

Messung und Berechnung von Tieftemperatur- Phasengleichgewichten für kryogene Gemischkältekreisläufe

T. M. Kochenburger, I. Tratschitt, S. Grohmann

DECHEMA Thermodynamik-Kolloquium, Kaiserslautern, 6. Oktober 2016

INSTITUT FÜR TECHNISCHE THERMODYNAMIK UND KÄLTETECHNIK (ITTK)



© A. Janzen

Kryogene Gemischkreisläufe

Phasengleichgewichtsanlage

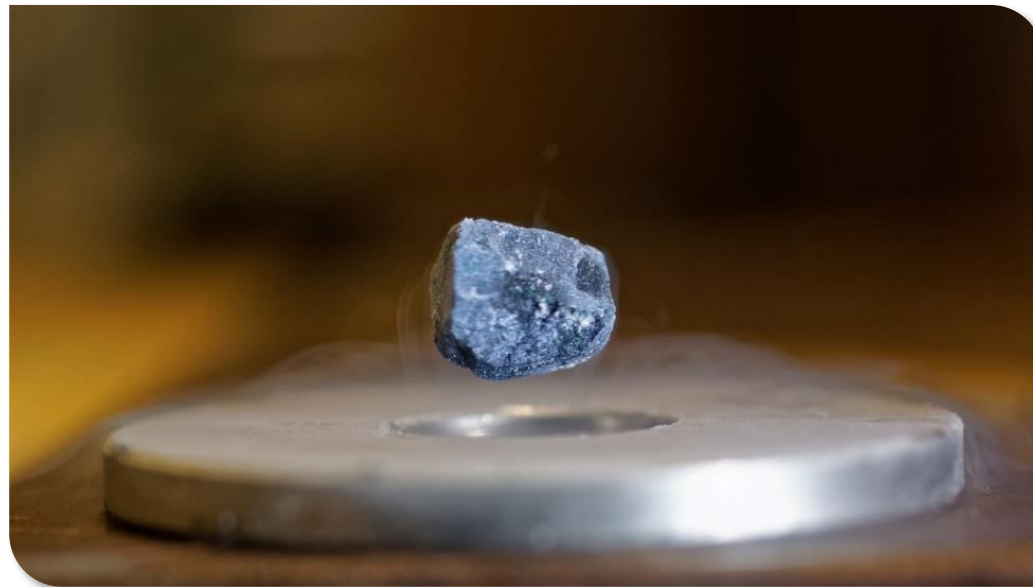
Experimentelle Ergebnisse

Zusammenfassung und Ausblick

Kryogene Gemischkreisläufe

Motivation: Kälteerzeugung im Temperaturbereich 80 ... 150 K im geschlossenen Kreisprozess für

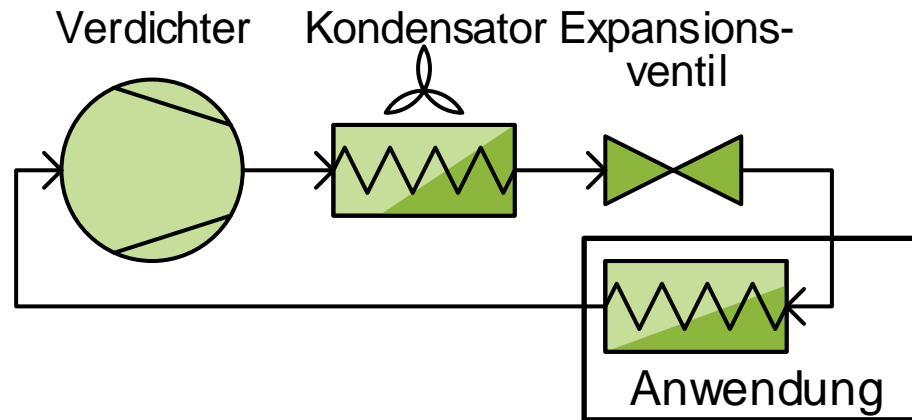
- Hochtemperatursupraleitung
- Kühlung von Elektronik (Verstärker, Infrarotsensoren)
- kleinskalige Erdgas- / Luftverflüssigung
- Vorkühlung von Prozessen bei noch tieferen Temperaturen



Litzel J., *Über einem Ringmagnet schwebender Hochtemperatursupraleiter*, abgerufen von https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Levitating_superconductor.jpg am 17.11.2015, Lizenziert unter Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/deed.en>)

Kryogene Gemischkreisläufe

Kompressionskälteprozess zum Kühlen nahe Umgebungstemperatur
(z.B. Propan)

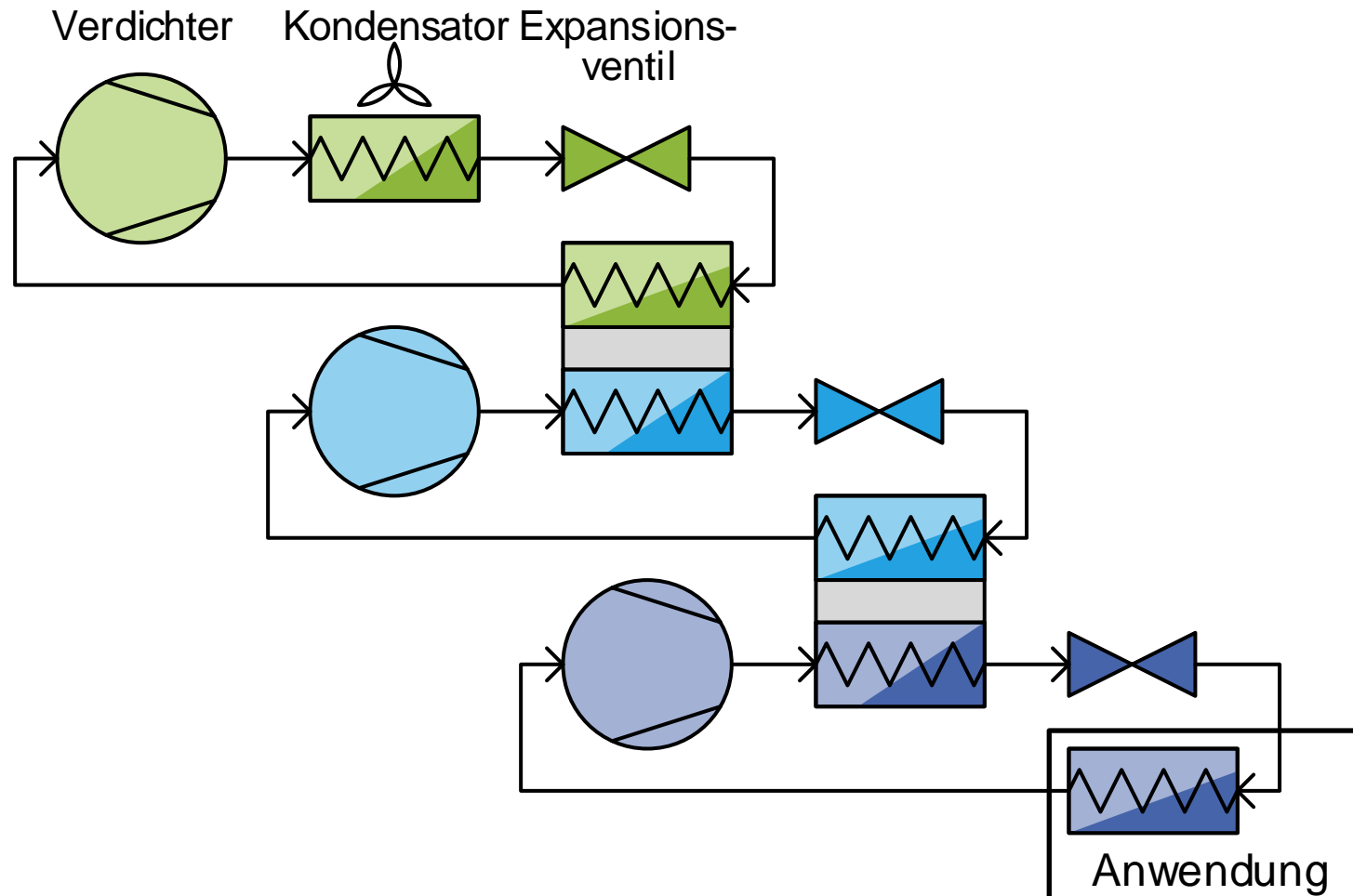


http://www.kuechenschotte.de/img/produkte/xl/exquisit_kuehlschrank_mit_arbeitsplatte_gefrierfach.jpg (06.01.2016)

Kryogene Gemischkreisläufe

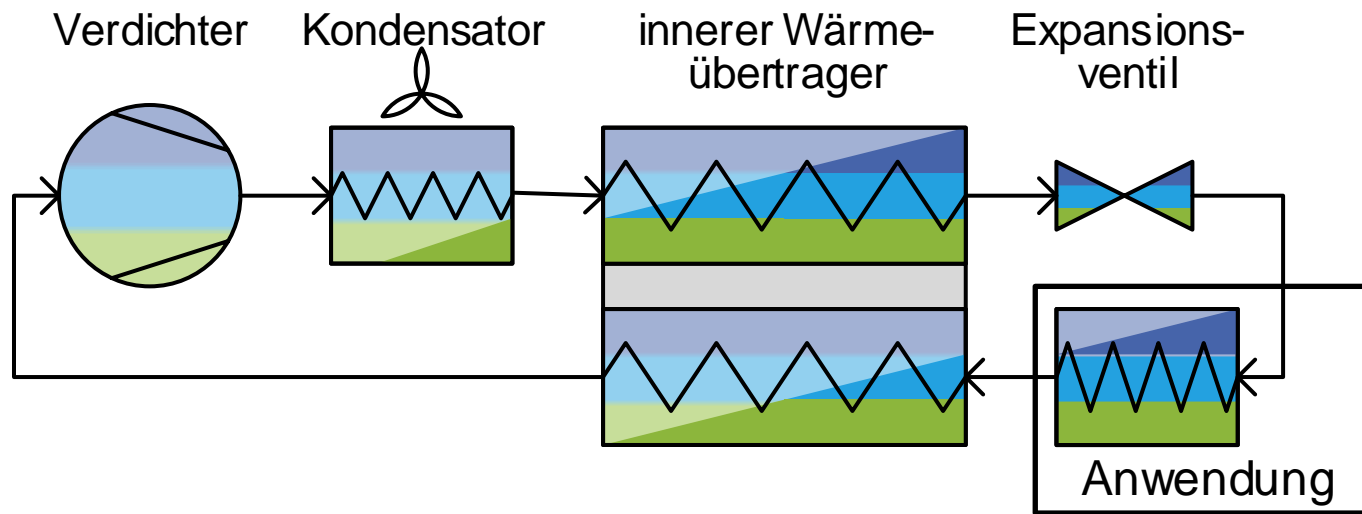
Kompressionskältekaskade zum Kühlen bei tiefen Temperaturen

(z.B. Propan – Ethan – Methan)



Kryogene Gemischkreisläufe

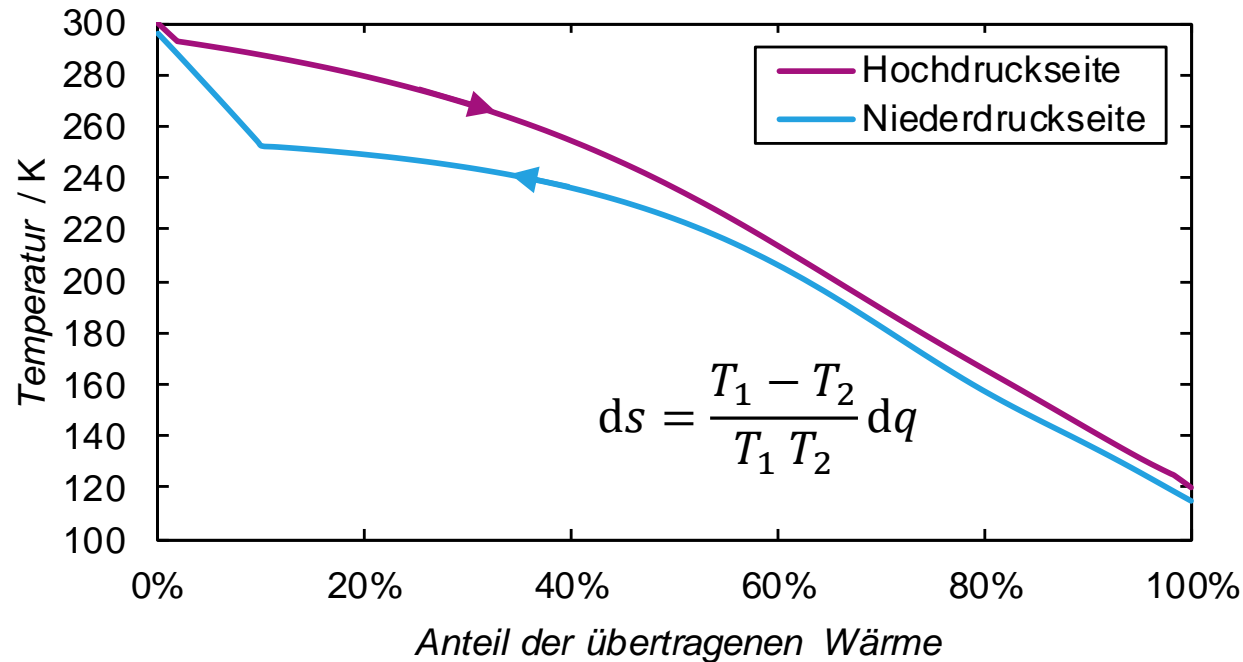
Kryogener Gemischprozess zum Kühlen bei tiefen Temperaturen
 (z.B. Gemisch aus Propan + Ethan + Methan)



→ Gleiche Funktion wie Kaskade, aber einfacherer Prozess

Kryogene Gemischkreisläufe

typisches Temperaturprofil im inneren Wärmeübertrager:



Vorteile:

- kleine Temperaturdifferenzen im Wärmeübertrager am kalten Ende
- Expansion bei hohem Flüssigkeitsanteil
- ➔ geringe Entropieerzeugung, hohe Effizienz
- moderate Druckniveaus, preiswerte Klimatechnik-Standardkomponenten

Kryogene Gemischkreisläufe

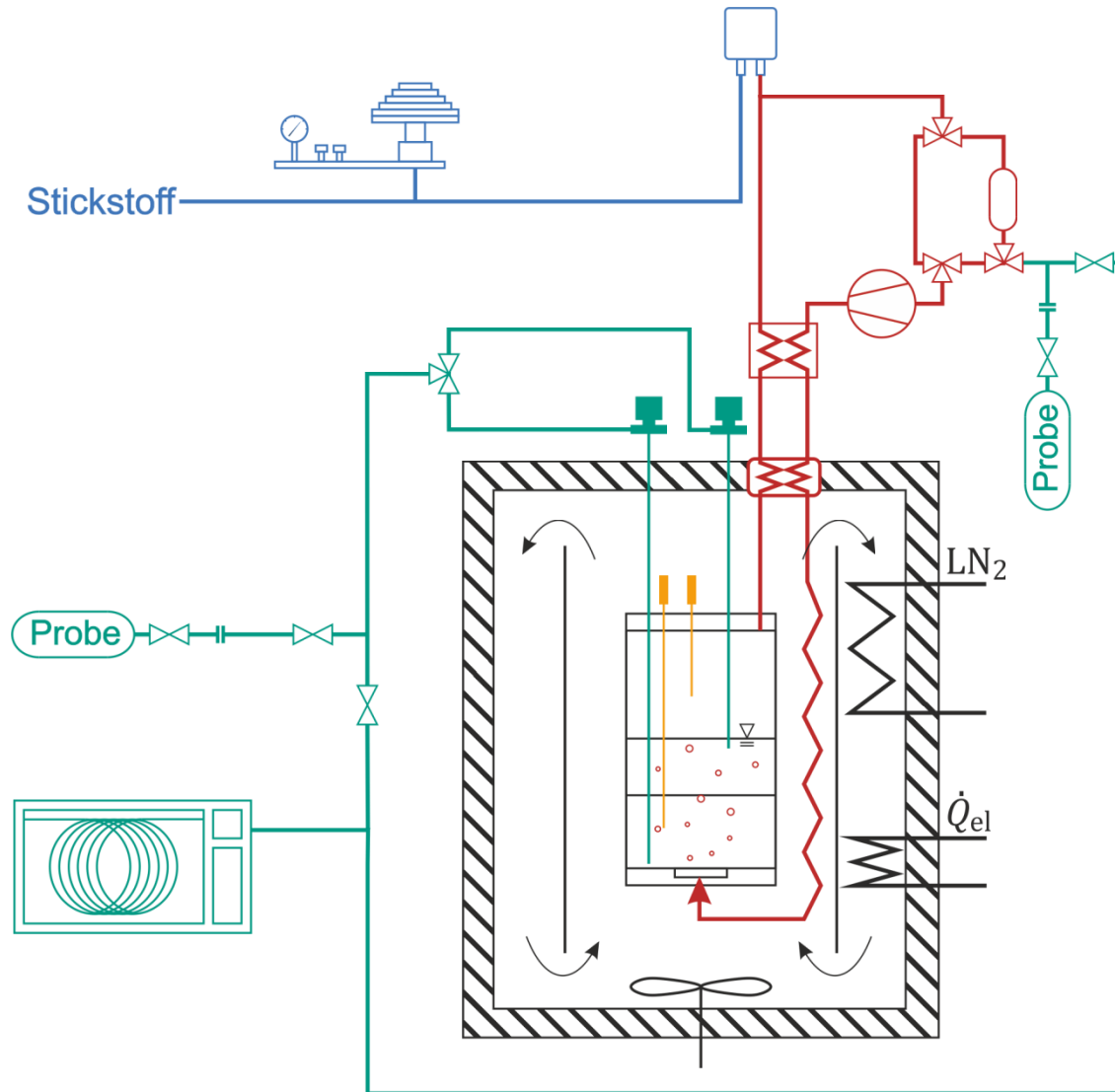
- in vielen Anwendungen unbrennbare Kältemittelgemische erwünscht (verbesserte Sicherheit)
- Beispiele für mögliche Komponenten (Gefrierpunkt ≤ 125 K):

Kältemittel	Summenformel	Siedepunkt	Gefrierpunkt
R728	N_2	77 K	63 K
R740	Ar	87 K	84 K
R14	CF_4	145 K	90 K
R23	CHF_3	191 K	118 K
R1234yf	$C_3H_2F_4$	244 K	123 K
R218	C_3F_8	236 K	125 K

- Anpassung der Gemischzusammensetzung an Kälteleistungsprofil der Anwendung notwendig

Problem: oft keine Stoffdaten der Gemische im relevanten Temperaturbereich

Phasengleichgewichtsmessungen



Messgröße	Bereich	Unsicherheit
p / bar	0,01 ... 35	< 0,002
T / K	120 ... 293	0,12
x^{L1}, x^{L2}, y	0 ... 1	0,002

- Gaszirkulation
- Druckmessung
- Temperaturmessung
- Probennahme

Gomse, D.: Inbetriebnahme einer modifizierten Versuchsanlage für die Messung von Tieftemperatur-Phasengleichgewichten, DKV-Tagung, Dresden, 2015.

Phasengleichgewichtsmessungen

Anpassung der Messdaten in Aspen Plus V8.6

Peng-Robinson-Zustandsgleichung

- Boston-Mathias α -Funktion

Anpassung der Reinstoffparameter an T_c, ρ_c, ω

- drei unterschiedliche Mischungsregeln:

Mischungsregel	Parameter
Standard	k_{12}
Mathias-Klotz-Prusnitz	k_{12}, l_{12}, l_{21}
Wong-Sandler mit g^E -Modell (NRTL)	$k_{12}, \Delta g_{12}, \Delta g_{21}$

Anpassung der Wechselwirkungsparameter an p, T, x, y -Werte
 konstant oder linear mit T

D.-Y. Peng and D. B. Robinson, A New Two-Constant Equation-of-state, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 15, (1976), pp. 59–64.

J. F. Boston and P.M. Mathias, Phase Equilibria in a Third-Generation Process Simulator" in Proceedings of the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries, West Berlin, (17-21 March 1980) pp. 823-849.

P.M. Mathias, H.C. Klotz, and J.M. Prausnitz, Equation of state mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance, Fluid Phase Equilibria, Vol 67, (1991), pp. 31-44.

D. S. Wong and S. I. Sandler, A Theoretically Correct New Mixing Rule for Cubic Equations of State for Both Highly and Slightly Non-ideal Mixtures, AIChE J., Vol. 38, (1992), pp. 671 – 680.

H. Renon and J.M. Prausnitz, Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, AIChE J., Vol. 14, No. 1, (1968), pp. 135 – 144.

Experimentelle Ergebnisse

Untersuchte Stoffsysteme:

- R170 (C₂H₆) – R23 (CHF₃) (heteroazeotrop)

Literaturdaten:

- VLE (188 ... 244 K, Zhang et al. 2006)
- VLLE (180 ... 186 K, Thorp und Scott 1956)
- Hochdruck-LLE (170 ... 212 K, Peter et al. 1976)

- R14 (CF₄) – R1234yf (C₃H₂F₄)

keine Literaturdaten

- R23 (CHF₃) – R1234yf (C₃H₂F₄)

Literaturdaten:

- VLE (254 ... 358 K, Madani et al. 2016)

Zhang, Y. J.; Gong, M. Q.; Zhu, H. B.; Wu, J. F. Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Ethane + Trifluoromethane System at Temperatures from (188.31 to 243.76) K. J. Chem. Eng. Data 2006, 51 (4), 1411–1414.

Thorp, N.; Scott, R. L. Fluorocarbon solutions at low temperatures. II. The liquid mixtures C₂H₆-C₂F₆, C₂F₆-CHF₃, CH₂F₂-CHF₃, C₂H₆-CHF₃, and Xe-CHF₃. J. Phys. Chem. 1956, 60, 1441–1443.

Peter, K. H.; Paas, R.; Schneider, G. M. Liquid-liquid phase equilibria of binary mixtures of trifluoromethane, tetrafluoromethane, and ethane in the temperature range 120 to 220 K and at pressures up to 170 MPa. The Journal of Chemical Thermodynamics 1976, 8 (8), 731–740.

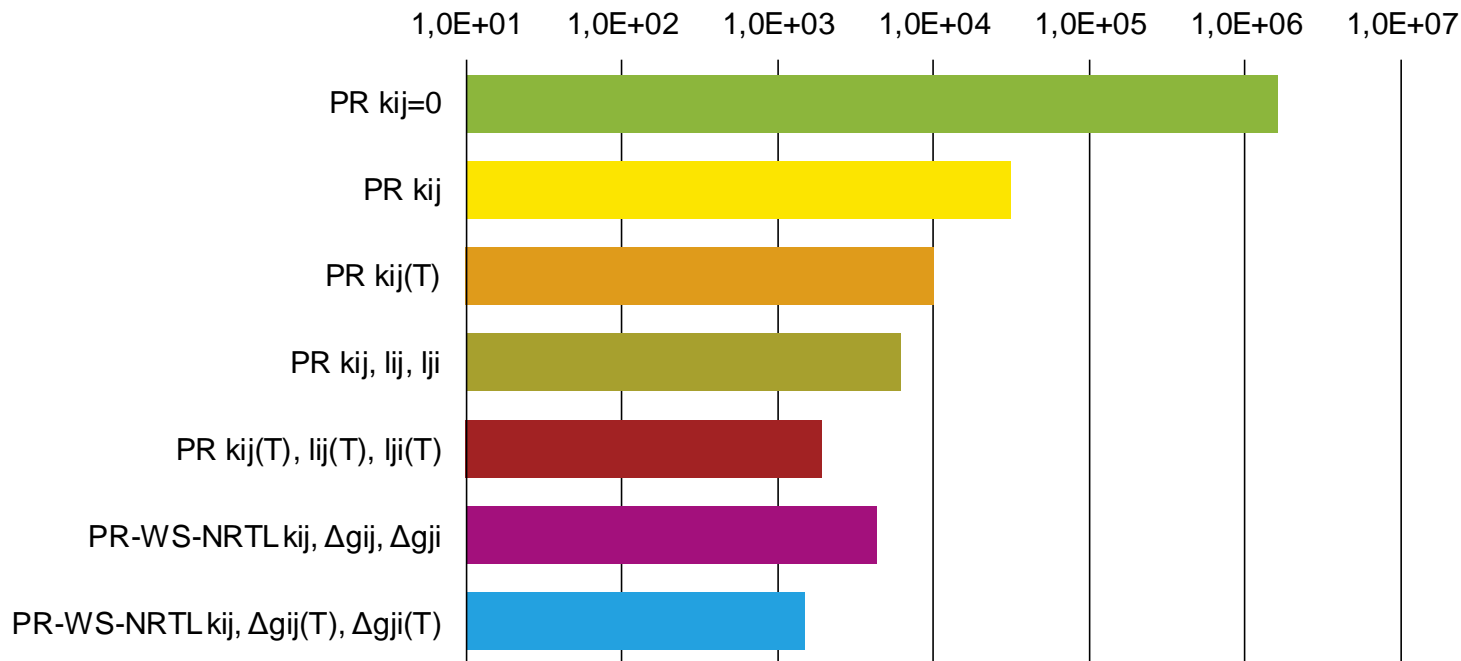
Madani, H.; Valtz, A.; Zhang, F.; El Abbadi, J.; Houriez, C.; Paricaud, P.; Coquelet, C. Isothermal vapor–liquid equilibrium data for the trifluoromethane (R23)+ 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) system at temperatures from 254 to 348 K. Fluid phase equilibria 2016, 415, 158–165.

Experimentelle Ergebnisse

Stoffsystem: R170 (1) – R23 (2) (heteroazeotrop)

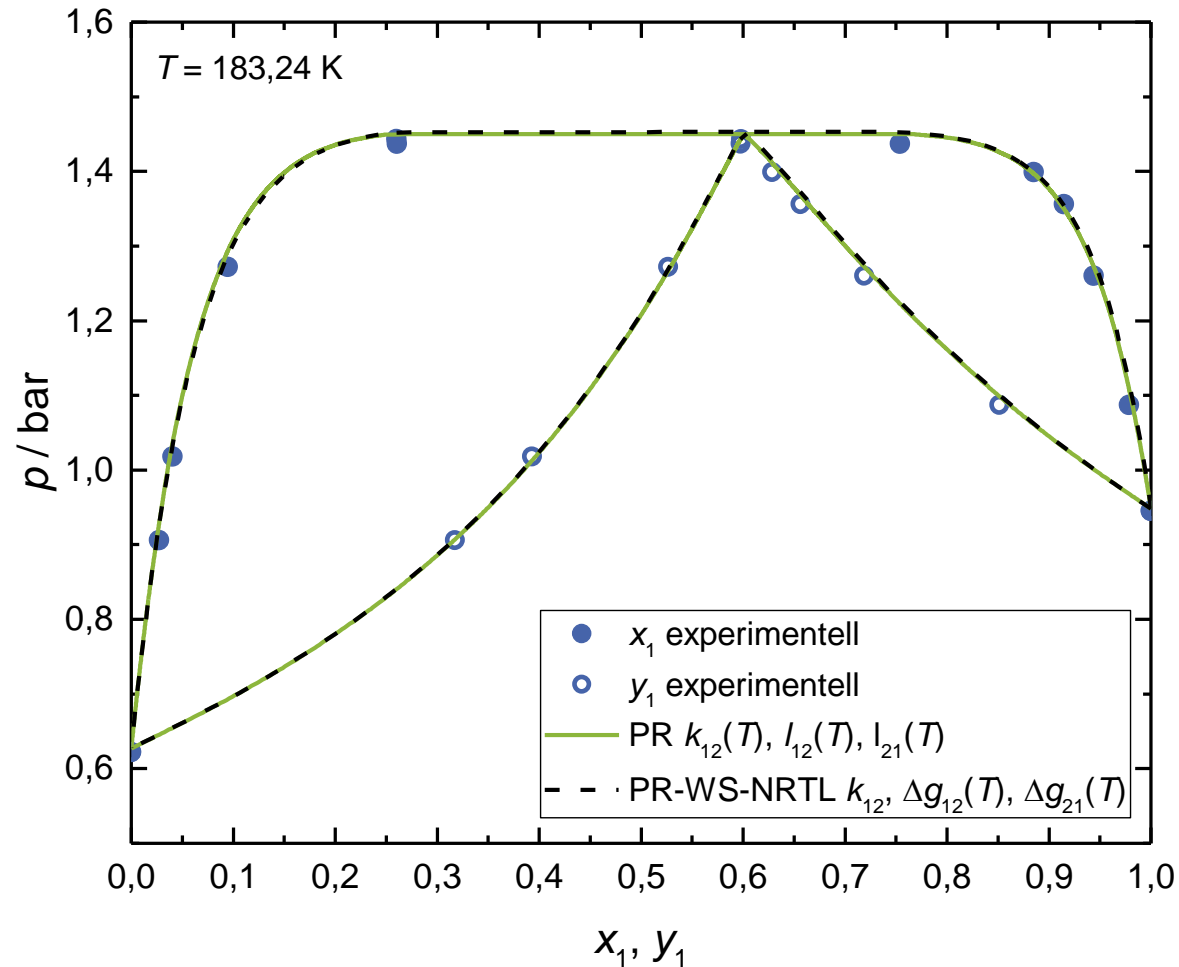
- VLLE-Daten (173 ... 186 K)
- 4 Isothermen (174, 177, 183 und 228 K)
- zusätzliche Literaturdaten zur Anpassung: 6 Isothermen (188 ... 244 K)

Quadr. Abweichung (p, T, x, y) nach Fit:



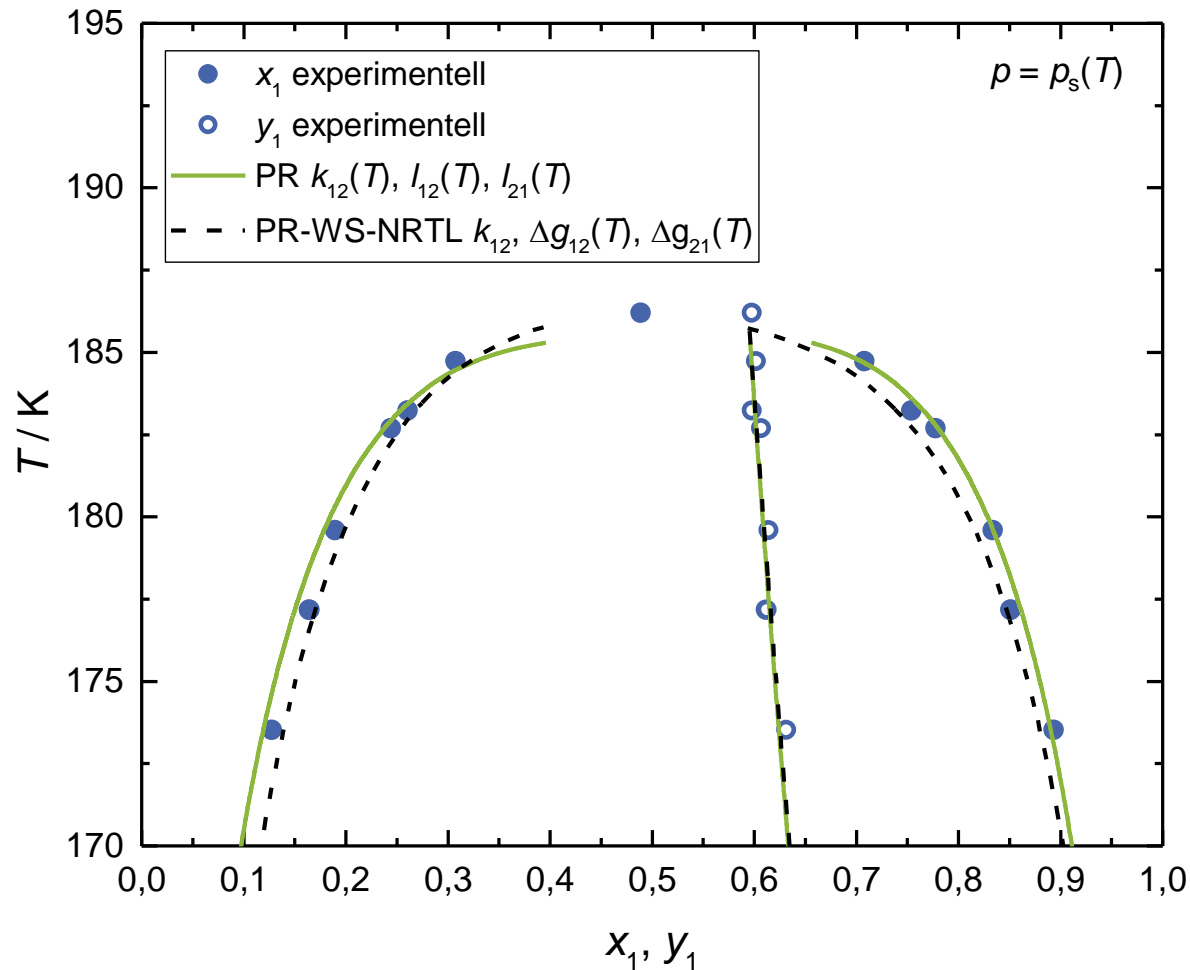
Experimentelle Ergebnisse

Stoffsystem: R170 (1) – R23 (2) (heteroazeotrop)



Experimentelle Ergebnisse

Stoffsystem: R170 (1) – R23 (2) (heteroazeotrop)

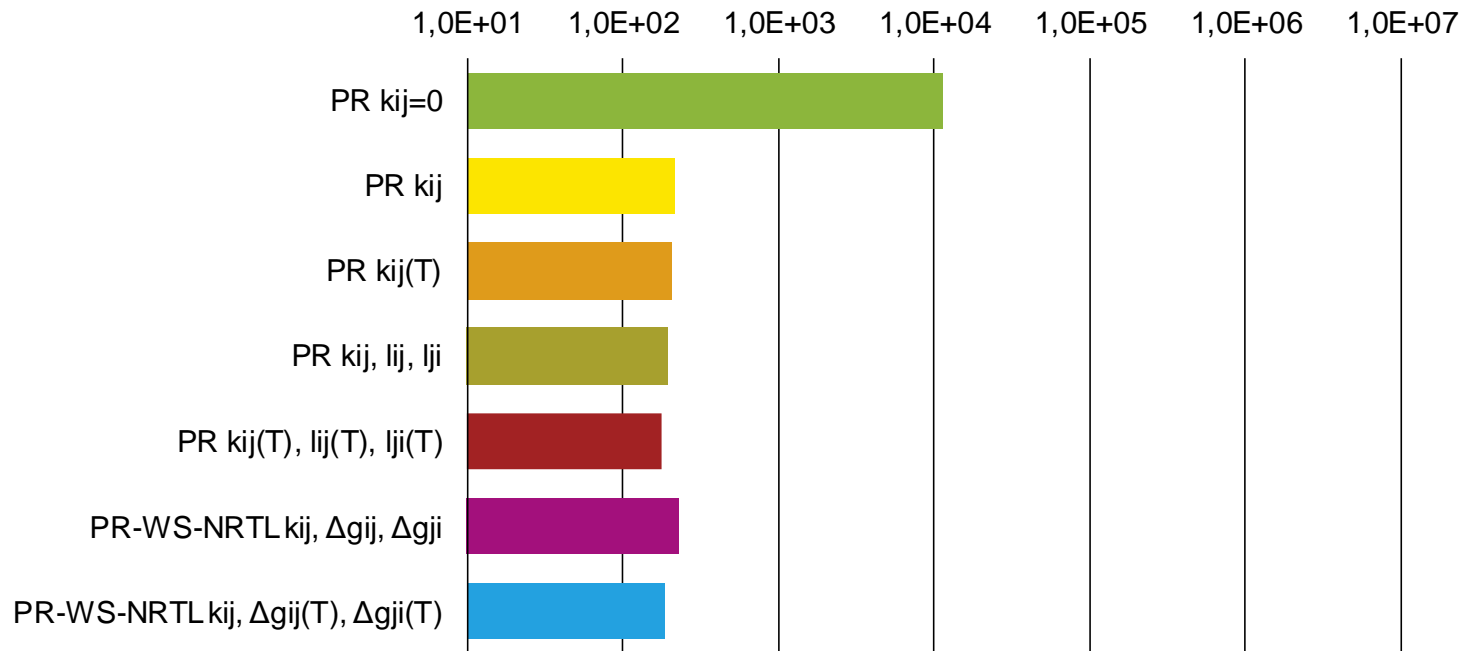


Experimentelle Ergebnisse

Stoffsystem: R14 (1) – R1234yf (2)

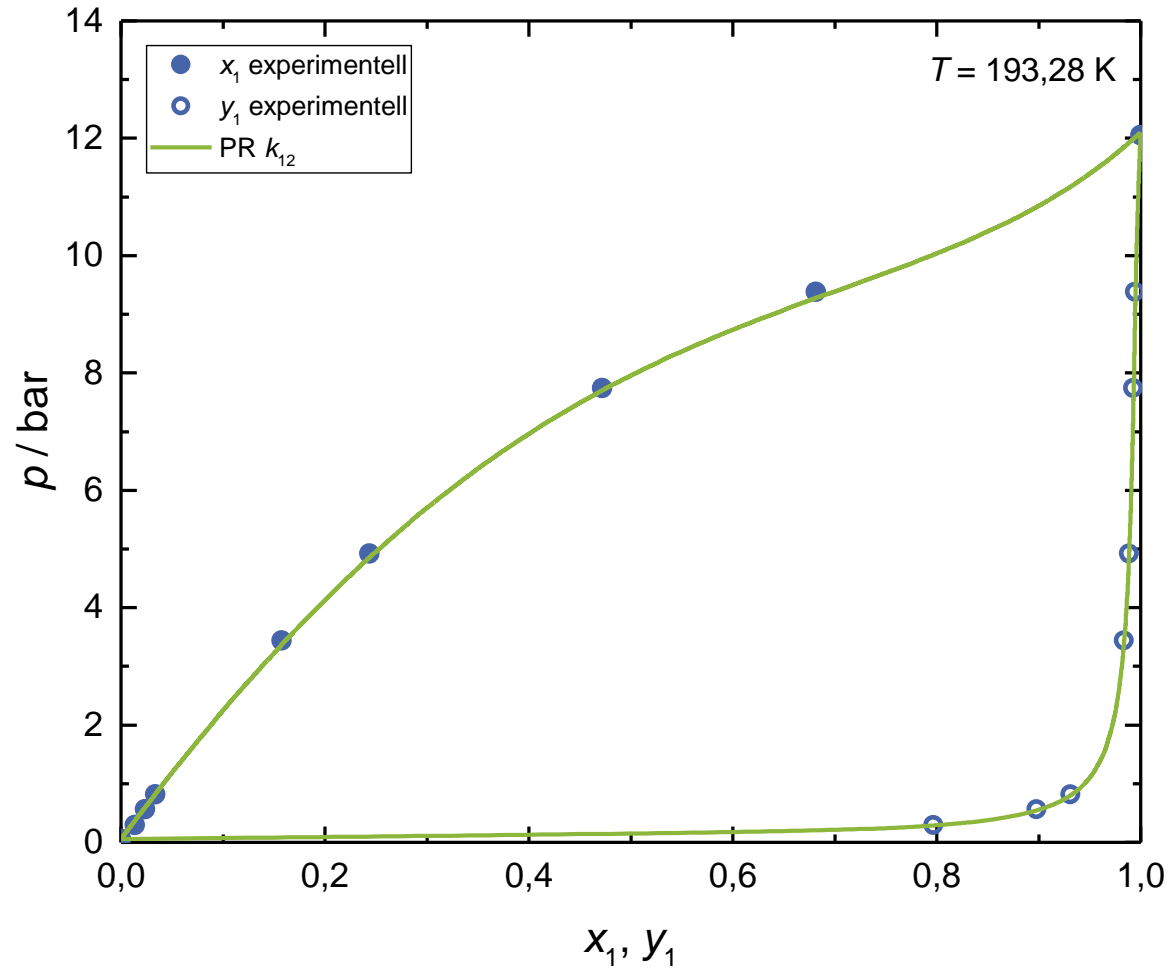
- 4 Isothermen (153, 193, 233 und 273 K)

Quadr. Abweichung (p, T, x, y) nach Fit:



Experimentelle Ergebnisse

Stoffsystem: R14 (1) – R1234yf (2)

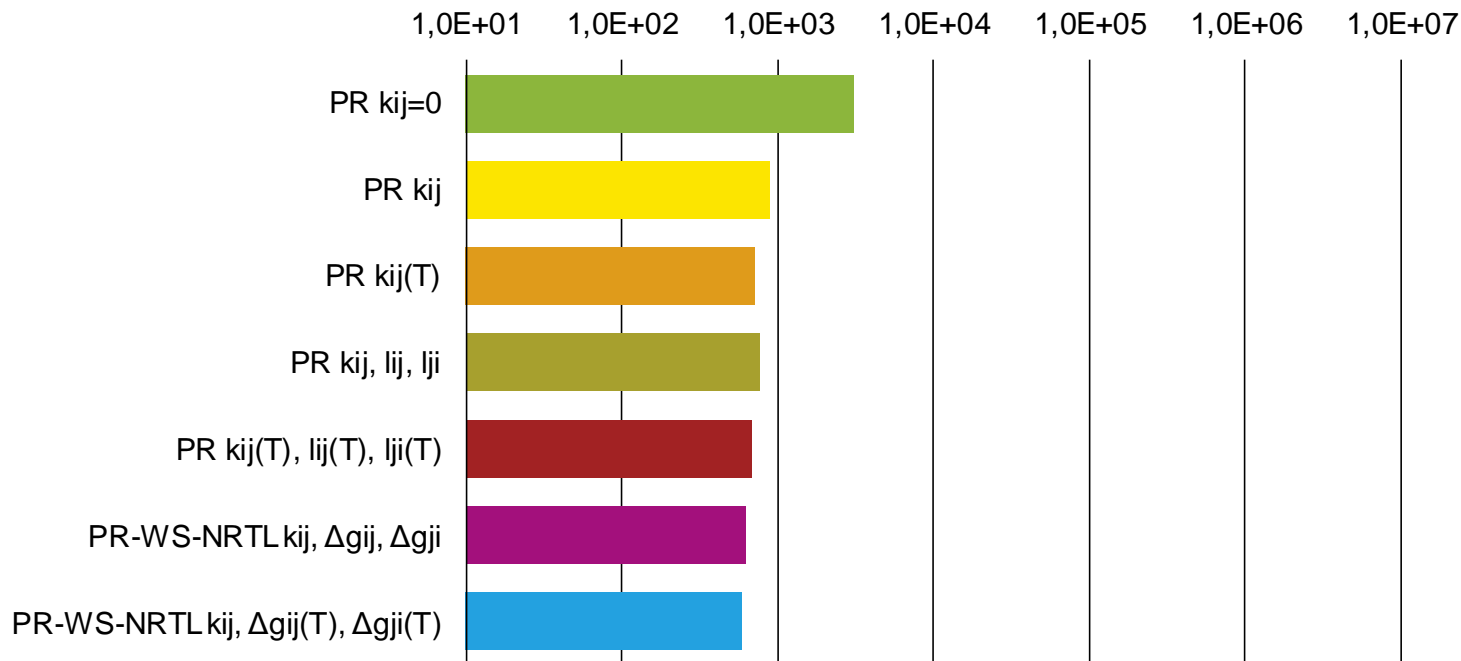


Experimentelle Ergebnisse

Stoffsystem: R23 (1) – R1234yf (2)

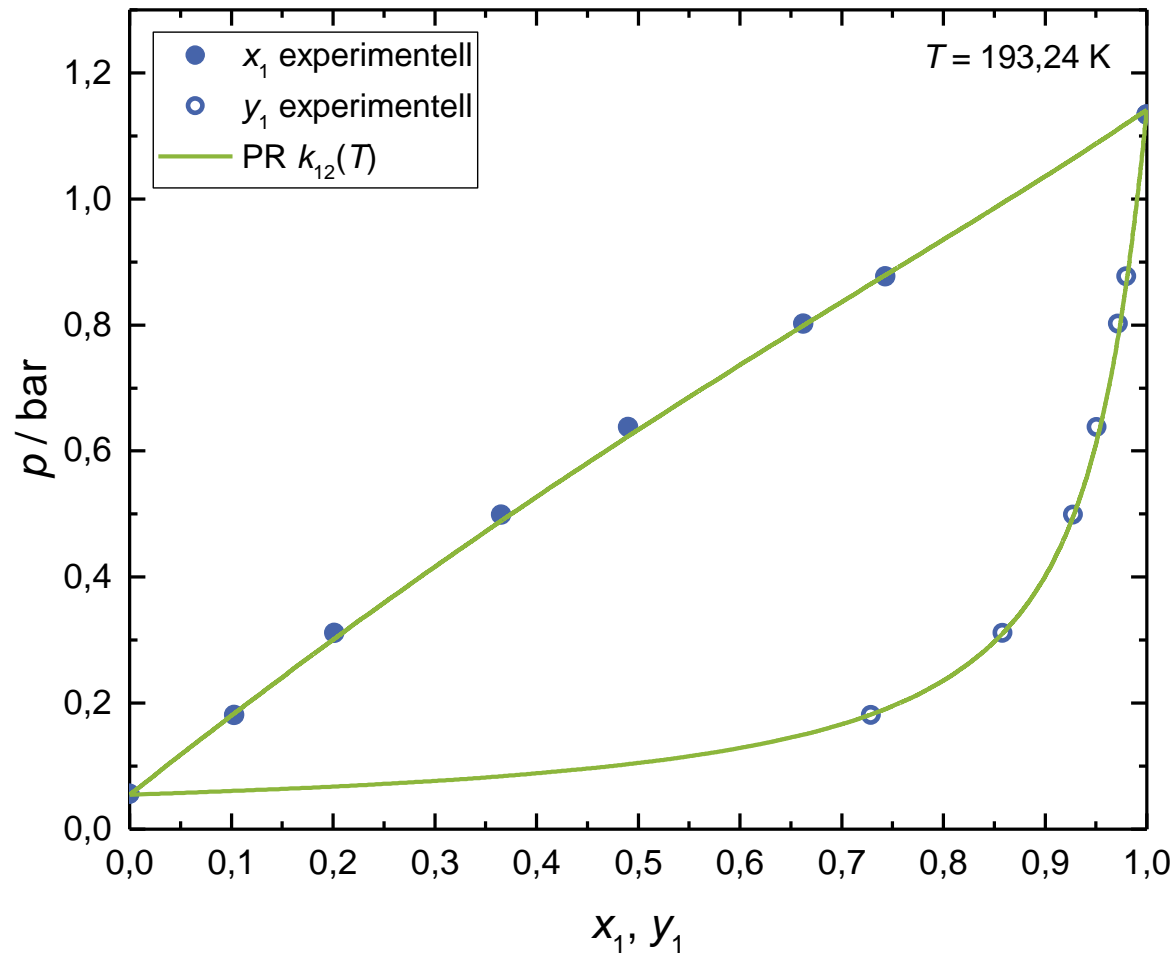
- 3 Isothermen (193, 233 und 273 K)
- zusätzliche Literaturdaten zur Anpassung: 7 Isothermen (254 ... 348 K)

Quadr. Abweichung (p , T , x , y) nach Fit:



Experimentelle Ergebnisse

Stoffsystem: R23 (1) – R1234yf (2)



Zusammenfassung

- Konzeption von unbrennbaren kryogenen Gemischkreisläufen zur Kühlung bei 80 ... 150 K erfordert Messung fehlender Stoffdaten
- Messung von Phasengleichgewichtsdaten der binären Systeme R170 – R23, R14 – R1234yf, R23 – R1234yf im Bereich 153 ... 273 K
- Fit der Daten mit Peng-Robinson-Zustandsgleichung
- R170 – R23 nur mit komplexeren Mischungsregeln anpassbar (Mathias-Klotz-Prausnitz oder Wong-Sandler/NRTL)

Ausblick

- Messung weiterer binärer Systeme, z.B. R1234yf mit R728, R740, R218
- Validierung der gefitteten Parameter zur Beschreibung ternärer und quaternärer Systeme
- neue Versuchsanlage mit deutlich erweitertem Messbereich (20 ... 273 K, 0 ... 150 bar) zur Konzeption von Supraleiter-Anwendungen unter 80 K