### ÜBERPRÜFUNG UND VALIDIERUNG DER STOFFDATEN AUS DER CARLIB (CARNOT-BIBLIOTHEK)

IM FACH ENERGIESYSTEME IM STUDIENGANG SET

HEINRICH TEICHRIEB MATR. NR.: 483847

> DÜSSELDORF Mai 2016

BETREUENDER PROFESSOR PROF. DR.-ING. MARIO ADAM ZIES Zentrum für Innovative Energiesysteme FACHBEREICH 4

BETREUENDER MITARBEITER **DAMIAN WALTER** ZIES Zentrum für Innovative Energiesysteme FACHBEREICH 4

MASCHINENBAU UND VERFAHRENSTECHNIK IOSEF-GOCKELN-STR. 9 40474 DÜSSELDORF HTTP://WWW.HS-DUESSELDORF.DE

### 1 Aufgabenstellung

In der CARNOT-Bibliothek befinden sich sämtliche Stoffdaten in der Datei "carlib.c". Hierbei wurden die Stoffdaten aus der Literatur als Korrelationen übernommen. Da die Korrelationen teilweise nicht nachzuvollziehen sind bzw. die Quellen nicht bekannt sind, müssen sie überprüft werden. Des Weiteren ist die Genauigkeit der Korrelationen teilweise nicht bekannt, da die Stoffdaten bislang noch nicht systematisch überprüft wurden.

Aus diesem Grund sollen die angesetzten Korrelationen zur Bestimmung der spezifischen Stoffwerte (Sättigungstemperatur, Dichte, spezifisches Volumen, Wärmekapazität, thermische Leitfähigkeit, Wärmeübertragungskoeffizient, Dampfdruck, Enthalpie und Entropie) zunächst für die Fluide Wasser/Glykol (Waterglycol), Tyfocor\_LS (Solarflüssigkeit), Baumwollsamenöl (cotoil) und Silikonöl (Siloil) überprüft werden. In einem späteren Arbeitsschritt ist angedacht die bereits teilweise überarbeiteten Stoffdaten für Wasser im Drei-Phasen-Gebiet näher zu betrachten.

Die Arbeit umfasst folgende Arbeitspakete:

- Recherche der Referenzdaten bzw. der Referenzformeln
- Rechnerische Überprüfung der in der carlib.c angesetzten Formeln und Quantifizierung der Abweichungen
- Quellen, Rechnungen und m-files zur Ermittlung von Regressionsfunktionen auf CD

### 2 Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse

Einige der Regressionsfunktionen der o.g. Stoffdaten der o.g. Fluide in der carlib.c weichen von den Recherchierten Quellen teilweise stark ab (Betrifft: Dichte von Baumwollsamenöl und Syltherm800, Wärmekapazität von Baumwollsamenöl, Wärmeleitfähigkeit von Syltherm800). Andere Funktionen sind hingegen gleichwertig oder besser als die recherchierten Funktionen (Betrifft: Dichte, Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit von Glykol, Sättigungstemperatur, Dichte, Dampfdruck, Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit von TyfocorLS). Für die Funktionen zu Sättigungstemperatur von Glykol, Silicon Baumwollsamenöl und Dampfdruck von Syltherm800 sind keine Funktionen hinterlegt. Dort sind Konstanten vorgegeben wie z.B. -1, die in CARNOT für nicht vorhandene Daten stehen. Stoffdaten wie das spezifische Volumen sind als Umkehrfunktion der Dichte definiert. Der Wärmeübertragungskoeffizient kann nicht ermittelt werden, da dieser auf Daten beruht wie Strömungseigenschaften und der Prandlzahl die nicht bekannt sind. Dieser muss entweder analytisch aus der Nusseltzahl oder experimentell ermittelt werden. Die analytische Bestimmung der Nusseltzahl setzt jedoch voraus, dass die Strömung bei der Wärmeübertragung bekannt sein muss. Dies ist beispielsweise in Rohren der Fall. In Wärmeübertragern wie dem Plattenwärmeübertrager ist die Nusseltzahl analytisch nicht zu bestimmen. Recherchierte Funktionen wie der Dampfdruck von Glykol sind nicht als Wasser-Glykol-Gemisch vorhanden. Für Baumwollsamenöl sind weder in der carlib noch in der Literatur Werte Funktionen vorhanden bezüglich Dampfdruckes des Die Entropie wird in veröffentlichten Quellen maximal für den Thermodynamischen Normzustand angegeben. Zu beachten ist, dass in der carlib.c wenige Geltungsbereiche der Funktionen angegeben sind.

### **INHALTSVERZEICHNIS**

1	Aufgabenstellung1		
2	Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse		
Inha	altsverzeichnis		
3	Einleitung in Matlab Simulink Carnot		
	Arbeit mit der Carlib		
5	Recherche		
6	Stoffe		
6.	1 Waterglycol	7	
6.	2 TyfocorLS	8	
6.	3 Cotoil	8	
6.	4 Siloil	8	
7	Regressionskurven und Fehler	8	
7.	1 Regression	8	
7.	2 RMSE	g	
7.	3 Bestimtheitsmaß R <sup>2</sup>	10	
7.	4 Extrapolation	10	
8	Stoffwerte	11	
8.	Sättigungstemperatur (saturationtemperature)	11	
8.	2 Dichte	16	
8.	3 spezifisches Volumen	22	
8.	4 Wärmekapazität	22	
8.	5 thermische Leitfähigkeit	27	
8.	.6 Wärmeübertragungskoeffizient	32	
8.	7 Dampfdruck	33	
8.	8 Enthalpie	36	
8.	9 Entropie	41	
9	Zusammenfassung	42	
10	Ausblick	44	
11	Abbildungsverzeichnis	45	
12	Literaturverzeichnis	46	
13	Anlagen	47	

### 3 EINLEITUNG IN MATLAB SIMULINK CARNOT

Die CARNOT Toolbox (ConventionalAndRenewableeNergysystemsOpTimizationBlockset) ist eine Erweiterung für MATLAB / SIMULINK. Es ist ein Werkzeug für die Berechnung und Simulation der thermischen Komponenten von Heizungsanlagen in Bezug auf konventionelle und regenerative Elemente. (1)

Die CARNOT Toolbox ist eine Bibliotheken von typischen Komponenten dieser Systeme. Sie ist wie die Simulink-Bibliothek organisiert. Die Handhabung der Blöcke ist analog zu der in Simulink, so dass die mit Simulink vertrauten Nutzer direkt mit dem neuen Blocksets in der gleichen Weise arbeiten können.

Die CARNOT Bibliothek enthält eine breitere Palette von Elementen, die vom Benutzer definiert werden kann und einige Grundfunktionen, um die Modellierung zu erleichtern. Die CARNOT Bibliothek wurde für anspruchsvollere Simulationen und Analysen von Heizungsanlagen entwickelt. (1)

Zusätzlich sind Komponenten für die Real-Time-Workshop Modelle enthalten. Die Real-Time-Workshop ermöglicht Echtzeit-Simulation und die Schaffung von Stand-alone-Programmen. (1)

Zur Einarbeitung in CARNOT werden "Einführung in die Software MATLAB® - Simulink® und die Toolboxen CARNOT und Stateflow® zur Simulation von Gebäude- und Heizungstechnik" und "Einführung in die Software MATLAB® - Simulink® und die Toolboxen CARNOT und Stateflow® zur Simulation von Gebäude- und Heizungstechnik" empfohlen.

Die Hier verwendete MATLAB-Version ist MATLAB2011b und die hier verwendete carlib.c Version ist 6.1.5 mit der letzten Änderung vom 03.Jul.2014

### 4 Arbeit mit der Carlib

Die hier verwendete Bibliotheksdatei carlib.c ist eine umfangreiche Datei, die in der Programmiersprache C geschrieben ist. Die Textlänge des Codes entspricht der Länge von 98 DIN A4 Seiten (siehe Abbildung 1). Da sich weder Überschriften noch Abschnitte (bis auf zwei Einteilungen) im Quellcode befinden gestaltet sich die Arbeit für ein ungeübtes Auge als schwierig. Aus diesem Grund wird empfohlen solche Dateien in der Freeware Software "Notepad++" zu lesen. Diese Software teilt den Code in Abschnitte ein, deren Inhalte sich ausblenden lassen (siehe Abbildung 2). Somit wird die Arbeit mit dem Code übersichtlicher und einfacher zu bearbeiten. Berechnungen bestimmter Stoffeigenschaften, lassen sich somit schneller finden und die Arbeit mit der carlib-Datei stark vereinfachen.

### ZIES

```
File Edit Text Go Tools Degug Parallel Desktop Window Help
    😅 🐰 ங 🛅 🤊 🦿 🏟 📆 🖹 😻 Current Folder, G:\FHD\WF5 Matlab carlib\MATLABFunctions\Daten
                                                                                                          Shortcuts 

☐ How to Add 
☐ What's New
 □ 日間 またのうで 日 A ◆ → 作 和 音を影 語 細 Stack Base ▼
                                                                                                                                                80880 * ×
置 □ 1,0 + + 1,1 × ■ ■ ● 258
      double saturationtemperature(double id, double xi, double t, double p)
 263
 264
           double ts, inp.to.tu;
 265
266
267
 268
                case WATER:
                     WATER:
if (p <= 611.657)
{    /* fitted data from IAPWS September 2011 */
    /* max. deviation < 0.02 R */
    /* valid between 50 R to 273.16 R (2*10^(-40) Pa to 611.657 Pa) */
    lnp = log(p/611.657); /* log(pi) */</pre>
                         ts = ((((3.828459961E-13*lnp + 1.1717377096E-10)*lnp + 0.00000013588513109)*lnp + 0.00000067893402502)*lnp - ts = -273.16/ts - 273.15;
 276
 277
                          /* fitted from Baehr: Thermodynamik, Springer, 10th ed., pages 602-604), max error < 0.02 K, max deviation to I
         edoil_enthal...× createFit2.m × carlib2.c ×
```

#### **Abbildung 1: Carlib in Matlab**

```
C:\Users\HeiTech\Desktop\WF5 Matlab carlib\carlib\carlib2.c - Notepad++
<u>Datei Bearbeiten Suchen Ansicht Kodierung Sprachen Einstellungen Makro Ausführen Erweiterungen Fenster ?</u>
 🗎 change.log 🗵 📙 vappress.c 🗵 📙 new 1.bt 🗵 🖶 carlib2.c 🗵 🗎 new 1 🗵 🗎 new 2 🗵
                                 fluid properties
       double saturationtemperature (double id, double xi, double t, double p)
 263 ⊞{
      double saturationproperty(double id, double xi, double t, double p,
              double prop, double state)
 327 ⊞{
 746
       double density(double id, double xi, double t, double p)
 748 ⊞{
 879
 880
 881
       double specific volume (double id, double xi, double t, double p)
 882 ⊞{
 975
 976
 977
       double heat capacity (double id, double xi, double t, double p)
 978 ⊞ {
1156
C source file
                                                           length: 94334 lines: 2615 In: 1122 Co
```

Abbildung 2: Carlib in Notepad++

Zur weiteren Übersichtlichkeit der Bibliothek wird das Programm Visio von Microsoft verwendet. Dort sind die Stoffe mit deren Eigenschaften in übersichtliche Blöcke dargestellt (Abbildung 3 und Abbildung 4). Desweiteren leiten diese Blöcke mit einem Klick zu deren Details weiter. Die Visio-Datei ist dieser Ausarbeitung beigelegt.

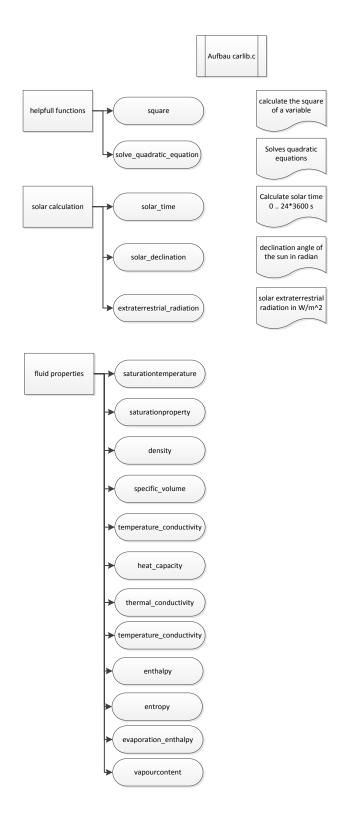


Abbildung 3: Darstellung der carlib in Visio

## ZIES

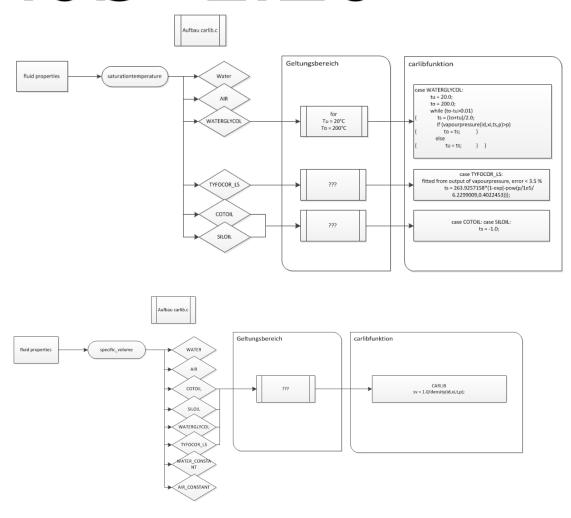


Abbildung 4: Weitere Beispiele zur erstellten Visio-Datei zur Übersicht der carlib.h

### 5 Recherche

Zur Ermittlung von Stoffdaten aus der Literatur war eine zeitlich längere Recherche notwendig. Einhergehend mit der Recherche war es wichtig genau zu ermitteln um welche Stoffe es sich in der carlib-Bibliothek handelt. Angaben wie "Glycol" und "Silicon" in der carlib sind sehr allgemein und müssen näher spezifiziert werden. Dazu wird im folgenden Kapitel näher eingegangen. In der Literatur gibt es viele Quellen für Kältemittel, die man auch in Solaranlagen verwendet. Die meisten dieser Quellen können i.d.R. aus zwei Gründen nicht verwendet werden. Zum einen werden weder Formeln noch Messdaten zu den Stoffeigenschaften gegeben. Die meisten Stoffwerte in der Literatur beziehen sich auf den Normalzustand (20°C und Umgebungsdruck). Der zweite Grund aus dem viele Quellen nicht verwendet werden können sind die Zusätze, die den Grundkältemitteln (Ethylenglykol und Propylenglykol) beigemengt werden, wie es auch bei Tyfocor\_LS (einen der hier verwendeten Kältemitteln) der Fall ist.

### ZIES

Diese Zusätze verändern die hier untersuchten Stoffeigenschaften und können aus diesem Grund nicht verwendet werden. Ob solche Zusätze bei Kältemitteln verwendet werden ist nicht immer klar ersichtlich. Aus diesem Grund müssen die Quellen genauestens nach Angaben über Zusätze untersucht werden. Weitere Schwächen der Angaben in der Literatur betreffen die Funktionen, die die Stoffeigenschaften beschreiben. Diese Quellen geben die Abweichung der Funktion zu gemessenen Stoffwerten nicht an. Bei Quellen in denen Stoffwerte in Abhängigkeit von der Temperatur oder dem Druck angegeben werden fehlen die Methoden und Genauigkeit der Messwerte, sodass die daraus folgenden Funktionen mit Vorsicht verwendet werden müssen.

### 6 Stoffe

Thermische Solaranlagen stellen hohe Anforderungen an die Eigenschaften der Wärmeträgerflüssigkeit: Sowohl in kalten Winternächten als auch in der heißen Mittagssonne im Hochsommer muss die Solaranlage störungsfrei laufen – und das über Jahre. Fluide in Solaranlagen sorgen dafür, dass die Solarflüssigkeit auch bei –30°C noch flüssig sowie pumpbar bleibt und sich auch bei nahezu 200°C nicht zersetzt. Solarflüssigkeiten müssen aufgrund der Möglichkeit einer havariebedingten Kontamination des Brauchwassers gesundheitlich unbedenklich sein, sie sind deshalb auf Basis des ungiftigen 1,2-Propylenglykols formuliert. (2)

Bevor die Stoffwerte recherchiert und analysiert werden können müssen die zu untersuchenden Stoffe näher definiert werden. Alle angegeben Stoffe werden in der Solarindustrie verwendet. Jedoch werden einige Stoffe seltener verwendet als andere. So lassen sich Angaben zu Baumwollsamenöl sehr schwer finden, wobei die anderen zu untersuchenden Stoffe häufigere Verwendung finden. Jedoch mischt jeder Hersteller weitere Komponenten in das Hauptfluid. So liegt der Unterschied zwischen Propylenglykol und TyfocorLS nur in den Zusatzstoffen in TyfocorLS.

#### 6.1 Waterglycol

Der Stoff "Waterglycol" beschreibt eine Lösung von Glykol in Wasser. Unter der Gruppe der Glykole versteht man die Zusammenfassung aller Glykolverbindungen wie z. B. Glykolether und Glykolester.

Zum Gemsich Wasser/Äthylenglykol schreibt Adunka (Autor vom Handbuch der Wärmeverbrauchsmessung) folgendes:

"Das System Wasser/Äthylenglykol (kurz Glykol genannt) ist ein Zweistoffsystem, das im eutektischen Punkt den tiefsten Gefrierpunkt von -60°C hat. … Dem eutektischen Punkt entspricht eine Zusammensetzung von 65 Vol.-% Glykol und 35 Vol.-% Wasser. Ein höherer Glykolanteil ist sinnlos, da dadurch der Gefrierpunkt wieder ansteigt." (3)

Während der Recherchen wurden im Fall des Wasserglykols zwei in der Solarindustrie häufig verwendete Kältemittel recherchiert.

## ZIES

In der carlib werden die Glykole Ethylenglykol und TyfocorLS, das auf Basis des Propylenglykols hergestellt wird, verwendet. In dieser Arbeit wird auch das Propylenglykol aufgenommen, da dieses die Basis vieler weiterer Kältemittel bildet. Zudem kann auch der Unterschied, der im Fall des TyfocorLS zutrifft, der durch die Zusatzmittel von Herstellern zum Propylenglycol untersucht werden.

Da die Bezeichnung Propylenglykol nicht eindeutig ist sollte hier hinzugefügt werden, dass es sich um 1,2-Propandiol, 1,2-Dihydroxypropan bzw. Monopropylenglykol handelt. Analog wird auch das Ethylenglykol als 1,2-Ethandiaol bezeichnet.

#### 6.2 TypocorLS

TYFOCOR<sub>®</sub>LS<sub>®</sub>ist eine schwach riechende Flüssigkeit auf Basis einer wässrigen Lösung des nicht gesundheitsschädlichen Propylenglykols. Das Medium wurde speziell für den Einsatz in Solaranlagen mit hoher thermischer Belastung (Vakuumröhrenkollektoren) entwickelt. Der Gehalt an Korrosionsinhibitoren im Produkt schützt alle in der Solartechnik üblicherweise verwendeten Metallwerkstoffe auch bei Mischinstallation lange und zuverlässig vor Korrosion, Alterung und Inkrustierung. Es hält die Wärmeübertragungsflächen sauber und sichert so einen gleichbleibend hohen Wirkungsgrad der Solaranlage. Weitere Angaben zu TYFOCOR<sub>®</sub>LS<sub>®</sub>sind dem technischen Datenblatt zu entnehmen. (4)

#### 6.3 COTOIL

Cotoil ist in der carlib die Abkürzung für cottonseedoil (Baumwollsamenöl). Dieses Öl wurde in den USA am 27.0kt.1987 als Solaranlagenöl patentiert. Eine Kopie dieses Patents liegt der Ausarbeitung bei. Baumwollsamenöl wird in verschiedenen Ländern in Lebensmitteln sowie in Arznei- und Kosmetikprodukten verwendet. (5)

#### 6.4 SILOIL

Siloil steht für die Abkürzung von Silikonöl. Silikonöle sind auf dem Markt in den verschiedensten Ausführungen verfügbar. Silikon besteht nicht wie die vorher genannten Fluide aus organischen Molekülketten sondern basieren auf Siloxanen (Siloxane sind Molekülke aus Silizium und Sauerstoff). Da sich Silizium relativ leicht mit anderen Molekülketten verbinden lässt können viele verschiedene Stoffe auf Basis von Siloxanen gebildet werden. Die Stoffwerte für die carlib Bibliothek basieren auf SYLTHERM 800 von der Firma Dow Chemical Company. Die verwendeten Daten basieren auf den Datenblättern dieser Firma. (6)

### 7 REGRESSIONSKURVEN UND FEHLER

#### 7.1 REGRESSION

Ziel einer Regressionsanalyse ist es, Beziehungen zwischen einer abhängigen und einer oder mehreren unabhängigen Variablen festzustellen. Sie wird insbesondere verwendet, wenn Zusammenhänge quantitativ zu beschreiben oder Werte der abhängigen Variablen zu prognostizieren sind. So können mit Regressionsanalysen Funktionen von Datenpunkten verschiedener gegebener Stoffwerte generiert werden.

Es gibt verschiedene Ansätze von Regressionsanalysen. Die hier verwendeten Ansätze mit Beispielfunktionen meist 1. Grades sind:

Lineare Regression  $f(x) = p_1 \cdot x + p_2$ 

z. B. 2. Grades:  $f(x) = p_1 \cdot x^2 + p_2 \cdot x + p_3$ Polynomische Regression

 $f(x) = a \cdot e^{(b \cdot x)}$ Exponentielle Regression

Rationelle Regression

 $f(x) = \frac{p_1}{x+q_1}$  $f(x) = a \cdot x^b + a$ Powerfunction

Gesucht wird nun die Funktion nach der Methode der kleinsten Quadratey = f(x) + e mit minimalem Fehler e, also einer optimalen Anpassung. Im Falle der linearen Regression wird die Funktion  $\hat{y} = f(\hat{x}) = m \cdot \hat{x} + n$  unter der Bedingung gesucht, dass die Summe der Quadrate der Abstände der tatsächlichen y-Werte von den berechneten ŷ-Werten ein Minimum hat (Methode der kleinsten Quadrate). Die zu minimierende Größe sei allgemein  $V = \sum_{i=1}^{k} (y_i - \hat{y}_i)^2$ . (7) Matlab löst das Minimierungsproblem mit folgendem Linearsystem:

$$\begin{pmatrix} x_1^{n+1} & x_1^n & \cdots & 1 \\ x_1^{n+1} & x_2^n & \cdots & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_n^{n+1} & x_n^n & \cdots & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \vdots \\ p_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix},$$

Dabei wird die Matrix V (Matrix mit den variablen) mit  $p = \frac{V}{v}$  gelöst um die konstanten Werte p zu erhalten. Die so entstehenden riesigen Matrizen werden mit numerischen Methoden wie beispielweise der Konjugierte-Gradienten-Methode oder dem Newtonverfahren gelöst um schnell zu Ergebnissen zu kommen. Die in dieser Arbeit ermittelten Regressionsfunktionen werden mit dem cftool der Software MATLAB erstellt. (8)

#### **7.2** RMSE

Mit der ermittelten Regressions-Funktion soll als Qualitätsmerkmal der "Root Mean Squared Error" (RMSE) ermittelt werden. Dieser wird mit folgender Formel ermittelt.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n}} \sum_{i=1}^{n} (y_i - \widehat{y}_i)^2$$

Die ermittelte Funktionen basieren bei vorhandenen Messwerten auf (1. - 9 Grades von) Polynom-, (ein bis zwei Terme von) Exponential-, (bis 8. Grad von) Gauss-, (bis fünf Terme) in Rationalen Bruch-Approximationen. Die am Ende gewählte Approximation hat dabei einen sehr kleinen Fehlerwert (RMSE) und ist bei Extrapolationen aus thermodynamischer Sicht plausibel. Zu den ermittelten Funktionen sind die min. und max. Kurven für 95% aller Werte gezeichnet. Die Approximationsfunktionen lassen sich in den Beigefügten Matlab-files leicht ändern. Dafür muss lediglich der "fittype" geändert werden und dessen Funktion aus den Ausgabewerten für "FDif" händisch eingefügt werden.

## ZIES

### 7.3 Bestimtheitsmaß R<sup>2</sup>

Ein zweites Qualitätsmerkmal einer Regressionsfunktion ist das Bestimmtheitsmaß  $R^2$ . Diese ermittelt ähnlich dem RMSE einen quadratischen Fehler, bezieht die Summe aller Fehler jedoch auf die Gesamtvariation.

$$R^{2} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (\hat{y}_{i} - \bar{y})^{2}}{\sum_{i=1}^{n} (y_{i} - \bar{y})^{2}} = \frac{\text{erkl\"{a}rte Variation}}{\text{Gesamtvariation}}$$

Auf diese Weise wird keine absolute bzw. durchschnittliche, sondern eine relative Abweichung vom wahren Wert ermittelt.

Die hier genannten Qualitätsmerkmale von Regressionsfunktionen können nur für die hier selbst erstellten Funktionen angegeben werden. Den recherchierten Funktionen liegen keine Qualitätsmerkmale vor. Es sollte bei der Verwendung der Funktionen ebenfalls bedacht werden, dass die in der Literatur angegebenen Werte ebenfalls fehlerbehaftet sind. Die Messfehler bei den Messungen sind nicht angegeben und können hier nicht überprüft werden.

#### 7.4 EXTRAPOLATION

Da die recherchierten Daten und Formeln nur für einen relativ kleinen und somit nicht für den in den Solaranlagen benötigten Temperaturbereich gelten, müssen die ermittelten Regressionsfunktionen Extrapoliert werden. Aufgrund der Extrapolation werden nicht die Funktionen gewählt die den kleinsten Fehler zu den gegebenen Werten haben, sondern auch eine physikalisch sinnvolle extrapolationskurve aufweisen.

Beispiel der Dichtekurve von TyfocorLS:

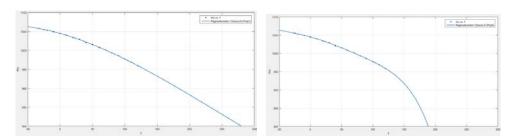


Abbildung 5: Vergleich von Extrapolationen (Links: Polynomfunktion 3.Grades; rechts Polynomfunktion 5. Grades)

Obwohl die Qualitätsmerkmale für die Polynomfunktion 5.Grades als bessere Regressionsfunktion sprechen (vgl. Abbildung 5), zeigt die Extrapolation der Regressionsfunktionen, dass die Polynomfunktion zur Abbildung 4 des o.g. Kältemittels besser geeignet ist.

Polynomfunktion	3.Grades	5.Grades
RMSE	0,5395	0,4514
$\mathbb{R}^2$	0,9998	0,9999

**Tabelle 1: Vergleich von Regressionsfunktionen** 

ZIES

### 8 Stoffwerte

In diesem Kapitel werden die Temperaturabhängigen Funktionen unterschiedlicher Stoffwerte (Sättigungstemperatur, Dichte, spezifisches Volumen, Wärmekapazität, thermische Leitfähigkeit, Wärmeübertragungskoeffizient, Dampfdruck, Enthalpie und Entropie) bezüglich der o.g. Kältemittel aus der carlib-Bibliothek und eine neue Funktion aus Messwerten oder anderen Quellen vorgestellt und verglichen.

### 8.1 Sättigungstemperatur (saturationtemperature)

Die Sättigungstemperatur ist ein Begriff aus der Thermodynamik und beschreibt das Phasengleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase. Die Anzahl der verdampften und kondensierten Moleküle ist ungefähr gleich. Da die Sättigung auch vom Druck abhängt wird dieser in dem Zusammenhang auch Sättigungsdruck genannt. (9)

Die Sättigungstemperatur kann mithilfe empirischer Formeln wie der Antoin-Gleichung ermittelt werden. Analytische Formeln sind nicht vorhanden, da sich Fluide nicht ideal verhalten und das Sättigungsverhalten Stoffabhängig ist. Eine Antoin-Gleichung ist jedoch nicht für alle Stoffe vorhanden.

In der carlib-Datei wird die Sättigungstemperatur nur für Wasser, Luft und TyfocorLS nach einer Formel ermittelt. Für Glykol wird die Sättiungstemperatur nur binär zwischen 20°C und 200°C unterschieden. Für die Unterscheidung wird der Dampfdruck mit einer Formel ermittelt. Liegt der berechnete Dampfdruck über dem aktuellen Druck, so wird der Sättigungsdampfdruck auf 200°C gesetzt und umgekehrt.

Die Recherche bezüglich der Sättigungstemperatur hatte keine direkten Ergebnisse gebracht. Der Sättigungsdampfdruck konnte jedoch bis auf Baumwollsamenöl für alle hier verwendeten Fluide ermittelt werden. Da die Sättigungstemperatur die Umkehrfunktion des Sättigungsdampfdruckes ist, konnte hier eine Umkehrfunktion gebildet werden.



#### Propylenglykol:

Die Sättigungstemperaturkurve für Propylenglykol wurde aus Daten des Dampfdruckes ermittelt. Dabei wurden Messwerte aus "Vapor Pressure Database" vom Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, College Station verwendet. Die Daten sind für den Bereich von 1 bis  $10^5$  Pa angegeben.

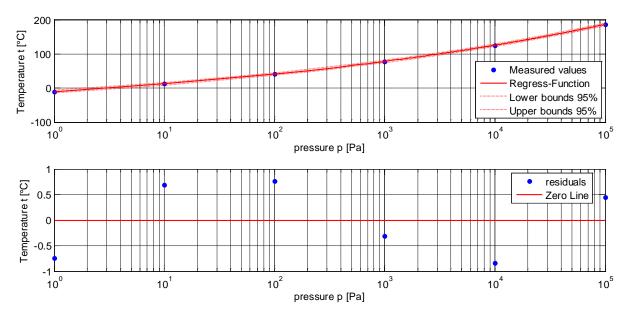


Abbildung 6: Sättigungstemperatur von Propylenglykol

Zu den Messpunkten wurde folgende Regressions-Funktion ermittelt.

$$T_s = 80,085 \cdot p^{0,108} - 90,343$$
  
Mit RMSE = 0,9328 und R<sup>2</sup>=0,9999

Die Abweichung der ermittelten Regressionsfunktion zu den Messwerten werden in Abbildung 7 und allen weiteren Abbildungen mit Messwerten im 2. Diagramm der jeweiligen Abbildung gezeigt. Dabei wird die Regressionsfunktion als Null-Linie Dargestellt und die blauen Punkte zeigen die Absolute Abweichung der Messwerte zur Funktion. Bei vorhandenen carlib-Funktionen wird die Abweichung dieser als blaue Kurve zur ermittelten Regressionsfunktion (rote Linie) dargestellt. Auf diese Weise werden die Differenzen zu den Messwerten genauer als im darüber liegenden Diagramm dargestellt.

Die Regressions-Funktion weicht von den Messwerten um bis zu ca. 1 °C ab.

## ZIES

#### Ethylenglykol:

Die Sättigungstemperaturkurve für Ethylenglykol wurde aus Daten des Dampfdruckes ermittelt. Dabei wurden Messwerte aus "Vapor Pressure Database" vom Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, College Station verwendet. Die Daten sind für den Bereich von 1 bis 10<sup>5</sup> Pa angegeben.

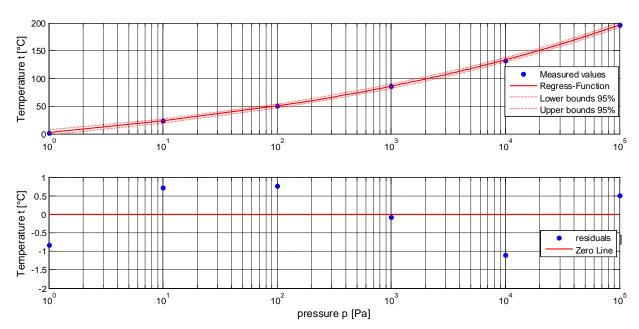


Abbildung 7: Sättigungstemperatur von Ethylenglykol

Zu den Messpunkten wurde folgende Regressions-Funktion ermittelt.

$$T_s = 63,164 \cdot p^{0.122} - 60.339$$
  
Mit RMSE = 1,0437 und R<sup>2</sup>=0,9999

Die Regressions-Funktion weicht von den Messwerten um bis zu ca. 1,2 °C ab.

Im Unterschied zu den Messwerten der Database unterscheidet die carlib nur die zwei Werte 20 und 200°C, die in Abhängigkeit des Dampfdruckes ausgegeben werden. Wenn der Dampfdruck des Glykols über dem vorliegenden Druck liegt, wird die Sättigungstemperatur auf 200°C gesetzt. Sonst wird mit der Sättigungstemperatur von 20°C gerechnet. Aus diesem Grund wird die hier ermittelte Regressionsfunktion empfohlen.

#### Quellcode carlib:

```
ts = (200+20)/2.0;

if (vapourpressure(id,xi,ts,p)>p)

{ 200 = ts; }

Else { 20 = ts; }
```



#### Tyfocor\_LS:

Die Sättigungstemperaturkurve für Tyfocor\_LS wurde aus Daten des Dampfdruckes ermittelt. Dabei wurden Messwerte aus dem Produktdatenblatt des Jahres 2015 der Firma Tyfo verwendet. Die Daten sind für den Bereich von 0,1 bis 15 bar angegeben.

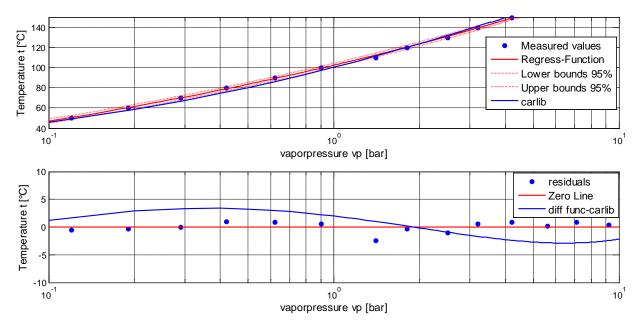


Abbildung 8: Sättigungstemperatur von Tyfocor\_LS

Zu den Messpunkten wurde folgende Regressions-Funktion ermittelt.

$$T_s = 179,383 \cdot p^{0.161} - 76,941$$
  
Mit RMSE = 0.9045 und R<sup>2</sup>=0,9997

Die Regressions-Funktion weicht von den Messwerten um bis zu 1 °C ab mit Ausnahme eines Ausreißers der bis fast 2,5 °C abweicht. Da die Regressions-Funktion näher an den Messwerten liegt als die carlib-Funktion, ist diese für die carlib-Bibliothek zu empfehlen.

#### Quellcode carlib:

/\* fitted from output of vapourpressure, error < 3.5 % \*/
ts = 263.9257158\*(1-exp(-pow(p/1e5/6.2299009,0.4022453)));

## ZIES

#### Silicon (Syltherm800):

Die Sättigungstemperaturkurve für Syltherm800 wurde aus Daten des Dampfdruckes ermittelt. Dabei wurden Messwerte aus dem Produktdatenblatt der Firma Dow verwendet. Die Daten sind für den Bereich von 0 bis 1373 kPa angegeben.

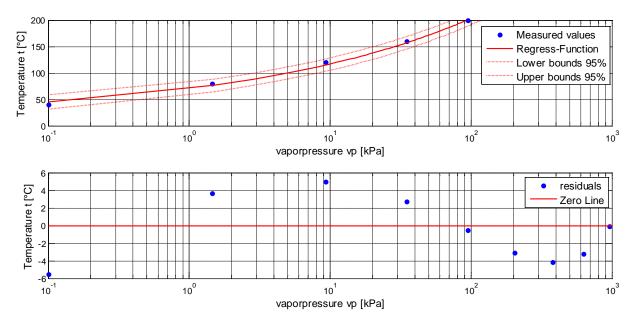


Abbildung 9: Sättigungstemperatur von Silicon

Zu den Messpunkten wurde folgende Regressions-Funktion ermittelt.

$$ts = 54,117 \cdot T^{0,269} + 16,406$$
  
Mit RMSE = 4,4962 und R<sup>2</sup>=0,9989

Die Regressions-Funktion weicht von den Messwerten um bis zu 6 °C ab.

Die carlib-Bibliothek weist keine Formel für Silikon- und Baumwollsamenöl aus. Aus diesem Grund ist zu empfehlen die hier ermittelte Regressions-Funktion zu verwenden.

Die Sättigungstemperatur für Baumwollsamenöl ist in der Literatur nicht angegeben.

## ZIES

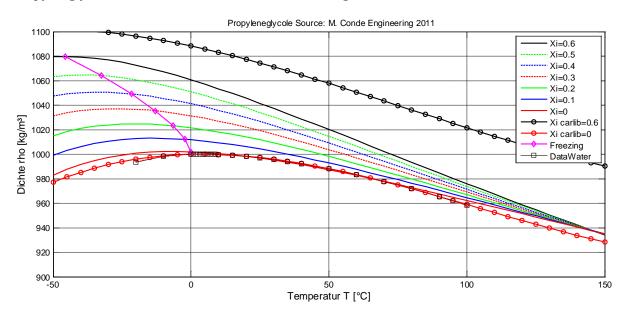
#### 8.2 DICHTE

Materie mit einer Masse m nimmt immer einen gewissen Raum ein und ist insofern Grundsätzlich mit einem bestimmten Volumen V verknüpft. Je nach dem eingenommenen Volumen ist die Materie unterschiedlich dicht gepackt. Die nach dem griechischen Buchstaben  $\rho$  (rho) bezeichnete Dichte definiert man daher als  $\rho=m/V$  und gibt sie für feste und flüssige Körper in der SI-Einheit Kilogramm pro Kubikmeter (kg m-3) an. Gewöhnlich nimmt die Dichte mit steigender Temperatur linear ab, da sich die Körper temperaturabhängig ausdehnen. Wasser weist in dieser Hinsicht jedoch eine bemerkenswerte Anomalie auf, denn seine maximale Dichte von 1 g cm-3 erreicht es bei 3,98 °C. Es dehnt sich auch bei Abkühlung auf 0 °C aus und wird weniger dicht, weshalb Eis auf Wasser schwimmt. (10)

#### Propylenglykol:

Die in carlib verwendete Funktion für Ethylenglykol stammt von Franz Adunka im Handbuch der Wärmeverbrauchsmessung (3). Adunka schreibt nicht explizit, für welchen Temperaturbereich die Formel angegeben ist. Die Grafiken in seinem Buch für Wasser/Äthylenglykol-Mischungen zeigen einen Bereich von -50 – 100°C an, sodass man annehmen könnte, dass die angegebene Formel nur bis 100°C gilt und die Formel für höhere Temperaturen extrapoliert wird.

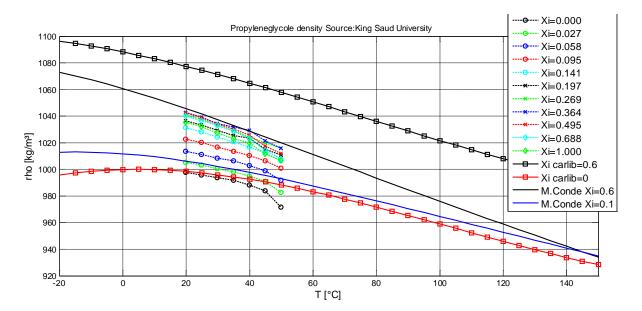
Die hier für Propylenglykol verwendeten Formeln von M.Conde werden in einem Temperaturbereich von -50 bis 70°C angegeben. Die Abbildung 11 zeigt eine Extrapolation der Formeln bis 200°C. Dabei ist zu erkennen, dass die Dichtekurven einen Schnittpunkt bei 146,6°C haben. Die Kurve mit einem Propylenglykolanteil von 0% also reines Wasser, stimmt mit der Kurve für Wasser (die aus den Daten von Wasser erstellt wurde) nur bis 70°C annähernd überein. Somit ist zu schließen, dass eine Extrapolation der Funktionen für die Dichte von Propylenglykol mit einem wachsenden Fehler einhergeht.



**Abbildung 10: Propylenglykol Dichte** 

### ZIES

Vergleicht man die Daten der carlib-Bibliothek mit den Daten von M. Conde so ist zu erkennen, dass sie die Dichtefunktionen völlig unterschiedlich verhalten. Vergleicht man diese Daten mit den Dichtewerten von Propylenglykol der King Saud University (Abbildung 12) veröffentlicht im Arabian Journal of Chemistry ist zu erkennen, dass sich die Dichtewerte von M. Conde und der King Saud University zu denen aus der carlib-Bibliothek stark unterscheiden. Aufgrund dieser Ergebnisse ist die Annahme, dass es sich in der carlib-Bibliothek um Propylenglykol handelt zu verwerfen. Weitere Recherchen ergaben, dass es sich in der carlib-Bibliothek um Ethylenglykol handelt.



**Abbildung 11: Propylenglykol Dichte** 

Es sei hier angemerkt, dass es sich in beiden Quellen von Propylenglykol um Mischungsverhältnisse handelt, die in molarem Volumen gemessen werden. Aufgrund der signifikanten Unterscheidung der Messwerte wurde keine Quantitative Differenz der Werte der beiden genannten Quellen ermittelt.

Die von M. Conde angegebene Formel für den Bereich von -50 bis 70°C lautet:

$$\rho = 508,41109 - 182.40820 \cdot \xi + 965,76507 \cdot \frac{273,15}{T} + 280,29104 \cdot \xi \cdot \frac{273,15}{T} - 472,22510 \cdot \left(\frac{273,15}{T}\right)^{2} in \left[kg/m^{3}\right] und T in \left[K\right]$$

## ZIES

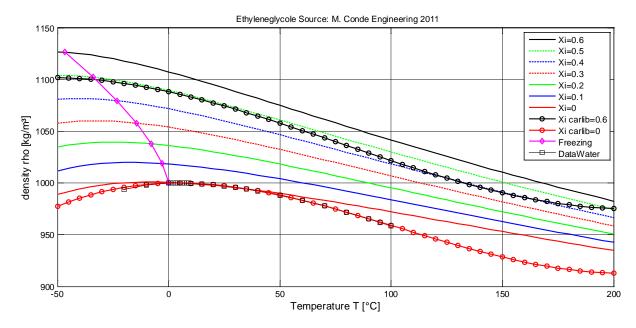
#### Die in carlib verwendete Funktion lautet:

```
 \begin{array}{l} xi = xi*100; \ \ /* \ in \ percent \ */ \\ rho = t*(-6.845166114722718e-003 \ + xi*(\ 1.598552881093090e-004 \ + \\ xi*(-2.500513947679818e-006 \ + xi*(\ 1.353169632549166e-008))) \ + \\ t*(\ 2.199819078440755e-005 \ + xi*(-9.643408179314126e-007 \ + \\ xi*(\ 2.189831042031030e-008 \ + xi*(-1.318311789959629e-010))))); \\ rho = 9.998510249903282e+002 \ \ + xi*(\ 1.402898851698828e+000 \ + \\ xi*(\ 4.720597537855296e-003 \ + xi*(-5.932727559791945e-005))) \ + \\ t*(\ 5.547642027503766e-002 \ + xi*(-8.269670418186260e-003 \ + \\ xi*(-4.776070860890714e-005 \ + xi*(\ 6.261556797531848e-007))) \ + rho); \end{array}
```

Diese carlib-Funktion wurde nicht direkt aus Adunka übernommen, sondern aus den in Adunka gegebenen fünf Funktionen erstellt.

### Ethylenglykol:

Die hier für Propylenglykol verwendeten Formeln von M.Conde werden in einem Temperaturbereich von -50 bis 70°C angegeben.



**Abbildung 12: Ethylenglykol Dichte** 

## ZIES

Die von M. Conde angegebene Formel lautet:

$$\rho = 658,498 - 54,815 \cdot \xi + 664,716 \cdot \frac{273,15}{T} + 232,726 \cdot \xi \cdot \frac{273,15}{T} - 322,617 \cdot \left(\frac{273,15}{T}\right)^{2} in \left[kg/m^{3}\right] und T in \left[K\right]$$

Im Vergleich zu den Wasserwerten ist zu sehen, dass die neue Funktion bei Xi=0% also reines Wasser ab einer Temperatur von 50°C stark von den Vergleichswerten von Wasser abweichen.

Da keine weitere Referenzquelle verfügbar ist, ist aufgrund der besseren Übereinstimmung der carlib-Funktion mit den Wasserwerten bei Temperaturen bis 100°C ist die carlib-Funktion zu empfehlen. An der Funktionenschar von Conde ist zu erkennen, dass sich die Funktionen bei höheren Temperaturen schneiden. Solche Thermodynamischen Eigenschaften sind nicht bekannt.

#### Tyfocor\_LS:

Die Dichtewerte für Tyfocor\_LS wurden dem Datenblatt aus dem Jahr 2015 für das Kältemittel der Herstellerfirma entnommen.

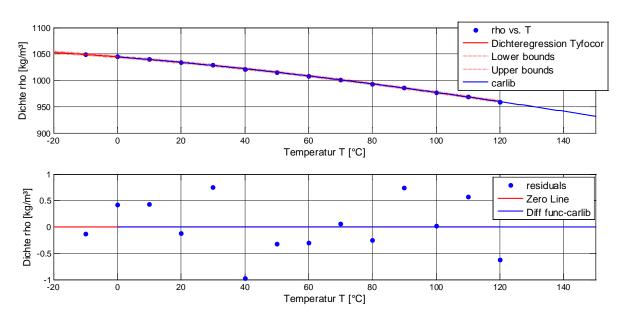


Abbildung 13: TyfocorLS Dichte Polynom 3. Grades

Die sich aus den Werten ergebende Formel (Polynom 3. Grades) für den Bereich von -20 bis  $120^{\circ}\text{C}$  ist

$$\rho = 3,162 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 0,00229 \cdot T^2 - 0,4785 \cdot T + 1044,58$$

Mit RMSE = 0,5395 und R<sup>2</sup>=0,9998

# ZIES

Da es keinen Unterschied zwischen der ermittelten Regressionsfunktion und der Funktion aus der carlib gibt, ist keine Änderung der Funktion notwendig.

#### Die carlib-Funktion ist:

rho = 3.162027e-6\*pow(t,3) - 2.291580e-3\*pow(t,2) - 4.785221e-1\*t + 1.044581e3;

#### Baumwollsamenöl:

Die Dichtewerte für Baumwollsamenöl sind dem Buch 3AWassertechnik entnommen, dessen Werte von Frank C. Magne aus New Orleans Louisiana stammen. Dabei entspricht die Dichtefunktion von Baumwollsamenöl einer Geraden, die hier nicht weiter extrapoliert wird, da der weitere Verlauf aufgrund der Geraden Funktion klar ersichtlich ist.

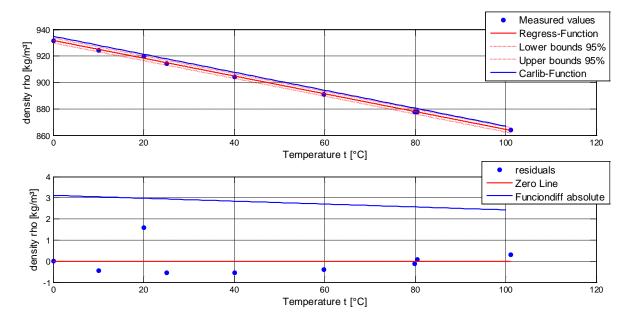


Abbildung 14: Baumwollsamenöl Dichte

Die sich aus den Werten ergebende Formel für den Bereich von 0 bis 100°C ist

$$\rho = -0.674 \cdot T + 931.88 [kg/m^3]$$

Mit RMSE = 0.7166 und  $R^2$ =0.9992

#### Die carlib-Funktion ist:

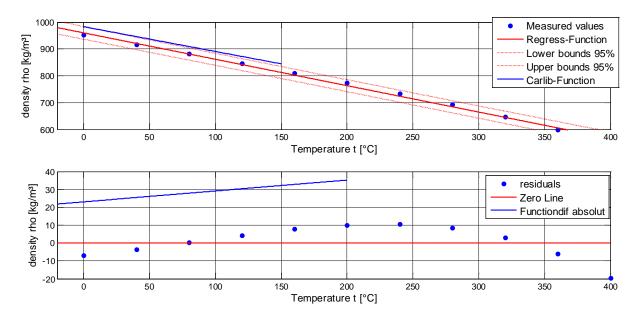
rho = 935.0 - 0.6806 \* t

Der Fehler der carlib-Funktion ist ca. um 3 kg/m³ höher als der Fehler der Regressions-Funktion. Hier wäre es zu empfehlen die neu ermittelte Regressions-Funktion einzusetzen.



#### Silicon (Syltherm800):

Die Dichtewerte für Syltherm800 sind den Produktinformationen der Herstellerfirma Dow entnommen. Dabei entspricht die Dichtefunktion dieses Silikonöls einer Geraden, die hier nicht weiter extrapoliert wird, da der weitere Verlauf aufgrund der Geraden Funktion klar ersichtlich ist.



#### **Abbildung 15: Syltherm Dichte**

Die sich aus den Werten ergebende Formel für den Bereich von -40 bis 400°C ist

$$\rho = -0.984 \cdot T + 960.058 [kg/m^3]$$

Mit RMSE = 
$$9,6065$$
 und  $R^2 = 0,9959$ 

Die carlib-Funktion ist:

$$rho = 983.1 - 0.9232 * t$$

Betrachtet man den Verlauf der Messwerte dieses Silikonöls, so wird deutlich, dass die Steigung der neuen Regressions-Funktion besser der Realität entspricht, als die carlib-Funktion. Des Weiteren weist die carlib-Funktionen einen zusätzlichen offset-Fehler auf.

Hier wäre es zu empfehlen die neu ermittelte Regressions-Funktion einzusetzen. Diese Könnte auch je nach Interpretation der wahren Dichtefunktion (Gerade oder Kurve) auch als Polynomfunktion dargestellt werden.

#### 8.3 SPEZIFISCHES VOLUMEN

Das spezifische Volumen gibt an welches Volumen pro kg ein Fluid einnimmt. Es ist Stoff-, Druck- und Temperaturabhängig und wird mathematisch als Umkehrfunktion der Dichte dargestellt.

Die Bildung des spezifischen Volumens als Kehrwert der Dichte wird in der Literatur sowie in der carlib-Bibliothek praktiziert. Da für alle hier verwendeten Stoffe die Dichtefunktion gegeben ist, können deren Folgerungen auch analog für das spezifische Volumen übernommen werden.

### 8.4 Wärmekapazität

Wärme ist die Energie, die infolge einer Temperaturdifferenz von einem Gegenstand auf einen anderen übergehen kann. Ist ein wärmerer Gegenstand in thermischem Kontakt mit einem kühleren Gegenstand, dann wird Wärme auf letzteren übertragen. In Diesem erhöht sie die innere Energie. Die innere Energie eines Gegenstands ist sein gesamter Energieinhalt in Bezug auf sein Massenmittelpunktssystem. Wird einer Substanzprobe durch Erwärmen Energie zugeführt, dann steigt im Allgemeinen ihre Temperatur. (Anders ist das bei Phasenübergängen wie Schmelzen oder Verdampfen.) Die für einen Temperaturanstieg dT aufzubringende Wärmemenge Q ist proportional zu Diesem und zur Masse m der Substanzprobe:

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

Darin ist c die spezifische Wärmekapazität, d.h. die Wärmemenge, die erforderlich ist, um die Substanzmasse m=1kg um 1 K oder 1°C zu erwärmen. Der Faktor mc ist die gesamte Wärmekapazität eines Körpers oder einer Substanzprobe mit der Masse m. (11)

Die Einheit in der die Wärmekapazität angegeben wird ist  $\left[\frac{kJ}{kg\cdot K}\right]$ .



#### Propylenglykol:

Die Wärmekapazität vom M. Conde für Propylenglykol ist wie auch Dichte als Formel gegeben. Diese wird in der folgenden Abbildung als Funktion der Wärmekapazität über der Temperatur aufgetragen. Die Formel ist für den Temperaturbereich von -40 bis 70°C angegeben.

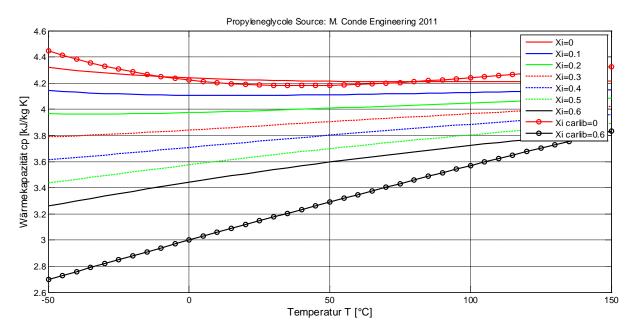


Abbildung 16: Propylenglykol Wärmekapazität

In der Abbildung 16 ist zu erkennen, dass die Funktionen sich so stark unterscheiden, dass es sich hier um unterschiedliche Fluide handeln muss.

Die Angegebene Formel von M. Conde ist:

$$cp = 4,476 + 0.60863 \cdot \xi - 0.71497 \cdot \frac{273.15}{T} - 1,939 \cdot \xi \cdot \frac{273.15}{T} + 0,479 \cdot \left(\frac{273,15}{T}\right)^2$$

### Ethylenglykol:

Die Wärmekapazität vom M. Conde für Ethylenglykol ist wie auch die Dichte als Formel gegeben. Diese wird in der folgenden Abbildung als Funktion der Wärmekapazität über der Temperatur aufgetragen. Die Formel ist für den Temperaturbereich von -40 bis 70°C angegeben.

## ZIES

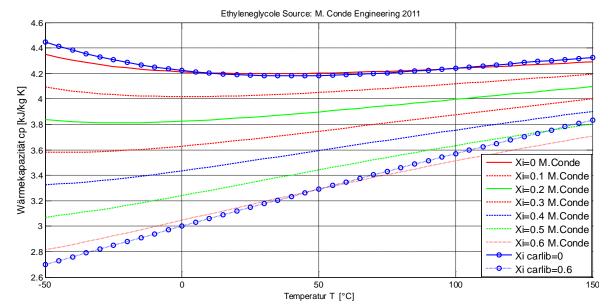


Abbildung 17: Ethylenglykol Wärmekapazität

Die Formeln von MEGlobal sind für spezifische Wärme (oft auch als Abkürzung für spezifische Wärmekapazität).

$$c = \frac{C}{m} = \frac{\textit{W\"armekapazit\"at}}{\textit{Masse}} = \textit{spezifische W\"armekapazit\"at}$$

Die Angegebene Formel von M. Conde ist:

$$cp = 5,356 + 0.789 \cdot \xi - 2,590 \cdot \frac{273.15}{T} - 2,732 \cdot \xi \cdot \frac{273.15}{T} + 1,438 \cdot \left(\frac{273,15}{T}\right)^{2}$$

Aufgrund der Tatsache, dass die Formeln von Adunka bei Xi=0% also reinem Wasser besser mit der Funktion für Wasser übereinstimmen, sollten die Funktionen von Adunka bevorzugt werden (vgl. Abbildung 12).

Die Formel in der carlib-Bibliothek ist:



Tyfocor\_LS:

Die Wärmekapazitätswerte für Tyfocor\_LS wurden dem Datenblatt aus dem Jahr 2015 für das Kältemittel der Herstellerfirma entnommen. Diese sind für den Temperaturbereich von -20 bis  $120^{\circ}$ C gegeben.

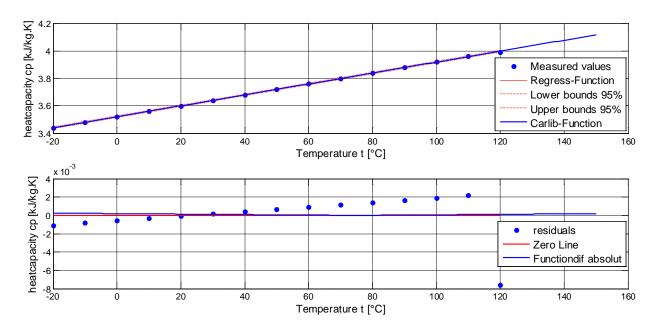


Abbildung 18: Tyfocor\_LS Wärmekapazität

Die sich aus den Werten ergebende Formel ist

$$cp = 0.00398 \cdot T + 3.521 [kJ/(kg.K)]$$

Mit RMSE = 0.0024 und  $R^2$ =0.9998

Die carlib-Funktion für den Bereich von -30 bis 120°C ist:

$$c = 3.977553*t+3.520392e3[kJ/(kg.K)]$$

Die Differenz beider Kurven geht gegen null, sodass beide Funktionen gleichermaßen gut verwendet werden können.



#### Baumwollsamenöl:

Die Wärmekapazitätsformeln für Baumwollsamenöl wurden dem Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau von Hans G. Hirschberg entnommen. Diese sind für den Temperaturbereich von -50 bis -30°C und 20 bis 50°C in zwei Funktionen gegeben.

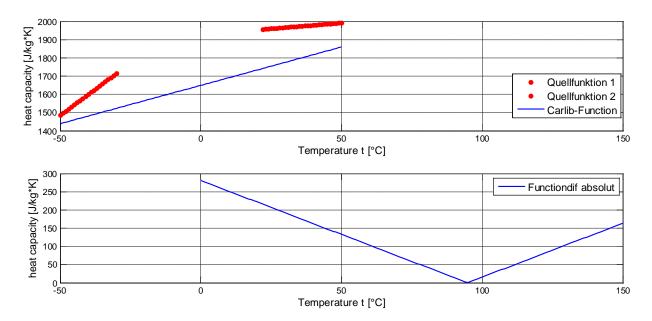


Abbildung 19: Baumwollsamenöl Wärmekapazität

Die von Hans G. Hirschbergangegebenen Formeln lauten

1. **cp** = **2060** + **11,5**·**T**[kJ/(kg.K)] für den Bereich: -50 + -30°C 2. **cp** = **1930** + **1,25**·**T**[kJ/(kg.K)] für den Bereich: 22 + 50°C

Die carlibfunktion lautet ohne Bereichsangaben

$$cp = 4.2144*t + 1649.0[I/(kg.K)]$$

In der Abbildung 19 wird die absolute Differenz zwischen der carlib-Funktion und der zweiten Formel von Hans G. Hirschberg gebildet (extrapoliert). Die beiden Geraden haben eine stark unterschiedliche Steigung, sodass sich die Wärmekapazitätswerte bis auf einem Punkt stark unterscheiden. Aufgrund der unbekannten Herkunft der carlib-Funktion wären die Formeln von Hans G. Hirschberg extrapoliert besser für die carlib-Bibliothek geeignet. Der Übergangsbereich zwischen den definierten Bereichen der beiden Formeln müsste noch definiert werden. Entweder extrapoliert man beide Kurven bis zum Gemeinsamen Schnittpunkt oder erstellt eine Polynomische Übergangsfunktion die tangential an beide vorgegebene Kurven anschließt.



#### Silicon (Syltherm800):

Die Wärmekapazitätswerte für Syltherm800 wurden dem Datenblatt für das Kältemittel der Herstellerfirma Dow entnommen. Diese sind für den Temperaturbereich von -50 bis 400°C gegeben.

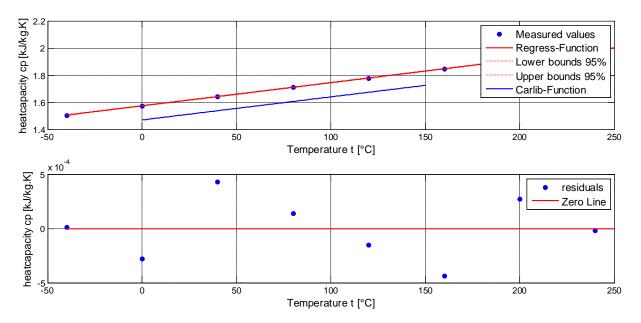


Abbildung 20: Syltherm800 Wärmekapazität

Die sich aus den Werten ergebene Gerade lautet

$$cp = 0.0017*T + 1.574$$
  $[kJ/(kg.K)]$ 

Mit RMSE =  $2.955*10^{-4}$  und  $R^2=1$ 

Die carlib-Funktion lautet ohne Bereichsangaben

$$cp = 1.7 *t + 1470 [J/(kg.K)]$$

Die Differenz zwischen carlib und der neuen Regressions-Funktion beträgt ca. 0,5 kJ/kg/K. Dies entspricht einer Abweichung um bis zu 32% vom Endwert. Es wird empfohlen die hier ermittelte Regressions-Funktion zu verwenden.

#### 8.5 THERMISCHE LEITFÄHIGKEIT

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  ist eine Stoffeigenschaft, die angibt, welcher Wärmestrom pro Längeneinheit des Materials in Richtung des Temperaturgradienten und pro Kelvin Temperaurdifferenz übertragen werden kann. Sie ist Materialeigenschaft, die die Übertragung der kinetischen Energie von Molekül zu Molekül betrifft und hat die Dimension W/(m K). Die Wärmeleitfähigkeit (heat conductivity) eines Stoffes hängt von der Temperatur und dem Druck ab.

## ZIES

### Ethylenglykol:

Die Wärmekaleitfähigkeit von M. Conde für Ethylenglykol ist wie auch Dichte als Formel gegeben. Diese wird in der folgenden Abbildung als Funktion der Wärmekapazität über der Temperatur aufgetragen. Die Formel ist für den Temperaturbereich von 0 bis 70°C angegeben.

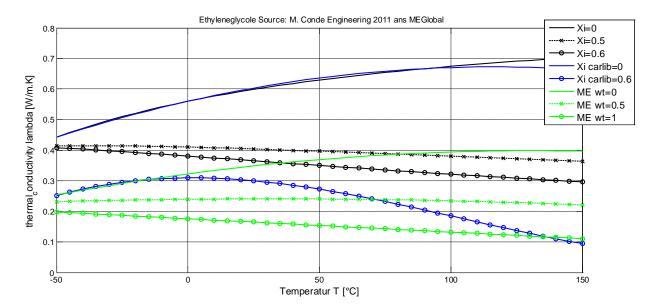


Abbildung 21: Ethylenglykol thermische Leitfähigkeit

In der Abbildung 21 ist zu erkennen, dass sich die Funktionen für Xi=0 nicht so stark unterscheiden. Bei einem Ethylenglykol-Wassergemisch von 60% Ethylenglykolanteil sind die Abweichungen der Funktionen Signifikant hoch. Um aussagen zu können, welche Funktion näher an der Wahren thermischen Leitfähigkeit des Stoffes liegt, müsste man weitere Quellen wie die Angaben von MEGlobal hinzuziehen. Die verwendete Einheit von MEGlobal ist Btu/hr. Nach Umrechnung in die SI-Einheiten [W/m.K] ist die Differenz zu den anderen Angaben zu groß als dass man diese vergleichen könnte.

Die Angegebene Formel von M. Conde für den Bereich von 0 bis 70°C ist:

$$\lambda = 0,838 - 1,376 \cdot \xi - 0,076 \cdot \frac{273.15}{T} + 1,077 \cdot \xi \cdot \frac{273.15}{T} - 0,201 \cdot \left(\frac{273,15}{T}\right)^2$$

Die Funktion von MEGlobal wt=0% für den Bereich von 0 bis 200°C lautet

$$\lambda = 0.32247 + 1.1524 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.3629 * 10^{-6} \cdot T^{2}$$

Die carlibfunktion lautet ohne Bereichsangaben

### ZIES

### Propylenglykol:

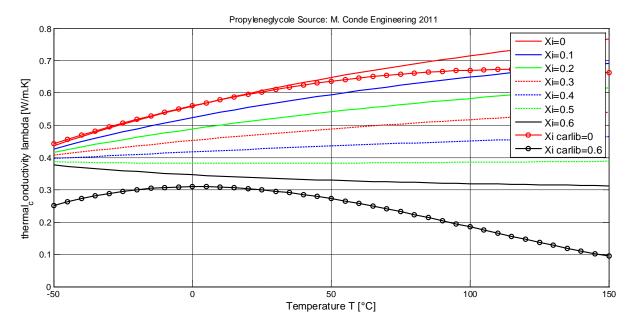


Abbildung 22: Propylenglykol thermische Leitfähigkeit

Die Angegebene Formel von M. Conde ist:

$$cp = 1,189 - 1,491 \cdot \xi - 0,697 \cdot \frac{273.15}{T} + 1,136 \cdot \xi \cdot \frac{273.15}{T} + 0,067 \cdot \left(\frac{273,15}{T}\right)^2$$

## ZIES

### Tyfocor\_LS:

Die Werte für die Wärmeleitfähigkeit von Tyfocor wurde aus dem Datenblatt der Herrstellerfirma Tyfo für den Bereich von -20 bos 120°C entnommen.

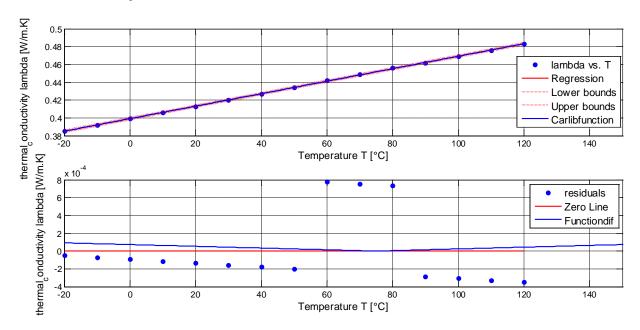


Abbildung 23: TyfocorLS thermische Leitfähigkeit

Die sich aus den Werten ergebene Gerade lautet

$$c = 0.0007*T + 0.399 \left[\frac{W}{K}\right]$$

Mit RMSE =  $4.18*10^{-4}$  und  $R^2=0.9998$ 

#### Die carlibfunktion lautet

case TYFOCOR\_LS: /\* for -30°C < T < 120°C max f = 0.194 % \*/ c = 7.011693e-4\*t+3.991658e-1;

Die Differenz der beiden Kurven in der Abbildung 23 geht gegen null, sodass beide Formeln gleichermaßen gut verwendet werden können.

### ZIES

### Silicon (Syltherm800):

Die Datenpunkte der Wärmeleitfähigkeit von Syltherm800 wurde dem Datenblatt der Herrstellerfirma Tyfo für den Bereich von -20 bis 120°C entnommen.

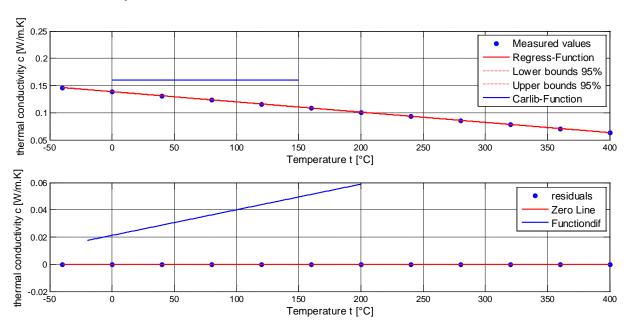


Abbildung 24: Syltherm800 thermische Leitfähigkeit

Die sich aus den Werten ergebene Gerade lautet

c = 0,0017\*T + 1,574 
$$\left[\frac{W}{K}\right]$$

Mit RMSE = 
$$2,95*10^{-4}$$
 und  $R^2=1$ 

#### Die carlibfunktion lautet

case SILOIL: /\* silicon oil \*/
$$c = 0.16;$$

Die Funktion in der carlib ist eine Konstante und sollte durch die neue Regressions-Funktion ersetzt werden.

## ZIES

#### 8.6 Wärmeübertragungskoeffizient

Der Wärmeübertragungskoeffizient  $\alpha$  ist ein Proportionalitätsfaktor, der die Intensität des Wärmeübergangs an einer Grenzfläche eines strömenden Fluids bestimmt. Dieser wird bei Auslegungen von Wärmetauschern Analytisch über die Nusselt- und Prandlzahl in Abhängigkeit von der Reynoldszahl oder experimentell bestimmt. Der Koeffizient ist somit von verschiedenen Größen abhängig und beschreibt die Konvektion eines strömenden Fluids.

$$\propto = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_{ch}}$$

Mit: Wärmeübertragungskoeffizient  $\propto [\frac{W}{m^2 \cdot K}]$  Charakteristischer Durchmesser bzw. Länge  $d_{ch}$  Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ 

Nusseltzahl Nu

$$Nu_{turbulent} = \frac{\frac{\xi}{8}Re \cdot Pr}{1+12.7 \cdot \sqrt{\frac{\xi}{8}} \left(Pr^{\frac{3}{2}}-1\right)} \text{ für 2300 < Re < 10}^{6} \text{ (hier ohne Formfaktoren f1 und f2)}$$

Mit: Widerstandsbeiwert  $\xi = (1.8 \cdot \log(Re) - 1.5)^{-2}$ 

$$Pr = \frac{v}{a} = \frac{kinematische Viskosität}{Temperaturleitfähigkeit}$$

In der Carlib-Bibliothek wird der Wärmeübertragungskoeffizient über folgenden Zusammenhang beschrieben.

thermal conductivity 
$$\alpha = \frac{thermal\ conductivity}{density\ \cdot heat\ capacity}$$

Da der Wärmeübertragungskoeffizient von den o.g. Faktoren abhängt, die in der Simulation nicht bekannt sind, kann dieser nicht bzw. nur mit grober Näherung wie in der carlib beschrieben bzw. angenommen werden.

### ZIES

### 8.7 Dampfdruck

Stoffe treten in drei Aggregatzuständen auf, nämlich: fest, flüssig und gasförmig. Existiert neben dem Gas noch eine flüssige Phase, so bezeichnet man das Gas als Dampf. Der Dampfdruck ist also der Gasdruck in einem mehrphasigen System. Hält man die Temperatur eines geschlossenen Systems konstant, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase ein. Die Gasphase ist gesättigt und man misst den Dampfdruck. Wenn sich das Gleichgewicht vollständig eingestellt hat, spricht man auch von Sättigungsdampfdruck. (12)

### Ethylenglykol:

Der Dampfdruck für die hier angegebenen Glykole wurde aus den Daten von "Vaporpressure" entnommen. Hierbei handelt es sich um eine Zusammenfassung von Dampfdrücken für verschiedene aus verschiedenen Quellen. Verglichen werden die Daten desweiteren mit den Daten von MEGlobal.

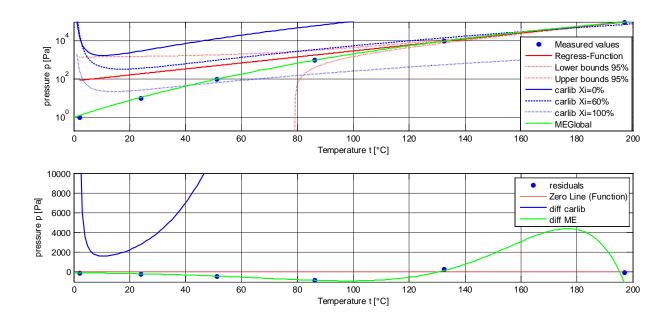


Abbildung 25: Ethylenglykol Dampfdruck

Die sich aus den Werten ergebene Kurve für den Bereich von 1 bis 100 kPa lautet

$$vp = 79,394 \cdot e^{0,036 \cdot T}$$
 [Pa]

Mit RMSE = 486.24 und  $R^2 = 0.9999$ 

Die Daten der hier verwendeten Werte beziehen ausschließlich auf reines Ethylenglykol und nicht auf das Wasser-Glykol-Gemisch wie es in der carlib verwendet wird.

## ZIES

Jedoch ist eine stark ansteigende Differenz zwischen den Dampfdrücken der Carlibfunktion für Ethylenglykol zu den anderen Funktionen zu erkennen. Die geringste Abweichung zu den Messwerten hat die Funktion von MEGlobal, die hier zur Verwendung empfohlen wird.

Die 5-Constant Antoine Gleichung von MEGlobal für Ethylenglykol lautet (mit T[°C]):

 $ME_Pa = \exp(84.09 - 10411./(T+273.15) - 8.1976 * \log(T+273.15) + 1.6536*10^(-18)*(T+273.15)*6);$ 

Weiterhin gibt MEGlobal die Antoine-Gleichungen für Ethylenglykol mit verschiedenen Wasseranteilen an. Im Unterschied zur carlib-Bibliothek wird der Wasseranteil statt in Volumenprozent in Gewichtsprozent angegeben.

Die carlibfunktion lautet im Bereich zwischen 20 und 200°C:

#### Propylenglykol:

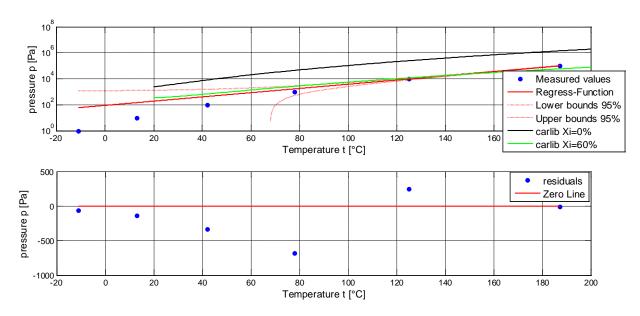


Abbildung 26: Propylenglykol Dampfdruck

Die sich aus den Werten ergebene Kurve für den Bereich von 1 bis 100 kPa lautet

$$vp = 90,672 \cdot e^{0,037 \cdot T}$$
 [Pa]

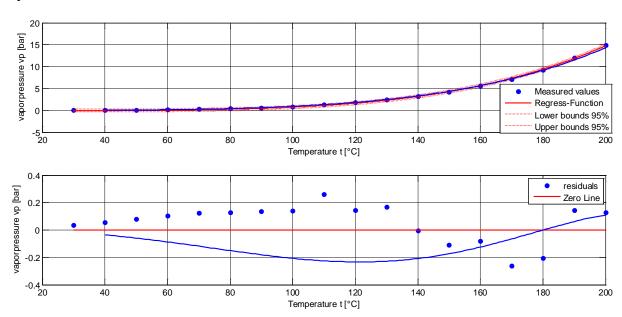
Mit RMSE = 405,91 und  $R^2 = 0,9999$ 

## ZIES

Die Daten der hier verwendeten Werte beziehen ausschließlich auf Propylenglykol und nicht auf das Wasser-Glykol-Gemisch wie es in der carlib verwendet wird. Jedoch ist eine große stark ansteigende Differenz zwischen den Dampfdrücken beider Quellen für Propylenglykol zu erkennen.

#### Tyfocor\_LS:

Die Werte für den Dampfdruck von Tyfocor\_LS wurden dem Datenblatt der Herrstellerfirma Tyfo entnommen.



**Abbildung 27: TyfocorLS Dampfdruck** 

Die sich aus den Werten ergebene Kurve für den Bereich von 30 bis 200°C lautet

Mit RMSE = 0.1531 und  $R^2 = 0.9989$ 

Carlib von 40°C bis 200°C

if 
$$(40 \le t \& t \le 200) /* max f = 3,7 \% */$$
  
 $vp = exp(4.538434 * pow(t,0.25) - 2.893717)$ 

Da beide Funktionen annähernd die gleiche Differenz zu den Messwerten aufweisen, können beide Formeln gleichermaßen gut verwendet werden.

#### Baumwollsamenöl:

Für Baumwollsamenöl sind weder in der Literatur noch in der carlib Angaben vorhanden.



## ZIES

#### Silicon (Syltherm800):

Die Werte des Dampfdruckes für Syltherm800 wurden aus dem Datenblatt der Herrstellerfimra entnommen.

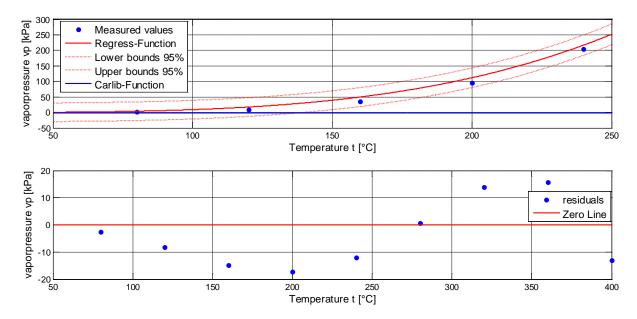


Abbildung 28: Syltherm800 Dampfdruck

Die sich aus den Werten ergebene Kurve für den Bereich von -40 bis 400°C lautet

$$vp = 0.0000004953 * T^{3,631}$$
 [Pa]

Mit RMSE = 13,0041 und  $R^2 = 0,9993$ 

In der carlib wird der Dampfdruck für Syltherm800 mit einem konstanten Wert von -1 angegeben. Es wird empfohlen die hier ermittelte Regressions-Funktion zu verwenden.

#### 8.8 Enthalpie

Für die Enthalpie existieren keine Daten in Abhängigkeit der Temperatur in den frei zugänglichen Quellen. In Anlehnung an den Artikel "Enthalpie-Concentration Diagramm" von Ju Chin Chu und W. J. Yang aus dem Jahre 1950 von der Washington University in St. Louis, Montana, der in "Industrial and Engineering Chemistry" veröffentlicht wurde, soll die Enthalpie theoretisch bestimmt werden.

Die Enthalpie H soll aus der Wärmekapazität c<sub>p</sub> mittels Integral bestimmt werden.

$$H = \int_{0^{\circ}C}^{150^{\circ}C} c_p \, dt \qquad (1)$$

Dabei beschreibt die Wärmekapazität cp eine Gerade bezüglich der Temperaturänderung:

$$c_p = ax + b \tag{2}$$

## ZIES

Substituiert man nun x mit t und setzt den integrierten Term der Gleichung 2 in die Gleichung 1 so erhält man die Enthalpie  $H_S$  des in Formel 2 verwendeten Stoffes:

$$H_S = \frac{at^2}{2} + bt \ (+C)$$
 (3)

Für die Ermittlung der hier verwendeten Stoffe ausgenommen der Glykole berechnet die carlib die Enthalpien ebenfalls als Integral der Wärmekapazitäten. Auf dieser Grundlage können die Formeln der Enthalpien analog zu den Formeln der Wärmekapazitäten gewählt werden. Wenn die carlib beispielsweise eine bessere Formel für die Wärmekapazität für ein bestimmten Stoff enthält, als die hier gefundene, so soll auch die Enthalpie aus der Wärmekapazitätsformel der carlib bestimmt werden.

Für Gemische Reaktionsenthalpie hinzugerechnet werden. beim muss die Denn zusammenführen Fluide entsteht Lösungswärme zweier bzw. Lösungskälte. Diese Lösungswärme die **Abgabe** der Energie die Aus der Reaktionsenthalpie<sup>1</sup> q<sub>S</sub> bei 20°C (bezüglich der Molanteile des Gemisches) kann die Enthalpie des Gemisches H<sub>G</sub> (Enthalpie des Wassers H<sub>W</sub> und des zugegebenen Stoffes H<sub>S</sub>) bezüglich ihrer Mischungsanteile x bestimmt werden.

$$|H_G|_{25^{\circ}C} = |xH_W + (1-x)H_S - q_S|_{25^{\circ}C} \tag{4}$$

Um die Gleichung in der carlib verwenden zu können müssen die Molanteile x in Volumenanteile  $\xi$  umgerechnet werden. Dazu werden die unterschiedlichen Molaren Massen ( $M_I$  und  $M_{II}$  für ein Zweistoffgemisch) verwendet.

$$\xi = \frac{x_I \cdot M_I / \rho}{x_I \cdot M_I / \rho + x_{II} \cdot M_{II} / \rho} \tag{5}$$

Substituiert man nun die Molanteile durch die Volumenanteile kann die Gleichung wie folgt geschrieben werden. Dazu muss die Reaktionsenthalpie ebenso bezüglich der Volumenanteile statt der Molanteile verwendet werden.

$$|H_G|_{25^{\circ}C} = |\xi H_W + (1 - \xi)H_S - g_S|_{25^{\circ}C}$$
 (6)

Die Werte weiterer Isothermen erhält man aus folgender Gleichung.

$$|H_G|_t = |H_G|_{25^{\circ}C} + \int_{25^{\circ}C}^t c_p \, dt$$
 (7)

Setzt man nun Gleichung 2 und 4 in die Gleichung 7 ein, so erhält man die Enthalpiegleichung für ein Zweistoffgemisch sowohl für unterschiedliche Mischungsverhältnisse als auch für unterschiedliche Temperaturen.

$$|H_G|_t = |\xi H_W + (1 - \xi)H_S - q_S|_{25^{\circ}C} - \frac{a}{2}(25^{\circ}C)^2 + \frac{a}{2}t^2 - (25^{\circ}C)b + bt$$
 (8)

-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die Lösungsenthalpie beschreibt die Energie, die bei der Vermischung zweier Substanzen als Lösungswärme abgegeben bzw. als Lösungskälte aufgenommen wird.

## ZIES

Die hier verwendete Gleichung 7 beinhaltet den Nachteil, dass zu der isenthalpen nur die Enthalpie von Wasser oder Ethylen addiert wird. So steigt der Fehler, je weiter die Temperatur von 25°C entfernt ist.

#### **Ethylenglykol:**

Zur Berechnung der Enthalpien von Ethylenglykol, aus den Datensätzen von den reinen Stoffen Ethylen und Wasser, muss die Reaktionsenthapie einbezogen werden. Folgend wird die Formel für die Reaktionsenthalpie in Bezug auf die Volumenanteile von Ethylenglykol und Wasser bei einer Temperatur von 25°C aufgeführt.

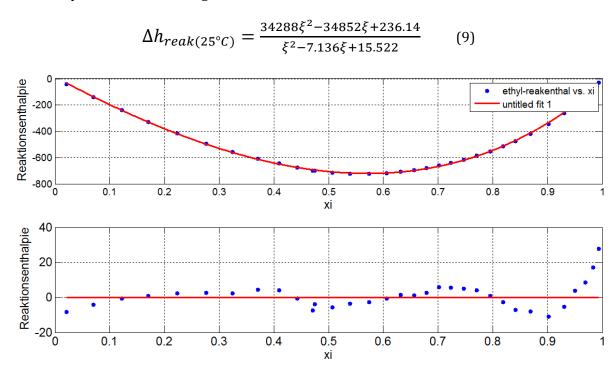


Abbildung 29: Reaktionsenthalpie von Ethylenglykol bei 25°C

Wie dem unteren Diagrmm der Abbildung 28 zu entnehmen ist, weicht die Formel teilweise über 20 J/mol von den Messwerten ab. Vergleicht man die Messwerte unterschiedlicher Quellen (Abbildung 29) so fällt auf, dass die Messwerte untereinander eine größere Abweichung haben, als die Formel zu den Messwerten. Aus diesem Grund können die Abweichungen zwischen Formel und Messwerten als nicht signifikant angesehen werden.

ZIES

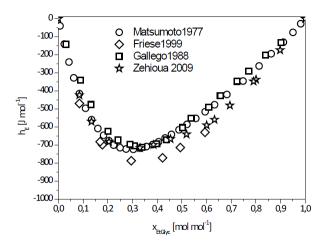


Abbildung 30: Messwerte der Reaktionsenthalpie von Ethylenglykol

Aufgrund des empfohlenen Datensatzes der Wärmekapazität von Ethylenglykol, die die Basis der Enthalpieberechnung bildet, wird Adunka als Quelle für folgende Berechnungen verwendet. Die carlib verwendet ebenfalls die Wärmekapazitäten von Adunka als Grundlage für die Enthalpien.

Durch Integration der gegebenen Formeln von Adunka und Zusammenfassung der Formeln in eine Formel die von der Temperatur und der Zusammensetzung abhängt ergeben sich folgende Ergebnisse.

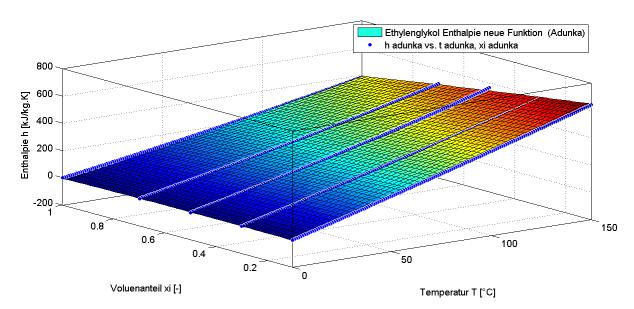


Abbildung 31: Enthalpie von Ethylenglykol

Vergleicht man die neue Funktion mit der Funktion aus der carlib (Abbildung 31 – für 70% Ethylenanteil) so fällt die große Differenz der beiden Enthalpien auf.

ZIES

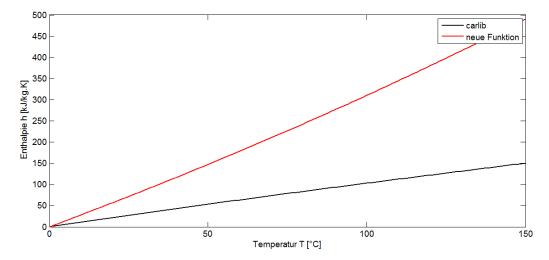


Abbildung 32: Enthalpievergleich Ethylenglykol mit 70% Ethylenanteil

Die Differenz zwischen den Ergebnissen der Funktionen, obwohl beide Funktionen auf der gleichen Quelle beruhen, fällt auf die Integration zurück. Die neue Funktion bildet sich aus dem Integral der Wärmekapazitäten von Ethylenglykol. Anders als oben beschrieben verwedet Adunka statt einer Geradengleichung eine Quadratische Funktion wobei der quadratische Anteil sehr klein ist.

$$h_{neu} = \int_{0^{\circ}C}^{T} c_{p0} + a \cdot T + b \cdot T^{2}$$

Die Differenz beider Funktionen hat die Größenordnung von  $c_{p0}$  die in folgender Form auftritt. Teilt man das Integral durch  $c_{p0}$  so liegt die Differenz zum Ergbenis der carlib-Funktion bei ca. 4 kJ/kg.K. Diese Analogie trifft bei allen Mischungsverhältnisse und Temperaturen vom Ethylenglykol auf.

$$h_{carlib} \approx \frac{\int_{0^{\circ}C}^{T} c_{p0} + a \cdot T + b \cdot T^{2}}{c_{p0}}$$

Warum das Integral durch  $c_{p0}$  geteilt warden sollte, ist physikalisch noch unklar.

Die hier ermittelte Funktion für h(T,xi) lautet:

$$h_{Ethylenglycole} (T, xi) = -3,036 + 4,140T + 27,774\xi + 0,002T^2 - 1,847 \cdot T \cdot \xi - 29,795\xi^2$$
  
Mit RMSE = 4,7878 und R<sup>2</sup>=0,9991

#### Die carlibfunktion lautet:

## ZIES

#### Propylenglykol:

Bei der Intergartion der Wärmekapazität um die Enthalpie zu berechnen muss man von 273,15 Integrieren, um mit der Intergration bei 0°C zu beginnen.

$$h_{propylen} = \int_{273.15}^{T} 4,476 + 0,060863\xi - \frac{195,294}{T} - \frac{529,638\xi}{T} + \frac{35738,632}{T^2} dT$$

$$h_{propylen} = 4,476 \cdot T + 0,60863 \cdot \boldsymbol{\xi} \cdot \boldsymbol{T} - 195,29405 \cdot \ln(T) - 529,63785 \cdot \boldsymbol{\xi} \cdot \ln(T) - \frac{35738,632}{T}$$

#### Tyfocor\_LS:

Die Integration der Wärmekapazität von TyfocorLS der neuen Funktion ergibt:

$$h_{tyfo} = \frac{0,00398 \cdot T^2}{2} + 3,521 \cdot T \left[ kJ/(kg.K) \right]$$

#### Baumwollsamenöl:

Die von Hans G. Hirschbergangegebenen integrierten Funktionen sind:

1. 
$$cp = 2060 \cdot T + \frac{11.5 \cdot T^2}{2} [kJ/(kg.K)]$$
 für den Bereich: -50 + -30°C

2. 
$$cp = 1930 \cdot T + \frac{1,25 \cdot T^2}{2} [kJ/(kg.K)]$$
 für den Bereich: 22 + 50°C

#### Silicon (Syltherm800):

Die integrierten Wärmekapazitätswerte für Syltherm800 der neuen Funktion ergeben:

$$cp = \frac{0.0017 \cdot T^2}{2} + 1.574 \cdot T$$
 [kJ/(kg.K)]

#### 8.9 Entropie

Wie oben beschrieben werden zur Entropie keine Werte zu den gesuchten Stoffen angegeben. Auch in der carlib sind keine Werte zu den Entropien angegeben und werden somit auch nicht verwendet.

### 9 Zusammenfassung

Zusammenfassend wird hier ein Überblick über die empfohlenen Regressionsfunktionen und ihren Gültigkeitsbereichen gegeben. Die Tabelle folgt auf der nächsten Seite.

#### Legende:

Empfohlen: 
Nicht Empfohlen: 
nicht vorhanden: 
n.v. 
Unbekannt: 
?

#### Referenzquellen:

Texas A&M University  $\rightarrow$  TAMU

Produktdatenblatt der Firma Tyfo → Tyfo

Produktdatenblatt der Firma Dow → Dow

M. Conde Engineering → MCE

King Saud University → KSU

Buch 3AWassertechnik von Frank C. Magne → 3AW

Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau von Hans G. Hirschberg → HGH

MEGlobal → MEG

"Vapor Pressure Database" vom Thermodynamic Research Center, Texas A&M

University, College Station → VP

Adunka → Adunka

Săttigungstemp.   Scarib   Valid   Scarib   Valid   RMSE   R²	Stoffworte	Empfohlene Regressionsfunktionen (func) und deren Gültigkeitsbereiche (valid)						
Propylenglykol   N.V.	Stoffwerte			Referenzquelle		Fehler (Referenzquelle)		
Propylenglykol   N.V.	Sättigungstemp.	<b>×</b> √-func	valid	<b>×</b> √-func	valid	RMSE	$R^2$	
Tyfocor_LS         ★         ?         ✓ Tyfo         0,1 - 15 bar 0,9045         0,9997 0,9985           Syltherm800         n.v.         ✓ Dow Pow 0-1373 kPa (A,4962)         0,9985 (A,4962)         0,9986 (A,4962)         0,9996 (A,4962) <t< td=""><td>Propylenglykol</td><td>n.v.</td><td></td><td></td><td>1 - 10<sup>5</sup> Pa</td><td>0,9328</td><td>0,9999</td></t<>	Propylenglykol	n.v.			1 - 10 <sup>5</sup> Pa	0,9328	0,9999	
Syltherm800   n.v.	Ethylenglykol	×	?	<b>✓</b> TAMU	1 - 10 <sup>5</sup> Pa	1,0437	0,9999	
Baumwollsamenöl   n.v.   n.v.   n.v.     Propylenglykol	Tyfocor_LS	*	?	<b>✓</b> Tyfo	0,1 - 15 bar	0.9045	0,9997	
Dichte	Syltherm800	n.v.		✓Dow		4,4962	0,9989	
Propylenglykol	Baumwollsamenöl	n.v.		n.v.				
Propylenglykol	Dichte							
Ethylenglykol	Propylenglykol	n.v.		<b>✓</b> MCE	-50 – 70°C			
Tyfocor_LS  7				≭KSU	20 - 50 °C			
Y   Y   Y   Y   Y   Y   Y   Y   Y   Y	Ethylenglykol	✓		<b>≭</b> MCE	-50 – 70°C			
Baumwollsamenöl	Tyfocor_LS	✓	?	✓ Tyfo		0,5395	0,9998	
Wärmekapazität         n.v.         ✓MCE         -10 - 70°C         -10 - 70°C           Ethylenglykol         ✓         ?         ★MCE         -10 - 70°C         -10 - 70°C           Tyfocor_LS         ✓         ?         ✓ Tyfo         -20 - 120°C 120°C 120°C 100°C         0,9998           Syltherm800         ★         ?         ✓ HGH         -40 - 2,955* 10^-4 1         1           Baumwollsamenöl         ★         ?         ✓ HGH         20 - 50°C         -40°C         -40°-4 10°-4 1         -40°-4 10°-4 1         -40°-4 10°-4 1         -40°-4 10°-4 1         -40°-4 10°-4 1         -40°-4 10°-4 1         -40°-4 10°-4 1         -40°-4 10°-4 1         -40°-4 1         -40°-4 1         -40°-4 1         -40°-4 10°-4 1         -40°-4 1         -40°-4 1         <	Syltherm800	×	?			9,6065	0,9959	
Propylenglykol         n.v.         ✓ MCE         -10 - 70°C         -20 - 120°C         0,0024         0,9998         0,9998         -20 - 120°C         0,0024         0,9998         0,9998         0,9998         -20 - 20°C         0,0024         0,9998         0,9998         10°-4         1         0,9998         10°-4         1         1         0,9998         0,99	Baumwollsamenöl	×	?	✓ 3AW	0 – 100°C	0,7166	0,9992	
Ethylenglykol         ✓         ?         ★MCE         -10 - 70°C           Tyfocor_LS         ?         ✓ Tyfo         -20 - 120°C         0,0024         0,9998           Syltherm800         ★         ?         ✓ Dow         -40 - 2,955* 10^-4         1           Baumwollsamenöl         ★         ?         ✓ HGH         20 - 50°C         20 - 50°C           Wärmeleitfähigk.         Propylenglykol         n.v.         ✓ MCE         0 - 70°C         0 - 70°C           Ethylenglykol         ✓         ?         ✓ MCE         0 - 70°C         0 - 70°C           Tyfocor_LS         ✓         ?         ✓ Tyfo         -20 - 200°C         4,18*10^- 10,9998           Syltherm800         ★         ?         ✓ Dow         -40 - 2,95*10^- 4         1           Baumwollsamenöl         n.v.         n.v.         n.v.         1Pa - 100kPa         405,91         0,9999           Ethylenglykol         ★         20 - 200°C         ★VP         1Pa - 100kPa         486,24         0,9999           Ethylenglykol         ★         20 - 200°C         ✓ Tyfo         30 - 200°C         0,1531         0,9989           Tyfocor_LS         ★         40 - 200°C         ✓ Tyfo         30 - 200°C	Wärmekapazität							
Tyfocor_LS  Y Tyfo  Y Tyfo  120°C  0,0024  0,9998  100°-40  100°-4  100°-4  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1	Propylenglykol	n.v.		<b>✓</b> MCE	-10 - 70°C			
Syltherm800	Ethylenglykol	✓	?	<b>≭</b> MCE	-10 – 70°C			
Syltherm800       ★       ?       ✓ Dow       -40 - 400°C   10^-4   1   1   10^-4   1   1   1   10^-4   1   1   1   1   1   1   1   1   1	Tyfocor_LS	✓	?			0,0024	0,9998	
Baumwollsamenöl         ★         ?         ✓ HGH         20 - 50°C         Baumwollsamenöl         ✓         ✓ HGH         20 - 50°C         ✓         ✓         ✓ MCE         0 - 70°C         ✓         ✓         ✓         ✓ MCE         0 - 70°C         ✓         ✓         ✓         ✓ MEG         0 - 200°C         ✓	Syltherm800	*	?	✓Dow	-40 -		1	
Wärmeleitfähigk.         n.v.         ✓MCE         0 - 70°C           Ethylenglykol         v         ?         ✓MCE         0 - 70°C           Ethylenglykol         v         ?         ✓MCE         0 - 70°C           xMEG         0 - 200°C         0 - 200°C           xMEG         0 - 200°C         4,18*10^-         0,9998           Syltherm800         x         ?         ✓Dow         -40 - 400°C         4         1           Baumwollsamenöl         n.v.         n.v.         n.v.         1Pa - 100kPa         405,91         0,9999           Ethylenglykol         x         20 - 200°C         xVP         1Pa - 100kPa         486,24         0,9999           Ethylenglykol         x         40 - 200°C         √Tyfo         30 - 200°C         0,1531         0,9999           Tyfocor_LS         x         40 - 200°C         √Tyfo         30 - 200°C         0,1531         0,9993           Syltherm800         x         ?         ✓Dow         -40 - 400°C         13,0041         0,9993           Baumwollsamenöl         x         ?         x         0         -40 - 400°C         13,0041         0,9993	Baumwollsamenöl	*	?	<b>✓</b> HGH				
Propylenglykol         n.v.         ✓ MCE         0 - 70°C         ✓           Ethylenglykol         ✓         ?         ✓ MCE         0 - 70°C         ✓           Tyfocor_LS         ✓         ?         ✓ Tyfo         -20 - 120°C         4,18*10^- 40.9998           Syltherm800         X         ?         ✓ Dow         -40 - 40.0°C         4.95*10^- 40.0°C         1           Baumwollsamenöl         n.v.         n.v.         n.v.         1Pa - 100kPa         405,91         0,9999           Ethylenglykol         X         20 - 200°C         XVP         1Pa - 100kPa         486,24         0,9999           Tyfocor_LS         X         40 - 200°C         ✓ Tyfo         30 - 200°C         0,1531         0,9985           Syltherm800         X         ?         ✓ Dow         -40 - 400°C         13,0041         0,9993           Baumwollsamenöl         X         ?         X         0         -40 - 400°C         13,0041         0,9993	Wärmeleitfähigk.							
Fithylenglykol       ✓       ?       ✓MCE       0 - 70°C       ✓         Tyfocor_LS       ✓       ?       ✓Tyfo       -20 - 120°C       4,18*10^- 40,9998       0,9998         Syltherm800       ★       ?       ✓Dow       -40 - 400°C       4       1         Baumwollsamenöl       n.v.       n.v.       1Pa - 100kPa       405,91       0,9999         Ethylenglykol       x       20 - 200°C       XVP       1Pa - 100kPa       486,24       0,9999         Tyfocor_LS       x       40 - 200°C       ✓Tyfo       30 - 200°C       0,1531       0,9989         Syltherm800       x       ?       ✓Dow       -40 - 400°C       13,0041       0,9993         Baumwollsamenöl       x       ?       x       0       13,0041       0,9993		n.v.		<b>✓</b> MCE	0 - 70°C			
Tyfocor_LS         ✓         ?         ✓ Tyfo         -20 - 120°C         4,18*10^- 4         0,9998           Syltherm800         ★         ?         ✓ Dow         -40 - 2,95*10^- 4         1           Baumwollsamenöl         n.v.         n.v.         -40 - 400°C         4         1           Propylenglykol         n.v.         1Pa - 100kPa         405,91         0,9999         0,9999           Ethylenglykol         ★         20 - 200°C         ★VP         1Pa - 100kPa         486,24         0,9999           Tyfocor_LS         ★         40 - 200°C         ✓ Tyfo         30 - 200°C         0,1531         0,9989           Syltherm800         ★         ?         ✓ Dow         -40 - 400°C         13,0041         0,9993           Baumwollsamenöl         ★         ?         ★         0         13,0041         0,9993		✓	?		0 - 70°C			
Syltherm800         ★         ?         ✓ Dow         -40 – 400°C         4         0,9998           Baumwollsamenöl         n.v.         n.v.         n.v.         1           Dampfdruck         n.v.         1Pa – 100kPa         405,91         0,9999           Ethylenglykol         x         20 – 200°C         xVP         1Pa – 100kPa         486,24         0,9999           Tyfocor_LS         x         40 – 200°C         ✓ Tyfo         30 – 200°C         0,1531         0,9989           Syltherm800         x         ?         Yow         -40 – 400°C         13,0041         0,9993           Baumwollsamenöl         x         ?         x         100kPa         13,0041         0,9993				<b>≭</b> MEG	0 – 200°C			
Syltherm800         ★         ?         ✓ Dow         -40 - 400°C         2,95*10^- 4         1           Baumwollsamenöl         n.v.         n.v.         n.v.         1Pa - 100kPa         405,91         0,9999           Propylenglykol         x         20 - 200°C         xvP         1Pa - 100kPa         486,24         0,9999           Ethylenglykol         x         40 - 200°C         ✓ Tyfo         30 - 200°C         0,1531         0,9989           Tyfocor_LS         x         40 - 200°C         ✓ Tyfo         30 - 200°C         0,1531         0,9989           Syltherm800         x         ?         ✓ Dow         -40 - 400°C         13,0041         0,9993           Baumwollsamenöl         x         ?         x         0         100kPa         100kPa         100kPa         0,9993	Tyfocor_LS	✓	?			· ·	0,9998	
Dampfdruck         n.v.         ✓VP         1Pa – 100kPa	Syltherm800	*	?	✓Dow			1	
Propylenglykol         n.v.         ✓VP         1Pa – 100kPa 10		n.v.		n.v.				
Propylenglykol       n.v.       100kPa       405,91       0,9999         Ethylenglykol       ★ VP       1Pa – 100kPa       486,24       0,9999         ✓ MEG       260 – 720K       ✓ Tyfo       30 – 200°C       0,1531       0,9989         Syltherm800       ★ ?       ✓ Dow       -40 – 400°C       13,0041       0,9993         Baumwollsamenöl       ★ ?       ★       Y       ★       Y       0,9993	Dampfdruck							
Ethylenglykol       ★       20 - 200°C       ★VP       100kPa       486,24       0,9999         Tyfocor_LS       ★       40 - 200°C       ✓ Tyfo       30 - 200°C       0,1531       0,9989         Syltherm800       ★       ?       ✓ Dow       -40 - 400°C       13,0041       0,9993         Baumwollsamenöl       ★       ?       ★          Enthalpie       Image: Company of the c	Propylenglykol	n.v.		✓VP	100kPa	405,91	0,9999	
Tyfocor_LS       ★       40 - 200°C       ✓ Tyfo       30 - 200°C       0,1531       0,9989         Syltherm800       ★       ?       ✓ Dow       -40 - 400°C       13,0041       0,9993         Baumwollsamenöl       ★       ?       ★           Enthalpie		*	20 – 200°C		100kPa	486,24	0,9999	
Syltherm800       ★       ?       ✓ Dow 400°C       13,0041       0,9993         Baumwollsamenöl       ★       ?       ★         Enthalpie       Image: Control of the property of the pr								
Syltherm800	Tyfocor_LS	*	40 – 200°C	✓ Tyfo		0,1531	0,9989	
Enthalpie	Syltherm800	*	?	✓Dow		13,0041	0,9993	
	Baumwollsamenöl	*	?	×				
	Enthalpie							
	-	<b>*</b> *	7	<b>√</b> Adunka	n.v.			

<sup>...</sup>für alle weiteren Stoffe sind die Ergebnisse analog zur Wärmeleitfähigkeit zu betrachten.

ZIES

### 10 AUSBLICK

Die ermittelten Funktionen lassen noch Fragen offen. Wie Rein die Stoffe sind, welche Messmethode verwendet und wie genau bzw. welchen Fehler die Messungen selber aufweisen ist noch unklar. Zur besseren Validierung sollten noch die in den Anlagen hinzugefügten Quellen in die Matlabfiles integriert werden. Somit lassen sich bessere Aussagen zu den Abweichungen der Kurven (besonders der Kurven zu den Glykolen) machen.

Dem Nutzer der Bibliothek wird bisher nicht bekannt gegeben in welchen Bereichen die verwendeten Funktionen gültig sind und ob evtl. der/das verwendete Stoff/-gemisch noch in flüssiger Phase vorliegt oder nicht. Es wird empfohlen diese Information dem Nutzer in geeigneter Weise anzugeben. So könnten Warnungen ausgegeben werden, wenn die in der Simulation ermittelten Werte außerhalb des Gültigkeitsbereiches liegen.

### 11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Carlib in Matlab	4
Abbildung 2: Carlib in Notepad++	4
Abbildung 3: Darstellung der carlib in Visio	5
Abbildung 4: Weitere Beispiele zur erstellten Visio-Datei zur Übersicht der carlib.h	6
Abbildung 5: Vergleich von Extrapolationen (Links: Polynomfunktion 3.Grades; rechts	
Polynomfunktion 5. Grades)	10
Abbildung 6: Sättigungstemperatur von Propylenglykol	12
Abbildung 7: Sättigungstemperatur von Ethylenglykol	13
Abbildung 8: Sättigungstemperatur von Tyfocor_LS	14
Abbildung 9: Sättigungstemperatur von Silicon	15
Abbildung 10: Propylenglykol Dichte	16
Abbildung 11: Propylenglykol Dichte	17
Abbildung 12: Ethylenglykol Dichte	
Abbildung 13: TyfocorLS Dichte Polynom 3. Grades	19
Abbildung 14: Baumwollsamenöl Dichte	
Abbildung 15: Syltherm Dichte	21
Abbildung 17: Propylenglykol Wärmekapazität	
Abbildung 16: Ethylenglykol Wärmekapazität	
Abbildung 17: Tyfocor_LS Wärmekapazität	25
Abbildung 18: Baumwollsamenöl Wärmekapazität	26
Abbildung 19: Syltherm800 Wärmekapazität	
Abbildung 20: Ethylenglykol thermische Leitfähigkeit	28
Abbildung 21: Propylenglykol thermische Leitfähigkeit	29
Abbildung 22: TyfocorLS thermische Leitfähigkeit	
Abbildung 23: Syltherm800 thermische Leitfähigkeit	
Abbildung 24: Ethylenglykol Dampfdruck	33
Abbildung 25: Propylenglykol Dampfdruck	
Abbildung 26: TyfocorLS Dampfdruck	
Abbildung 27: Syltherm800 Dampfdruck	
Abbildung 28: Reaktionsenthalpie von Ethylenglykol bei 25°C	
Abbildung 29: Messwerte der Reaktionsenthalpie von Ethylenglykol	
Abbildung 30: Enthalpie von Ethylenglykol	
Abbildung 31: Enthalpievergleich Ethylenglykol mit 70% Ethylenanteil	40

### 12 LITERATURVERZEICHNIS

- 1. **Solar-Institut Juelich.** *CARNOT Blockset 1.0 User's Guide.* Juelich, Germany: s.n., 1999.
- 2. **Tyforop Chemie GmbH.** Sonnige Aussichten dank Tyfocor LS. [Online] Tyforop Chemie GmbH, 2014. www.tyfo.de/solar-geothermie.
- 3. **Adunka, Franz.** *Handbuch der Wärmeverbrauchsmessung.* Classen : Essen Vulkan-Verlag, 1991. 3802723732.
- 4. **Tyfocorp Chemie GmbH.** *Technisches Datenblatt Tyfocor LS.* 2015.
- 5. **O'Connor, Daniel J.** *United States Patent* . 4,296,739 USA, 27. Okt. 1981. Solarflüssigkeit.
- 6. **Dow Chemical Company.** Product Information Syltherm800. USA: s.n., 2001. CH-153-311-E-1101.
- 7. **Universität Leipzig.** [Online] [Zitat vom: 15. 11 2015.] http://www.stksachs.uni-leipzig.de/tl\_files/media/pdf/lehrbuecher/informatik/Regressionsanalyse.pdf.
- 8. MathWorks. MATLAB. R2011b.
- 9. **Wikimedia Foundation Inc.** Wikipedia. [Online] Wikimedia Foundation Inc., 2015. [Zitat vom: 16. 12 2015.] www.wikipedia.org.
- 10. **Bruno P. Kremer, Horst Bannwarth.** *Einführung in die Laborpraxis.* Berlin Heidelberg : Springer, 2011. 978-3-642-17074-4.
- 11. **Wagner, Jenny.** *Wärme und der Erste Hauptsatz der Thermodynamik.* Berlin Heidelberg : Springer, 2015. 978-3-642-54166-7.
- 12. Chemie. [Online] [Zitat vom: 25. 11 2015.] www.chemie.de.
- 13. **Ralf Dörner, Wolfgang Broll, Paul Grimm, Bernhard Jung.** *Virtual und Augmented Reality (VR/AR).* Berlin Heidelberg : Springer Vieweg, 2013. ISBN 978-3-642-28902-6.
- 14. OculusRift-Blog. [Online] Oculus. [Zitat vom: 29. 06 2015.] http://oculusrift-blog.com.
- 15. **WIN-Verlag GmbH & Co. KG.** http://www.virtual-reality-magazin.de. [Online] WIN-Verlag GmbH & Co. KG. [Zitat vom: 29. 06 2015.] http://www.virtual-reality-magazin.de.
- 16. cnc-step. [Online] [Zitat vom: 30. 06 2015.] http://cnc-step.de.
- 17. **Wartmann, Carsten.** *Das Blender Buch.* s.l. : dpunkt; Auflage: 3., überarb. u. erw. Aufl. (Juli 2007). ISBN-13: 978-3898644662.
- 18. **Gleis, Uwe.** *Rendern und Licht.* Bamberg : s.n.

Hochschule Düsseldorf University of Applied Sciences

Zentrum für Innovative Energiesysteme

HSD

ZIES

### 13 ANLAGEN

CD mit Quelldateien und m-files, der o.g. Visio-Datei und Sicherheitsdatenblätter.