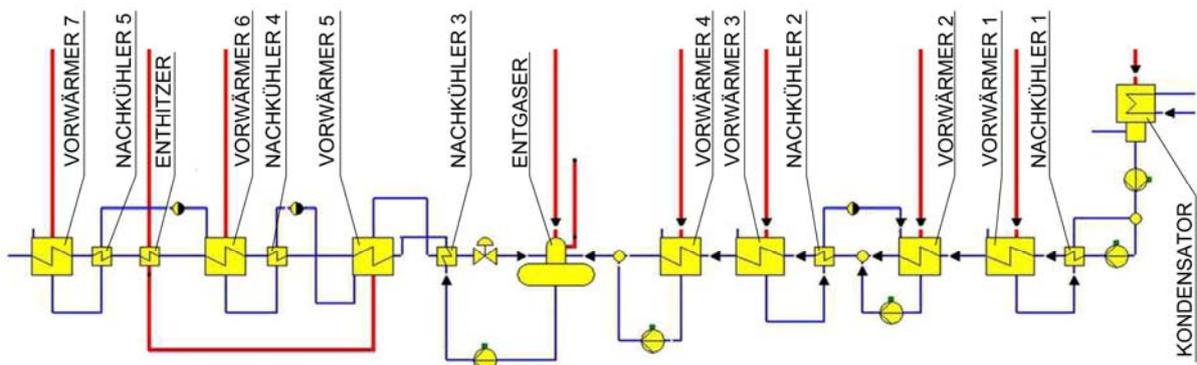
In den Nachkühlern wird die Temperatur des Arbeitsfluids weiter abgekühlt, indem ebenfalls Wärme an das Wasser übertragen wird.

Die hier verwendete Vorwärmstrecke besteht aus einer Niederdruck- und einer Hochdruck-Stufe. Es ist notwendig die zwei Vorwärmstufen mittels Drosselventil voneinander zu trennen, da die Vorwärmer aufgrund der Anzapfung aus den unterschiedlichen Turbinenstufen auch auf unterschiedlichen Druckniveaus arbeiten.

Der kondensierte Abdampfstrom aus der Turbine wird mit Hilfe einer Pumpe vom Kondensator in die Niederdruckvorwärmstrecke gepresst, passiert dann Vorwärmer und Nachkühler und erreicht dann den Entgaser, Bauteil Nr. 9, der als Mischvorwärmer verwendet wird.

Mit Hilfe einer Pumpe wird danach das Wasser aus dem Entgaser in Richtung der Hochdruckvorwärmstrecke verdichtet. Diese ist ebenfalls aus Vorwärmern und Nachkühlern aufgebaut.

Zusätzlich gibt es einen sogenannten Desuperheater, Bauteil Nr. 43, welcher dafür sorgt, dass die Temperatur des ankommenden Dampfes an die Anforderungen der Vorwärmstrecke angepasst ist.



**Abbildung 55: gesamte Vorwärmstrecke**

In den Vorwärmern wird mit einer Grädigkeit von jeweils 10 K im Design-Punkt gerechnet, ausgenommen Vorwärmer 7 mit einer Grädigkeit von 30 K, in den Nachkühlern mit jeweils 5 K. Die exakte Temperatur des kondensierten Anzapf-Massenstroms wird durch das Druckniveau der jeweiligen Turbinenstufe bestimmt.

Während das Wasser die Vorwärmer und Nachkühler passiert, kommt es zu einem Druckverlust. Der Druckverlust im Arbeitsfluid Dampf kann jedoch komplett vernachlässigt werden. Dies stellt aufgrund des Aufbaus der Vorwärmstrecke keine Ungenauigkeit dar.

An den Pumpe werden keine Veränderungen an den Kennlinien oder den Wirkungsgraden vorgenommen.

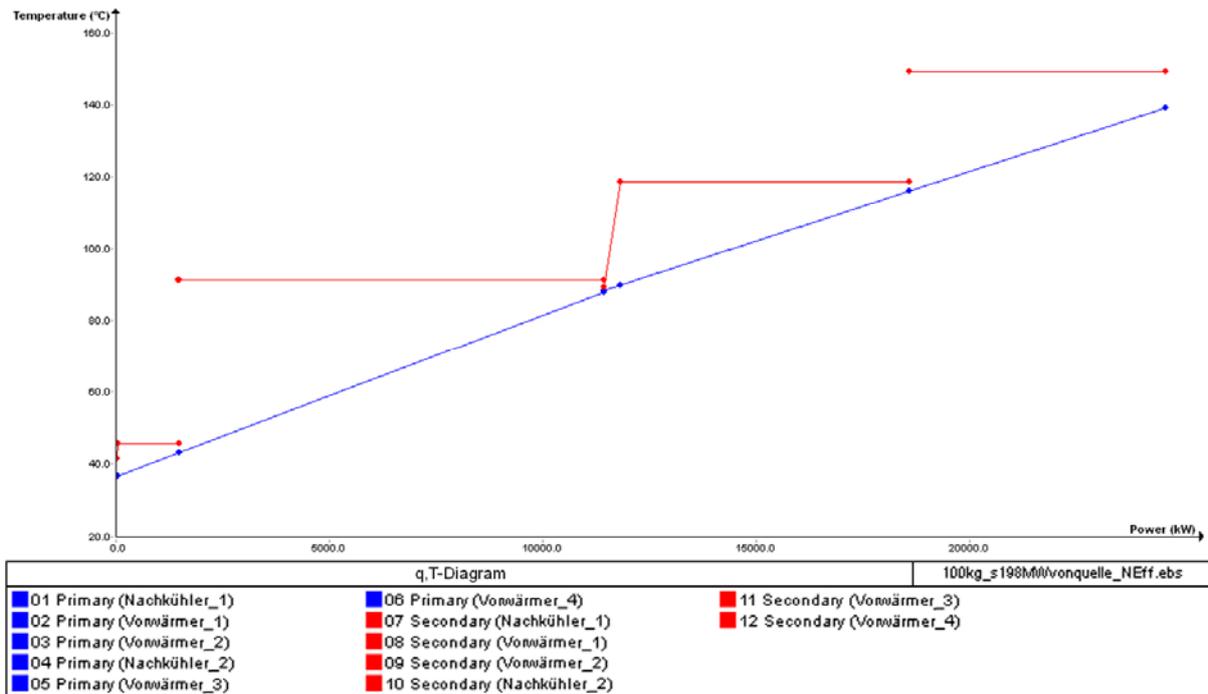


Abbildung 56: q-T-Diagramm der Niederdruckvorwärmestrecke

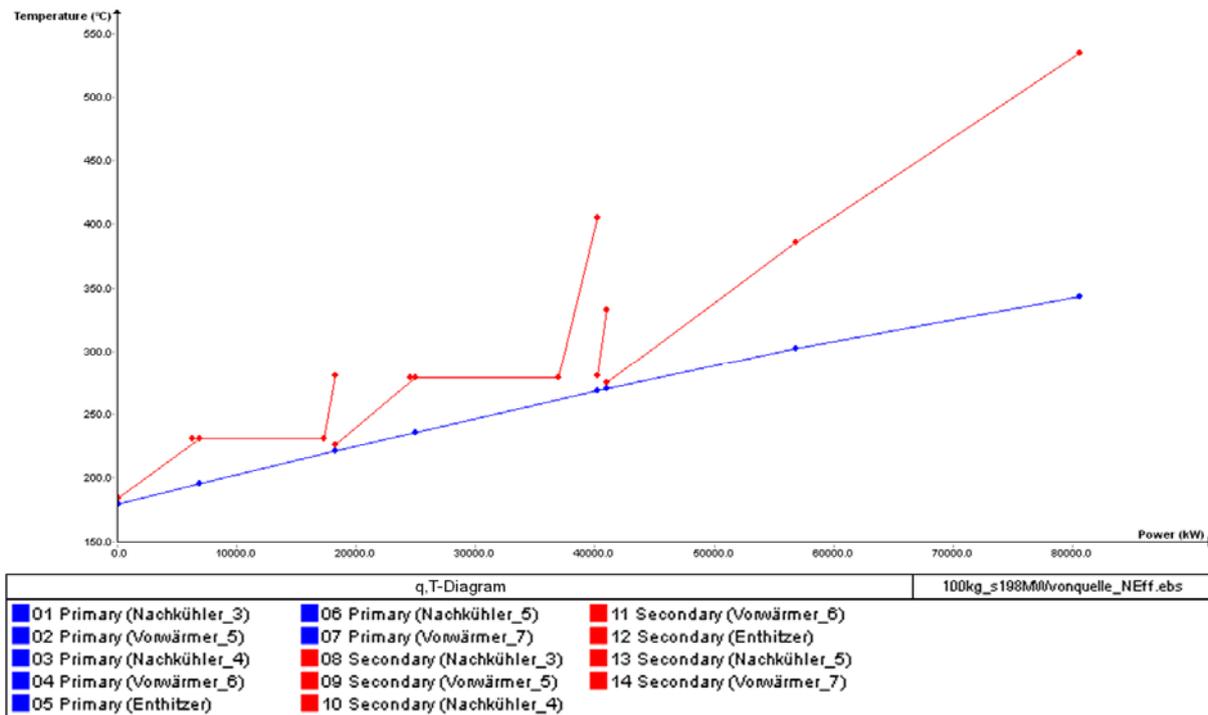


Abbildung 57: q-T-Diagramm der Hochdruckvorwärmestrecke

In Abbildung 56 und Abbildung 57 sind die q-T-Diagramme der Niederdruck- und der Hochdruckvorwärmestrecke abgebildet. Man erkennt klar den Temperaturanstieg im Wasser (blaue Linie; thermodynamische Zustand des Wassers), von links nach rechts gelesen, und den Wärmeübertragung vom Dampf (in rot; Verlauf des Wärmeträgermediums) auf das Wasser, von rechts nach links gelesen.

### **6.3 Kraftwerksblockmodelle mit konstantem Massenstrom, unterschiedlicher Temperatur und unterschiedlichem Wärmestrom in der Wärmequelle**

Die Werte betreffend des Ammoniak-Synthese-Reaktors in diesem Abschnitt der Arbeit sind nicht direkt dem *TU Wien* Projektbeispiel entnommen sondern ca. um das tausendfache erhöht angenommen, um realistischen Werten zu entsprechen.

Es wird gezeigt, welche unterschiedlichen Ausgangs-Dampf-Temperaturen erreicht werden können, wenn der Massenstrom im Ammoniak-Synthese-Reaktor konstant, die Eingangs-Dampf-Temperatur mit ca. 344°C fixiert und der Wärmestrom  $\dot{Q}$  im Synthese-Reaktor mit unterschiedlichen Werten (siehe Tabelle 2, Seite 32) vorgegeben ist.

Es wurde für den *Epsilon*-Schaltkreis berechnet, dass der überkritische Rankine-Kreislauf am Design-Point (260 bar und ca. 605-652°C am Turbinen-Eingang) eine Netz-Effizienz von 43-47% aufweist.

Die Werte des Wärmestroms  $\dot{Q}$  im Reaktor sind für die Energie-Bilanz in Abbildung 58 aus Tabelle 2 entnommen.

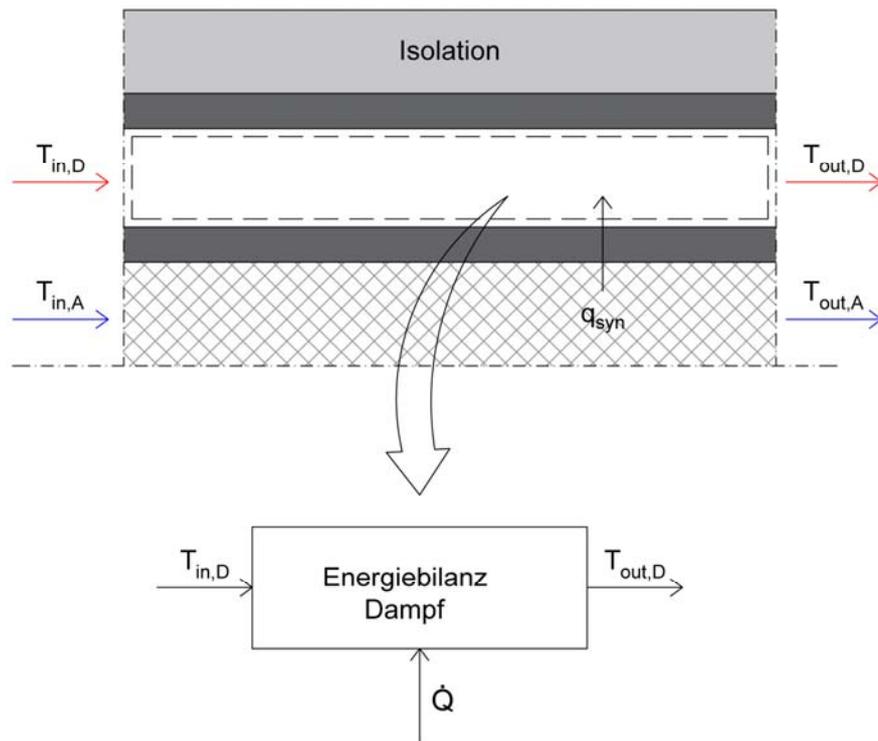


Abbildung 58: Energiebilanz für Dampf im Synthese-Reaktor

### 6.3.1 Berechnung

Massenbilanz für den Dampf-Teil des Ammoniak-Synthese-Reaktors

$$\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} = \Delta \dot{m}_{system} = 0 \text{ (für Steady-Flow-System)}$$

$$\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out}$$

Energiebilanz für den Dampfteil des Ammoniak-Synthese-Reaktors

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_{out} - h_{in}) \quad (P = konst)$$

Für folgenden Berechnungen wurden drei verschiedene Werte für den Wärmestrom  $\dot{Q}$  im Reaktor aus Tabelle 2 gewählt. Die Dampf-Eingangs-Temperatur bleibt fix. Als Ergebnis erhält man unterschiedliche Dampf-Ausgangs-Temperaturen.

Temperatur-Variante 1:

$P=260 \text{ bar}$ ;  $T_{in} = 343,946^\circ\text{C}$ ,  $h_{in} = 1580,243 \text{ kJ/kg}$ ,  $T_{out} = 605,280 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $h_{out} = 3500,243 \text{ kJ/kg}$ ;  $\dot{m} = 100 \text{ kg/s}$

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_{out} - h_{in})$$

$$\dot{Q} = 192 \text{ MWth}$$

### Temperatur-Variante 2:

P=260 bar;  $T_{in} = 343,946^{\circ}\text{C}$ ,  $h_{in} = 1580,243 \text{ kJ/kg}$ ,  $T_{out} = 625,632^{\circ}\text{C}$  und  $h_{out} = 3560,243 \text{ kJ/kg}$ ;  $\dot{m} = 100 \text{ kg/s}$

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_{out} - h_{in})$$

$$\dot{Q} = 198 \text{ MWth}$$

### Temperatur-Variante 3:

P=260 bar;  $T_{in} = 343,946^{\circ}\text{C}$ ,  $h_{in} = 1580,243 \text{ kJ/kg}$ ,  $T_{out} = 646,448^{\circ}\text{C}$  und  $h_{out} = 3620,243 \text{ kJ/kg}$ ;  $\dot{m} = 100 \text{ kg/s}$

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_{out} - h_{in})$$

$$\dot{Q} = 204 \text{ MWth}$$

**Tabelle 7: Ergebnis der Energie-Bilanz-Berechnung bei unterschiedlichem Wärmestrom im Synthese-Reaktor**

P [bar]	T_in,D [°C]	h_in,D [kJ/kg]	T_out,D [°C]	h_out,D [kJ/kg]	m [kg/s]	Q_Dampf [MWth]
260	343,946	1580,243	605,28	3500,243	100	192,00
260	343,946	1580,243	612,008	3520,243	100	194,00
260	343,946	1580,243	618,793	3540,243	100	196,00
260	343,946	1580,243	625,632	3560,243	100	198,00
260	343,946	1580,243	632,522	3580,243	100	200,00
260	343,946	1580,243	639,462	3600,243	100	202,00
260	343,946	1580,243	646,448	3620,243	100	204,00
260	343,946	1580,243	651,717	3635,243	100	205,50



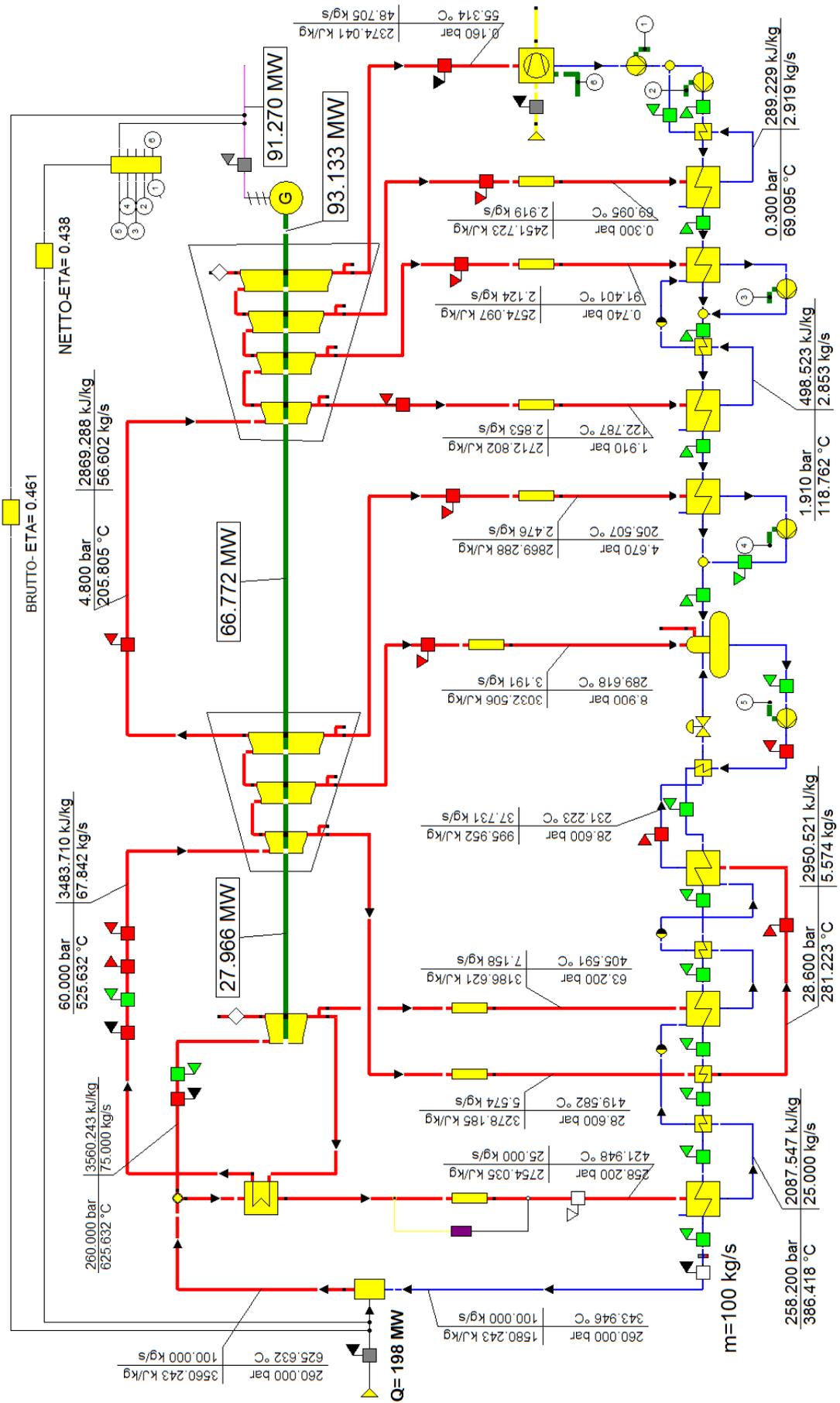


Abbildung 60: Temperatur-Variante 2 -  $\dot{Q}_{\text{synthese}}=198 \text{ MWth}$  und  $\dot{m}=100 \text{ kg/s}$

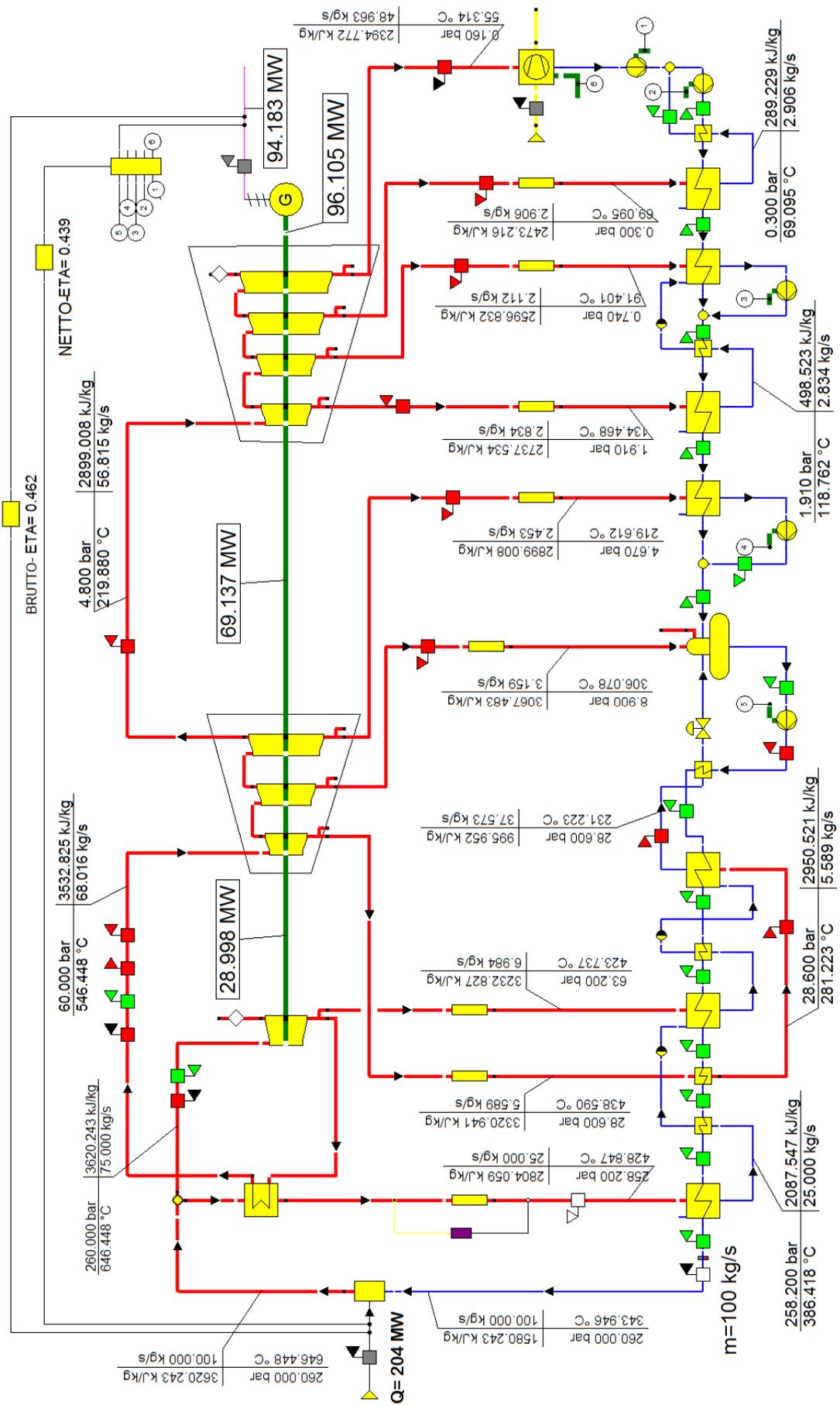


Abbildung 61: Temperatur-Variante 3 -  $\dot{Q}_{\text{synthese}}=204 \text{ MWth}$  und  $\dot{m}=100 \text{ kg/s}$

### 6.3.2 Ergebnis

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse aus der Berechnung des letzten Abschnitts aufgelistet. Es wurden dafür drei gleichartige, überkritische Rankine-Kreisläufe herangezogen, welche unterschiedliche Werte für den Wärmestrom  $\dot{Q}$  im Synthesereaktor aufweisen. Der Druck bleibt fix bei 260bar.

Die Tabelle listet für die Wärmestrom-Werte 192 MW<sub>th</sub>, 198 MW<sub>th</sub> und 204 MW<sub>th</sub> als Ergebnisse einerseits auf, wie viel mechanische Energie von den einzelnen Turbinen, und andererseits, wie viel elektrische Energie vom Generator umgewandelt wird.

**Tabelle 8: Ergebnis-Tabelle für Berechnung des überkritischen Rankine-Kreislaufs mit unterschiedlichen Wärmestrom-Werten als Vorgabe**

Q_syn	T_out	m	P_HDT	P_MDT	P_NDT	P_gen	η_brutto	η_netto
[MWth]	[°C]	[kg/s]	[MWmech]	[MWmech]	[MWmech]	[MWe]		
192	605,28	100	26,928	64,424	90,237	88,432	0,461	0,437
198	625,632	100	27,966	66,772	93,133	91,27	0,461	0,438
204	646,448	100	28,998	69,137	96,105	94,183	0,462	0,439

Es zeigt sich, dass je höher der Wert vom Wärmestrom  $\dot{Q}$  bei konstantem Massenstrom ist, desto höher ist die mechanische Energie, die in den Turbinen umgewandelt wird, und desto größer ist auch die elektrische Leistung, die mittels Generator gewonnen wird.

## 6.4 Kraftwerksblockmodelle mit konstanter Temperatur und unterschiedlichem Massenstrom

Die Werte betreffend des Ammoniak-Synthese-Reaktors in diesem Abschnitt der Arbeit sind, wie zuvor, nicht direkt dem *TU Wien* Projektbeispiel entnommen sondern ca. um das tausendfache erhöht angenommen, um realistischen Werten zu entsprechen.

Es wird gezeigt, wie viel Wärmestrom  $\dot{Q}$  im Reaktor benötigt wird, wenn wie zuvor die Dampf-Eingangs-Temperatur fixiert und die aus den vorherigen Berechnungen ermittelte Dampf-Ausgangs-Temperatur aus Tabelle 7 fix gewählt ist sowie die Massenstrom-Werte unterschiedlich vorgegeben sind. (Siehe Abbildung 58)

Wie in Abschnitt 6.3 wurde hier für den *Epsilon*-Schaltkreis berechnet, dass der überkritische Rankine-Kreislauf am Design-Point (260 bar und ca. 605-652°C am Turbinen-Eingang) eine Netto-Effizienz von 43-47% aufweist.

### 6.4.1 Berechnung

Massenstrom-Variante 1:  $\dot{m} = 25 \text{ kg/s}$

Für Temperatur-Variante 1:  $P=260 \text{ bar}$ ;  $T_{in} = 343,946^\circ\text{C}$ ,  $h_{in} = 1580,243 \text{ kJ/kg}$ ,  $T_{out} = 625,632^\circ\text{C}$  und  $h_{out} = 3560,243 \text{ kJ/kg}$ ;  $\dot{m} = 25 \text{ kg/s}$

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_{out} - h_{in})$$

$$\dot{Q} = 49,5 \text{ MWth}$$

**Tabelle 9: Werte für Wärmestrom-Berechnung für  $\dot{m} = 25 \text{ kg/s}$**

P [bar]	T_in,D [°C]	h_in,D [kJ/kg]	T_out,D [°C]	h_out,D [kJ/kg]	m [kg/s]	Q_Dampf [MWth]
260	343,946	1580,243	605,28	3500,243	25	48,00
260	343,946	1580,243	612,008	3520,243	25	48,50
260	343,946	1580,243	618,793	3540,243	25	49,00
260	343,946	1580,243	625,632	3560,243	25	49,50
260	343,946	1580,243	632,522	3580,243	25	50,00
260	343,946	1580,243	639,462	3600,243	25	50,50
260	343,946	1580,243	646,448	3620,243	25	51,00
260	343,946	1580,243	651,717	3635,243	25	51,38

Massenstrom-Variante 2:  $\dot{m} = 50 \text{ kg/s}$

Für Temperatur-Variante 1:  $P=260 \text{ bar}$ ;  $T_{in} = 343,946^\circ\text{C}$ ,  $h_{in} = 1580,243 \text{ kJ/kg}$ ,  
 $T_{out} = 625,632^\circ\text{C}$  und  $h_{out} = 3560,243 \text{ kJ/kg}$ ;  $\dot{m} = 50 \text{ kg/s}$

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_{out} - h_{in})$$

$$\dot{Q} = 99 \text{ MWth}$$

**Tabelle 10: Werte für Wärmestrom-Berechnung für  $\dot{m} = 50 \text{ kg/s}$**

P [bar]	T_in,D [°C]	h_in,D [kJ/kg]	T_out,D [°C]	h_out,D [kJ/kg]	m [kg/s]	Q_Dampf [MWth]
260	343,946	1580,243	605,28	3500,243	50	96,00
260	343,946	1580,243	612,008	3520,243	50	97,00
260	343,946	1580,243	618,793	3540,243	50	98,00
260	343,946	1580,243	625,632	3560,243	50	99,00
260	343,946	1580,243	632,522	3580,243	50	100,00
260	343,946	1580,243	639,462	3600,243	50	101,00
260	343,946	1580,243	646,448	3620,243	50	102,00
260	343,946	1580,243	651,717	3635,243	50	102,75

Massenstrom-Variante 3:  $\dot{m} = 120 \text{ kg/s}$

Für Temperatur-Variante 1:  $P=260 \text{ bar}$ ;  $T_{in} = 343,946^\circ\text{C}$ ,  $h_{in} = 1580,243 \text{ kJ/kg}$ ,  
 $T_{out} = 625,632^\circ\text{C}$  und  $h_{out} = 3560,243 \text{ kJ/kg}$ ;  $\dot{m} = 120 \text{ kg/s}$

$$\dot{Q} = \dot{m}(h_{out} - h_{in})$$

$$\dot{Q} = 237,6 \text{ MWth}$$

**Tabelle 11: Werte für Wärmestrom-Berechnung für  $\dot{m} = 120 \text{ kg/s}$**

P [bar]	T_in,D [°C]	h_in,D [kJ/kg]	T_out,D [°C]	h_out,D [kJ/kg]	m [kg/s]	Q_Dampf [MWth]
260	343,946	1580,243	605,28	3500,243	120	230,40
260	343,946	1580,243	612,008	3520,243	120	232,80
260	343,946	1580,243	618,793	3540,243	120	235,20
260	343,946	1580,243	625,632	3560,243	120	237,60
260	343,946	1580,243	632,522	3580,243	120	240,00
260	343,946	1580,243	639,462	3600,243	120	242,40
260	343,946	1580,243	646,448	3620,243	120	244,80
260	343,946	1580,243	651,717	3635,243	120	246,60



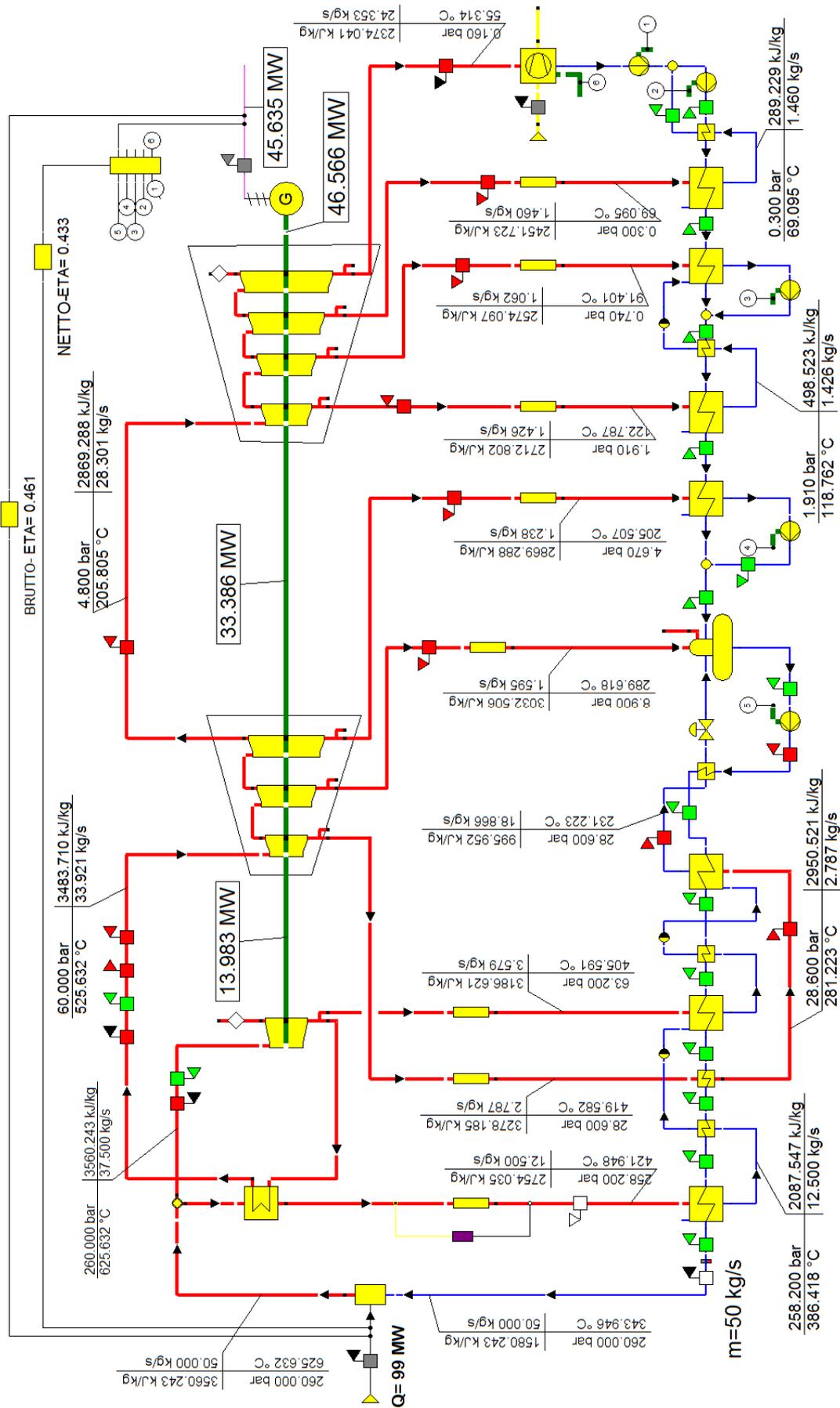


Abbildung 63: Massenstrom-Variante 2 -  $m=50$  kg/s

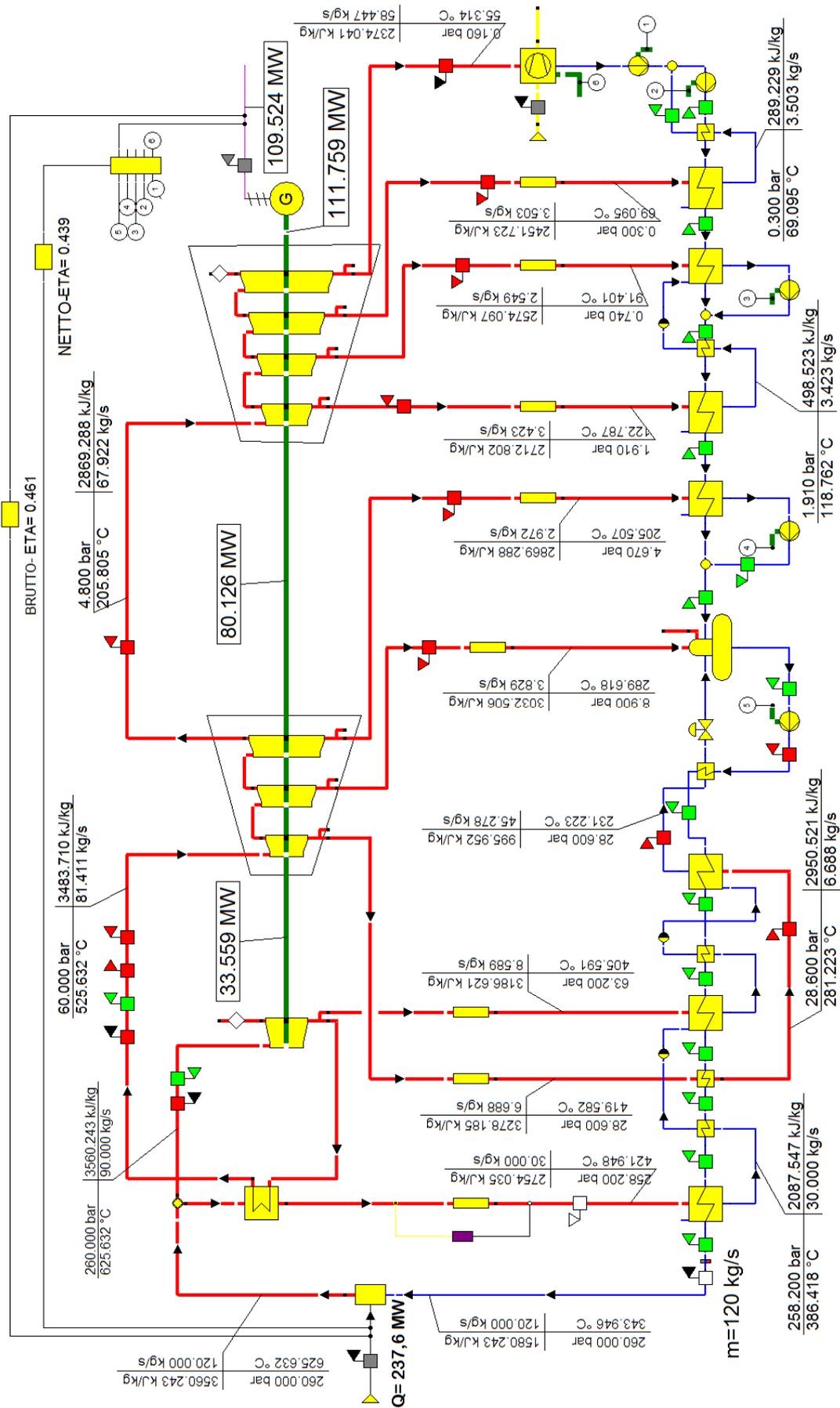


Abbildung 64: Massenstrom-Variante 3 -  $m = 120 \text{ kg/s}$

## 6.4.2 Ergebnis

In der Berechnung im letzten Abschnitt sind die Eingangs- und Ausgangs-Temperatur des Dampfes fix und der Druck ist konstant bei 260bar. Es wurde berechnet, wie viel Wärmestrom notwendig ist, um den Dampf bei verschiedenen Massenstrom-Werten auf diese Temperaturen zu erwärmen.

In den Tabellen der fünf Varianten sind diese Ergebnisse jeweils aufgelistet.

Betrachtet man Massenstrom-Variante 1 mit  $\dot{m} = 25 \text{ kg/s}$  Dampf, so wird errechnet, dass man 48 MWth - 51,38 MWth Wärmestrom vom Synthese-Reaktor erhalten muss, um die vorgegebenen Temperaturen im überkritischen Rankine-Kreislauf zu erreichen.

Der Generator dieser Variante erzielt eine Leistung von ca. 22,818 MWe (für den Mittelwert 49,5 MWth Wärmestrom).

In der folgenden Tabelle wird aufgelistet, wie viel Leistung der Generator bei den unterschiedlichen Ausgangswerten liefert.

**Tabelle 12: Ergebnistabelle für  $T_{\text{out}} = 625,632^\circ\text{C}$  und unterschiedliche Massenstrom-Werte**

m	Q_syn	P_HDT	P_MDT	P_NDT	P_gen	$\eta_{\text{brutto}}$	$\eta_{\text{netto}}$
[kg/s]	[MWth]	[MWmech]	[MWmech]	[MWmech]	[MWe]		
25 kg/s	49,500	6,991	16,693	23,283	22,818	0,461	0,423
50 kg/s	99,000	13,983	33,386	46,566	45,635	0,461	0,433
100 kg/s	198,000	27,966	66,772	93,133	91,27	0,461	0,438
120 kg/s	237,600	33,559	80,126	111,759	109,524	0,461	0,439

## 7 Schlussfolgerung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, gewinnen die erneuerbaren Energiequellen wegen zunehmendem Umweltbewusstsein und Mangel an fossilen Brennstoffen immer mehr an Bedeutung. Es wird immer wichtiger z.B. die Sonnenenergie nutzbar zu machen. Solarkraftwerke werden immer weiterentwickelt und optimiert.

Die Nutzung von Ammoniak für die Wärmeenergiespeicherung in thermochemischen Solarkraftwerken beruht auf dem bereits seit langem genutzten Prinzip der Ammoniak-Dissoziation und -Synthese. Der entsprechende Synthese-Reaktor für Solarkraftwerke hingegen wird noch u.a. an der *ANU* und an der *UCLA* erforscht. Dazu werden v.a. skalierte Labormodelle und numerische Modelle herangezogen.

Der in dieser Arbeit erarbeitete überkritische Rankine-Kreislauf im Programm *Epsilon Professional* arbeitet mit Werten, die denen eines realen Kraftwerks entsprechen sollen. Dazu mussten aus Mangel an vorhandenen, realen Beispielen realistische Werte für den Reaktor angenommen werden. Das Projektbeispiel der *TU Wien* arbeitet zum Beispiel mit um das tausendfache kleineren Werten als die im hier erarbeiteten Rankine-Kreislauf.

Für diesen Kreislauf wurde eine Effizienz zwischen 43% und 47% berechnet, ein üblicher Werte-Bereich, der nicht unter- bzw. überschritten werden soll. Wenn mehr elektrische Energie gewonnen werden soll, muss demnach dem überkritischen Rankine-Kreislauf von der Wärmequelle mehr Wärmestrom zugeführt werden.

Im Projektteil wurden zwei andere Werte-Änderungen genauer auf ihre Auswirkung auf den Energiegewinn untersucht: die Änderung des Massenstroms  $\dot{m}$  und die Änderung der Dampf-Austritts-Temperatur  $T_{out}$  d.h. der Enthalpie des Dampfes.

Die entsprechenden Ergebnisse sind in den jeweiligen Kapiteln aufgelistet.

Es wird aufgezeigt, welche Werte im Solar-Kreislauf mittels Ammoniak-Synthese erreicht werden müssen, um den realistischen Werten des hier gezeigten überkritischen Rankine-Kreislaufs zu entsprechen. Der hier modellierte Kreislauf kann demnach als Hilfe für die Erarbeitung realistischer auf Ammoniak basierende thermochemische Solarkraftwerke dienen.

Der überkritische Rankine-Kreislauf in Verbindung mit dem Ammoniak-Synthese-Reaktor ist ein sehr aktuelles System in der Forschung. Es wird versucht die Kosten zu minimieren während trotzdem die Effizienz gesteigert wird.

Wenn der Ammoniak-Synthese-Reaktor die hier als realistisch angenommenen Werte für  $\dot{Q}$  erreichen kann, lässt sich abschließend feststellen, dass der überkritische Rankine-Kreislauf, wie er hier erarbeitet worden ist, für ein auf Ammoniak basierendes thermochemisches Solarkraftwerk eine nicht zu vernachlässigende Möglichkeit der Umwandlung der thermischen Energie in elektrische Energie darstellt.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: allgemeiner Aufbau eines solarthermischen Kraftwerks .....	1
Abbildung 2: Globales System.....	2
Abbildung 3: Prozesse der thermochemischen Energiespeicherung [4].....	5
Abbildung 4: Energiespeicherdichte für verschiedene Energieträger [5] .....	7
Abbildung 5: Aufbau eines Ammoniak-Synthese-Reaktor-Systems mit geschlossenem Kreislauf [1].....	7
Abbildung 6: Heliostaten und zentraler Absorber .....	8
Abbildung 7: Beispiel eines Absorberturms mit Konzeptdarstellung des Dissoziationsabsorbers und einer Nahaufnahme eines Panels [7].....	9
Abbildung 8: Geometrie des Dissoziations-Reaktors [10].....	10
Abbildung 9: Nomenklatur des Dissoziations-Reaktors [10] .....	10
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Wärmetauscher im Solar-Reaktor- und Synthese-Reaktor-Kreislauf.....	11
Abbildung 11: Shell-and-Tube-Wärmetauscher zwischen Solar-Reaktor und Speicherbehälter .....	12
Abbildung 12: Shell-and-Tube-Wärmetauscher zwischen Speicherbehälter und Synthese-Reaktor.....	12
Abbildung 13: Nomenklatur Wärmetauscher zw. Solar-Reaktor und Speicherbehälter [10] .....	13
Abbildung 14: Nomenklatur Wärmetauscher zwischen Speicherbehälter und Synthese-Reaktor [10].....	13
Abbildung 15: Druck-Rippenrohr-Wärmetauscher .....	14
Abbildung 16: Eingänge und Ausgänge [10].....	15
Abbildung 17 : Globale Molfraktionen und Phasenvolumen [10] .....	16
Abbildung 18: Druck in Gas-Phase im Speicherbehälter [10].....	17
Abbildung 19 : Flüssig- und Gas-Phasen-Zusammensetzung im Speicherbehälter [10] .....	17

Abbildung 20: solarbasiertes Energietransfer- und Energiespeichersystem mit geschlossenem Kreislauf nach H. Kreetz und K. Lovegrove [1] .....	19
Abbildung 21: der 1 kW <sub>chem</sub> Synthesereaktor nach H. Kreetz und K. Lovegrove [1].	20
Abbildung 22: Design eines 10 kWth Ammoniak-Synthese-Wärmerückgewinnungsreaktor- und Wärmerückgewinnungsrohr-Anordnung [2].....	22
Abbildung 23: Schema eines einzelnen Ammoniak-Synthese-Reaktors mit Luftkühlung .....	22
Abbildung 24: Ammoniak-Dissoziations- und Ammoniak-Synthese-Kreislaufsystem der <i>UCLA</i> für direkte Produktion von überkritischem Dampf [9] .....	23
Abbildung 25: Maßangaben für den Synthese-Reaktor der <i>UCLA</i> .....	24
Abbildung 26: Schema eines Ammoniak-Synthese-Systems mit einem Reaktor und zwei Wärmeaustauschern [8] .....	25
Abbildung 27: Axonometrie eines Ammoniak-Synthese-Reaktor-Rohrs und entsprechende Rohrdimensionen [7].....	26
Abbildung 28: Schema eines Rohr-Bündel-Reaktors [8] .....	26
Abbildung 29: Wärmeübertragung im Reaktor vor der Synthesereaktion.....	27
Abbildung 30: Gegenstrom-Fluss-Prinzip-Temperaturprofil.....	27
Abbildung 31: Schnitt durch den Doppelrohr-Synthese-Reaktor mit Parallelstrom...	28
Abbildung 32: Wärmeübertragung pro Einheitslänge $q_{syn}$ [10].....	29
Abbildung 33: Geometrie und Werte des Ammoniak-Synthese-Reaktors [10] .....	29
Abbildung 34: Rohr-Länge 9,83 m; Q = 7,72 kWth / Stück .....	30
Abbildung 35: Rohr-Länge 10 m; Q = 7,85 kWth / Stück .....	30
Abbildung 36: Rohr-Länge 10,58 m; Q = 8,24 kWth / Stück .....	31
Abbildung 37: Bündel-Reaktor mit 19 Rohren .....	32
Abbildung 38: Temperaturentwicklung im Synthese-Reaktor mit Gleichstrom .....	33
Abbildung 39: Temperaturentwicklung im Synthese-Reaktor mit Zwischenüberhitzer .....	33

Abbildung 40: Beispiel eines Querschnitts durch den Synthese-Reaktor mit 90% Katalysator-Schüttung und 10% Hochdruck-Dampf-Rohre .....	34
Abbildung 41: Bauweisen V1 bis V4 für den Synthese-Reaktor .....	36
Abbildung 42: Prozesse im Rankine-Kreislauf.....	37
Abbildung 43: einfache Wärmequelle für 198 MWth-Kraftwerk .....	40
Abbildung 44: Wärmeaustausch im Reaktor Richtung Dampf.....	41
Abbildung 45: Makro-Objekt als Dampfseite des Ammoniak-Synthese-Reaktors ....	42
Abbildung 46: Beispiel eines Kreislaufs mit Makro-Objekt und zwei internen Zwischenüberhitzern .....	43
Abbildung 47: Darstellung des im Epsilon-Kreislauf benutzten Turbosatzes .....	44
Abbildung 48: Zwischenüberhitzer für 198 MWth-Kraftwerk.....	45
Abbildung 49: q-T-Diagramm des Zwischenüberhitzers .....	45
Abbildung 50: Variante des Kraftwerksblocks mit zweitem Zwischenüberhitzer.....	47
Abbildung 51 : T-s-Diagramm des überkritischen Rankine-Kreislaufs für 198 MWth	49
Abbildung 52: Schema Druckstufen des Turbosatzes .....	49
Abbildung 53: Kondensator Frischwasserkühlung für ein 198 MWth-Kraftwerk .....	51
Abbildung 54: Luftgekühlter Kondensator für ein 198 MWth-Kraftwerk .....	52
Abbildung 55: gesamte Vorwärmstrecke .....	53
Abbildung 56: q-T-Diagramm der Niederdruckvorwärmstrecke .....	54
Abbildung 57: q-T-Diagramm der Hochdruckvorwärmstrecke .....	54
Abbildung 58: Energiebilanz für Dampf im Synthese-Reaktor.....	56
Abbildung 59: Temperatur-Variante 1 – $Q_{\text{synthese}}=192$ MWth und $m=100$ kg/s...	58
Abbildung 60: Temperatur-Variante 2 - $Q_{\text{synthese}}=198$ MWth und $m=100$ kg/s ...	59
Abbildung 61: Temperatur-Variante 3 - $Q_{\text{synthese}}=204$ MWth und $m=100$ kg/s ...	60
Abbildung 62: Massenstrom-Variante 1 - $m= 25$ kg/s.....	64
Abbildung 63: Massenstrom-Variante 2 - $m= 50$ kg/s.....	65
Abbildung 64: Massenstrom-Variante 3 - $m= 120$ kg/s.....	66

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Molfraktion im Synthesereaktor des TU-Wien-Projekts.....	31
Tabelle 2: realistische Werte für $Q_{\text{synthese}}$ .....	32
Tabelle 3: Parameterstudie des Kreislaufs mit einem internen Zwischenüberhitzer .	46
Tabelle 4: Parameterstudie für zweiten Zwischenüberhitzer mit $Q = 191,7$ MWth (10%).....	47
Tabelle 5: Parameterstudie für zweiten Zwischenüberhitzer mit $Q = 185,4$ MWth (20%).....	48
Tabelle 6: Leistungsdaten der Turbinenstufen.....	50
Tabelle 7: Ergebnis der Energie-Bilanz-Berechnung bei unterschiedlichem Wärmestrom im Synthese-Reaktor.....	57
Tabelle 8: Ergebnis-Tabelle für Berechnung des überkritischen Rankine-Kreislaufs mit unterschiedlichen Wärmestrom-Werten als Vorgabe.....	61
Tabelle 9: Werte für Wärmestrom-Berechnung für $m = 25$ kg/s .....	62
Tabelle 10: Werte für Wärmestrom-Berechnung für $m = 50$ kg/s .....	63
Tabelle 11: Werte für Wärmestrom-Berechnung für $m = 120$ kg/s .....	63
Tabelle 12: Ergebnistabelle für $T_{\text{out}} = 625,632^{\circ}\text{C}$ und unterschiedliche Massenstrom-Werte .....	67

## Referenzliste

- [1] H. Kreetz, K. Lovegrove - Theoretical Analysis And Experimental Results Of A 1 kWchem Ammonia Synthesis Reactor For A Solar Thermochemical Energy Storage System - 2000
- [2] K. Lovegrove, A. Luzzi, I. Soldani, H. Kreetz - Developing ammonia based thermochemical energy storage for dish power plants - 2003
- [3] R. Dunn, K. Lovegrove, G. Burgess - A Review Of Ammonia-Based Thermochemical Energy Storage for Concentrating Solar Power - 2011
- [4] A. H. Abedin, M. A. Rosen - A Critical Review of Thermochemical Energy Storage Systems - 2011
- [5] S. Siddiq - Optimal Performance Analysis of a Solar Thermal Energy Storage Plant based on Liquid Ammonia - 2013
- [6] C. Chen, H. Aryafar, G. Warrier, K. Lovegrove, A.S. Lavine - Ammonia Synthesis for Producing Supercritical Steam in the Context of Solar Thermochemical Energy Storage - 2015
- [7] A. S. Lavine, K. Lovegrove, J. Jordan, G. Bran Anleu, C. Chen, H. Aryafar, A. Sepulveda - Thermochemical Energy Storage with Ammonia: Aiming for the SunShot Cost Target - 2015
- [8] C. Chen, K. Lovegrove, H. Pirouz Kavehpour, A. S. Lavine - Design of an Ammonia Synthesis System for Producing Supercritical Steam in the Context of Thermochemical Energy Storage - 2015
- [9] U.S. Department of Energy - Thermochemical Storage with Anhydrous Ammonia: Optimizing the Synthesis Reactor for Direct Production of Supercritical Steam - <http://energy.gov/eere/sunshot/project-profile-thermochemical-storage-anhydrous-ammonia-optimizing-synthesis-reactor>
- [10] E. Bertrand - Studentenarbeit - Solar Thermal Power Plant with Integrated Thermochemical Energy Storage - 2015