

EXTENDED ABSTRACT für ein Poster auf der 3. Veranstaltung „Highlights der Bioenergieforschung: Methan als Energieträger“ in Güssing, Österreich, 9.-10. Juni 2010

### Arbeitsmedien für ORC-Prozesse zur Abwärmenutzung von Biogasanlagen

Johann Fischer,

Institut für Verfahrens- und Energietechnik (IVET), Universität für Bodenkultur (BOKU)  
1190 Wien, Muthgasse 107, E-Mail: [johann.fischer@boku.ac.at](mailto:johann.fischer@boku.ac.at), Tel.: 01 370 97 26 201

Biogene Methangemische können auf zwei Arten energetisch genutzt werden: 1) Durch Verfahrenstechnische Aufbereitung zur Einspeisung in ein Erdgasnetz. 2) Durch Verbrennung in einer Wärme-Kraft-Maschine mit optionaler anschließender Abwärmenutzung. Zur Thermodynamik einer verfahrenstechnischen Aufbereitung von Methangemischen wurden seit 1978 von uns etwa 20 Originalbeiträge veröffentlicht, von denen hier auszugsweise zwei genannt werden [1-2]. Im weiteren Verlauf der Präsentation wollen wir uns auf die Abwärmenutzung einer mit Biogas betriebenen Verbrennungskraftmaschine durch einen Organic Rankine Cycle (ORC) konzentrieren. Das Schema einer ORC-Anlage mit Innerer und Äußerer Wärmeübertragung ist in Abb. 1 gezeigt. Solche Maschinen werden heute von den Firmen ORMATIC, GENERAL ELECTRIC (GE) mit der Tochter Jenbacher Diesel in Verbund mit dem Fraunhofer Institut UMSICHT, Oberhausen, und von UNITED TRUCK COMPANY (UTC) mit der Tochter Turboden angeboten.

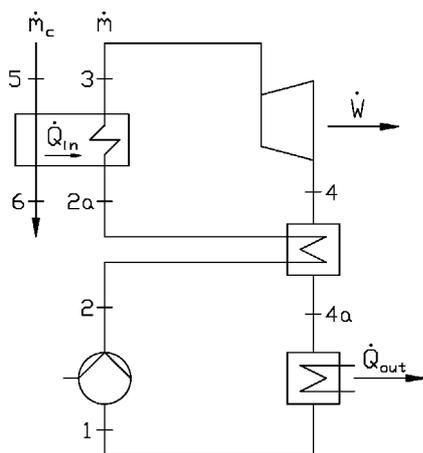


Abb 1: Schema einer ORC Anlage mit Innerer und Äußerer Wärmeübertragung.

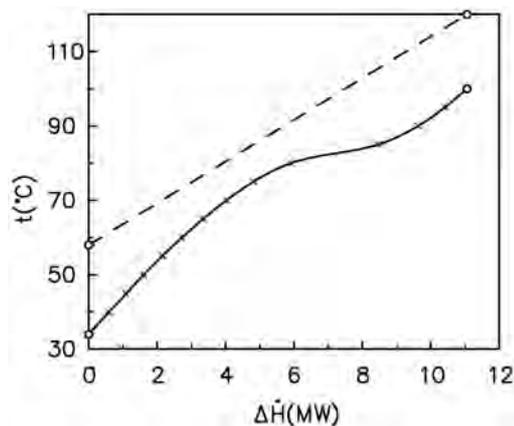


Abb2: Temperatur vs Enthalpiestrom im externen Wärmeübertrager bei einem überkritischen ORC.

Aktuelle Forschungsthemen bei den ORC-Prozessen sind die Auswahl des Arbeitsmediums, die Optimierung der Prozessführung sowie die Erprobung neuer Turbinen. Die Auswahl des Arbeitsmediums sowie die Optimierung der Prozessführung erfordern thermodynamische Zustandsgleichungen, wofür von uns die molekular begründeten Gleichungen BACKONE [2] und PC-SAFT [5] eingesetzt werden. Entsprechend der Maximaltemperatur ( $T_{\max}$ ) des Arbeitsmediums unterscheiden wir noch zwischen Niedertemperatur ( $T_{\max} \leq 100^\circ\text{C}$ ) und Hochtemperatur ( $T_{\max} \geq 160^\circ$ )- ORC-Prozessen. Für die Abwärmenutzung von Verbrennungskraftmaschinen ist man zunächst an Hochtemperaturprozessen interessiert, es sind aber auch Kaskadenprozesse möglich, wo man die aus dem Kühler/Kondensator der Hochtemperaturstufe abgeführte Wärme zur Beheizung des Niedertemperaturstufe verwendet. Weiters ist gerade für die Abwärmenutzung die Wärmeübertragung vom Wärmeträger auf das Arbeitsmedium wegen des dabei auftretenden Pinches zu beachten. Abb 2 zeigt ein Temperatur vs Enthalpiestrom-Diagramm für ein überkritisches Arbeitsfluid in einem Niedertemperatur ORC.

Arbeitsmedien für Niedertemperatur ORC wurden sehr ausführlich in [3] untersucht, die derzeit nach SCI die weltweit meistzitierte ORC-Arbeit der letzten fünf Jahre ist. Im Nachgang dazu wurde in [4] der Effekt des Pinches nochmals herausgearbeitet. Die durch Variation der Verdampfungstemperatur optimierten Leistungen von unterkritischen auf 20 bar limitierten ORC Prozessen mit R600a und R152a wurden mit der Leistung eines überkritischen Prozesses mit R143a bei 45 bar verglichen. Es zeigte sich, dass die Leistungen für R600a und R512a etwa gleich sind und 20% unter der Leistung des überkritischen ORC mit R143a liegen.

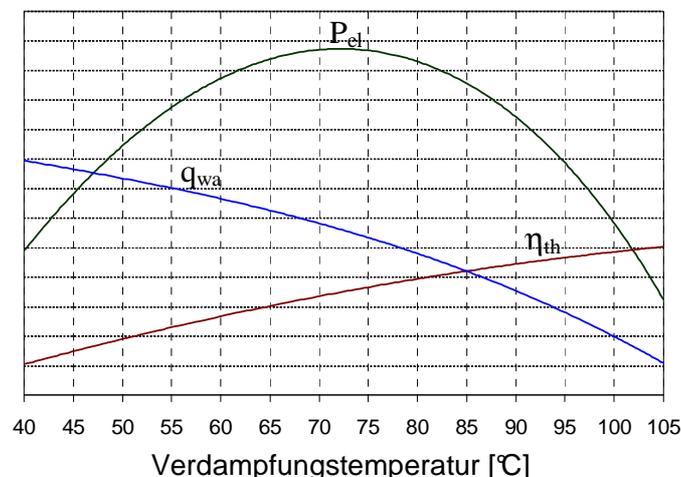


Abb 3: Optimierung der Leistung  $P_{el} = \dot{m}_w q_{WA} \eta_{th}$  eines unterkritischen ORC mit Wirkungsgrad  $\eta_{th}$  unter Berücksichtigung der auf das Arbeitsmedium übertragenen Wärme  $q_{WA}$  [4].

In einer neuen Studie [6] wurden als Arbeitsmedien für Hochtemperatur ORC n-Alkane, Aromate and lineare Siloxane untersucht. Zunächst wurden “isolierte” ORC Systeme mit  $T_{\max}$  von  $250^{\circ}\text{C}$  bis  $350^{\circ}\text{C}$  bei unter- und überkritischen Maximaldrücken betrachtet. Abb 4 zeigt das T,s-Diagramm für einen unterkritischer ORC mit o-Xylol. Es zeigte sich, dass mit Innerer Wärmeübertragung die thermischen Wirkungsgrade  $\eta_{\text{th}}$  als Mittelwert über alle Substanzen etwa 70% des Carnot Wirkungsgrades ausmachen. Sie liegen für die Siloxane und Aromaten ungefähr auf der gleichen Geraden, die mit der kritischen Temperatur leicht ansteigt. Aus thermodynamischer Sicht gibt es allerdings zwei signifikante Unterschiede zwischen den Aromaten und den Siloxanen. Zum einen sind die T,s-Diagramme der Siloxane viel stärker überhängend, so dass in der Turbine weniger Enthalpie abgearbeitet wird und mehr bei der Internen Wärmeübertragung zu transferieren ist. Zweitens haben die Siloxane sehr geringe Dampfdrücke, so dass große Volumenströme auftreten. Andererseits sind auch Sicherheitsaspekte zu beachten, die in REACH als Risks („R“s) aufgelistet sind, wobei diesbezüglich meist die Siloxane favorisiert werden.

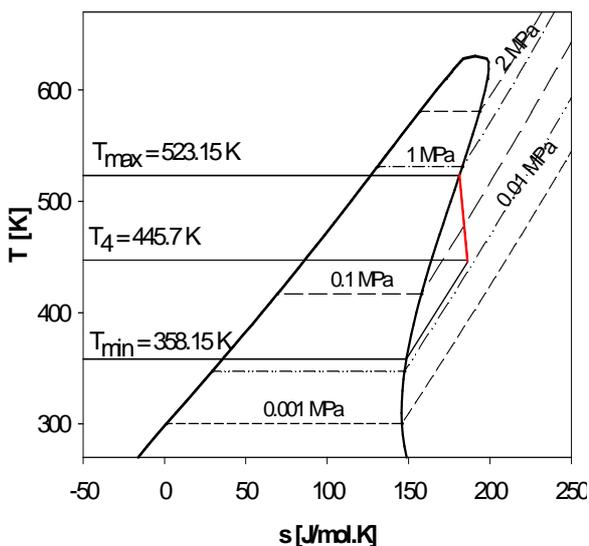


Abb 4: T,s-Diagramm von o-Xylol (BACKONE)

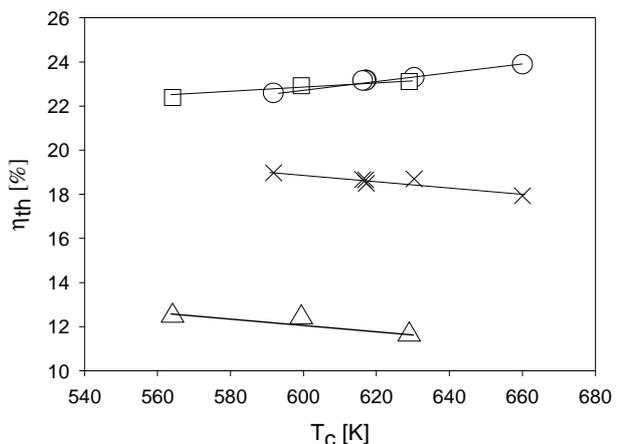


Abb 5: Thermische Wirkungsgrade von Siloxanen( $\Delta$ , $\square$ ) und Aromaten ( $\times$ ,  $\circ$ ) ohne und mit Innerer Wärmeübertragung.

In einem zweiten Schritt haben wir in [6] Pinchanalysen für die Wärmeübertragung vom Wärmeträger auf das ORC-Arbeitsmedium durchgeführt. Dabei haben wir nach dem minimalen Wärmekapazitätsstrom des Wärmeträgers gefragt, der zur Bereitstellung von 1 MW Nettoleistung erforderlich ist. Bei der Eintrittstemperatur des Wärmeträgers  $T_{\text{in}} = 280^{\circ}\text{C}$  wurde das beste Resultat mit n-Pentan in einem überkritischen ORC und bei  $T_{\text{in}} = 350^{\circ}\text{C}$

wurde das beste Ergebnis mit Toluol in einem unterkritischen ORC erzielt. Hexamethyldisiloxan gibt für beide Eintrittstemperaturen in unter- und überkritischen Prozessen auch gute Resultate. Eine allgemeine Regel zur Optimierung von ORC-Prozessen mit externer Wärmeübertragung bei einer beliebigen Eintrittstemperatur des Wärmeträgers kann allerdings nicht angegeben werden.

## Literatur

- [1] J. Fischer, J. Specovius and G.H. Findenegg,  
Quantitative Beschreibung der Adsorption von Gasen bei höheren Drücken,  
Chemie-Ingenieur-Technik **50**, 41 (1978).
- [2] M. Wendland, B. Saleh, and J. Fischer  
Accurate thermodynamic properties from the BACKONE equation for the processing  
of natural gas,  
Energy and Fuels **18**, 938-951 (2004).
- [3] B. Saleh, G. Koglbauer, M. Wendland, and J. Fischer,  
Working fluids for low temperature ORC-processes  
Energy – The International Journal **32**, 1210-1221 (2007)
- [4] G. Koglbauer, B. Saleh, M. Wendland, J. Fischer, Arbeitsmedien für  
Niedrigtemperatur-ORC-Prozesse, in: Institut für Elektrizitätswirtschaft und  
Energieinnovation: 9. Symposium Energieinnovation, 15. - 17. Februar 2006, TU  
Graz, Österreich, 170 - 171; Verlag der Technischen Universität Graz, Graz; ISBN 3-  
902465-30-1
- [5] N. A. Lai, M. Wendland, J. Fischer,  
Description of linear siloxanes with PC-SAFT equation,  
Fluid Phase Equilibria **283**, 22-30 (2009).
- [6] N. A. Lai, M. Wendland, J. Fischer,  
Working Fluids for High-Temperature Organic Rankine Cycles,  
Energy –The International Journal, submitted for publication.