

Messung von Tieftemperatur-Phasengleichgewichten in binären Gemischen mit R1234yf

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

Deutsche Kälte- und Klimatagung 2016, Kassel, AA I.21

INSTITUT FÜR TECHNISCHE THERMODYNAMIK UND KÄLTETECHNIK (ITTK)





Kryogene Gemischkreisläufe

Phasengleichgewichtsanlage

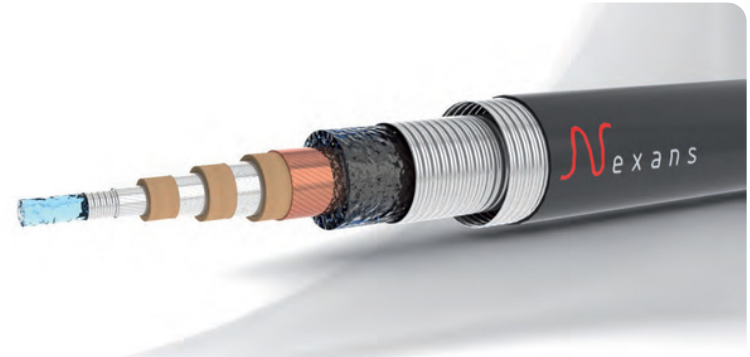
Experimentelle Ergebnisse

Zusammenfassung und Ausblick

Kryogene Gemischkreisläufe

Motivation: Kälteerzeugung im Temperaturbereich 80 ... 200 K im geschlossenen Kreisprozess für

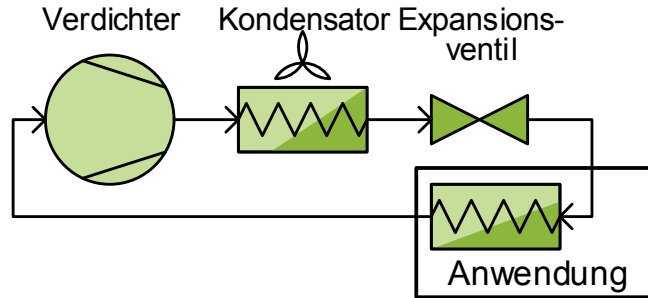
- Hochtemperatursupraleitung
- Kühlung von Elektronik
(Verstärker, Infrarotsensoren)
- Erdgas- / Luftverflüssigung
- Vorkühlung von Prozessen bei noch tieferen Temperaturen



<http://www.themen-magazin.de/artikel/ampacity-energiewende-in-der-stadt/> (14.11.2016)

Kryogene Gemischkreisläufe

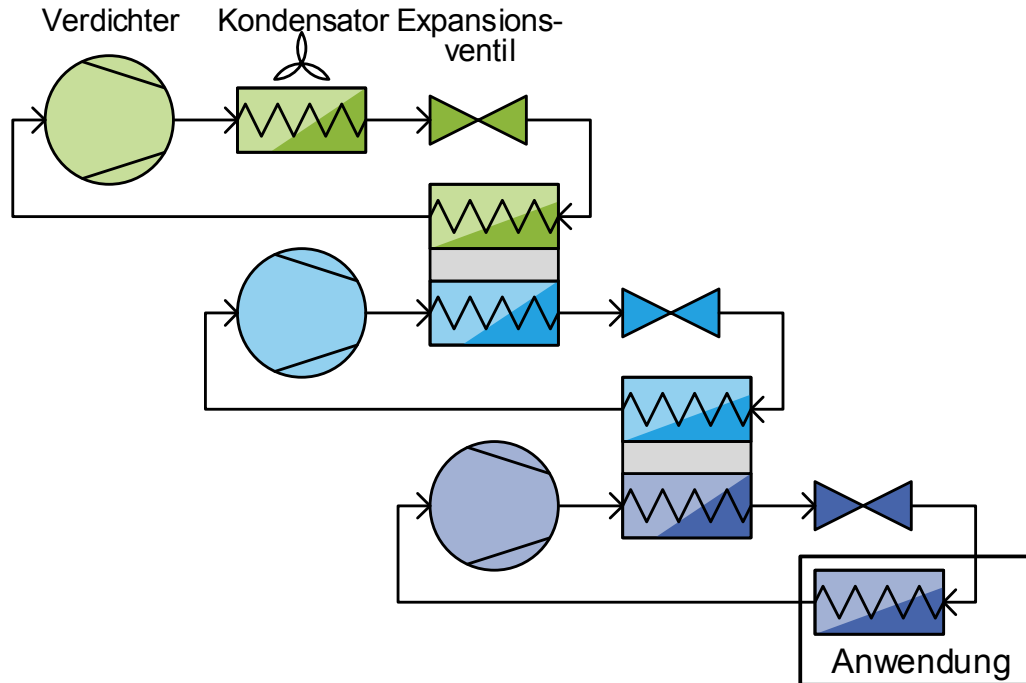
Kompressionskälteprozess zum Kühlen nahe Umgebungstemperatur (z.B. Propan)



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

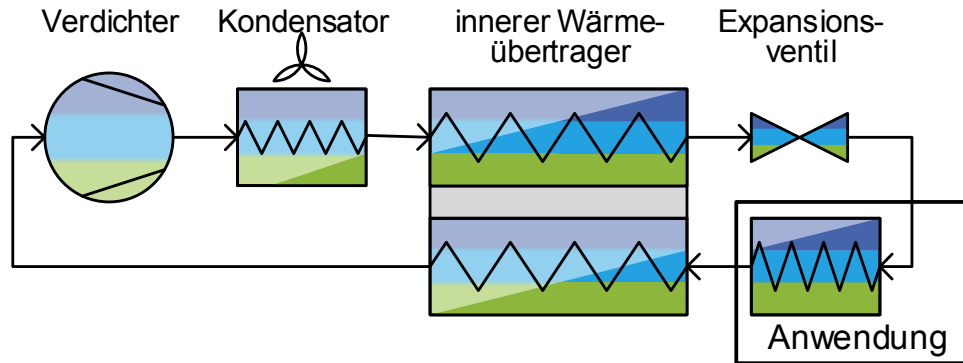
Kryogene Gemischkreisläufe

Kompressionskältekaskade zum Kühlen bei tiefen Temperaturen (z.B. Propan – Ethan – Methan)



Kryogene Gemischkreisläufe

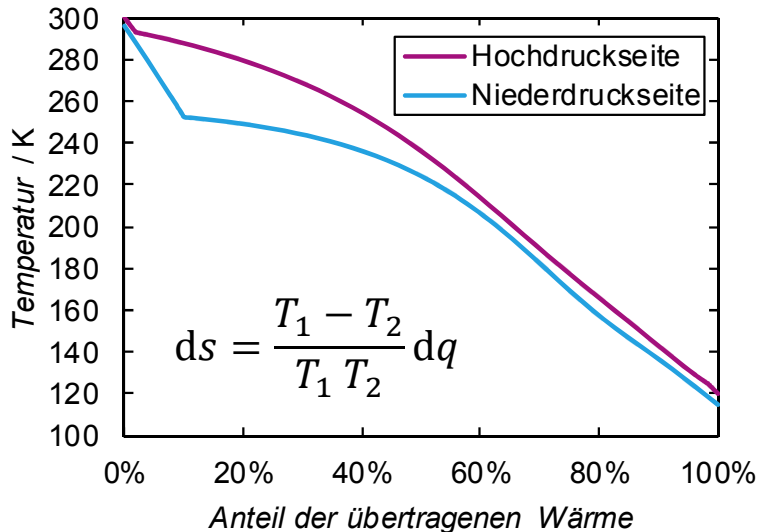
Kryogener Gemischprozess zum Kühlen bei tiefen Temperaturen
 (z.B. Gemisch aus Propan + Ethan + Methan)



→ 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 Standardkomponenten

Herausforderung:

- Hohe Effizienz nur durch exakte Auslegung für spezifische Anwendung erreichbar
 - Innerer Wärmeübertrager
 - Gemischstoffdaten

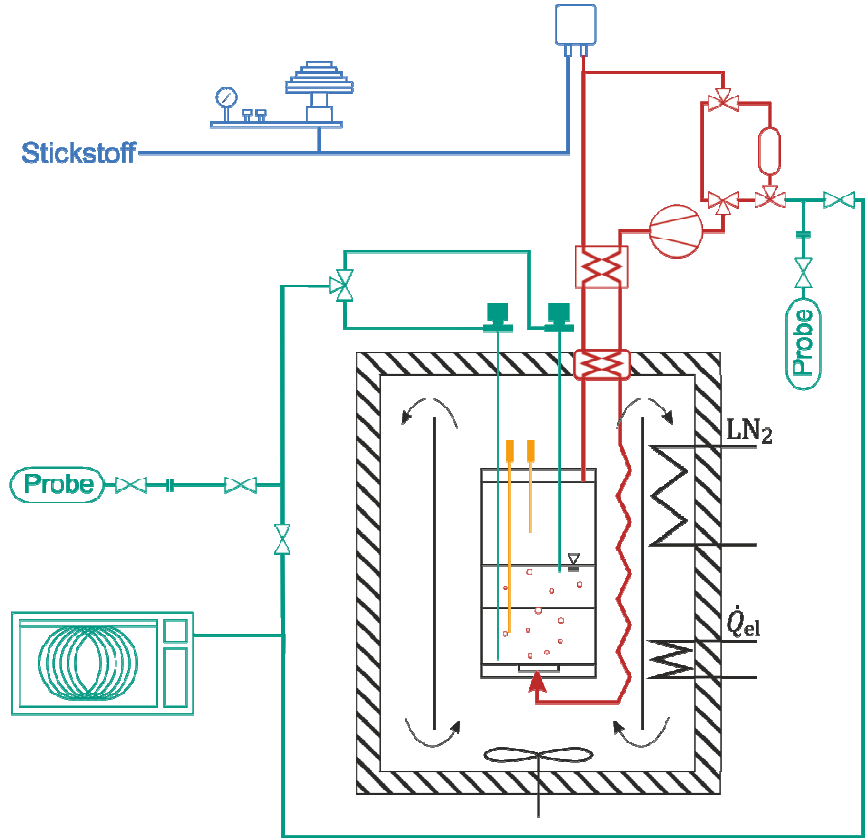
Kryogene Gemischkreisläufe

- In elektrischen Anwendungen unbrennbare Kältemittelgemische erwünscht (verbesserte Sicherheit)
- 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

Problem: fehlende Stoffdaten für Gemische mit diesen Kältemitteln bei tiefen Temperaturen

Phasengleichgewichtsmessungen



Messgröße	Bereich	Unsicherheit
p / bar	0,01 ... 50	0,01
T / K	120 ... 293	0,1
x^{L1}, x^{L2}, y	0 ... 1	0,005

- Gaszirkulation
- Druckmessung
- Temperaturmessung
- Probennahme

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

Phasengleichgewichtsmessungen

Modellierung in Aspen Plus V8.6

Peng-Robinson-Zustandsgleichung

- Boston-Mathias α -Funktion
- Drei unterschiedliche Mischungsregeln:

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

Anpassung der
Reinstoffparameter an T_c, p_c, ω

Anpassung der
Wechselwirkungsparameter an
 p, T, x, y -Werte

Parameter 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.

Phasengleichgewichtsmessungen

Zielfunktion: Residual Root-Mean-Square Error (*RRMSE*)

$$RRMSE = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\left(\frac{p_i^{\text{exp}} - p_i^{\text{est}}}{u_{p,i}} \right)^2 + \left(\frac{T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{est}}}{u_{T,i}} \right)^2 + \left(\frac{x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{est}}}{u_{x,i}} \right)^2 + \left(\frac{y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{est}}}{u_{y,i}} \right)^2 \right)}{N - P}$$

Anzahl der Messpunkte Anzahl der Modellparameter

Untersuchte Stoffsysteme:

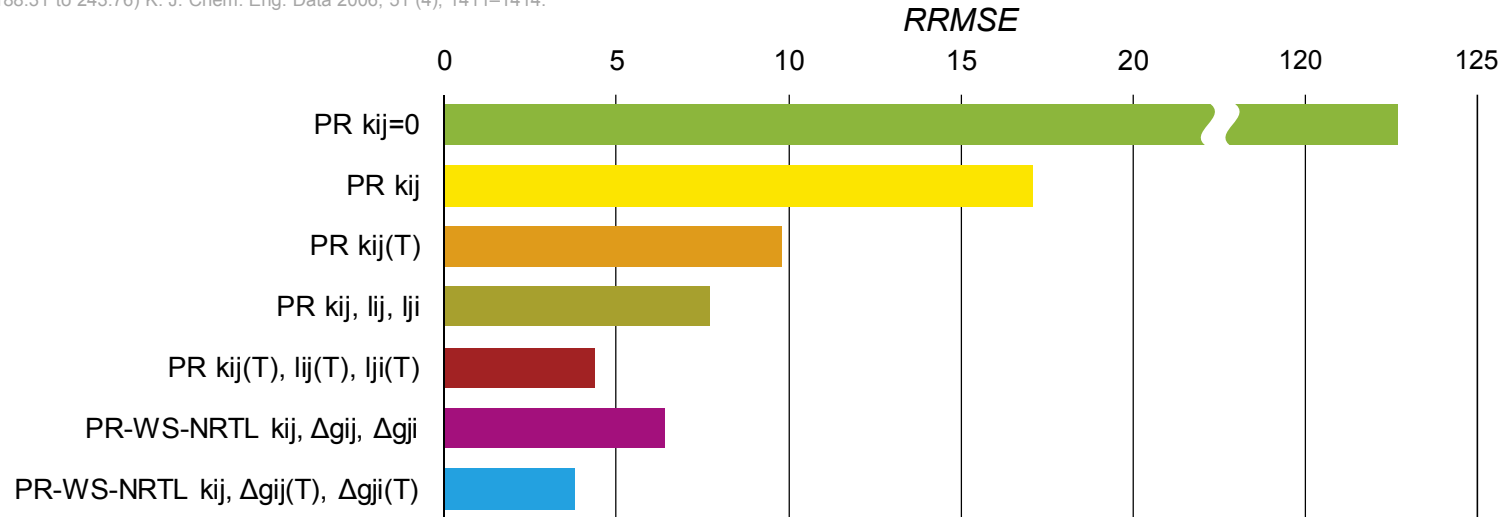
- R170 (C₂H₆) – R23 (CHF₃) (heteroazeotrop)
(erste Ergebnisse D. Gomse u.a., DKV-Tagung 2015)
- R14 (CF₄) – R1234yf (C₃H₂F₄)
- R23 (CHF₃) – R1234yf (C₃H₂F₄)

Experimentelle Ergebnisse

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

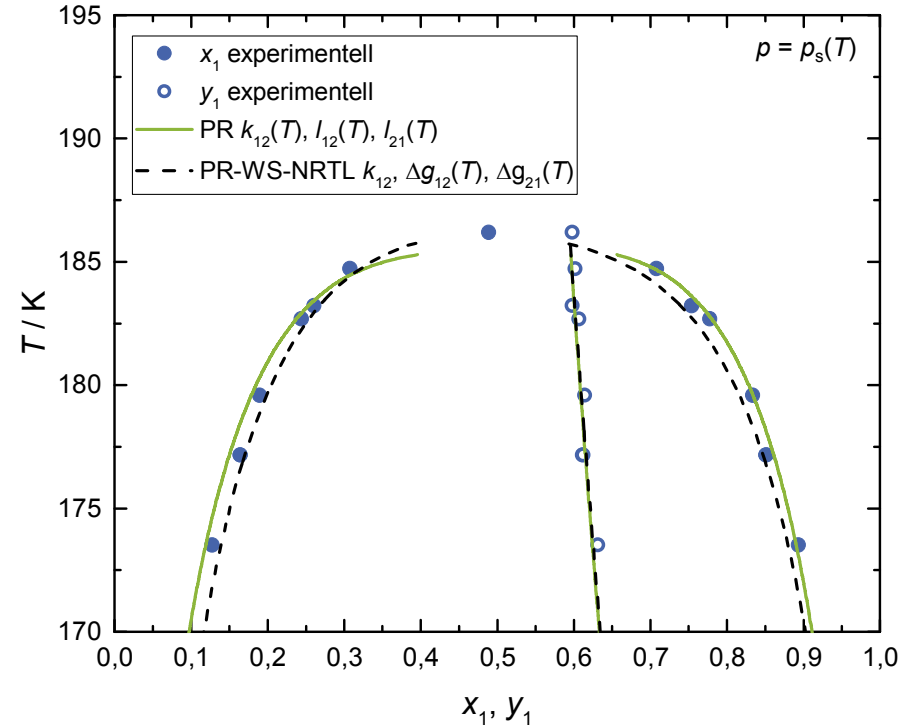
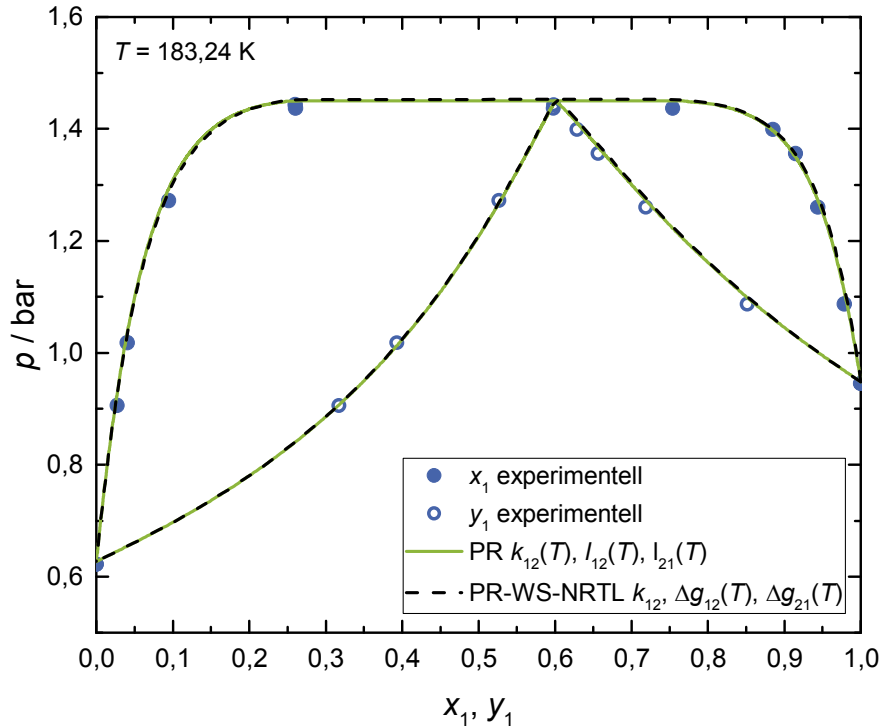
- 4 gemessene Isothermen (174, 177, 183 und 228 K)
- 7 gemessene VLE-Datenpunkte (173 ... 186 K)
- Zusätzliche Literaturdaten zur Anpassung: 6 Isothermen (188 ... 244 K)

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.



Experimentelle Ergebnisse

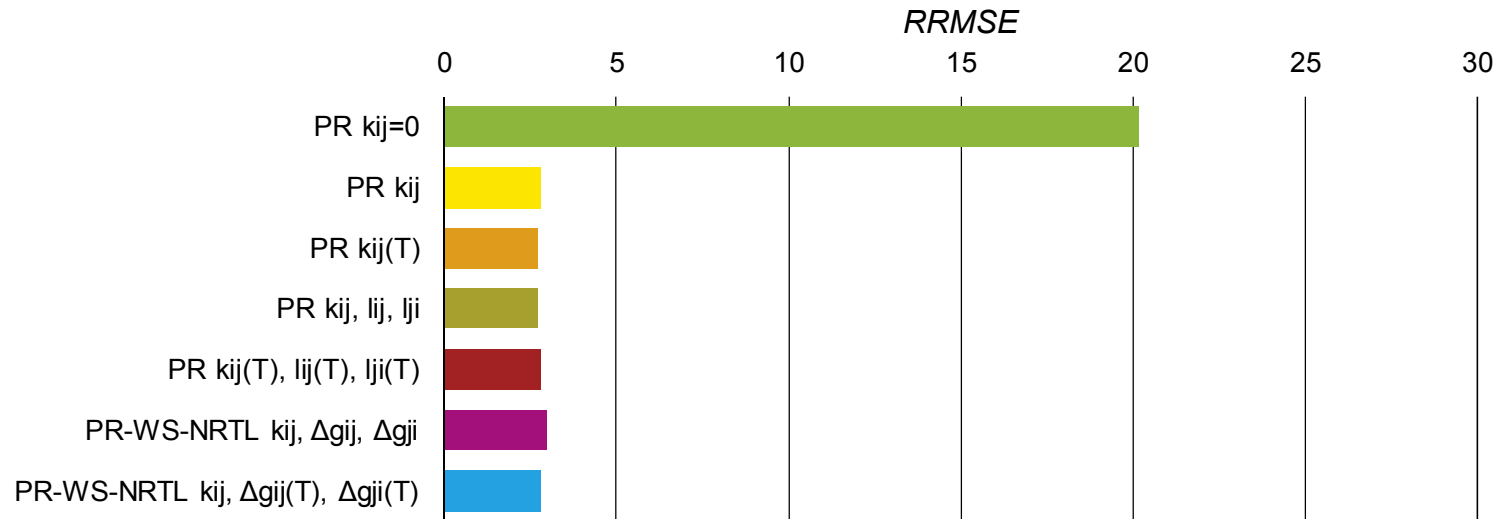
Stoffsystem: R170 (1) – R23 (2) (heteroazeotrop)



Experimentelle Ergebnisse

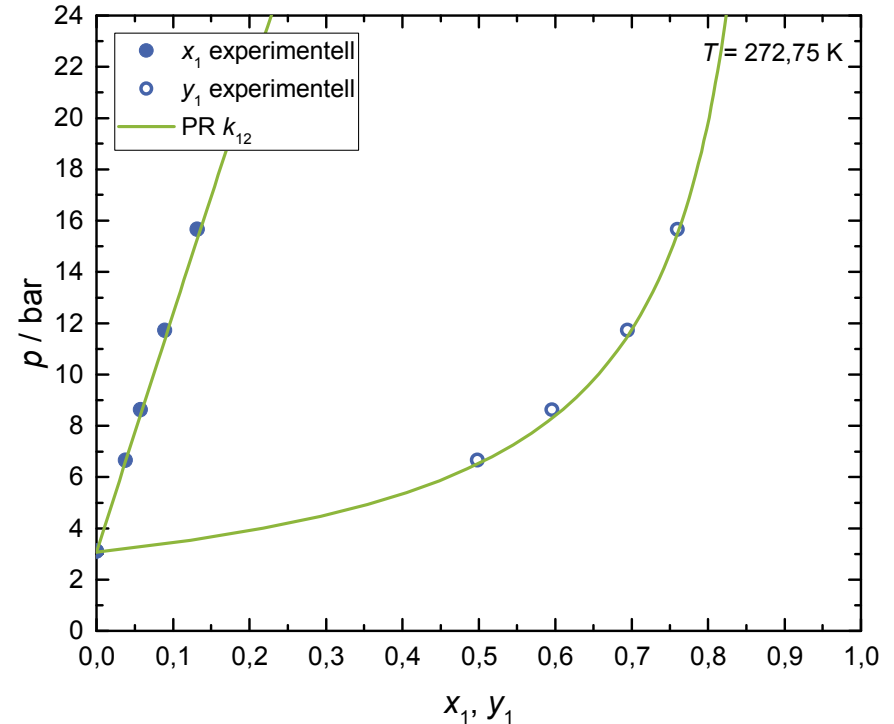
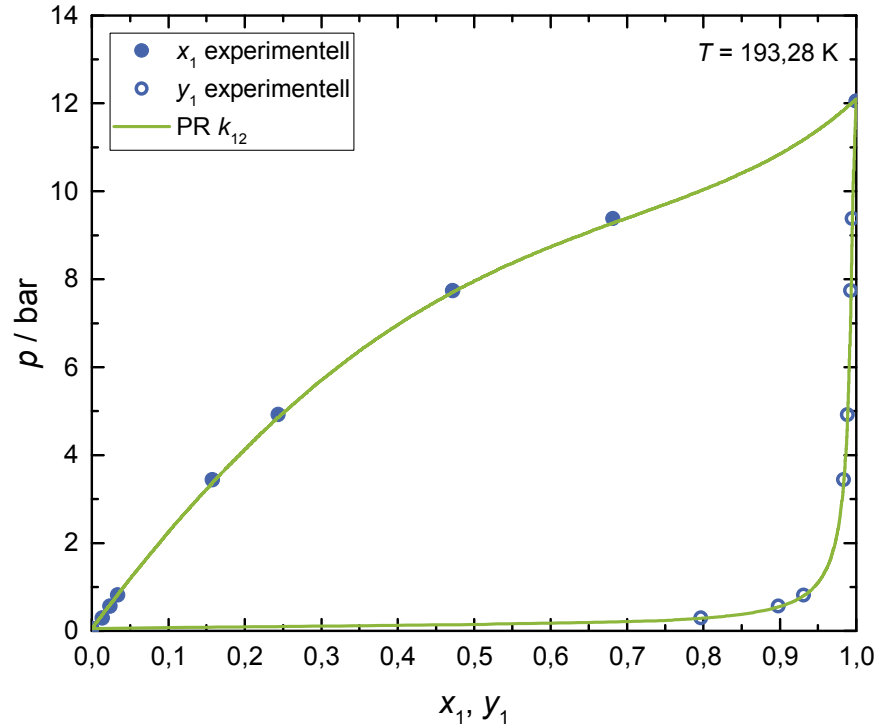
Stoffsystem: R14 (1) – R1234yf (2)

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



Experimentelle Ergebnisse

Stoffsystem: R14 (1) – R1234yf (2)

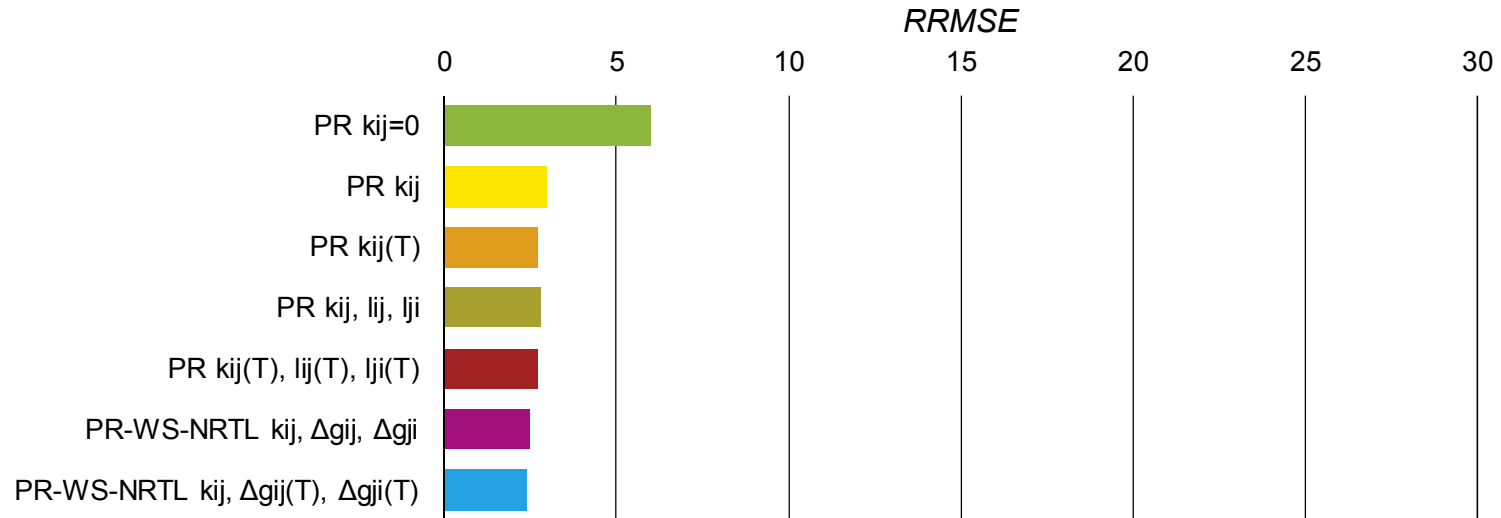


Experimentelle Ergebnisse

Stoffsystem: R23 (1) – R1234yf (2)

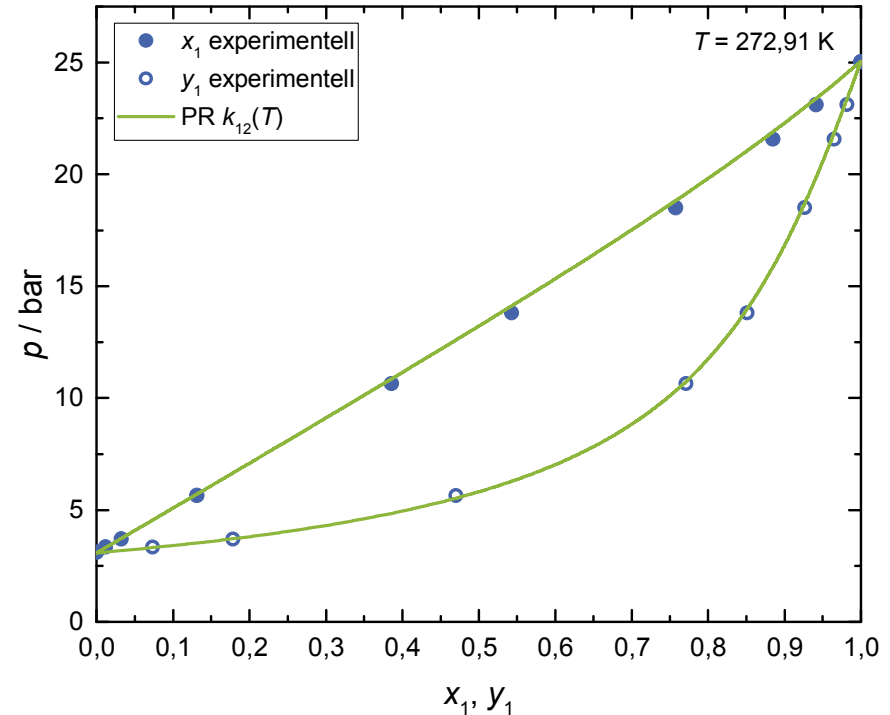
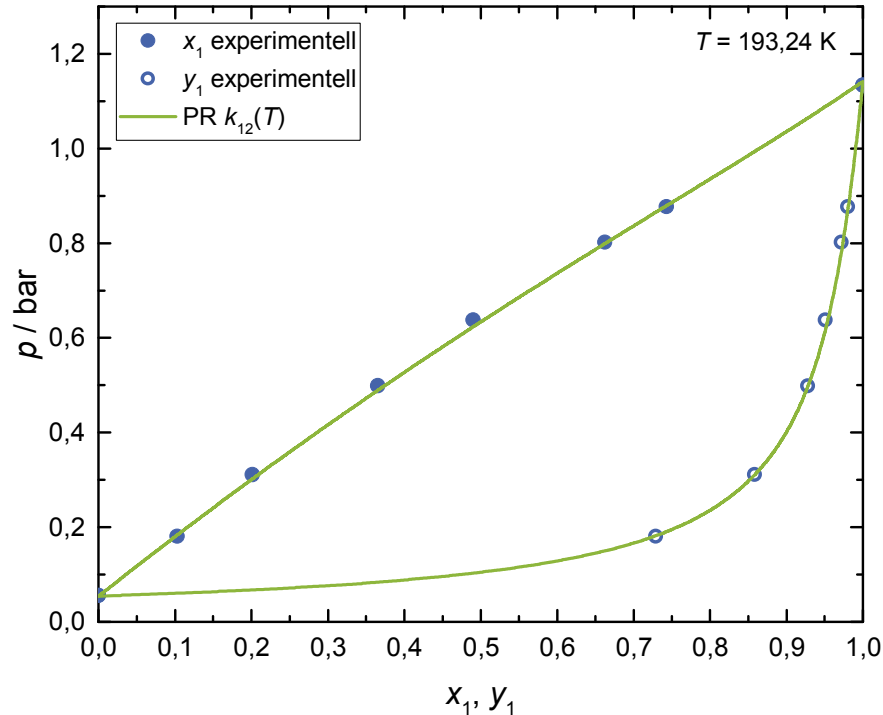
- 3 gemessene Isothermen (193, 233 und 273 K)
- Zusätzliche Literaturdaten zur Anpassung: 7 Isothermen (254 ... 348 K)

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: R23 (1) – R1234yf (2)



Zusammenfassung

- Konzeption von unbrennbaren kryogenen Gemischkreisläufen zur Kühlung bei 80 ... 200 K erfordert Messung fehlender Stoffdaten
- Messung von Phasengleichgewichtsdaten der binären Systeme R170 – R23, R14 – R1234yf, R23 – R1234yf im Bereich 153 ... 273 K
- Fit der Messdaten mit Peng-Robinson-Zustandsgleichung
 - Modellierung mit nur einem temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameter nicht immer ausreichend genau
 - Häufige Fehlerquelle in Prozesssimulationen
 - R170 – R23 erfordert komplexere Mischungsregel (z.B. 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



<http://operafea.com/news/simulation-accuracy-helps-pioneering-superconducting-generator-developments/> (14.11.2016)