



TU Berlin 03ET1129 A und Evonik Creavis GmbH 03ET1129 B

Gemeinsamer Schlussbericht

E-Norm – Energieeffiziente Normal- und Tiefkälte- bereitstellung durch den Einsatz Ionischer Flüssigkeiten in Absorptionsprozessen

Laufzeit des Vorhabens:

01.09.2012 – 31.12.2016

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Impressum:

© 2017 Autoren: Thomas Meyer, Roland Kühn, Cristina Ricart, Maximilian Winker,
Matthias Bahlmann, Rolf Schneider, Daniel Hennig, Felix Ziegler.

Schlussbericht E-Norm FKZ 03ET1129 A und B

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	2
Nomenklatur	7
I Kurze Darstellung des Projektumfangs.....	1
1 Aufgabenstellung.....	2
2 Voraussetzungen für das Vorhaben	2
3 Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4 Wissenschaftlich technischer Ausgangsstand	8
5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	9
II Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ergebnisse.....	11
1 Randbedingungen	12
2 Die geschlossene Absorptionskälteanlage (VersuchsAnlage I VAI).....	14
3 Die offene Luftentfeuchtungsanlage (VersuchsAnlage II - VAII).....	53
4 Der gekoppelte Betrieb.....	94
5 Projektbezogene Veröffentlichungen und Schutzrechtsanmeldungen....	100
6 Literaturverzeichnis	102

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 - Mittlerer Elektroenergiebedarf für die Kältebereitstellung durch Transmission und Warenumsatz	3
Abbildung 2 - Mehrstufiger Hybridprozess zur effizienten Normalkältebereitstellung	4
Abbildung 3: Arbeitspaketplan für das Projekt	7
Abbildung 4 – Temperaturverhältnisse eines einstufigen thermisch getriebenen Kälteprozesses	8
Abbildung 5: Skizze des Hybridprozesses	12
Abbildung 6 - Qualitativer Temperatur- und Konzentrationsverlauf am laminaren Rieselfilm am Einzelrohr	15
Abbildung 7: Ethanol Dampfdruck von verschiedenen IL/Ethanol-Mischungen bei einem IL Anteil von 90 Gew.-%	24
Abbildung 8: van't Hoff Diagramm von verschiedenen [EMIM][DEP]/Ethanol Mischungen	25
Abbildung 9 - Mit Hilfe des g^E -Modells „Electrolyt NRTL“ berechnetes van't Hoff Diagramm des Systems Wasser/Methansulfonsäure	26
Abbildung 10 – van't Hoff Diagramm des Systems Wasser/Methansulfonsäure/Evonik-IF1 (Interpolationslinien aus Messwerten)	27
Abbildung 11 – van't Hoff Diagramm des Systems Wasser/Evonik-IF 2 (Interpolationslinien aus Messwerten)	27
Abbildung 12 – Mischungsenthalpien des Systems [EMIM][DEP]/Ethanol bei 35 und 60 C	28
Abbildung 13 – Temperaturabhängige Viskositäten des Systems [EMIM][DEP]/Ethanol bei verschiedenen Massenanteilen	29
Abbildung 14 – Temperaturabhängige Viskositäten des Systems [EMIM][DEP]/Ethanol bei verschiedenen Massenanteilen	29
Abbildung 15 – Wärmeleitfähigkeit des Systems [EMIM][DEP]/Ethanol bei verschiedenen Temperaturen	30
Abbildung 16 – Wärmekapazität des Systems [EMIM][DEP]/Ethanol bei verschiedenen Temperaturen	30
Abbildung 17 - Umesterung am Beispiel der Reaktion von [MMMI][DMP] mit Ethanol zu [MMIM][EMP] unter Abspaltung von Methanol	31
Abbildung 18 – Dampfdrücke von 80 Gew.-%igen Lösungen von [EMIM][DEP] und dessen Derivaten in Ethanol	33
Abbildung 19 – Strukturen von [EEIM][DEP] (1,3-Diethylimidazolium diethylphosphat) und [BMIM][DBP] (1-Butyl-3-methylimidazolium dibutylphosphat)	33
Abbildung 20 – Dampfdruckkurven der 90 Gew.-%igen Lösungen verschiedener IFn in Ethanol	34

Schlussbericht E-Norm FKZ 03ET1129 A und B

Abbildung 21: Massenanteilsdifferenz zwischen Ab- und Desorption bei 5°C (links) im Verdampfer und -20°C (rechts) über die Desorptionstemperatur	35
Abbildung 22 - Fließbild der externen Versorgungskreisläufe der geschlossenen Absorptionskälteanlage VA I.....	36
Abbildung 23 – Fließbild der internen Kreisläufe samt Messtechnik der Versuchsanlage I.....	38
Abbildung 24 – Konstruktion Versuchsanlage 1 (VA1) Vorderansicht.....	40
Abbildung 25 – Konstruktion Versuchsanlage 1 (VA1) Rückansicht.....	41
Abbildung 26 – Extern übertragene Wärmeleistungen an den vier Hauptwärmeübertragern der geschlossenen Absorptionskälteanlage (Simulation Linien, Markierungen repräsentieren experimentelle Werte) [29]	45
Abbildung 27 – Thermische Effizienz des geschlossenen Absorptionskälteprozesses (simulierte Werte durchgezogene Linie) [29]	47
Abbildung 28 – Experimentell ermittelte (Markierungen) und simulierte (Linien) Massenanteile der ionischen Flüssigkeit [29]	48
Abbildung 29 – Messdaten des Absorberdruckes (x), der Salzlösungstemperatur (Δ) im Absorbersumpf sowie der daraus ermittelten Salzlösungsunterkühlung (\circ); Simulationsergebnisse durch Linien dargestellt [29].....	49
Abbildung 30 – Thermische Leistungen von Messungen bei -5°C externer Verdampfereintrittstemperatur	50
Abbildung 31 – Thermische Effizienz des Betriebes der geschlossenen Absorptionskälteanlage bei -5°C externer Verdampfereintrittstemperatur.....	51
Abbildung 32 – Qualitativer Temperatur- und Wassermassenanteilsverlauf an einem von feuchter Luftumströmten und mit hygroskopischer Lösung berieselten Horizontalrohr	54
Abbildung 33 – Viskosität des Systems IL3/H ₂ O (Anion: Methansulfonat).	58
Abbildung 34 – van't Hoff Diagramm des Systems IL3/H ₂ O (Anion: Methansulfonat).	59
Abbildung 35 – van't Hoff Diagramm des Systems IF4/Wasser.	60
Abbildung 36 – Mischungsenthalpie des Systems IF4/Wasser bei 35 C.	60
Abbildung 37 – Spez. Wärmekapazitäten des Systems IF4/Wasser bei verschiedenen Temperaturen.	61
Abbildung 38 – Dichte des Systems IF4/Wasser bei verschiedenen Temperaturen.	62
Abbildung 39 – Viskositäten des Systems IF4/Wasser bei verschiedenen Temperaturen.	62
Abbildung 40 – Diffusionskoeffizienten (nach Nernst-Einstein) und elektr. Leitfähigkeiten des Systems IF4/Wasser.....	63
Abbildung 41: Schema der Radziszewski-Synthese zur Herstellung von Ionischen Flüssigkeiten [32].....	63

Schlussbericht E-Norm FKZ 03ET1129 A und B

Abbildung 42- Direktalkylierung eines Amins zur Herstellung einer IL (am Beispiel der Herstellung von EMIM DEP) [1].....	64
Abbildung 43: Schematischer Aufbau des Dünnschichtverdampfers.	65
Abbildung 44: Headspace-GC Signalintensitäten der wichtigsten Verunreinigungen nach Aufreinigung im DSV.....	66
Abbildung 45: Schematischer Aufbau der Stripp-Kolonne.....	67
Abbildung 46: Headspace-GC Signalintensitäten der wichtigsten Verunreinigungen nach Aufreinigung in der Stripp-Kolonne.	68
Abbildung 47 – Vergleich von Butylammonium formiat und 2-Hydroxyethylammonium formiat mit IF4.....	69
Abbildung 48 – van't Hoff Diagramm der alternativen IFn im Vergleich zu IF4.....	70
Abbildung 49: Vergleich der Farben von IF9 unverdünnt und unbehandelt (ganz links) und nach Behandlung mit den jeweils angegebenen Absorbentien zur Entfärbung. 71	
Abbildung 50 – Auftragung aus Messwerten mit dem Jost'schen Topf zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten für LiCl-H ₂ O.....	72
Abbildung 51 – Auftragung aus Messwerten mit dem Jost'schen Topf zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten für IF4-H ₂ O.....	73
Abbildung 52 - Schematische Darstellung des offenen absorptiven Luftentfeuchtungsprozesses.....	75
Abbildung 53 - Schaltbild des Lösungs-, Luft- sowie externen Kühlwasser- und Heißwasserkreises.	77
Abbildung 54 - Konstruktion Versuchsanlage 2.....	81
Abbildung 55 - Absorber 2 und Desorber Versuchsanlage 2.....	82
Abbildung 56 - Absolute Luftaustrittsfeuchte ω_{aus} der Experimente (Markierungen) und der Simulation (blaue Linien) über der absoluten Lufteintrittsfeuchte in Ab- und Desorber ω_{Um} mit der Antriebstemperatur T_H als Parameter.....	85
Abbildung 57 - Experimentell ermittelte absolute Luftaustrittsfeuchte ω_A aus dem Absorber über der absoluten Lufteintrittsfeuchte ω_{Um} in den Absorber mit der Antriebstemperatur T_H als Parameter. Betrieb mit einem Absorber (links) und mit zwei Absorbern (rechts).....	87
Abbildung 58 –Experimentell ermittelte Austrittsfeuchte ω_A im Absorber über der absoluten Lufteintrittsfeuchte ω_{Um} mit dem Luftmassenstrom im MD Desorber als Parameter.....	88
Abbildung 59 – Thermische Effizienz COP_{th} über der absoluten Lufteintrittsfeuchte in den Absorber ω_{Um} mit dem Massenstrom MD im Desorber als Parameter.	89
Abbildung 60 – Austrittstemperatur T_{Ab} aus dem Luftwärmeübertrager über der Antriebstemperatur T_H	91
Abbildung 61 – Realer und potentieller Coefficient of Performance COP über der absoluten Lufteintrittsfeuchte ω_{Um} mit der Antriebstemperatur T_H als Parameter.....	92

Schlussbericht E-Norm FKZ 03ET1129 A und B

Abbildung 62 – Leistungen des geschlossenen Absorptionskälteprozesses im gekoppelten Betrieb.....	95
Abbildung 63 – Thermische Effizienz des geschlossenen Absorptionskälteprozesses im gekoppelten Betrieb	96
Abbildung 64 – Experimentell ermittelte Austrittsfeuchte ω_A im Absorber und ω_D im Desorber über der absoluten Lufteintrittsfeuchte ω_{Um} bei der Kopplung von beiden Anlagen.	97
Abbildung 65 – Treibende Leistung Q_D im Desorber, äquivalente Leistung Q_{Aq} im Absorber, luftseitige Wärmeverluste Q_{ver} im Desorber.....	98
Abbildung 66 – Thermische Effizienz COP_{th} des Lufttrocknungsanlage über der absoluten Lufteintrittsfeuchte ω_{Um} bei der Kopplung von beiden Anlagen.....	98

Nomenklatur

Sym.	Bedeutung	Einheit	Sym.	Bedeutung
A	Übertragerfläche	[m ²]	A	Absorber
a	effektive Stoffübertragungsfläche	[m ²]	Abs	Absorption/absorbiert
COP_{th}	thermische Effizienz	[-]	aus	austretende
c_p	Wärmekapazität	[kJ/kgK]	D	Desorber
\dot{H}	Enthalpiestrom	[kW]	Des	Desorption/desorbiert
h	Spezifische Enthalpie	[kJ/kg]	ein	eintretende
Δh_{LV}^0	Verdampfungsenthalpie des reinen Wassers	[kJ/kg]	H	Heizwasserkreis
M	Masse	[kg]	GG	Gleichgewicht
\dot{M}	Massenstrom	[kg/h]	IF	ionische Flüssigkeit
\dot{P}	elektrische Leistung	[kW]	J	Jalousie
p	Druck	[bar]	K	Kühlwasserkreis
p_d	Dampfdruck	[bar]	k	konzentrierte Lösung
p_{sat}	Sättigungsdruck	[bar]	L	Lösung
$\dot{Q}_{Äq}$	äquivalente Kälteleistung	[kW]	Lu	Luft
\dot{Q}_D	im Desorber zugeführte Energie	[kW]	P	Pumpe
T	Temperatur	[°C]	rF	relative Feuchte Sensor
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ /h]	sen	sensibel
x	Salzmassenanteil	[kg _{IF} /kg _{Lös}]	tr	trockene
ρ	Dichte	[kg/m ³]	Um	Umgebung
ω	absolute Luftfeuchte	[g _W /kg _{tr, Lu}]	V	Ventilator
φ	relative Feuchte	[%]	v	verdünnte Lösung
			W	Wasser
			WÜ	Wärmeübertrager
			Z	Taupunkttemperatur Sensor
			Zu	Zuluft

I Kurze Darstellung des Projektumfangs

1 Aufgabenstellung

Das Ziel des Forschungsvorhabens ist es energieeffiziente thermisch betriebene Kälteprozesse für die Bereitstellung von Normal- und Tiefkälte im Temperaturbereich von -40°C bis 0°C, wie sie z.B. in der Nahrungsmittelindustrie zur langfristigen Lagerung von Lebensmitteln benötigt wird, zu untersuchen und im Labormaßstab umzusetzen. Dabei gilt es, den bisher dafür vorrangig verwendeten elektrischen Strom für den Antrieb von Kompressionskälteanlagen, was besonders im Sommer die Stromnetze belastet, durch den Betrieb von thermisch angetriebenen Anlagen zu reduzieren. Die Effizienz der Kältebereitstellung wird dabei durch eine vorgeschaltete mit der Abwärme des thermischen Kälteprozesses angetriebene offene Luftentfeuchtung gesteigert.

1.1 Gesamtziel des Vorhabens

Das Ziel des Projektes ist, den Strombedarf bei der Tiefkältebereitstellung durch den Einsatz Ionischer Flüssigkeiten und FCKW-freier Kältemittel in effizienten, mit Wärme angetriebenen Kälteprozessen und absorptiven Lufttrocknungsprozessen zu verringern. Die Verwendung von Abwärme aus Industrieprozessen steigert dabei die Primärenergieeffizienz des Energiesystems und entlastet die Stromnetze. Im Projekt sollen an diese Aufgabe angepasste Stoffpaarungen gefunden und die Tragfähigkeit des Konzeptes demonstriert werden.

1.2 Bezug zu förderpolitischen Zielen

Das Verbundprojekt betrifft mehrere Förderschwerpunkte des Energieforschungsprogramms im Bereich der Steigerung der Energieeffizienz in der Industrie. In erster Linie wird die primärenergieeffiziente Kältebereitstellung ohne den Einsatz FCKW-haltiger Kältemittel ermöglicht und darüber hinaus durch die Möglichkeit der Verwendung von Industrieabwärme höheren Temperaturniveaus auch die Effizienz der Abwärmenutzung in der Industrie gesteigert.

2 Voraussetzungen für das Vorhaben

Nachfolgend wird kurz auf die Rahmenbedingungen eingegangen, unter denen das Verbundforschungsprojekt durchgeführt wurde.

2.1 Energieeffizienz und erneuerbare Energien

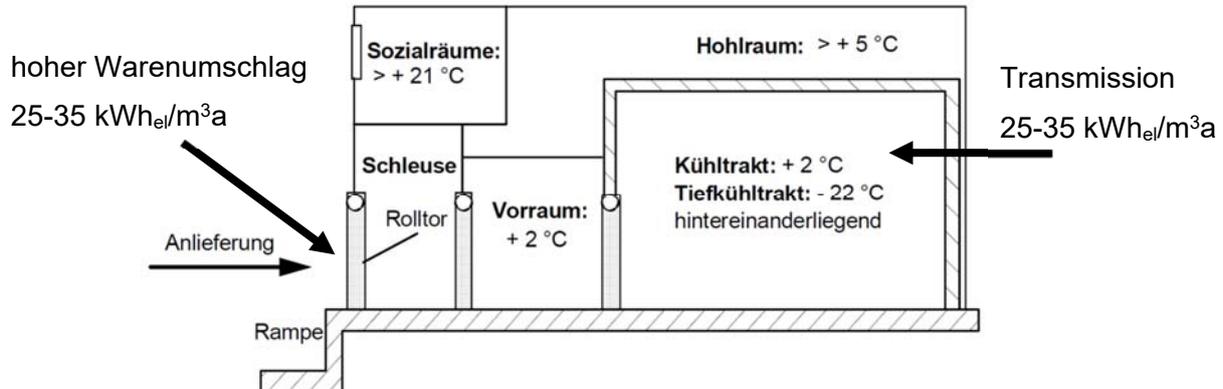
Bis 2020 sollen sowohl die Energieeffizienz als auch der Einsatz von erneuerbaren Energien in Europa um 20% gesteigert werden [1]. Des Weiteren haben sich zahlreiche Länder dem gemeinsamen Klimaschutz verpflichtet. Ein Beitrag zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen ist die Mehrfachnutzung von Energieströmen. Hierbei bieten sich sonst nicht weiter nutzbare Niedertemperaturabwärmeströme an. Diese können, falls nötig, direkt zum Heizen verwendet werden oder wie in diesem Projekt beabsichtigt zur Bereitstellung von Kälte verwendet werden. Die abwärmegetriebene Kältebereitstellung bietet dabei den Vorteil, den elektrischen Strombedarf zu senken.

2.2 Energieverbrauch von Kühlhäusern

Weltweit sind Kühlhäuser für ca. 35% des elektrischen Stromverbrauchs in der Lebensmittelindustrie verantwortlich [2] und bieten daher großes Potential für

Energieeinsparmaßnahmen. In Deutschland ist die Kältebereitstellung in der Nahrungsmittelindustrie für 9% des Gesamtstrombedarfs und die Kältebereitstellung allgemein für ca. 14% verantwortlich [3]. Dabei sind 60 bis 70% des elektrischen Energiebedarfs von Kühlhäusern auf die Kühlung zurückzuführen [4]. Wenn die Energieeffizienz der Kältebereitstellung erhöht wird, kann dieses Energieeinsparpotential erschlossen werden. Wie in [5] veröffentlicht, entfallen bis zu 70% der notwendigen Kältebereitstellung auf das Auskondensieren und Gefrieren des in der Luft enthaltenen Wassers, wodurch dieser Anteil nicht mehr zur Kühlung der Produkte zur Verfügung steht. Evans et al. [6] zeigen, dass zwischen 8% und 78% der Energie allein dadurch eingespart werden könnte, dass die Abläufe in Kühlhäusern sowie die Gebäude selbst optimiert und bestehende Kälteanlagen aufgerüstet würden. Dabei sind im Durchschnitt Einsparpotentiale von 26% direkt mit der Kompressionskälteanlage verbunden und 9% Einsparpotential ergeben sich durch die Optimierung des Abtau-Prozesses. Eine Effizienzsteigerung in diesem Bereich hätte demnach große Strombedarfsreduktionen zur Folge. Einen groben Überblick über den Aufbau eines Kühlhauses und die Verluste durch Transmission und den Warenaustausch sind in Abbildung 1 dargestellt.

Einsparmaßnahmen sind sinnvoll und nötig und darüber hinaus zielt dieses Projekt auf den Ersatz der strombetriebenen Kompressionskälteanlagen durch thermisch angetriebene Absorptionskälteanlagen ab, um den Strombedarf weiter zu senken.



Quelle: RWTH Aachen "Energetische und betriebswirtschaftliche Bewertung von Kühlsystemen für Kühllager"

Abbildung 1 - Mittlerer Elektroenergiebedarf für die Kältebereitstellung durch Transmission und Warenumschlag

2.3 Thermisch angetriebene Kälteprozesse und sorptive Luftentfeuchtung

Beim Betrieb von thermisch angetriebenen Kälteanlagen wird im Normalfall, aufgrund des Wegfalls des Kompressors nur ein Bruchteil der elektrischen Energie vergleichbarer Kompressionskälteanlagen benötigt und die Nutzung von Abwärme, bspw. aus Fernwärme oder Industrieabwärme für die Kältebereitstellung ermöglicht. Insbesondere die Nutzung von Abwärmeströmen aus Industrieprozessen z.B. in der

Nahrungsmittelindustrie (Brauereien, Molkereien etc.) für die Nutzkältebereitstellung ist primärenergetisch höchst effizient.

Offene sorptive Luftentfeuchtungsanlagen bieten die Möglichkeit einen großen Anteil des Wasserdampfes aus der Umgebungsluft bei Umgebungstemperatur abzutrennen. Wird die Luftentfeuchtung vor der Kühlung der Luft durchgeführt, kann durch die vorgeschaltete Entfeuchtung die nötige Kälteleistung, durch die vorherige Abführung der latenten Kältebelastung, für das Kühlhaus deutlich reduziert werden.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

3.1 Beschreibung des Vorhabens

Im Projekt soll ein mehrstufiger Sorptionsprozess mit Ionischen Flüssigkeiten zur Reduktion des Energieverbrauchs für die Kälteerzeugung in der Industrie theoretisch und experimentell untersucht werden. Hierzu sind an die Aufgabe angepasste Stoffpaarungen zu finden und die Tragfähigkeit des Konzeptes zu demonstrieren, indem der experimentelle Nachweis der primärenergetischen Effizienzsteigerung erbracht wird.

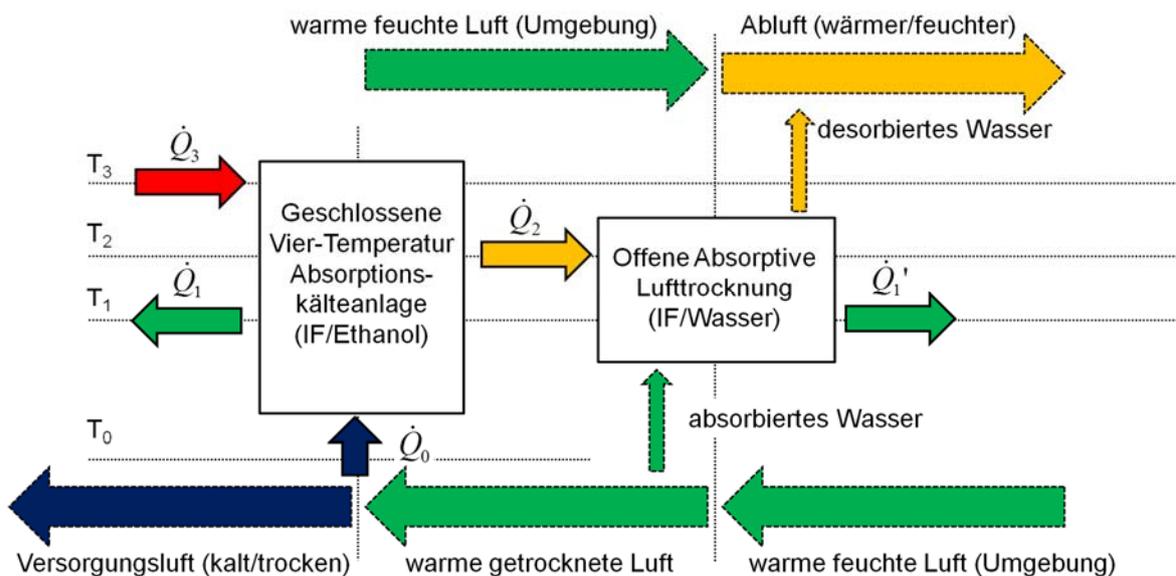


Abbildung 2 - Mehrstufiger Hybridprozess zur effizienten Normalkältebereitstellung

Abbildung 2 zeigt skizzenhaft den untersuchten Prozess. Der Prozess besteht aus einem geschlossenen einstufigen Absorptionskälteprozess (Versuchsanlage I, VAI) und einem offenen einstufigen, absorptiven Lufttrocknungsprozess (Versuchsanlage II, VAII). Die Umgebungsluft wird zuerst im offenen System annähernd isotherm entfeuchtet und danach im geschlossenen System möglichst ohne Kondensation der Feuchte abgekühlt. Das absorbierte Wasser der Umgebungsluft wird durch einen zweiten Luftmassenstrom in die Umgebung freigesetzt. Der offene Prozess wird durch die Abwärme aus dem Kondensator des geschlossenen Prozesses (\dot{Q}_2) angetrieben. Der geschlossene Prozess kann wiederum von höher temperierter Abwärme (\dot{Q}_3), z.B. aus Motoren, BHKW etc., angetrieben werden.

Im offenen Lufttrocknungsprozess wird die zu kühlende Luft bei Umgebungstemperatur T_1 entfeuchtet und somit die Kühllast für den geschlossenen Kälteprozess verringert. Der geschlossene Absorptionskälteprozess stellt Normalkälte (\dot{Q}_0) bereit, d.h. Kälte bei Temperaturen unterhalb von 0 °C (T_0). Der Absorber des offenen als auch des geschlossenen Prozesses gibt seine Abwärme auf Umgebungstemperaturniveau T_1 ab.

3.2 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele (Arbeitsplan)

Das Projektziel soll mithilfe von zwei getrennten Prozessen, einer offenen sorptiven Luftentfeuchtung und einer geschlossenen Absorptionskälteanlage, welche jeweils mit neuen Arbeitsmedien betrieben werden, erreicht werden. Vom wissenschaftlichen Standpunkt aus gesehen stehen dabei die systematische und umfassende Analyse der Stoffeigenschaften der eingesetzten Arbeitsstoffe und deren Rückwirkung auf die Anlagenenergieeffizienz und den Wärme- und Stoffübergang im Vordergrund.

Die simulierten und mit Messdaten validierten Ergebnisse des Versuchsanlagenbetriebs an der TU Berlin dienen einerseits als Grundlage für die Entwicklung von maßgeschneiderten Ionischen Flüssigkeiten seitens der EVONIK AG und ermöglichen andererseits der Fischer Eco Solutions ein, auf die jeweiligen Stoffeigenschaften zugeschnittenes, Anlagenkonzept zu entwickeln.

Des Weiteren ergeben sich während des experimentellen Betriebs neben den primären Ergebnissen wie der Effizienz und der Leistungsdichte Erkenntnisse über die Auswirkungen weiterer Eigenschaften der eingesetzten Stoffpaare, wie z.B. dem Korrosionsverhalten und der gesundheitlichen Unbedenklichkeit, welche insbesondere für den Einsatz in offenen Verfahren von Bedeutung sind.

Um alle Ziele im Projekt erreichen zu können, wurde der Projektplan in Abbildung 3 erarbeitet. Die Auswahl des Kältemittels und der IFn kann nur dann zielgerichtet erfolgen, wenn vorab eine Modellierung der IFn und der Phänomene in den Anlagen erfolgt (AP 1), die eine Simulation oder Vorausberechnung der zu erwartenden Leistung und Effizienz der Anlagen mit ausgewählten Arbeitsmedien ermöglicht (AP 2). Auf Grundlage der Randbedingungen für den Anlagenbetrieb und durch die Simulation der Absorptionsprozesse können dann Stoffanforderungen definiert werden (AP 3), die eine Auswahl spezifischer Arbeitsmedien (AP 4) dann erst ermöglichen. Um die Arbeitsmedien endgültig festzulegen sind mehrere Iterationsschleifen notwendig, um dann die ausgewählten Stoffpaarungen zu synthetisieren oder zu beschaffen (AP 5) und dann eingehend zu vermessen und damit die Auswahl zu validieren (AP 4). Diese Arbeitsschritte fanden in enger Kooperation zwischen der TU Berlin und der Evonik AG statt.

Nachdem die Stoffpaarungen festgelegt und untersucht wurden, musste das Verhalten in den realen Anlagen überprüft werden. Hierzu werden die Anlagen mithilfe der Simulation durch die TU Berlin ausgelegt, dann von fischer eco solutions gefertigt und danach an einem hierfür konzipierten Teststand an der TU Berlin vermessen (AP 6). Die aufgenommenen Messdaten werden ausgewertet und mit den Simulationsdaten verglichen (AP 7). Damit erfolgt eine Validierung oder Verbesserung der Modellierung und es wird hierdurch ein tieferes Verständnis der Vorgänge erlangt.

Auf Grundlage der gemachten Erfahrungen im theoretischen und experimentellen Forschungsbetrieb, soll am Ende ein Anlagenkonzept für eine produktnahe Pilotserie entworfen werden sowie eine Empfehlung für die Stoffauswahl erfolgen.

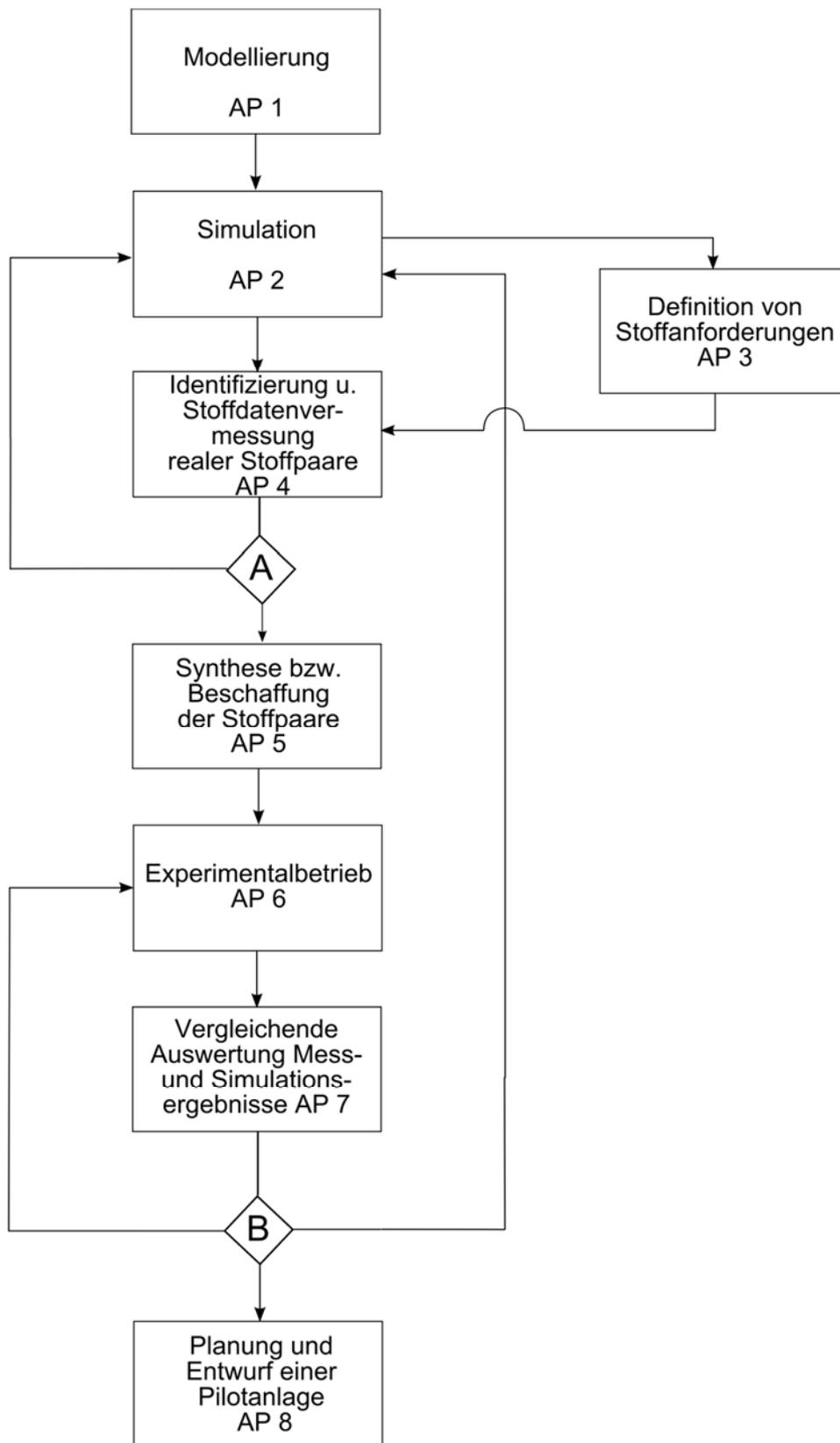


Abbildung 3: Arbeitspaketplan für das Projekt

4 Wissenschaftlich technischer Ausgangsstand

4.1 Kältebereitstellung in Kühlhäusern

Die Normal- und Tiefkältebereitstellung im Temperaturbereich von -40°C bis 0°C wie sie z.B. in der Nahrungsmittelindustrie zur langfristigen Lagerung von Lebensmitteln benötigt wird, wird heutzutage fast ausschließlich von elektrisch betriebenen Kompressionskälteanlagen realisiert. Prinzipiell eignen sich jedoch auch thermisch angetrieben Absorptionskälteanlagen z.B. mit dem Arbeitspaar Ammoniak/Wasser, welche bereits marktverfügbar sind.

4.2 Absorptionskälteanlagen zur Tiefkältebereitstellung

Abbildung 4 zeigt schematisch die Temperaturverhältnisse eines einstufigen thermisch angetriebenen Kälteprozesses. Es wird dem Prozess Wärme Q_2 auf erhöhtem Temperaturniveau T_2 zugeführt, um den Prozess anzutreiben.

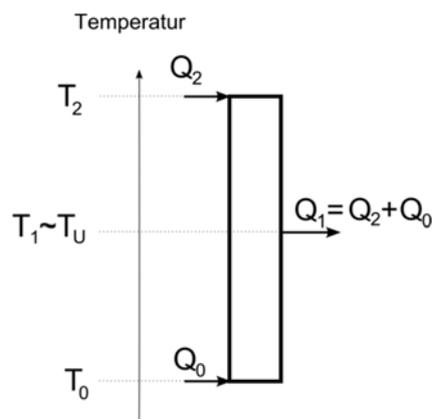


Abbildung 4 – Temperaturverhältnisse eines einstufigen thermisch getriebenen Kälteprozesses

Es wird „Kälte“ bei einer Temperatur T_0 bereitgestellt. Das bedeutet dem Prozess wird Wärme Q_0 auf dem Temperaturniveau T_0 zugeführt. Diese zugeführten Wärmeenergien Q_2 und Q_0 müssen wieder abgeführt werden, in diesem Beispiel auf mittlerem Temperaturniveau T_1 , welches dem annähernd Umgebungstemperaturniveau T_U entsprechen soll. Die Energieeffizienz (engl. Coefficient of Performance COP) des thermisch getriebenen Kälteprozesses wird über das Wärmeverhältnis aus der Nutzkälte Q_0 und der Antriebswärme Q_2 ausgedrückt. Ein solcher Prozess kann beispielsweise mit einer Absorptionskälteanlage realisiert werden.

Für die Tiefkältebereitstellung sind Absorptionskälteanlagen mit dem Kältemittel Ammoniak und dem Absorbens Wasser verfügbar. Die Verwendung von Wasser als Absorbens hat jedoch den Nachteil, dass Wasser zusammen mit dem Ammoniak verdampft. Dies hat zur Folge, dass eine Rektifikationseinrichtung zur Stofftrennung und Aufreinigung des Ammoniaks notwendig ist. Dies erhöht den apparativen Aufwand und die Komplexität dieser Kälteanlagen. In der nahen Vergangenheit wurden neue organische Salze (ionische Flüssigkeit, IF) entwickelt, welche die Verwendung alternativer Kältemittel ermöglichen und selbst nicht flüchtig sind, was

die Anlagentechnik im Vergleich zu Ammoniak/Wasser Kälteanlagen potentiell vereinfacht.

Im Verlauf des E-Norm Projektes wurde das Arbeitspaar Ethanol als Kältemittel mit [EMIM][DEP] als Absorbens festgelegt und experimentell untersucht.

4.3 Thermisch angetriebene offene Luftentfeuchtungsanlagen

In konventionellen elektrischen betriebenen Kompressionskälteanlagen wird die Luft durch Taupunktunterschreitung entfeuchtet. In offenen Lufttrocknungsanlagen wird die Umgebungsluft in direkten Kontakt mit einem Trocknungsmittel gebracht. Aufgrund verschiedener Wasserdampfpartialdrücke von Luft und Trocknungsmittel wird die Luftfeuchtigkeit oberhalb der Taupunkttemperatur ad- oder absorbiert.

Flüssige Absorbentien haben im Vergleich zu festen Adsorbentien, wie z.B. Silikagelen und Zeolithen, verfahrenstechnische und thermodynamische Vorteile. Flüssige Arbeitsmedien haben gegenüber Feststoffen bei der Lufttrocknung den Vorteil, dass eine vergleichsweise einfache interne Wärmerückgewinnung zwischen konzentrierter und verdünnter Salzlösung möglich ist, wodurch die thermische Effizienz verbessert wird. Allerdings benötigen absorptive Lufttrocknungssysteme elektrischen Strom für Pumpen.

Wässrige Lösungen anorganischer Salze, wie z.B. Lithiumchlorid oder Calciumchlorid, werden wegen ihrer geringen Volatilität und der für die Lufttrocknung günstigen Gleichgewichtsdampfdrücke [7], [8], [9] gegenüber organischen Absorbentien, wie Glykolen, bevorzugt [10], [11], [12]. Jedoch können anorganische Trocknungsmittel bei hohen Massenanteilen kristallisieren und sind häufig korrosiv [13], [14], [15], [16]. Die sehr niedrigen Taupunkte, die für Tiefkälte nötig sind, um ein Vereisen der Wärmeübertrager zu vermeiden, machen stark konzentrierte Salzlösungen mit sehr niedrigen Wasserdampfdrücken erforderlich bei denen mineralische Salzlösungen bereits kristallisieren würden.

Demzufolge sollen alternative Substanzen wie hygroskopische ionische Flüssigkeiten (IF) untersucht werden. Durch die unzähligen Kombinationsmöglichkeiten der Ionenpaare ergibt sich eine Vielzahl neuer IFn mit unterschiedlichen Eigenschaften. Einige IFn weisen geringe Wasserdampfdrücke auf, korrodieren in der Regel nicht Edelstahl [17] und können außerdem in gewissem Rahmen für die gewünschten Systemrandbedingungen konzipiert werden [18], [19]. Wenig Literatur wurde über IFn in offenen Sorptionssystemen gefunden [20], [21]. In diesen Veröffentlichungen werden die gemessenen Dampfdrücke von [Dmim][OAc] und [BMIM][BF₄] dargestellt. [Dmim][OAc] weist ähnliche Dampfdrücke und somit ähnliche Entfeuchtungsraten wie LiCl auf. [BMIM][BF₄] hat einen zu hohen Dampfdruck um als Trocknungsmittel in der Luftentfeuchtung eingesetzt zu werden.

Im E-Norm Projekt wurde eine mit ionischer Flüssigkeit (IF4) betriebene Luftentfeuchtungsanlage experimentell untersucht.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Von Seiten fischer eco solutions wurde für den Festigkeitsnachweis der Versuchsanlage I mit der Fa. Lauterbach Verfahrenstechnik und für die Anpassung der Schweißverfahren mit der Fa. ZFP Schreiber aus Dettenheim zusammen

gearbeitet. Die abschließende Druck- und Schlussprüfung der Anlage wurde durch den TÜV SÜD Freiburg durchgeführt. Bei der Inbetriebnahme der Versuchsanlage I an der TU Berlin wurde mit dem TUEV Rheinland Süd zusammengearbeitet.

II Aufzählung der wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und anderer wesentlicher Ergebnisse

1 Randbedingungen

Für die beiden Anlagenteile, geschlossene Absorptionskälteanlage und offene absorptive Lufttrocknung, des zweistufigen Hybridprozesses wurden verschiedene Randbedingungen vorgegeben. Die thermischen Randbedingungen sind in der Prinzipskizze in Abbildung 5 zu sehen. Die Temperatur T_0 der Kältebereitstellung (\dot{Q}_0) ist durch die Tiefkühlanwendung auf -20°C festgelegt. Die Temperatur T_1 der Wärmeabfuhr beider Absorber an die Umgebung (\dot{Q}_1, \dot{Q}'_1) entspricht typischen Umgebungstemperaturen im Sommer in Deutschland mit ca. 30°C . Um eine Wärmeauskopplung (\dot{Q}_2) des geschlossenen an den offenen Prozess zu ermöglichen, muss das Antriebstemperaturniveau T_3 deutlich gegenüber der Umgebungstemperatur T_1 erhöht sein. Aufgrund der Tatsache, dass mit organischen Verbindungen gearbeitet wird, wurde eine maximale Antriebstemperatur für den geschlossenen Absorptionskälteprozess (T_3) von 200°C festgelegt. Anhand der vorgenannten Temperaturen ist thermodynamisch eine maximal erreichbare Temperatur der Wärmeauskopplung aus dem Kondensator (T_2, \dot{Q}_2) von 120°C absehbar. Dadurch lässt sich eine thermische Kopplung der beiden Prozesse auch noch durch einen unter Druck stehenden Wasserkreislauf bewerkstelligen.

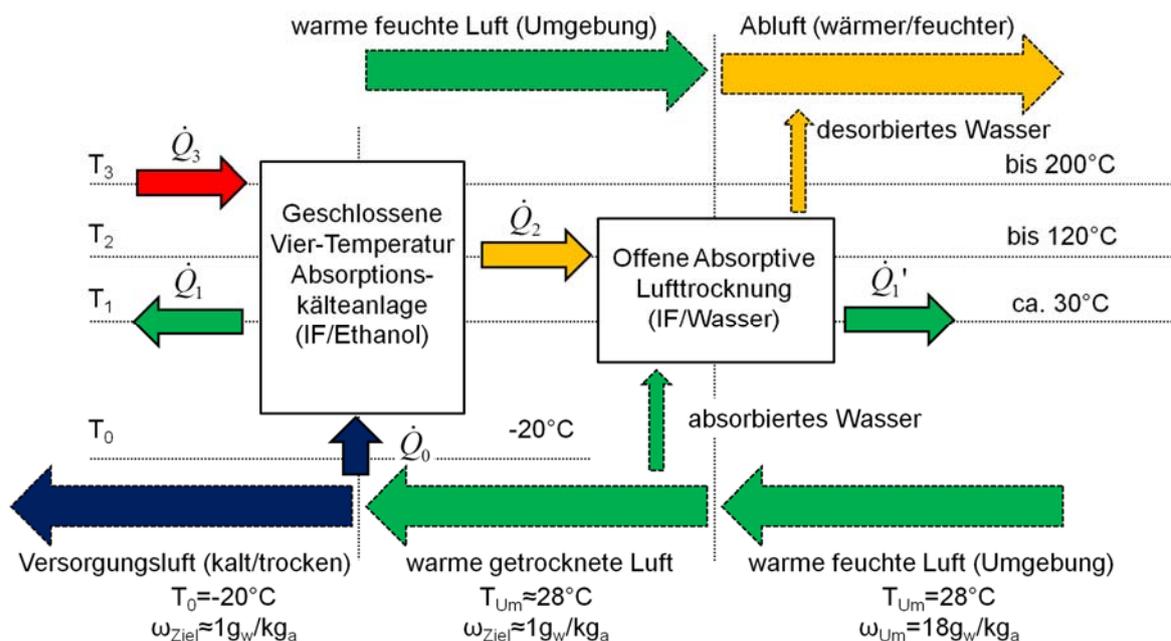


Abbildung 5: Skizze des Hybridprozesses

Die notwendigen Temperaturniveaus T_3 und T_2 bzw. erreichbaren Temperaturniveaus T_2 und T_0 des mehrstufigen Hybridprozesses hängen allerdings auch von den Stoffeigenschaften der eingesetzten Arbeitspaare ab. Eine zusätzliche Randbedingung stellt hierbei die Erreichbarkeit einer Taupunkttemperatur von -20°C dar, was einer Luftfeuchte von unter $1\text{ gW/kg}_{\text{tr.Lu}}$ entspricht, welche notwendig ist, um ein Auskondensieren und Gefrieren von Wasser aus der Luft selbst bei -20°C zu verhindern.

Die offene absorptive Lufttrocknungsanlage arbeitet offen bei Umgebungsdruck. Der Druck innerhalb der geschlossenen Absorptionskälteanlage wird von der Auswahl

des Kältemittels sowie der maximalen Kondensatortemperatur T_2 bestimmt. Fischer eco solutions, als Anlagenbauer im Projekt, hat einige Jahre Forschung und Entwicklung für die Erstellung eines rechteckigen Anlagendesigns durchgeführt, welches auch im Projekt verwendet wird. Dieses Design bietet den Vorteil, dass der Platz optimal ausgenutzt werden kann, da die volumetrische Raumausnutzung in typischerweise runden Absorptionskälteanlagen zumeist nicht optimal gelöst ist. Allerdings ist damit gleichzeitig die Festlegung eines maximalen Auslegungsdruckes von 10 bar notwendig.

Im Folgenden werden die Teilprozesse einzeln dargestellt und im Anschluss die Ergebnisse des gekoppelten Betriebs gezeigt. Dabei ist das Vorgehen zur Erreichung der Ziele in allen Teilprojekten sehr ähnlich.

Vorab muss der physikalische Prozess modelliert und beschrieben werden, um daraus die stofflichen Anforderungen zu definieren. Mit Hilfe dieser Anforderungen werden die Stoffe für den Experimentalbetrieb ausgewählt. Für die Experimente müssen sowohl ein Teststand für den geregelten, stationären Betrieb der Versuchsanlagen vorbereitet werden, als auch die Versuchsanlagen selbst geplant, gefertigt und in Betrieb genommen werden. Erst dann kann die Aufnahme von Messdaten erfolgen und sich eine wissenschaftliche Auswertung anschließen. Dieser Ablauf wird zunächst für den geschlossenen Absorptionskälteprozess (VAI) beschrieben, dann für den offenen Luftentfeuchtungsprozess und zum Abschluss werden die Ergebnisse des gekoppelten Betriebs gezeigt.

2 Die geschlossene Absorptionskälteanlage (Versuchsanlage I VAI)

2.1 Prozessbeschreibung (AP 1/2)

Vorab wurde von allen beteiligten Partnern der Rieselfilmapparat als Technik der Wahl festgelegt, so dass der Ausgangspunkt bei der physikalischen Modellierung die Beschreibung der Stoff- und Wärmetransportvorgänge an jedem Einzelrohr ist.

Die physikalische Modellierung muss bis auf die Ebene der molekularen Transportparameter aufgelöst werden, da diese Stoffgrößen Eingangsparameter für AP 4, d.h. der Identifikation verfügbarer Stoffe sind.

Für die Verwendung der Stoffdaten zur Ermittlung des gekoppelten Wärme- und Stofftransportes am Rieselfilm müssen diskrete Messdaten der relevanten Stoffparameter in geschlossene Stofffunktionen überführt werden. Diese Stofffunktionen können dann für die Anlagensimulation in AP 2 verwendet werden.

Eine Herausforderung bei der Erstellung von Stofffunktionen besteht darin eine über den eigentlichen Messbereich hinaus extrapolierbare Funktion zu erhalten. Es wird daher, so weit dies möglich ist, auf physikalische Zusammenhänge zurückgegriffen, da eine Verwendung rein mathematischer Anpassungsfunktionen eine Extrapolation über die gemessenen Eingangsdaten hinaus erschwert bzw. ausschließt.

2.1.1 Modellierung des gekoppelten Wärme- und Stofftransportes

Abbildung 6 zeigt qualitativ die zu erwartenden Temperatur- und Konzentrationsverläufe an einem mit absorbierender Lösung berieselten Horizontalrohr.

Hierbei wird das Absorbens auf der oberen Rohraußenseite aufgegeben und strömt dann auf der Rohraußenseite der Schwerkraft folgend als dünner Film ab. Das Absorbens sammelt sich am unteren Teil des Rohres, bildet einen Tropfen und tropft wiederum auf das darunterliegende Rohr.

Die Rieselfilmströmung wird mittels der von Nußelt für den Berieselungskühler aufgestellten stationären Filmströmungsgleichung [22] beschrieben. Eine wesentliche geometrische Vereinfachung ist die Modellierung des Rohres als zwei ebene Platten an welchen das Absorbens herabrieselt. Die Strömungslänge des Rieselfilms entspricht jeweils dem halben Rohrumfang.

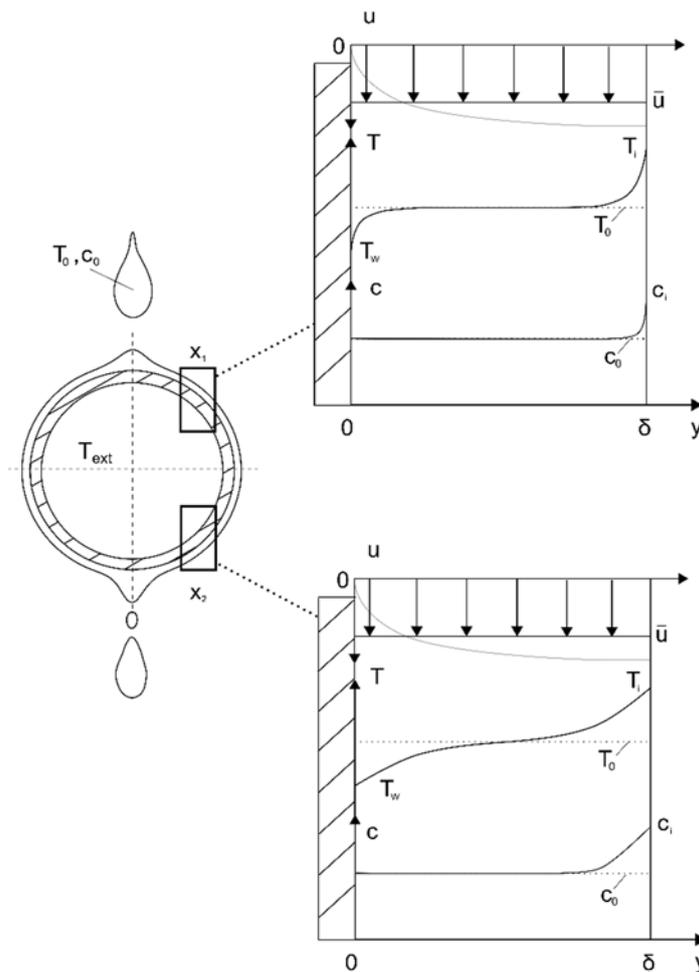


Abbildung 6 - Qualitativer Temperatur- und Konzentrationsverlauf am laminaren Rieselfilm am Einzelrohr

Das Wärme- und Stofftransportmodell während der Filmströmung der Lösung auf dem Rohr nimmt rein molekularen Wärme- und Stofftransport senkrecht zur Strömungsrichtung und rein konvektiven Transport in Strömungsrichtung an. Die sich für dieses vereinfachte Modell ergebenden partiellen Differentialgleichungen für das Temperatur- und Konzentrationsfeld im Rieselfilm sind in Gleichungen (1) und (2) aufgeführt:

$$u_x \frac{\partial T}{\partial x} = a \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}, \quad (1)$$

$$u_x \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}. \quad (2)$$

Für die Lösung der Differentialgleichungen werden insgesamt vier, zwei stoffliche und zwei thermische Randbedingungen benötigt. Die Rohrwand wird als

stoffundurchlässig für sowohl das Kältemittel als auch das Absorbens betrachtet, weshalb die Stoffgradienten an der Wand verschwinden:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=0} = 0. \quad (3)$$

Als thermische Wandrandbedingungen existieren mehrere Möglichkeiten der Abbildung, welche ungleich kompliziertere analytische Lösungen nach sich ziehen und deshalb hier kurz gegenübergestellt werden sollen. Eine einfach abzubildende und einfacher zu lösende thermische Wandrandbedingung ist die isotherme Wand mit verschwindendem thermischen Widerstand:

$$T(y = 0) = T_w. \quad (4)$$

Eine für die technische Anwendung realistischere thermische Wandrandbedingung ist die der diabaten Wand mit nicht verschwindendem thermischen Widerstand:

$$k' = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{\text{ext}}} + \frac{\delta_w}{\lambda_w}} \quad (5)$$

$$\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = k' \cdot (T_w(y = 0) - T_{\text{ext}}). \quad (6)$$

Der partielle Wärmedurchgangskoeffizient k' (5) wird vom Wärmeübergangskoeffizient des externen Mediums an die Rohrwand und der Wärmeleitfähigkeit durch die Rohrwand selbst bestimmt.

Dieser partielle Wärmedurchgangskoeffizient k' multipliziert mit der treibenden Temperaturdifferenz zwischen der lokalen Rohrwandtemperatur T_w und der Temperatur des in dem Rohr strömenden Mediums T_{ext} determiniert den filmseitigen Wandtemperaturgradient nach Gleichung (6).

Welche thermische Randbedingung Anwendung findet, hängt neben der physikalischen Plausibilität auch von anderen Bedingungen, wie z.B. der Rechenzeit o.ä. ab. An den jeweiligen Stellen dieses Berichtes wird erläutert für welche Randbedingung das Problem gelöst wurde.

An der Filmoberfläche werden zwei weitere Randbedingungen benötigt. Durch die Absorption des Kältemitteldampfes wird die Absorptionswärme freigesetzt und es wird angenommen, dass die gesamte Wärme durch Wärmeleitung von der Filmoberfläche in den Film transportiert wird. Der Wärmeübergang an den Kältemitteldampf wird also aufgrund der geringen Dampfdichte vernachlässigt:

$$\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=\delta} = D \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=\delta} \cdot \Delta h_{\text{Abs}}. \quad (7)$$

Während die Energiebilanz an der Phasengrenzfläche in Gleichung (7) die Stoff- und Temperaturgradienten miteinander verbindet, setzt das thermodynamische Flüssig-Dampf-Phasengleichgewicht die Filmoberflächenwerte der Temperatur und Zusammensetzung in Beziehung. Ganz allgemein lässt sich formulieren:

$$T(y = \delta) = f(c(y = \delta), p). \quad (8)$$

In der Literatur finden sich stark vereinfachte Ansätze, die die isobare Erhöhung der Siedetemperatur als linear mit der Änderung des Kältemittelmassenanteils c annähern:

$$T_{\delta} = A - B \cdot c_{\delta}. \quad (9)$$

Im Rahmen einer Dissertation [23] wurden die partiellen Differentialgleichungen (1) und (2) mit Hilfe der Laplace Transformation in gewöhnliche Differentialgleichungen umgeformt. Für die verschiedenen thermischen, d.h. der isothermen, adiabaten und der diabaten Wandrandbedingungen wird das gekoppelte Differentialgleichungssystem im komplexen Bildbereich gelöst. Die so erhaltenen Lösungen werden mittels einer von [24] präsentierten Methode in den reellen Zahlenbereich zurücktransformiert. Ergebnis dieses vergleichsweise aufwendigen Lösungsverfahrens sind explizite analytische Gleichungen für den Verlauf der Temperatur und des Absorbensmassenanteils im Rieselfilm für die jeweils gegebenen Randbedingungen. Der Vorteil dieser für jedes Rohr verfügbaren analytischen Lösung liegt einerseits in der sehr kurzen Rechenzeit und andererseits treten die für den Stoff- und Wärmetransport relevanten Stoffeigenschaften des Absorbens als Parameter in diesen expliziten analytischen Gleichungen auf. Dadurch lässt sich anhand der Formeln ein qualitativer Einfluss der relevanten Stoffparameter ableiten und zusammen mit dem numerischen Vergleich unterschiedlicher Absorbentien können wichtige Erkenntnisse für die gewünschten Wertebereiche der Stoffeigenschaften zur Stoffpaaridentifikation gewonnen werden.

Darüber hinaus werden die analytischen Lösungen des gekoppelten Wärme- und Stofftransportes für die Auslegung der Versuchsanlagen verwendet. Die Einzelrohre werden zu Wärme- und Stoffübertragern zusammengefügt, um in AP 2 für die Anlagensimulation verwendet zu werden.

2.1.2 Modellierung von Stoffdaten

Da für die Simulationen als Eingangsparameter u.a. die molekularen Stoffparameter benötigt werden, müssen physikalische begründete Stofffunktionen erarbeitet werden, welche über einen möglichst weiten Gültigkeitsbereich verfügen und bestenfalls über die experimentell verfügbaren Stoffdaten hinaus extrapolierbar sind. Im Kapitel 2.2 wird auf die spezifischen Stoffdaten der jeweiligen Arbeitspaare genauer eingegangen. An dieser Stelle wird das grundsätzliche Vorgehen bei der Implementierung der von der Evonik bereitgestellten experimentellen Stoffdaten beschrieben.

Als ein erstes entscheidendes Eignungskriterium werden die Dampf-Flüssig Gleichgewichtsdaten der Arbeitspaare herangezogen, welche im Folgenden kurz als

Dampfdruckdaten bezeichnet werden. Sowohl für den Luftentfeuchtungsprozess, als auch für den Absorptionskälteprozess sind diese eine notwendige Bedingung für den Einsatz. Anhand der Dampfdruckdaten soll die grundsätzliche Vorgehensweise der Implementierung der Stoffdaten verdeutlicht werden.

Ausgewählte Dampfdruckdaten wurden von der Evonik AG innerhalb der von Seiten der TU Berlin vorab gewünschten Wertebereiche experimentell ermittelt und zur Verfügung gestellt. Anhand dieser Datenpunkte erfolgte die Erstellung physikalisch sinnvoller und insbesondere extrapolierbarer Dampfdruckfunktionen. Dies stellte eine besondere Herausforderung dar, da vergleichsweise wenig Datenpunkte zur Verfügung standen. In einer Veröffentlichung zur Simulation des geschlossenen Absorptionskälteprozesses wurde dieses Vorgehen bereits geschildert [25]. In Anlehnung an [25] wird eine vereinfachte Version der Clausius-Clapeyron Beziehung verwendet um die Dampfdruckdaten zu korrelieren. Der Dampfdruck einer über einer binären Mischung aus nicht verdampfendem Salz und einem Lösungsmittel ist eine Funktion der Temperatur und Zusammensetzung:

$$p_{Lsg} = f(T, \xi). \quad (10)$$

Für einen Reinstoff lässt sich mit Hilfe der Clausius Clapeyron'schen Beziehung in guter Näherung folgender Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Temperatur herstellen:

$$\ln(p) = m \cdot \left(-\frac{1}{T}\right) + C. \quad (11)$$

Die Konstanten m und C lassen sich an bekannte Datenpunkte des entsprechenden Kältemittels anpassen und sind in erster Näherung Konstanten über einen weiten Druck und Temperaturbereich. Diese einfache Beziehung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von Reinstoffen wurde herangezogen, um auch für binäre Mischungen dieses Kältemittels mit nicht selbst verdampfenden Salzen eine Funktion für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes von Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzungen zu ermitteln, welche über einen weiten Temperaturbereich physikalisch sinnvoll extrapolierbar ist. Wie auch in [25] bereits angewendet, ist die zu Grunde liegende Vorstellung, dass sich Salzlösungen konstanter Zusammensetzung bei der Verdampfung des Lösungsmittels ähnlich wie ein Reinstoff verhalten. Lediglich der Achsenabschnitts- (C) und der Steigungsparameter (m) in Gleichung (11) müssen an die veränderte Zusammensetzung der Salzlösung angepasst werden, was diese für den Reinstoff konstanten Größen zu Funktionen der Zusammensetzung der Salzlösung werden lässt. Ein nicht zu unterschätzender Vorteil dieser zugegebenermaßen stark vereinfachten Implementierungsmethode ist die Extrapolationsmöglichkeit dieser Funktion bezüglich der Temperatur.

Die im Rahmen des E-Norm Projektes verwendeten Dampfdruckfunktionen basieren auf dieser Methode und haben folgende allgemeine Form:

$$\ln(p) = m_x \cdot \left(-\frac{1}{T}\right) + C_x \quad (12)$$

Die von der Zusammensetzung der Salzlösung abhängigen Größen m_x und C_x werden entsprechend an die vorhandenen Datensätze der Evonik Industries AG angepasst. Bei allen anderen stark variierenden Stoffgrößen wie z.B. der Viskosität wurden ebenfalls physikalische begründete Ansätze für die Erstellung der mathematischen Funktionen angewendet, um z.B. durch Polynome verursachte unphysikalische Effekte in den Simulationen auszuschließen. Bei der dynamischen Viskosität wurde versucht in ähnlicher Weise wie beim Dampfdruck einen aus der physikalischen Theorie abgeleiteten Zusammenhang für die Funktionen zu verwenden:

$$\ln(\eta) = m_{\eta,x} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + C_{\eta,x} \quad (13)$$

In analoger Weise werden die Parameter $m_{\eta,x}$ und $C_{\eta,x}$ an die von der Evonik zur Verfügung gestellten Messdaten der Viskosität angepasst.

Die weiteren relevanten Stoffgrößen wie die Dichte und die Wärmeleitfähigkeit variierten nicht sehr stark mit der Zusammensetzung und der Temperatur, so dass diese in den Simulationen als konstanter Mittelwert der Messdaten angenommen wurden.

Darüber hinaus ist der binäre Diffusionskoeffizient des Kältemittels in der Salzlösung als zentrale Größe des gekoppelten Wärme- und Stofftransportes bei keinem Arbeitspaar bisher zuverlässig in dem notwendigen Massenanteilsbereich des Anlagenbetriebs ermittelt worden. Daher ist eine zentrale Aufgabe sich anschließender Forschungsarbeiten, ein zuverlässiges und durchführbares Verfahren zur Ermittlung dieser sehr wichtigen Stoffeigenschaft zur Verfügung zu stellen.

2.1.3 Prozesssimulation

Das Ziel der in diesem Projekt verwendeten Simulation ist die Vorhersage des Anlagenverhaltens in Abhängigkeit von den eingesetzten Arbeitsstoffen und den bei den Experimenten einstellbaren Steuer- und Regelgrößen. Hierfür dienen die in oben beschriebenen analytischen Modellgleichungen für das Einzelrohr, um daraus die Wärme- und Stoffübertrager zusammensetzen und diese wiederum zur Gesamtanlage zu verknüpfen.

Wie in Arbeitspaket 1 bereits erläutert, wird der gekoppelte Wärme- und Stofftransport an jedem Einzelrohr mittels einer analytischen Lösung gelöst. Die molekularen Transportgrößen, wie dynamische Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und Diffusionskoeffizient dienen als Eingangsparameter für die Simulation.

Wärme- und Stoffübertrager

Die Rohrbündelwärmeübertrager lassen sich aus Einzelrohren zusammensetzen, wobei die jeweiligen Austrittsströme des Einzelrohres wiederum als Eingang des

nächsten Rohres dienen und für das erste Rohr ein Eingangszustand vorgegeben werden muss.

Für den geschlossenen Absorptionskälteprozess sind die Übertrager als Kreuzgegenstromwärmeübertrager ausgeführt. Das bedeutet, dass ein iterativer Berechnungsalgorithmus so lange ausgeführt werden muss, bis sich für gegebene Eintrittswerte am Wärme- und Stoffübertrager die Austrittstemperatur des externen Mediums und die Austrittszusammensetzung der Salzlösung sich bis auf ein vorzuziehendes Residuum nicht mehr verändert.

Auf diese Weise werden sämtliche Hauptwärme- und -stoffübertrager implementiert. Zu erwähnen ist an dieser Stelle noch, dass sich die Berechnung des Kondensators sowie des Verdampfers deutlich einfacher ist. Für diese Komponenten muss lediglich das sich entwickelnde Temperaturprofil analytisch berechnet werden, da aufgrund der Annahme reinen Kältemittels keine Diffusionsvorgänge an der Oberfläche des Films stattfinden und das Problem ausschließlich durch den Wärmetransport beschränkt wird. Sowohl der Verdampfer als auch der Kondensator werden als Filmapparate in dieser Simulation bestimmt. Es wird aus Gründen der Modellierung angenommen, dass sich auch auf den Kondensatorrohren ein dünner Film an Kältemittel befindet.

Behälterdruckiteration

Sind sämtliche Übertrager implementiert werden die sich jeweils in einem Druckbehälter befindlichen Übertrager druckseitig verbunden. Diese Behälterberechnung findet über eine Iteration des Behälterdruckes statt. Es wird zum Beispiel ein Startdruck für den Verdampfer und den Absorber vorgegeben. Beide Übertrager werden für den vorgegebenen Startwert des Druckes und die sonstigen Vorgaben an den Übertragern berechnet. Für beide Übertrager ergeben sich für die gegebenen Bedingungen ein verdampfter und ein absorbiertes Dampfmassenstrom. Nach dieser Berechnung werden diese beiden Dampfmassenströme miteinander verglichen. Sind die beiden Dampfmassenströme nicht gleich groß, wird der Druck variiert. Die Größe der Abweichung zwischen diesen Dampfmassenströmen dient dabei als „Stellgröße“ für die Druckiteration. Diese Iteration wird so lange durchgeführt, bis die Abweichung des verdampferten zum absorbierten Dampfmassenstrom bis auf ein vorzuziehendes Residuum verschwindet und der Behälterdruck, für diesen Fall im Niederdruckteil, ermittelt ist. Das gleiche Prozedere erfolgt für den Behälter mit dem höheren Druck in dem sich der Desorber und Kondensator befinden.

Anlageniteration

Da sämtliche Behälteraustrittszustände mittels der oben beschriebenen Druckiteration für gegebene Eintrittszustände ermittelt werden können, müssen nun noch die zwei Druckbehälter miteinander verbunden werden. Die Salzlösung, welche den Desorber verlässt tritt über den Lösungswärmeübertrager in den Absorber ein. Dabei ändert sich lediglich die Temperatur der in den Absorber eintretenden Salzlösung, nicht aber ihr Massenanteil. Das Gleiche gilt für die den Absorber verlassende und in den Desorber eintretende Salzlösung. Des Weiteren wird der kondensierte Kältemittelmassenstrom vom Kondensator in den Verdampfer geleitet und mit dem

umlaufenden Kältemittelmassenstrom vermischt, so dass die Eintrittstemperatur des Kältemittels in den Verdampfer dadurch ansteigt.

Die Anlageniteration wird so lange durchgeführt, bis sich die Austrittszusammensetzungen der Salzlösung bis auf ein vorzugebendes Residuum nicht mehr verändert und somit sämtliche Zustände an der Anlage für die gegebenen Regelgrößen ermittelt sind. Darüber hinaus liegen die Zustände der Salzlösung und der externen Medien rohrweise vor, was insbesondere für die Übertragerauslegung von Interesse sein kann. Die Ergebnisse der Simulationen werden mit den zugehörigen Messergebnissen der Versuchsanlage 1 verglichen.

2.2 Auswahl der Arbeitsmedien (AP 3/4/5)

2.2.1 Das Kältemittel

Als Kältemittel für die geschlossene Absorptionskälteanlage wurde Ethanol ausgewählt. Nach Betrachtung rein thermodynamischer Größen waren die vier natürlichen Kältemittel Wasser, Ammoniak, Methanol und Ethanol die vielversprechendsten Kältemittel (siehe Tabelle 1). Dabei fiel Wasser aufgrund der angestrebten Kältebereitstellungstemperatur von -20 °C heraus und Ammoniak wegen des gesetzten maximalen Betriebsdruckes von 10 bar bei 120 °C im Kondensator. Das giftige Methanol wurde auf Wunsch der Evonik aus Marktgründen (Problematik der Verwendung von giftigen Kältemitteln) verworfen.

Weitere in Betracht gezogene Kältemittel, die die thermischen und mechanischen Randbedingungen erfüllen und gleichzeitig nicht bei 200 °C zünden oder sich zersetzen, sind nachfolgend aufgelistet:

- Alkane: n-Pentan, iso-Hexan, Hexan (und mehr als 6 Kohlenstoffatome)
- Alkohole: n-Propanol, Isopropanol
- Ketone: Aceton, Butanon
- Ester: Ethylacetat, Isopropylacetat
- Aromaten: Toluol

Hiervon bleibt, trotz deutlich geringerer spezifischer Kälteleistung im Vergleich zu Ethanol, zumindest das Isopropanol zu erwähnen, welches, in Verbindung mit der ausgewählten ionischen Flüssigkeit [EMIM][DEP], zu einer stärkeren Stabilität dieser gegen Zersetzung bei über 200 C und hohen IF-Konzentrationen führte.

Für die Auswahl des einzusetzenden Kältemittels wurden in erster Linie Kennzahlen verwendet, welche die thermodynamische Effizienz des Prozesses, also die Effizienz bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts, widerspiegeln. Mit der dimensionslosen Stefan-Zahl St kann die Effizienz, welche mit einem Kältemittel in einem idealisierten Kälteprozess erreicht werden kann, abgeschätzt werden. Die Stefan-Zahl im Sinne einer Kälteanlage ist entsprechend Gleichung (14) definiert, als das Verhältnis aus der sensiblen Wärme, welche bei Abkühlung des Kältemittels von Kondensatoraustrittstemperatur auf Verdampfereintrittstemperatur abgeführt werden muss, zur latenten Verdampfungswärme bei der entsprechenden Verdampfertemperatur. Der Kehrwert der Stefan-Zahl wird Phasenwechselzahl genannt [26].

$$St = \frac{1}{Ph} = \frac{c \cdot (T_{Kond} - T_{Verd})}{\Delta h_{LV}^0} \quad (14)$$

Die sensible Wärme entspricht dem Verlust, der bei Drosselung des flüssigen Kältemittels vom Kondensatordruck auf den Verdampfendruck, von der Verdampfungsenthalpie abgezogen werden muss, um die spezifische Kälteleistung q_0 des idealisierten Kälteprozesses zu erhalten. Damit lässt eine kleine Stefan-Zahl bzw. hohe Phasenwechselzahl auf eine potentiell hohe Effizienz schließen, was entweder durch eine hohe Verdampfungswärme und/oder eine geringe Wärmekapazität des flüssigen Kältemittels erreicht werden kann, wenn die Temperaturen festgelegt sind. Ist die Verdampfungsenthalpie groß und gleichzeitig die Stefan-Zahl klein, so ergibt sich automatisch eine große spezifische Kälteleistung q_0 im idealisierten Prozess. Je größer diese ist, umso geringer ist der notwendige Kältemittelmassenstrom zum Erreichen einer definierten Kälteleistung. Ein geringer Kältemittelmassenstrom kann sich positiv auf den notwendigen Lösungsmassenstrom des Absorptionsmediums, und auf die damit verbundenen Verluste, auswirken.

$$q_0 \approx \Delta h_{LV}^0 (1 - St) \quad (15)$$

Zur Bewertung können zusätzlich Parameter der Hydro- und Strömungsdynamik sowie des Energie- und Stofftransports herangezogen werden. Wenn aufgrund der thermodynamischen Eigenschaften des Kältemittels allerdings bereits eine geringe Effizienz des Kälteprozesses erwarten ist, kann diese durch gute Wärme- und Stofftransporteigenschaften oder gute Strömungsdynamik nicht verbessert werden. Tabelle 1 zeigt die Phasenwechselzahl und die spezifische Kälteleistung der vier Kältemittel Wasser, Ammoniak, Methanol und Ethanol im Vergleich zu einem typischen natürlichen Kältemittel aus der Kompressionskältetechnik (Propan), bei verschiedenen Kältebereitstellungsniveaus (-20 C und 5 C) und Kondensatortemperaturniveaus (30 C und 120 C). Eine größere Kennzahl wirkt sich jeweils positiv auf die thermodynamische Effizienz aus.

Tabelle 1: Phasenwechselzahl und spezifische Kälteleistung für die Kältemittel

Ph	-20°C/30°C	-20°C/120°C	5°C/30°C	5°C/120°C
Wasser	-	-	23,8	5,2
Ammoniak	5,7	1,7	10,5	1,9
Methanol	10,1	3,2	19,2	3,7
Ethanol	8,2	2,4	15,1	2,7
Propan	3,1	-	5,6	-
q₀ [kJ/kg]	-20°C/30°C	-20°C/120°C	5°C/30°C	5°C/120°C
Wasser	-	-	2384	2006
Ammoniak	1096	568	1126	597
Methanol	1109	844	1136	871
Ethanol	841	558	878	595
Propan	273	401	301	368 (transk)

Es lässt sich erkennen, dass Wasser in den Bereichen in denen es eingesetzt werden kann, aus thermodynamischer Sicht (Tabelle 1) die höchste Effizienz erwarten lässt, gefolgt von Methanol, Ethanol und Ammoniak.

2.2.2 Die ionische Flüssigkeit (IF) als Absorbens

Bei der Modellierung der ionischen Flüssigkeiten konnte bereits auf ein großes Fachwissen innerhalb der Evonik zurückgegriffen werden. Durch verschiedene in der Vergangenheit abgeschlossene Projekte war es möglich, die Eigenschaften und Wechselwirkungen gegenüber Lösungsmitteln (bzw. im Falle des hier behandelten Projektes gegenüber Kältemitteln) gut einzuschätzen.

Zudem war durch frühere Arbeiten bereits ein Portfolio an Ionischen Flüssigkeiten vorhanden, welches zur Bestätigung der Annahmen in experimentellen Voruntersuchungen herangezogen werden konnte.

Über g^E-Modelle (eNRTL) war es auch möglich, ohne den Einsatz experimenteller Methoden Abschätzungen des Gleichgewichtsverhaltens von Zweistoffsystemen zu treffen.

Für den geschlossenen Prozess musste eine IF für ein nicht wässriges Kältemittel gefunden werden. Als zu nutzendes Kältemittel wurde Ethanol identifiziert. Tatsächlich sind Reaktionen zwischen einer Großzahl an ionischen Flüssigkeiten und

Kältemitteln vorstellbar und finden tatsächlich statt. Die Ionische Flüssigkeit würde in diesem Fall zersetzt werden und ihre Eigenschaften verändern.

Stoffidentifikation

Nachdem als Kältemittel Ethanol ausgewählt wurde, mussten passende ionische Flüssigkeiten ausgewählt werden. Aufgrund der zu erwartenden Wechselwirkungen zwischen dem Kältemittel Ethanol und den zur Auswahl stehenden Anionen und Kationen wurde eine Auswahl an IFn synthetisiert und deren Dampfdruckerniedrigung gegenüber Ethanol vermessen.

[EMIM][DEP] wurde als beste IF ausgewählt. In Abbildung 7 sind die Ethanol Dampfdrücke von [EMIM][DEP] und verschiedenen anderen IF/Ethanol-Mischungen gezeigt. Der Massenanteil an IF liegt in allen Mischungen bei 90 %.

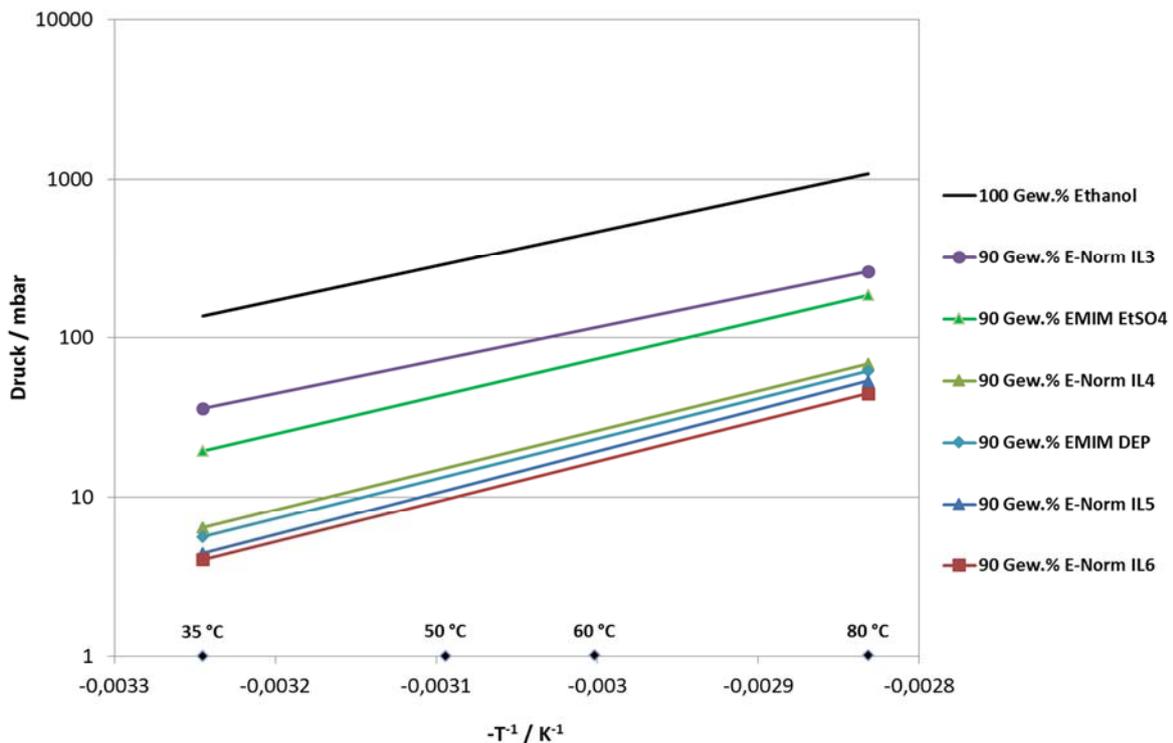


Abbildung 7: Ethanol Dampfdruck von verschiedenen IL/Ethanol-Mischungen bei einem IL Anteil von 90 Gew.-%.

IL3 und [EMIM][EtSO₄] zeigen die schlechteste Dampfdruckerniedrigung. Die besten Ergebnisse werden durch IL5 und IL6 erzielt. Dabei ist aber anzumerken, dass diese beiden Verbindungen bei höheren Temperaturen (z.B. bei Desorberbedingungen) Stabilitätsprobleme zeigen könnten und sich daher für die Anwendung als Absorptionsmittel nicht eignen. Die Konzentrationsabhängigkeit der

Gleichgewichtsdampfdruckdaten der ausgewählten IF [EMIM][DEP] wurde daraufhin genauer vermessen.

Abbildung 8 zeigt ein van't Hoff Diagramm mit verschiedenen IF Konzentrationen. Es zeigt sich, dass es mit einem Massenanteil von 90 % IF in der Lösung mit Ethanol möglich ist, eine Kältemaschine bei einer Verdampfertemperatur von $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu betreiben.

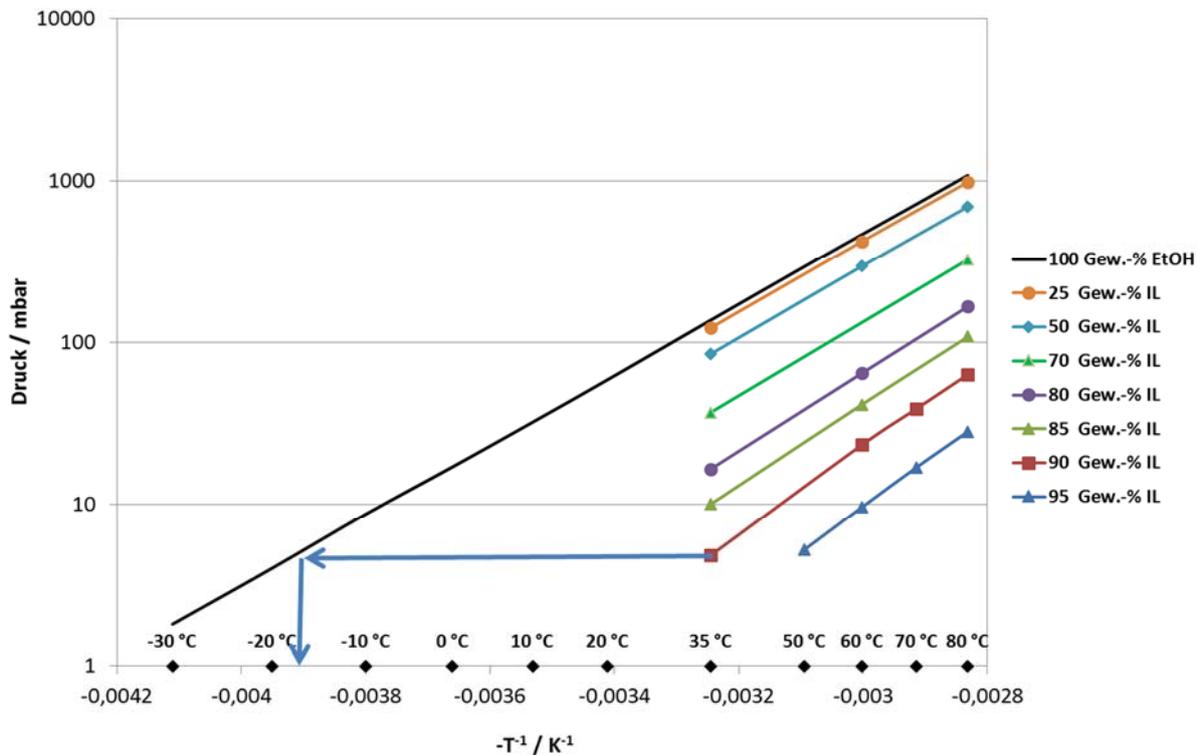


Abbildung 8: van't Hoff Diagramm von verschiedenen [EMIM][DEP]/Ethanol Mischungen

Vorausberechnung von Dampfdruckgleichgewichtsdaten

Ein erster identifizierter Kandidat für Hochtemperatur-Anwendungen über $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist Methansulfonsäure (kurz MSA). MSA ist eine Säure, mit einem höheren Dampfdruck als Schwefelsäure, aber mit einer niedrigeren Korrosivität. Der Gesamtdruck des Systems wurde mit Hilfe des g^E -Modells „Electrolyt-NRTL“ (eNRTL) modelliert. Das Modell wurde zur Beschreibung des Phasengleichgewichtsverhaltens in der Simulationsumgebung AspenPlus angewendet.

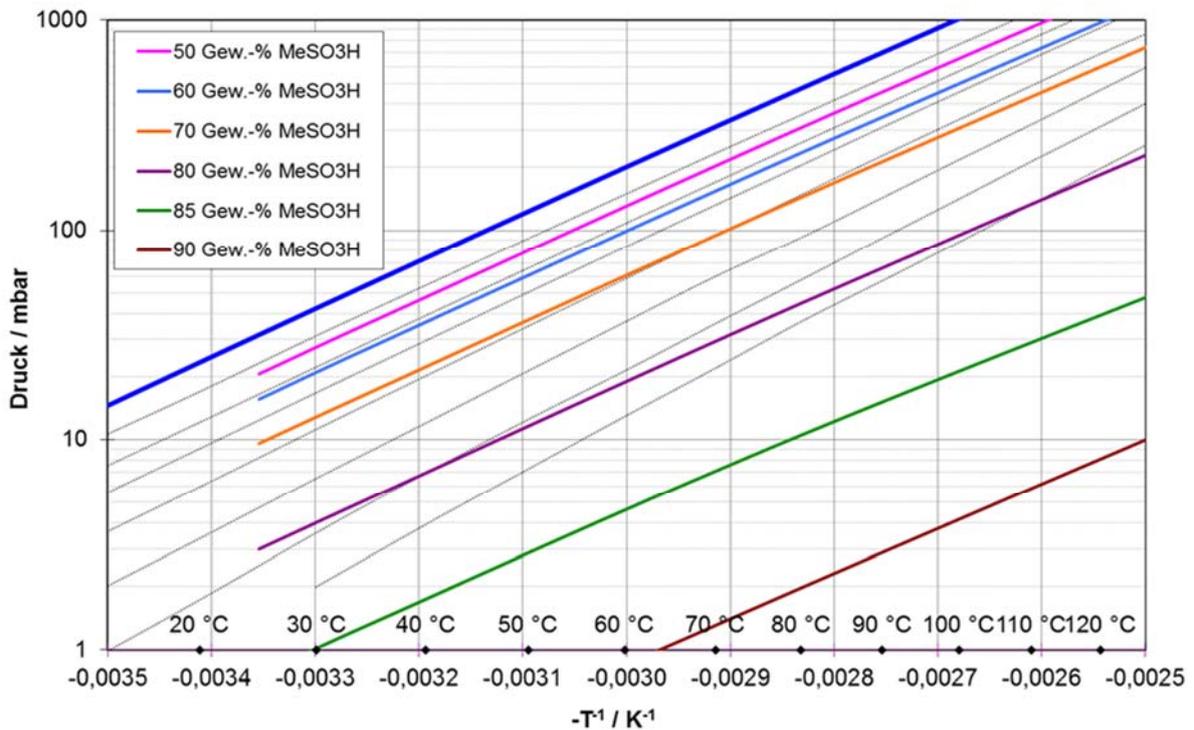


Abbildung 9 - Mit Hilfe des g^E -Modells „Electrolyt NRTL“ berechnetes van't Hoff Diagramm des Systems Wasser/Methansulfonsäure.

Da die Vorhersagen zum Phasengleichgewichtsverhalten bei Einsatz von MSA gute Ergebnisse geliefert haben, wurden erste Messungen mit Mischungen von MSA mit IFn durchgeführt, um die Systemperformance weiter zu verbessern. Hierbei wurde jeweils ein festes Verhältnis der IF zu MSA eingestellt.

In Abbildung 10 und Abbildung 11 sind die ermittelten Gleichgewichtsdampfdrücke von IF 1 und IF 2 dargestellt.

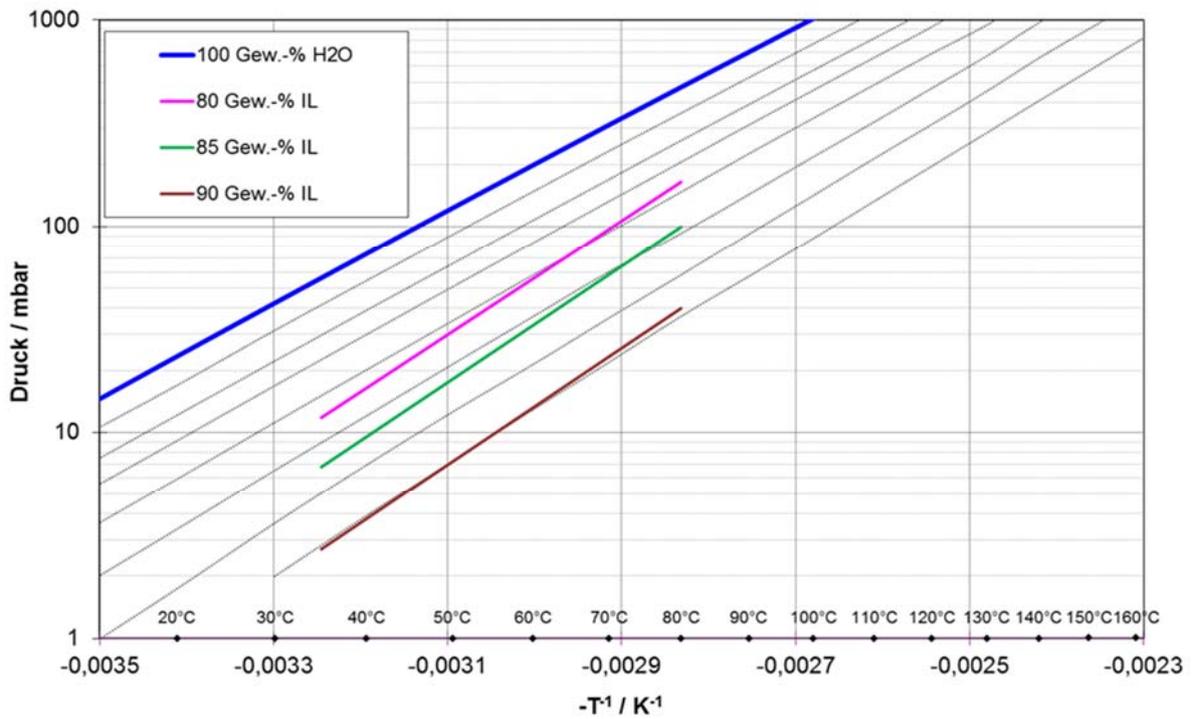


Abbildung 10 – van't Hoff Diagramm des Systems Wasser/Methansulfonsäure/Evonik-IF1 (Interpolationslinien aus Messwerten).

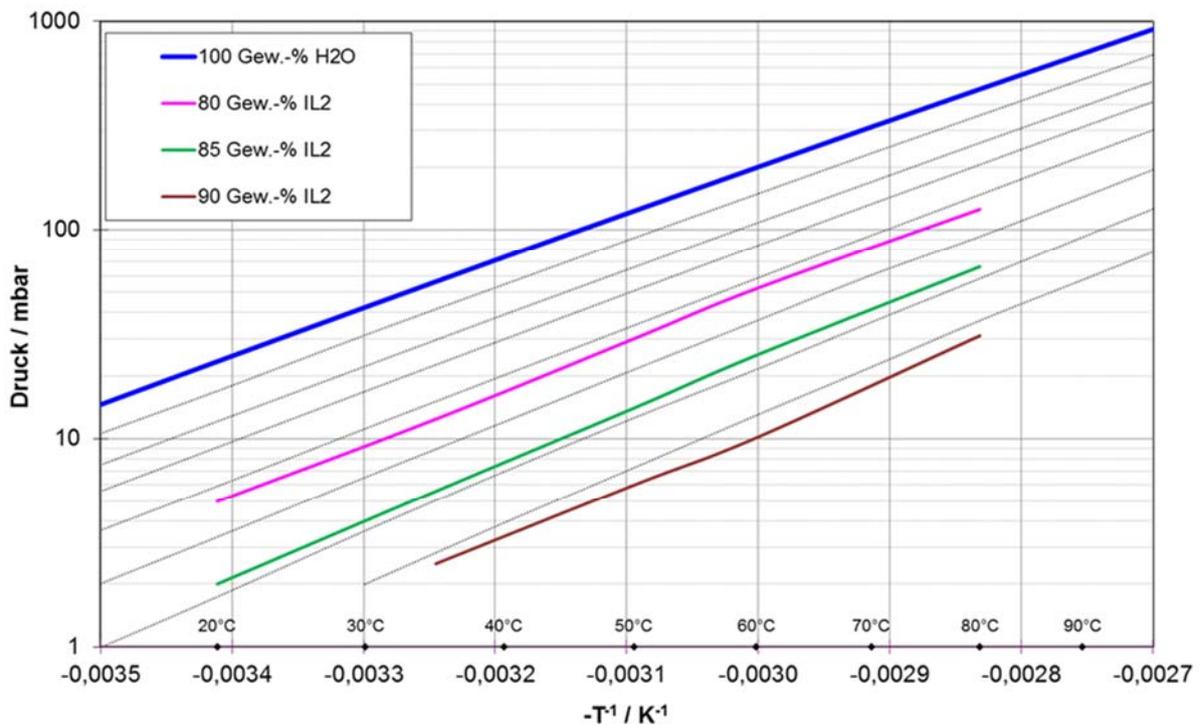


Abbildung 11 – van't Hoff Diagramm des Systems Wasser/Evonik-IF 2 (Interpolationslinien aus Messwerten).

Diese Messungen dienen als Grundlage zur Bewertung des Phasengleichgewichtsverhaltens, um einen Kandidaten zur Erschließung von industrieller Abwärme höherer Temperaturen zu ermitteln, um diese Abwärme in mehrstufigen Verfahren effizienter zur Kältebereitstellung auszunutzen.

Weitere Stoffdaten

Aufgrund dieser günstigen Dampfgleichgewichtsdaten wurden von diesem System weitere Stoffdaten (Mischungsenthalpie, Viskositäten und Dichten) vermessen, welche für die Weitergabe an die TU Berlin von Interesse waren (Abbildung 12 bis Abbildung 16).

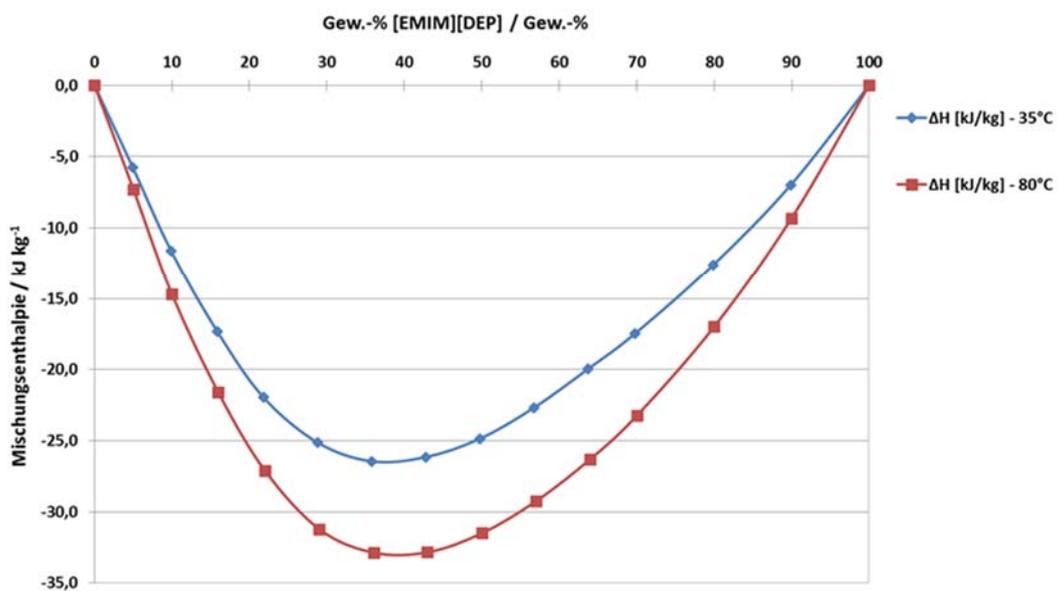


Abbildung 12 – Mischungsenthalpien des Systems [EMIM][DEP]/Ethanol bei 35 und 60 C.

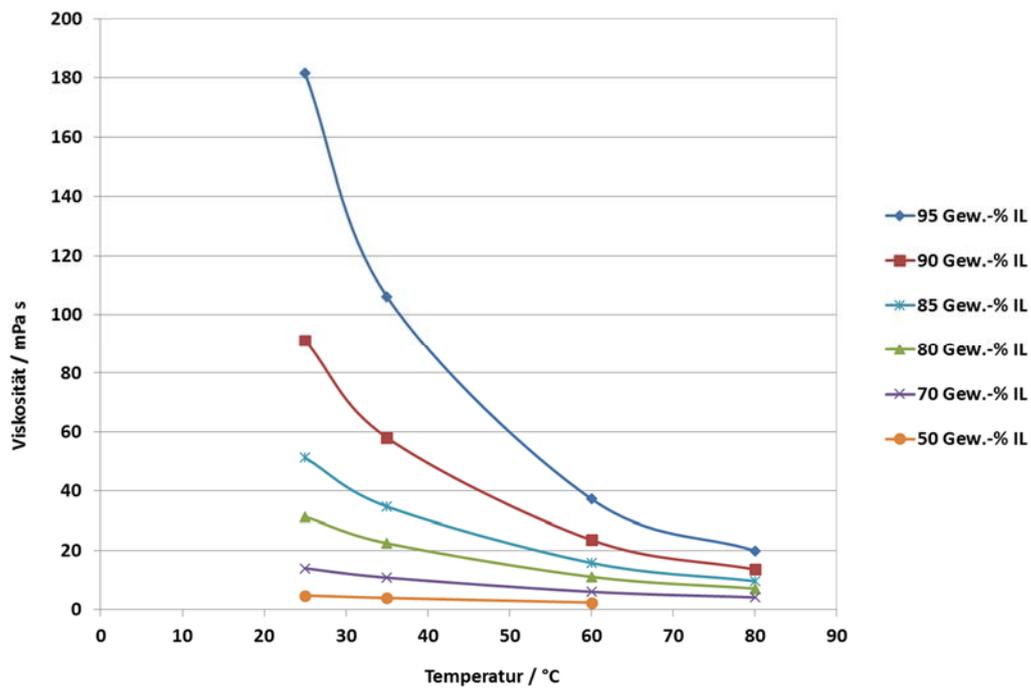


Abbildung 13 – Temperaturabhängige Viskositäten des Systems [EMIM][DEP]/Ethanol bei verschiedenen Massenanteilen.

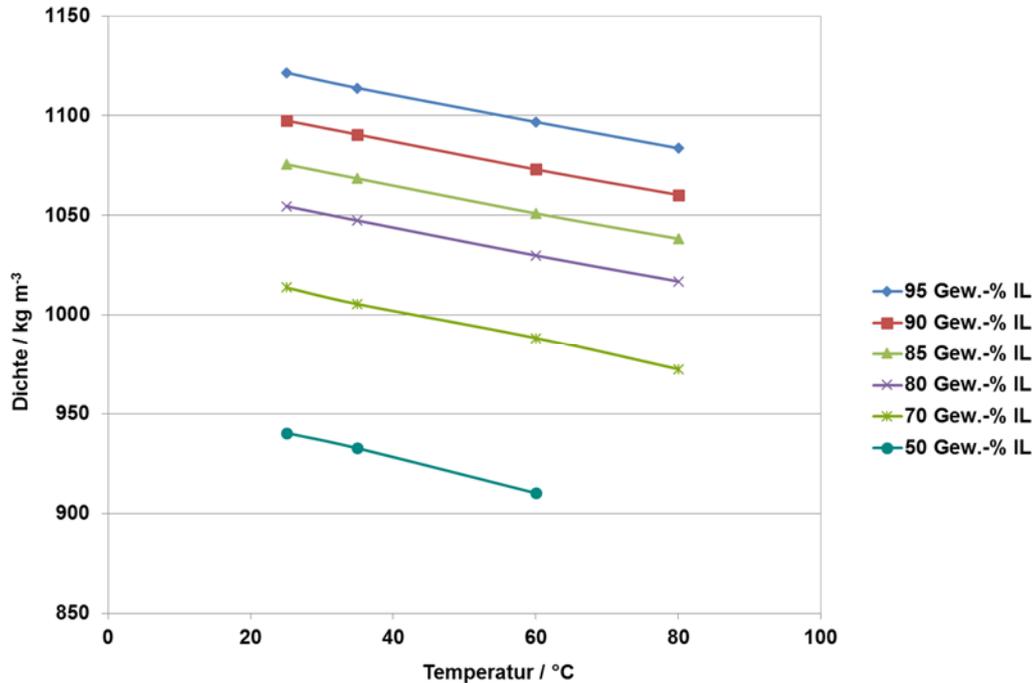


Abbildung 14 – Temperaturabhängige Viskositäten des Systems [EMIM][DEP]/Ethanol bei verschiedenen Massenanteilen.

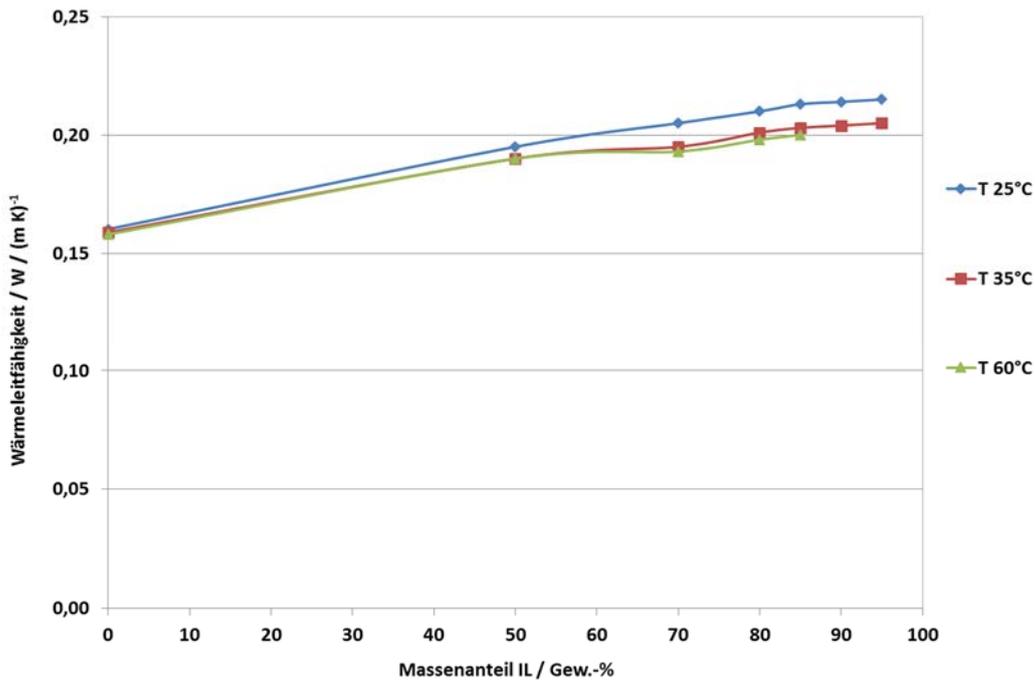


Abbildung 15 – Wärmeleitfähigkeit des Systems [EMIM][DEP]/Ethanol bei verschiedenen Temperaturen.

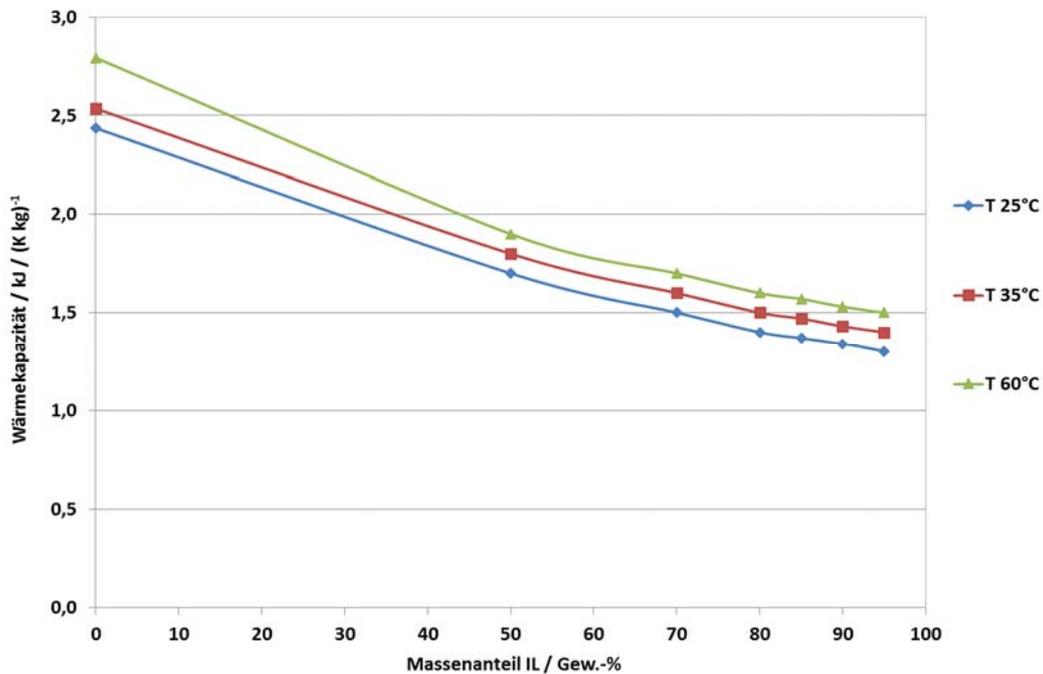


Abbildung 16 – Wärmekapazität des Systems [EMIM][DEP]/Ethanol bei verschiedenen Temperaturen.

Chemische Stabilität

Für Ethanol ist eine größere Wahrscheinlichkeit für eine chemische Reaktion gegeben als für das typischerweise eingesetzte Wasser. Tatsächlich sind Reaktionen zwischen einer Vielzahl an IF und Kältemitteln vorstellbar und finden tatsächlich statt. Die IF könnte in diesem Fall zersetzt werden und seine Eigenschaften verändern. Für die chemische Stabilität ist typischerweise das IF Anion zu betrachten, da chemische Reaktionen von Ethanol mit dem IF-Kation nicht bekannt sind.

Als Beispiel(Zersetzungs-)Reaktion soll die Reaktion von Ethanol mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdimethylphosphat ([EMIM][DMP]) dienen. Obwohl [EMIM][DMP] in der Literatur als gutes Absorbens für Ethanol beschrieben wird, kann diese IL mit Ethanol einen neuen Ester bilden. Bei dieser Esterbildung wird analog zu Abbildung 17 eine Mischung von verschiedenen IFn bzw. eine Mischung von verschiedenen IF-Kationen erhalten. Als besonders nachteilig ist hier auch zu bemerken, dass sich bei dieser Umesterung auch Methanol bildet, wodurch eine Ethanol/Methanol-Mischung in der Gasphase zu finden ist. Neben den toxischen Eigenschaften von Methanol ist hier auch eine mögliche Beeinträchtigung des Anlagenbetriebes zu erwarten.

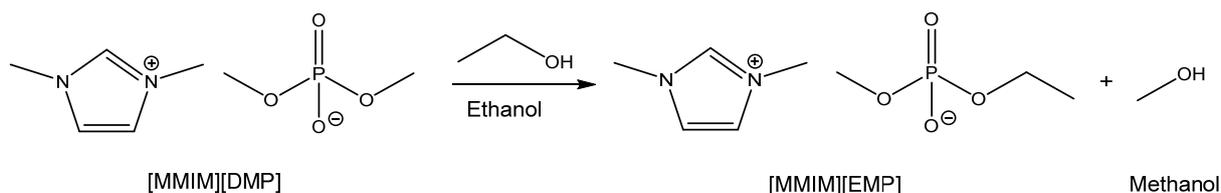


Abbildung 17 - Umesterung am Beispiel der Reaktion von [MMMI][DMP] mit Ethanol zu [MMIM][EMP] unter Abspaltung von Methanol.

Zwar gibt es auch Ionische Flüssigkeiten, deren Anionen (die chemische Stabilität des IF-Kations sollte keinen limitierenden Faktor bei der Auswahl des Absorbens darstellen, da chemische Reaktionen hier nicht bekannt sind) gegenüber Ethanol als inert anzusehen sind, jedoch ist auch deren Affinität gegenüber dem gewählten Kältemittel zu gering für einen Einsatz in Absorptionskälteprozessen.

Thermische Stabilität

Neben der chemischen Stabilität muss auch eine thermische Stabilität der IL gewährleistet sein. Der Stabilitätstest wurde nach der im Folgenden beschriebenen Prozedur durchgeführt:

- Im Vakuum ($p < 5$ mbar) wurden alle flüchtigen Komponenten bei 160 °C aus der ionischen Flüssigkeit ([EMIM][DEP]) entfernt
- Masse der evakuierten und auf Raumtemperatur abgekühlten IF bestimmen
- Ethanol bis zu einem Anteil von 10 Gew.-% hinzugeben
- Die Mischung unter Rückfluss für 3 Tage bei 160 °C Ölbadtemperatur behandeln

- Wieder sämtliche flüchtigen Komponenten wie zuvor bei 160 °C und P < 5 mbar entfernen
- Wiederum die Masse der restlichen ionischen Flüssigkeit bestimmen

Über den gewählten Zeitraum von 3 Tagen wurde ein Massenverlust von 0,07 % beobachtet, womit das [EMIM][DEP] als stabil angesehen wird. Eine vergleichende Dampfdruckmessung zeigte, dass die Dampfdruckerniedrigung von [EMIM][DEP] gegenüber Ethanol gleich geblieben war.

Korrosivität

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Anwendung von ionischen Flüssigkeiten in Absorptionskälteanlagen ist deren Korrosivität. Die Ergebnisse der Korrosionstests in Tabelle 2 zeigen, dass die Korrosivität auf den getesteten Edelstahl von Fischer Eco Solutions vergleichbar (bzw. sogar etwas geringer) ist, als die von Wasser. Eine Anwendung der IL in einer Anlage aus dem getesteten Stahl ist daher einwandfrei möglich.

Tabelle 2 – Korrosionstests mit Edelstahl von Fischer Eco Solutions mit [EMIM][DEP]/Ethanol bei 70 °C

Versuche bei 70 °C							
Gravimetrische Messungen				ICP Messungen			
	Masse- verlust	Abbaudicke		6 Tage	14 Tage	21 Tage	
	g Metall / m ² / Jahr	µm Metall / Jahr	Relativ zu H ₂ O	mg gelöstes Metall / g Metall		Relativ zu H ₂ O	
45 Gew.% LiCl in H ₂ O	104	13,3	1,9	0,33	0,148	0,1537	128
H ₂ O	53,9	6,9	1,0	0,003	0,015	0,0012	1,0
85 Gew.-% [EMIM][DEP] in Ethanol	48,6	6,2	0,9	0,003	0,0007	0,0007	0,6

Alternative Ionische Flüssigkeiten und Validierung

Da sich [EMIM][DEP] bis jetzt als bester Kandidat für die Absorption von Ethanol ergeben hat, wurden weitere Variationen dieser IF hergestellt und ebenfalls deren Dampfdruckerniedrigung gegenüber Ethanol getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 dargestellt und zeigen, dass zwei Varianten zwar ähnlich gute Leistungen zeigen können, aber hier dennoch keine Alternative zu [EMIM][DEP] darstellen.

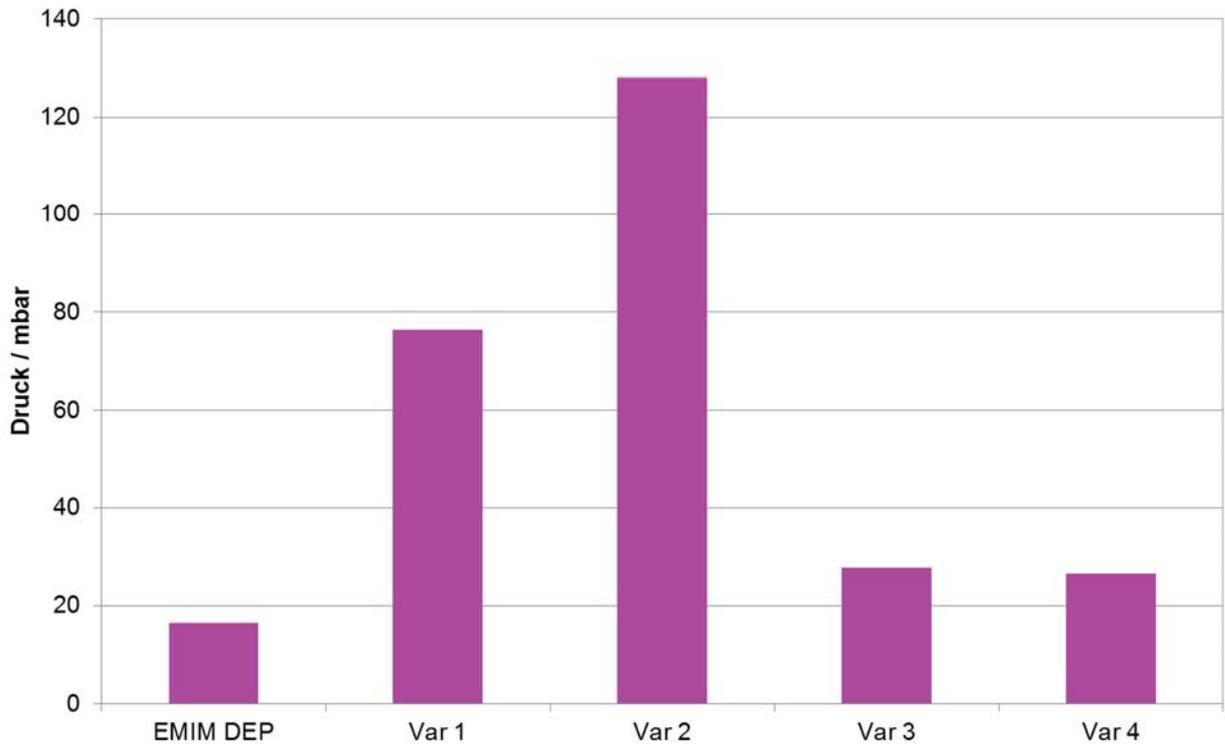


Abbildung 18 – Dampfdrücke von 80 Gew.-%igen Lösungen von [EMIM][DEP] und dessen Derivaten in Ethanol.

Weitere Alternativen zu [EMIM][DEP] als Absorbens für Ethanol stellen [BMIM][DBP] und [EEIM][DEP] dar (Strukturen siehe Abbildung 19).

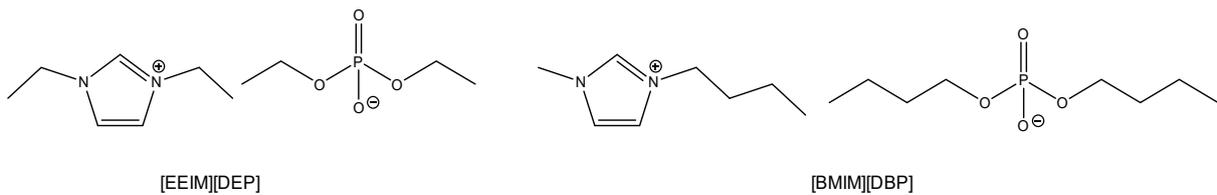


Abbildung 19 – Strukturen von [EEIM][DEP] (1,3-Diethylimidazolium diethylphosphat) und [BMIM][DBP] (1-Butyl-3-methylimidazolium dibutylphosphat).

Diese Verbindungen wurden ebenfalls synthetisiert und deren Dampfdrücke in Lösung mit Ethanol untersucht.

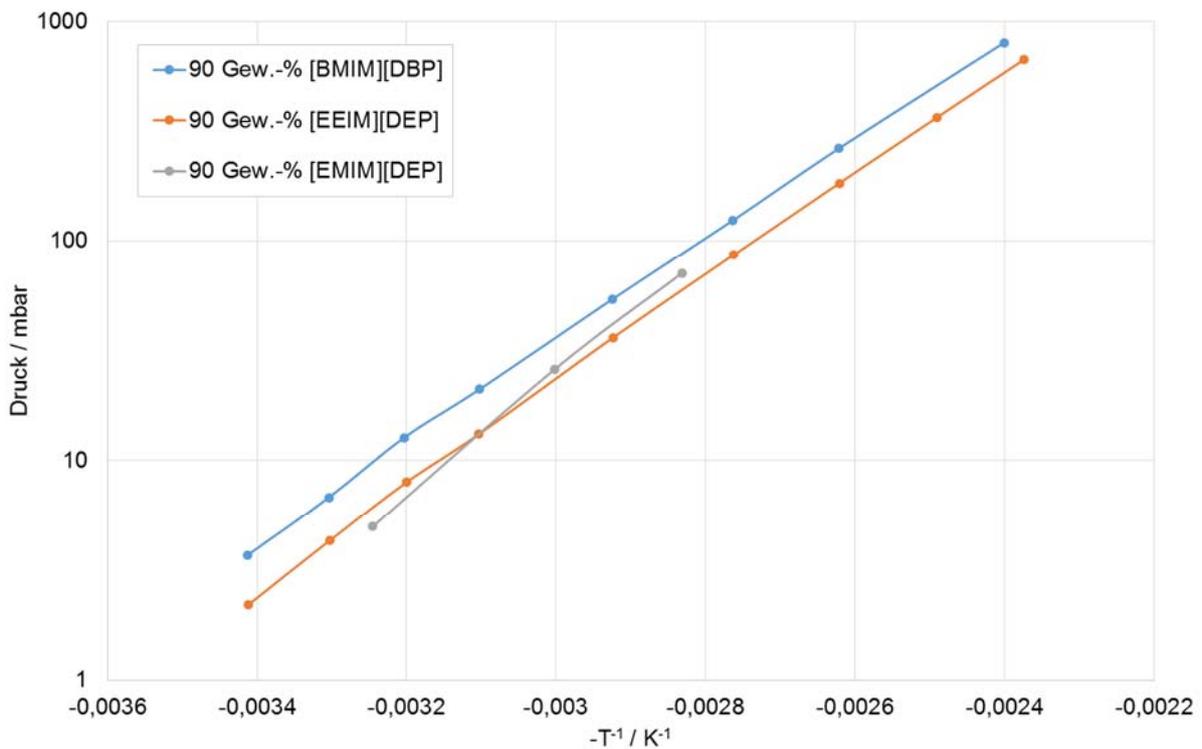


Abbildung 20 – Dampfdruckkurven der 90 Gew.-%igen Lösungen verschiedener IFn in Ethanol.

Die Ergebnisse in Abbildung 20 zeigen für [BMIM][DBP] einen höheren Dampfdruck als für [EMIM][DEP]. Dies liegt besonders an der größeren molaren Masse. Durch die größere Molmasse ist die Stoffmengenkonzentration bei gleichem Massenanteil von [BMIM][DBP] kleiner. Daher stehen weniger Moleküle für die Ethanolabsorption zur Verfügung. Ein ähnlicher Effekt, jedoch nicht so stark ausgeprägt, kann für [EEIM][DEP] beobachtet werden. Hier ist die Dampfdruckerniedrigung im kleinen Temperaturbereich schlechter als bei [EMIM][DEP]. Da besonders hier „viel“ Ethanol absorbiert werden soll, gilt [EMIM][DEP] weiterhin als sehr aussichtsreich.

Neben einer möglichst starken Dampfdruckerniedrigung im Absorber, muss aber auch eine große Absorptionskapazität zwischen Desorption und Absorption vorhanden sein. Hierfür ist es notwendig, dass die IF einerseits möglichst viel Kältemittel im Absorber bei Umgebungstemperatur aufnehmen kann und andererseits bei der Desorption auf dem Antriebstemperaturniveau auch wieder möglichst viel Kältemittel aus der IF ausgetrieben und im Kondensator kondensiert wird. Beide Prozessschritte, Desorption und Absorption, sollten also nicht unabhängig voneinander betrachtet werden.

[EMIM][DEP] zeigte bei der thermodynamischen Berechnung auf Grundlage der Dampfdruckdaten allerdings auch die höchste Absorptionskapazität im Vergleich zu den verwandten IFs [MMIM][DMP] und [BMIM][DBP] zwischen Desorption und Absorption (Abbildung 21), obwohl für diese Reihe der IFs in der Literatur die absolute Aufnahmefähigkeit für Ethanol und Methanol von [MMIM][DMP] über [EMIM][DEP] zu [BMIM][DBP] als steigend angegeben wird [27]. In Abbildung 21 ist die Differenz im Massenanteil von Ethanol zwischen Desorption und Absorption für 30°C im Absorber und Kondensator, einmal für eine Verdampfertemperatur von 5°C (links) und einmal für -20°C (rechts), über verschiedene Antriebstemperaturen aufgetragen. Die Daten, welche als Grundlage verwendet wurden stammen für [MMIM][DMP] aus [28] und [27], für [EMIM][DEP] aus [28] und von der Evonik AG und für [BMIM][DBP] aus [27].

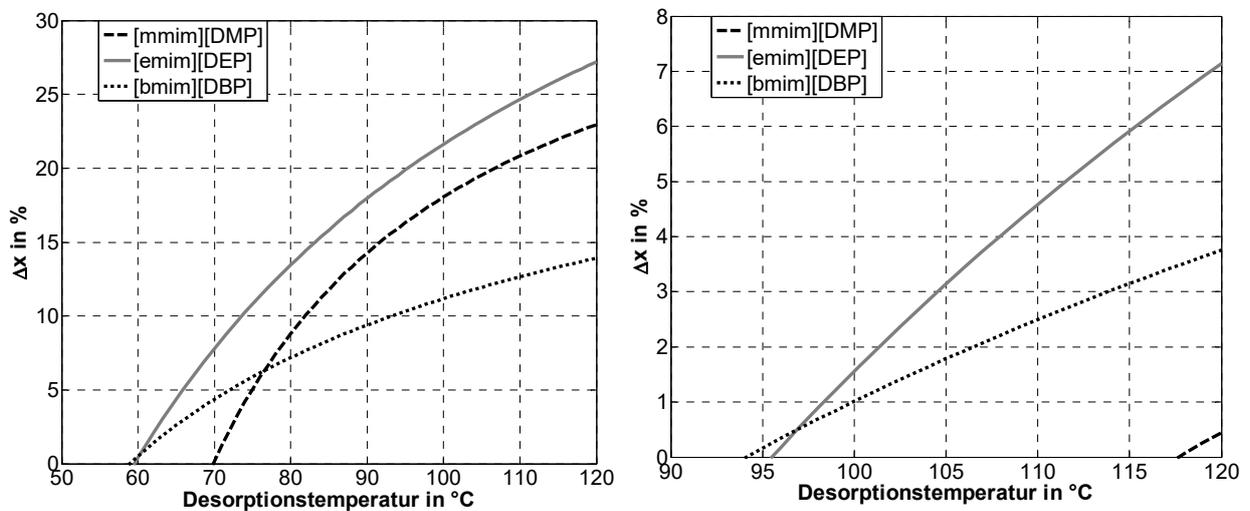


Abbildung 21: Massenanteilsdifferenz zwischen Ab- und Desorption bei 5°C (links) im Verdampfer und -20°C (rechts) über die Desorptionstemperatur

2.3 Anlage und Teststand (AP 6)

Teststands Aufbau und -beschreibung

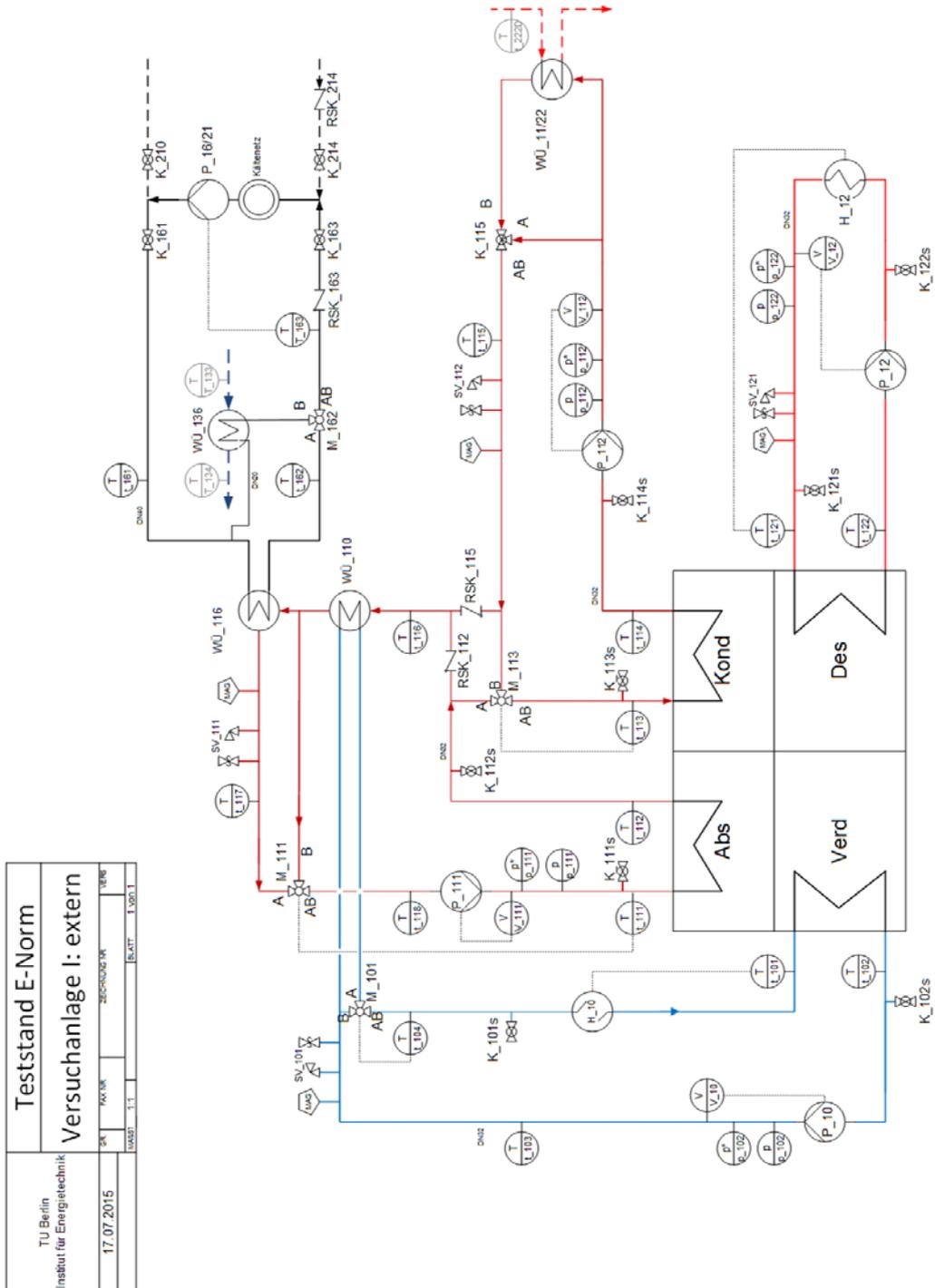


Abbildung 22 - Fließbild der externen Versorgungskreisläufe der geschlossenen Absorptionskälteanlage VA I

Für den stationären Versuchsanlagenbetrieb sind externe Versorgungskreisläufe notwendig, die eine geregelte Wärmezufuhr und -abfuhr der geschlossenen Absorptionskälteanlage gewährleisten.

Abbildung 22 zeigt das Fließbild der externen Versorgungskreisläufe für den geschlossenen Absorptionskälteprozess. Das prinzipielle Vorgehen ist in allen Kreisläufen das gleiche. Es werden unterschiedliche Wärmeträgermedien eingesetzt, welche im Falle der wärmezuführenden Seite, d.h. des Verdampfers und des Desorbers, mit den elektrischen Heizern H_10 und H_12 erhitzt werden. Dabei sind in allen Kreisen die Eintrittstemperaturen die jeweiligen Regelgrößen. Die Temperaturen am Verdampfer- und Desorbereintritt T_101 und T_121 werden dementsprechend über die Heizer als Stellgröße geregelt. Auf der wärmeabführenden Seite wird ein hauseigenes Kälteversorgungsnetz zur Rückkühlung verwendet, welches eine Temperatur von ca. 16°C bereitstellt. Über den Wärmeübertrager WÜ_116 wird dabei das durch den Absorber und Kondensator erwärmte Kühlwasser so gekühlt, dass über das Mischventil M_111 die Eintrittstemperatur T_111 am Absorbereintritt auf die gewünschte Solltemperatur geregelt wird. Über die Messung der externen Ein- und Austrittstemperatur, den Volumenstrom und den Druck lassen sich die extern übertragenen Wärmeströme für einen stationären Messbetrieb ist es ebenfalls erforderlich, die internen Massenströme möglichst in einem engen Bereich konstant zu regeln. Die über Coriolis Massedurchflussmesser M_13, M_14 und M_15 gemessenen Massenströme werden ermittelt. Die Volumenströme werden über frequenzgeregelt Pumpen sichergestellt. Ethanol, der reichen und der armen Salzlösung werden über die frequenzgeregelt Pumpen P_13, P_14 und P_15 eingestellt. Um einen Trockenlauf der Pumpen zu vermeiden, sind in sämtlichen Sumpfen der Behälter Vibrationsgrenzschnalter (L_132, L_136, L_14, L_15) zur Überwachung des unteren Grenzstandes eingebaut. Im Fall des Kondensators soll durch das flüssige Kältemittel im Sumpf ein Durchschlagen des Dampfes vom unteren Behälter mit dem höheren Druck verhindert werden. Das druckluftgesteuerte Regelventil R_13 dient dabei der Regelung des vom Kondensator in den Verdampfer zurückströmenden Kältemittels, dessen Massenstrom wiederum von einem Coriolis Massedurchflussmesser M_131 gemessen wird.

Des Weiteren werden die Drücke in den Behältern und den Rohrleitungen gemessen sowie die Temperaturen an den Ein- und Austrittsstellen der Komponenten und den internen Wärmeübertragern.

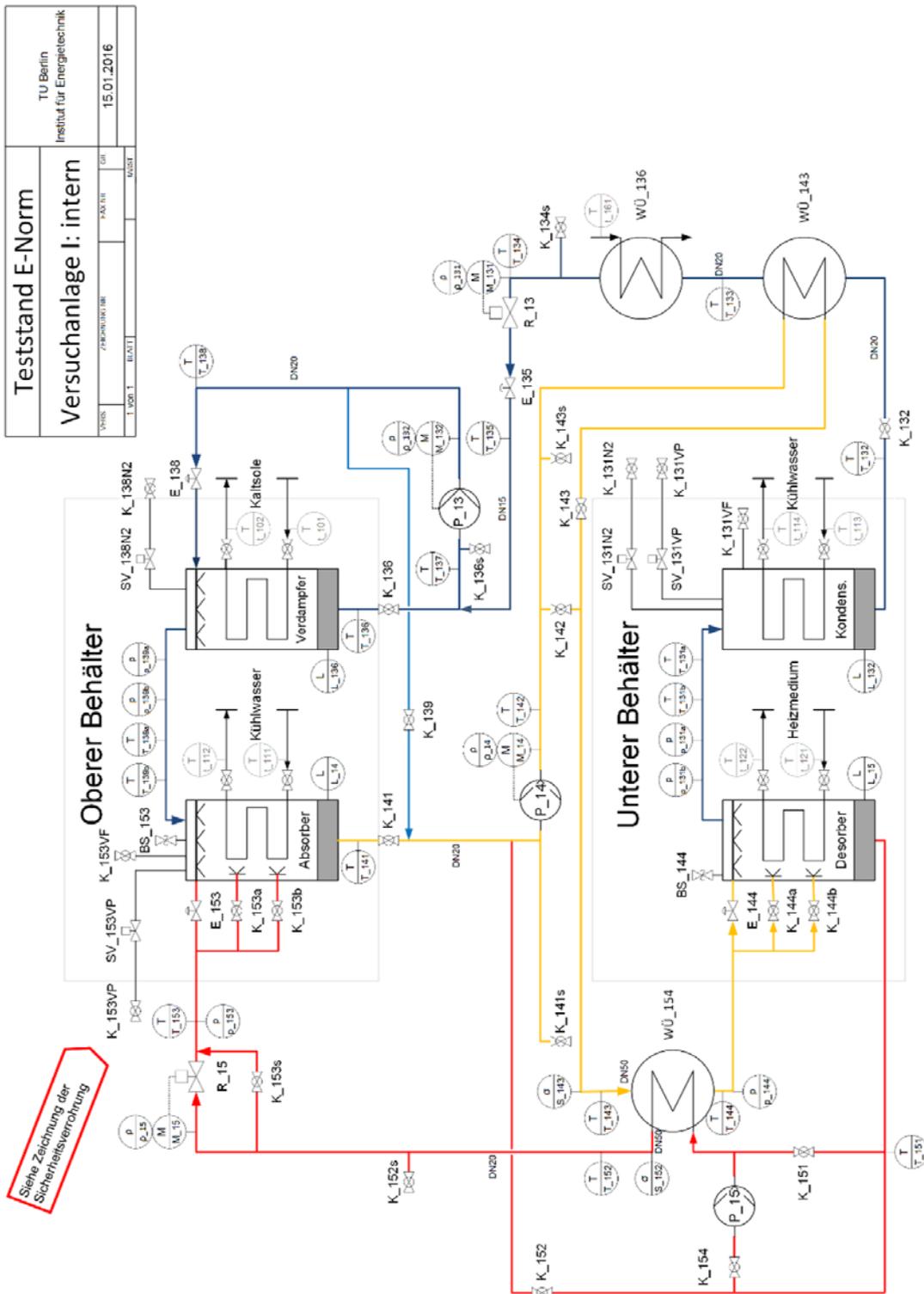


Abbildung 23 – Fließbild der internen Kreisläufe samt Messtechnik der Versuchsanlage I

Versuchsanlagenbau

Als Grundlage für die Werkstoffauswahl der Apparate wurden den Projektpartnern verschiedene Materialproben zur Verfügung gestellt, um Korrosionstests durchzuführen. Als geeigneter Werkstoff wurde der Duplex Werkstoff 1.4462 und Austenit 1.4571 ermittelt und für die weitere Entwicklung zugrunde gelegt.

Das grundlegende Design der Apparate soll in kubischer Form realisiert werden. Dies ermöglicht eine kompakte Bauweise und bietet den Vorteil einer teilautomatisierten Laserfertigung im Hause Fischer. Begonnen wurde mit der Versuchsanlage 2 (VA2) da die Realisierung als einfacher und schneller umzusetzen bewertet wurde. Erst im zweiten Schritt wurde die Versuchsanlage 1 (VA1) konstruiert und gebaut.

Die VA1 stellte eine hohe Anforderung an die Betriebssicherheit. Die Anlage ist für einen maximal zulässigen Betriebsdruck (PS) von 6 bar(a) und einer maximal zulässigen Betriebstemperatur (TS) von 200 °C konzipiert. Zusätzlich musste pro Behältereinheit eine entsprechende Berstscheibe integriert werden. Eine weitere wichtige Forderung stellte die Anlagendichtheit dar. Hier musste eine Leckrate von 1×10^{-4} mbar l/s eingehalten werden.

Aufgrund der Betriebsbedingungen musste das Regelwerk AD-2000 nach Druckgeräterichtlinie 97/23/EG angewendet werden. Die Anlage wurde aufgrund ihres Volumens dem Konformitätsbewertungsverfahren Modul G, Kategorie IV, Fluidgruppe 1 zugeordnet und eine Entwurfsprüfung durch eine entsprechend benannte Stelle musste durchgeführt werden.

Das Regelwerk AD-2000 bezieht sich weitgehend auf runde Behälterformen. Der rechnerische Festigkeitsnachweis für die gewählte kubische Bauform ist nach den Berechnungsgrundlagen nach AD-2000 nur bedingt möglich. Dieser musste speziell für diese Anlage mit einer Finite-Elemente-Analyse durchgeführt werden. Diese Simulation wurde in Zusammenarbeit mit der Fa. Lauterbach Verfahrenstechnik erstellt und war die Berechnungsgrundlage für die Entwurfsprüfung.

Für die Beherrschung der halbautomatisierten Laserfertigung der Behälter musste die Fa. Fischer aufgrund der erforderlichen Blechwandstärken zusätzliche Verfahrensprüfungen durchführen. Diese sind im Rahmen der Schlussprüfung durch eine benannte Stelle, neben dem Nachweis der Eignung der Schweißer (Schweißerprüfung), zwingend erforderlich. Zum Ermitteln der benötigten Schweißparameter mussten entsprechende Schweißversuche an der Laseranlage durchgeführt werden. Die Beurteilung der Schweißnähte erfolgte durch die hausinterne Qualitätssicherung sowie die Fa. ZFP Schreiber aus Dettenheim.

Die VA1 wurde wie geplant gefertigt und erreichte auch die geforderte Dichtheit (Leckrate). Diese wurde mittels eines Helium-Lecksuchgerätes durch einen Integraltest bestätigt.

Die abschließende Druck- und Schlussprüfung der Anlage wurde durch den TÜV SÜD Freiburg durchgeführt und die entsprechenden Zertifikate ausgestellt.

Die Anlage wurde im September 2015 an die TU Berlin ausgeliefert. Die folgenden Abbildung 24 und Abbildung 25 zeigen die Konstruktionszeichnungen.

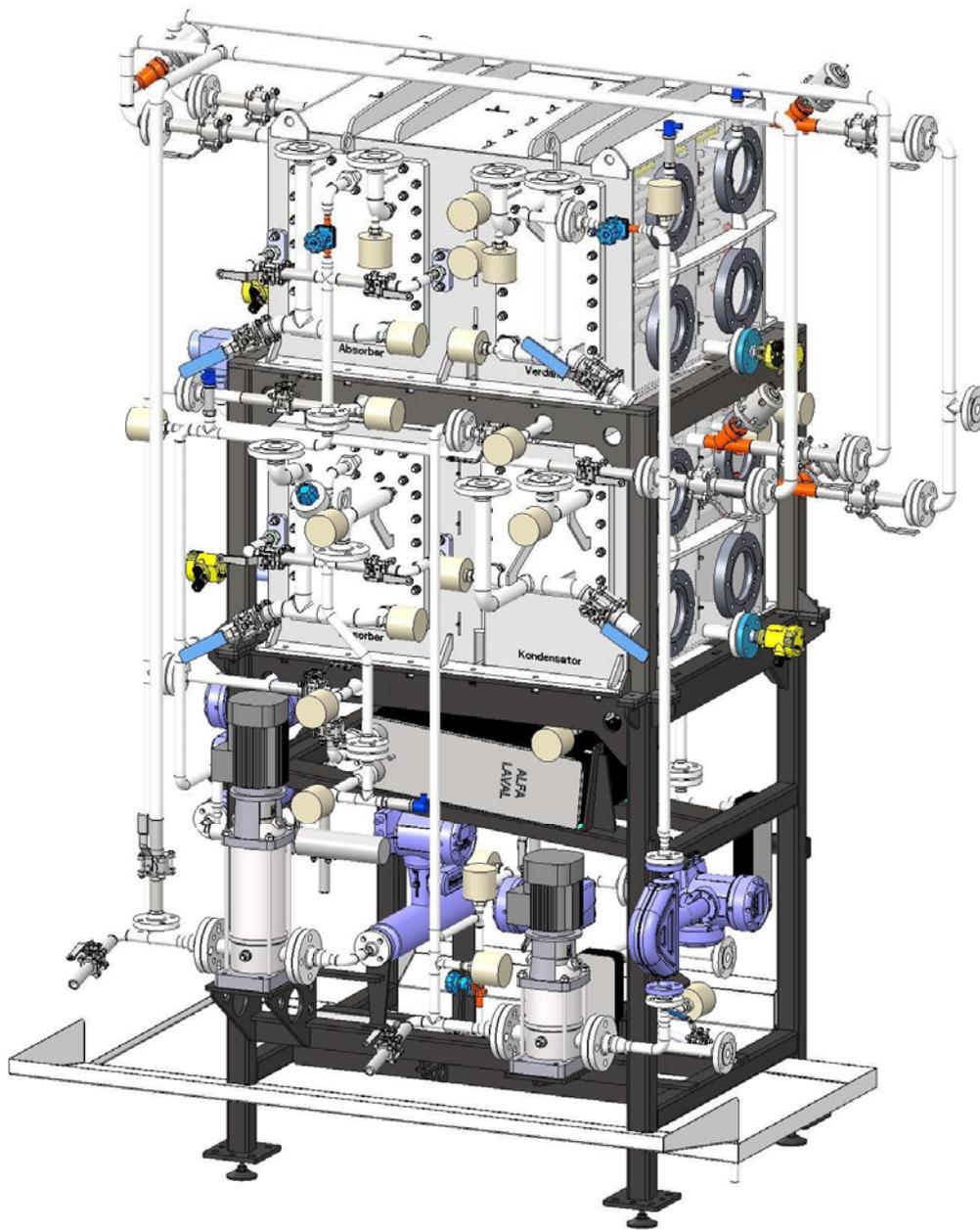


Abbildung 24 – Konstruktion Versuchsanlage 1 (VA1) Vorderansicht

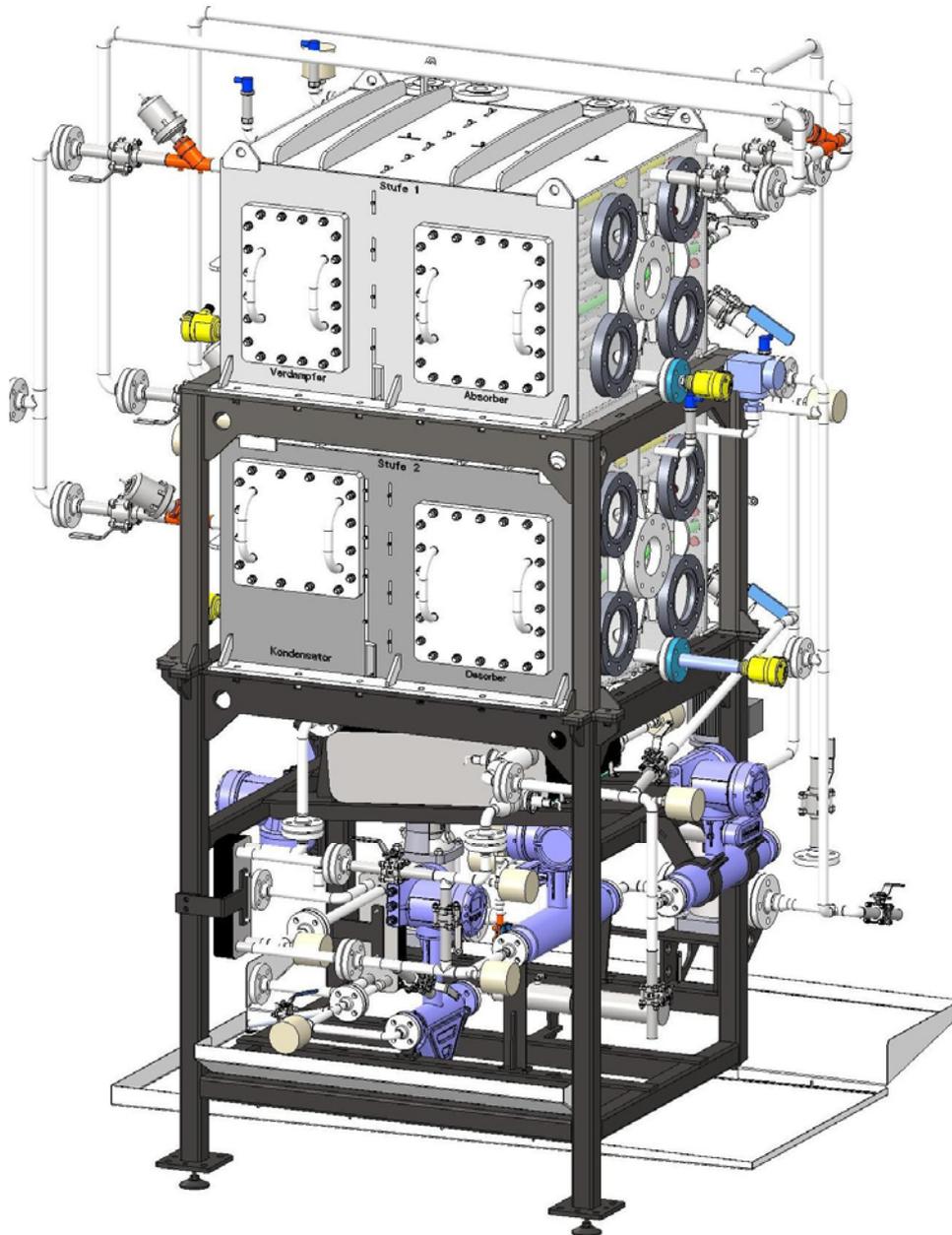


Abbildung 25 – Konstruktion Versuchsanlage 1 (VA1) Rückansicht

Anlagenbetrieb

Durch die Wahl des Kältemittels Ethanol sind gegenüber dem Kältemittel Wasser deutlich erhöhte Sicherheitsanforderung an die Absorptionskälteanlage sowie den Versuchsstand gegeben. Nach der erforderlichen Gefahrenanalyse war es notwendig ein Explosionsschutzkonzept für den Stillstand, die Wartung und den Betrieb der geschlossenen Absorptionskälteanlage zu entwickeln, da Ethanol mit Luft explosionsfähige Gemische bilden kann. Die ionische Flüssigkeit [EMIM][DEP] wurde im Zuge der Gefahrenanalyse im DSC-Verfahren bis 200°C untersucht und es ergaben sich keine Ausgasungs- oder Zersetzungsprodukte und damit hieraus keine

potentiell explosionsfähigen Stoffe. Daher ist für das Explosionsschutzkonzept nur das Kältemittel Ethanol zu berücksichtigen.

Den Umgang mit explosionsfähigen Atmosphären nach dem aktuellen Stand der Technik gibt die TRBS 2152, Teil 2 wieder. Demnach werden Explosionsschutzmaßnahmen in drei Kategorien unterteilt. Die Verhinderung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphären (primärer Explosionsschutz) sollte danach immer der erste Ansatz sein. Sollte die Bildung einer explosionsfähigen oder gefährlichen explosionsfähigen Atmosphäre nicht wirksam verhindert werden können, so sind Maßnahmen zu ergreifen, welche die Zündung einer explosionsfähigen Atmosphäre unterbinden (sekundärer Explosionsschutz). Sollte auch eine Zündung der explosionsfähigen Atmosphäre nicht ausgeschlossen werden können, so sind die Auswirkungen potentiellen Explosion bestmöglich zu reduzieren (tertiärer Explosionsschutz). Im Folgenden werden die Maßnahmen des Explosionsschutzkonzeptes der geschlossenen Absorptionskälteanlage in Anlehnung an die TRBS 2152 Teil 2 vorgestellt. Ist in einer Anlage ein Stoff, der potentiell explosionsfähig im Gemisch mit Luft ist, jedoch im vorgesehenen Prozess keine Reaktionspartner zur Bildung explosionsfähiger Gemische vorhanden sind, so kann die Bildung von explosionsfähigen Atmosphären in und um Anlagen effektiv vermieden werden, wenn die Anlage auf Dauer technisch dicht ist.

Aufgrund der vielfältigen Messtechnik und die Notwendigkeit diese Messtechnik im auch austauschen zu können, war es nicht möglich die Absorptionskälteanlage ausschließlich mit auf Dauer technisch dichten Verbindungen, wie Schweißverbindungen, aufzubauen. Da jedoch bereits kleinste Mengen von nicht kondensierbaren Gasen den Absorptionskälteprozess deutlich stören, musste für die Kälteanlage zumindest eine technische Dichtheit vorliegen, welche mit einer Leckrate von kleiner als 10^{-4} mbar/(l·s) spezifiziert und vor Inbetriebnahme auch nachgewiesen wurde. Wenn die technische Dichtheit einer Anlage durch Überwachung ständig überprüft wird, kann diese wie eine auf Dauer technisch dichte Anlage behandelt werden. Durch die nachfolgend beschriebene Überwachung konnte die Bildung von gefährlichen explosionsfähigen Atmosphären in der Absorptionskälteanlage damit wirkungsvoll unterbunden werden.

Die Überwachung der Absorptionskälteanlage erfolgt über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) und eine Gaswarnanlage. Die Gaswarnanlage besitzt 4 Ethanol-Sensoren, welche auf drei unterschiedlichen Höhen an drei unterschiedlichen Positionen an der Absorptionskälteanlage sowie einer außerhalb der zusätzlichen Einhausung platziert sind. Da Ethanoldampf schwerer als Luft ist, ist ein Absinken von Ethanol zu erwarten. Die Sensoren besitzen 3 Alarmstufen, welche anschlagen, wenn 20%, 40% bzw. 100% der Ethanolkonzentration erreicht ist, welche für eine explosionsfähige Atmosphäre notwendig wäre (untere Explosionsgrenze UEG). Schlägt mindestens einer der Sensoren an, so wird optisch über eine Blitzleuchte und per SMS an den Projektleiter vor der Ethanoldetektion gewarnt. Die SPS verarbeitet die Messwerte der Gaswarnanlage ebenfalls weiter, wodurch die Daten über den Webserver der SPS auch aus dem internen Netz über einen Webbrowser eingesehen werden können.

Die SPS ist gleichzeitig für die Überwachung des Inneren der Absorptionskälteanlage zuständig. Über die Messung des Druckes und der Temperatur in dem Behälter wird der Luftanteil innerhalb der Anlage berechnet. Sind keine Luft oder andere nicht kondensierbare Gase in der Anlage vorhanden, so muss der gemessene Druck immer mit dem Dampfdruck von reinem Ethanol bei der gemessenen Temperatur übereinstimmen. Abweichungen von dem erwarteten Druck geben also den genauen Molanteil an anderen Komponenten innerhalb der Anlage wieder. Bei einer konstanten spezifizierten Leckrate von 10^{-4} mbar/(l·s) ist für diese Absorptionskälteanlage das Erreichen einer Luftkonzentration, welche mit Ethanol eine explosionsfähige Atmosphäre bildet, nach über 16 Jahren zu erwarten. Daher wären bei regelmäßiger Überwachung und Erhaltung dieses Zustandes keine weiteren Explosionsschutzmaßnahmen notwendig, aber aufgrund der fehlenden praktischen Erfahrung mit Ex-Atmosphären am Fachgebiet ergriffen.

Da die vorgestellte Absorptionskälteanlage erstmals aufgebaut und untersucht wird, ist damit zu rechnen, dass auch Umbaumaßnahmen oder Untersuchungen interner Komponenten und Stoffe durchgeführt werden. Daher sind für den Forschungsbetrieb höhere Maßstäbe anzusetzen, als für eine kommerzielle Nutzung einer industriell gefertigten Absorptionskälteanlage, um trotzdem die Sicherheit der in deren Umfeld arbeitenden Personen zu gewährleisten. Da während Umbaumaßnahmen und Probeentnahmen ggf. Luft in die Anlagen eindringen oder Ethanol aus der Anlage entweichen kann, sind sowohl Maßnahmen zur Wiederherstellung einer nicht explosionsfähigen Atmosphäre notwendig, als auch dafür Sorge zu tragen, dass eine weitere Überwachung auch bei Vorhandensein einer explosionsfähigen Atmosphäre möglich bleibt. Daher wurden zusätzliche primäre Explosionsschutzmaßnahmen sowie weitere sekundäre und auch tertiäre Schutzmaßnahmen ergriffen.

Da kleinste Mengen nicht kondensierbarer Gase den Absorptionskälteprozess bereits weit vor Erreichen einer explosionsfähigen Atmosphäre stark stören, muss die Möglichkeit gegeben sein, diese Gase vor oder im Betrieb zu entfernen. Hierfür ist eine Vakuumpumpe notwendig, da sich die Absorptionskälteanlage im Stillstand und auch während eines Großteils der Betriebszeit im Unterdruck befindet. Da sich im Dampfraum fast ausschließlich Ethanoldampf befinden wird, würde sich das unter Druck in der Vakuumpumpe kondensierende Ethanol im Vakuumpumpenöl sammeln und diese beschädigen. Um dies zu vermeiden gibt es einen Gasballast, welcher Umgebungsluft oder bspw. auch Stickstoff aus einer Gasflasche dem Schöpfraum der Vakuumpumpe beimischt. Wenn Luft als Gasballast verwendet wird, kann sich je nach Temperatur des angesaugten Dampfes bzw. dessen Druck eine explosionsfähige Atmosphäre im Schöpfraum bilden. Da keine Stickstoffleitung zur Verfügung stand und der Betrieb einer nicht explosionsgeschützten Vakuumpumpe mit Stickstoffflasche keine langen Betriebszeiten ermöglicht, wurde eine explosionsgeschützte Vakuumpumpe zur Verwendung mit Umgebungsluft als Gasballast verwendet. Diese Vakuumpumpe besitzt die Explosionsschutzkategorie I und darf damit dauerhaft explosionsfähige Gemische fördern.

Für den Fall, dass die Vakuumpumpe ausfällt oder nicht ausreicht, um eindringende Gase zu entfernen oder die Anlage bei einem Umbau für längere Zeit geöffnet werden muss, steht eine Stickstoffinertisierung zur Verfügung. Die

Stickstoffinertisierung fördert Stickstoff aus einer Gasflasche bis zu leicht erhöhtem Druck (ca. 100mbar oberhalb) als Umgebungsdruck in die Absorptionskälteanlage, wodurch das Eindringen von anderen Gasen, welche explosionsfähige Gemische bilden könnten, unterbunden wird. Die Stickstoffinertisierung erfolgt automatisch, sobald die Luftkonzentration in der Anlage so hoch ist, dass 50% der oberen Explosionsgrenze (OEG) erreicht sind oder wenn ein schneller Druckanstieg, der nicht mit einem Temperaturanstieg einhergeht, detektiert wird. Die Stickstoffinertisierung kann auch manuell vor einem Umbau durchgeführt werden. Der Projektleiter erhält in jedem Fall eine Hinweis-SMS.

Um bei Detektion von Ethanol außerhalb der Kälteanlage wieder eine ethanolfreie Atmosphäre zu schaffen, wurden zum einen die Ausbreitungsmöglichkeiten durch eine zusätzliche Einhausung eingeschränkt und zum anderen eine automatische, kontrollierte, explosionsgeschützte Raumlüftung dieser Einhausung implementiert. Außerdem befindet sich unter der gesamten Absorptionskälteanlage eine Auffangwanne, welche ggf. flüssig ausgetretenes Ethanol in einen Behälter mit nur kleiner Öffnung abführt und so die Dampfbildung aus einer Ethanollecke minimiert. Die Raumlüftung wird automatisch eingeschaltet, wenn ein Ethanol-Sensor eine Ethanolkonzentration detektiert, die oberhalb von 20% der UEG liegt, und ermöglicht mit einer Luftwechselrate von ca. 20 das Entfernen austretenden Ethanoldampfes. Der Projektleiter erhält automatisch eine Informations-SMS. Wird zu einem Zeitpunkt 40% der UEG erreicht, bleibt die Lüftung dauerhaft angeschaltet und muss zum Ausschalten erst quittiert werden. Gleichzeitig werden, sofern sich die Anlage im Betrieb befindet, alle Wärmequellen ausgeschaltet, sodass innerhalb der Kälteanlage der Druck bis unter Umgebungsdruck sinkt und somit kein Ethanol von innerhalb der Anlage mehr austreten kann.

Um zusätzlich die Zündung einer potentiell explosionsfähigen Atmosphäre zu verhindern, wurden ausschließlich explosionsgeschützte elektrische Geräte und Sensoren in und um die Versuchsanlage verbaut. Dabei sind alle Geräte, welche innerhalb der Kälteanlage liegen oder direkten Kontakt mit den internen Medien haben, als Explosionsschutzkategorie II oder stärker ausgeführt und alle Geräte außerhalb der Anlage mit Explosionsschutzkategorie III. Geräte der Explosionsschutzkategorie II dürfen regelmäßig explosionsfähigen Atmosphären ausgesetzt sein (<3 mal/Tag; max. 10h), während Geräte der Explosionsschutzkategorie III nur selten explosionsfähigen Atmosphären ausgesetzt sein dürfen (<10 x 0,5 h/a). Gleichzeitig sind alle Bauteile ausreichend geerdet und es gibt keine heißen Oberflächen, die über 220°C heiß werden können, wodurch auch eine Zündung durch passive Bauteile und heiße Oberflächen unterbunden ist. Für den Fall, dass trotz der sekundären Explosionsschutzmaßnahmen trotzdem eine gefährliche explosionsfähige Atmosphäre gezündet wird, besitzen die Anlagenbehälter Berstscheiben, welche bei einem Druck von 4,5 bar absolut öffnen und den Explosionsdruck über kurze ausreichend große Rohrleitungen aus dem Gebäude abführen. Dadurch wird ein unkontrolliertes Bersten des Behälters und damit die Druckausbreitung im Versuchsraum unterbunden. Außerdem wird das Ausmaß von Personenschäden durch Warnung durch das Aufleuchten der Blitzleuchte bei Ethanol-Detektion außerhalb der Versuchsanlage gewährleistet.

Das Explosionsschutzkonzept hat sich im Anlagenbetrieb erwartungsgemäß bewährt und es kam zu keinen kritischen Zuständen durch Bildung von explosionsfähigen Gemischen. Auch die Stillstandsinerterisierung mit Stickstoff wurde bereits bei kurzzeitigem Stromausfall erfolgreich eingeleitet.

2.4 Ergebnisse (AP 7)

Nach erfolgreicher Inbetriebnahme des Teststandes samt Versuchsanlage I im 3. Quartal 2016 konnten die ersten experimentellen Versuche und Messreihen durchgeführt werden, welche im April 2017 auf der Konferenz zu den thermophysikalischen Eigenschaften und Transportprozessen von Kältemitteln in Südkorea (TTPR 2017) präsentiert wurden [29]. An dieser Stelle sollen die wesentlichen Ergebnisse und Erkenntnisse aus dem Vergleich zwischen Experimenten und Simulationen gezogen werden.

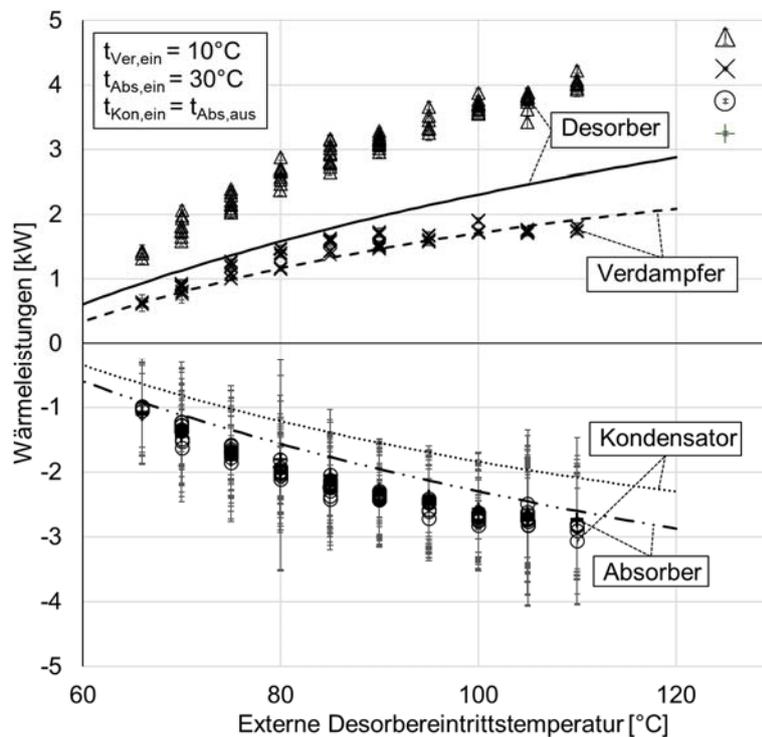


Abbildung 26 – Extern übertragene Wärmeleistungen an den vier Hauptwärmeübertragern der geschlossenen Absorptionskälteanlage (Simulation Linien, Markierungen repräsentieren experimentelle Werte) [29]

Abbildung 26 zeigt den Verlauf der extern übertragenen Wärmeleistungen an den vier Hauptwärmeübertragern. Es sind sowohl experimentell ermittelte (Markierungen) als auch simulierte Ergebnisse (Linien). Bei dieser Messreihe wurden die externen Eintrittstemperaturen des Absorbers und des Verdampfers auf 30°C und 10°C konstant gehalten und die externe Eintrittstemperatur in den Desorber von 66°C bis auf 110°C schrittweise gesteigert. Die weiteren geregelten und somit konstant eingestellten Prozessparameter zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3 – Versuchsbedingungen Experimentalbetrieb Versuchsanlage I

Größe	Wert	Einheit
Externe Volumenströme (Thermoöl, Kühlwasser, Kühlsole)	4	m ³ h ⁻¹
Massenstrom reiche Lösung	~200	kg h ⁻¹
Massenstrom arme Lösung	~193-197	kg h ⁻¹
Kältemittelumlauf Verdampfer	200	kg h ⁻¹
Externe Eintrittstemperatur Absorber	30	°C
Externe Eintrittstemperatur Verdampfer	10	°C

Grundsätzlich zeigt die Absorptionskälteanlage das erwartete Verhalten einer steigenden Kälteleistung mit zunehmender Antriebstemperatur im Desorber bei sonst konstanten Bedingungen. Allerdings nimmt die Zunahme der Kälteleistung mit zunehmender Desorbtemperatur zusehends ab und erreicht ab rund 100°C experimentell einen nahezu konstanten Wert von ca. 2kW. Im Verdampfer stimmen die experimentellen Daten (x) mit den simulierten Werten (gestrichelte Linie) sehr gut überein. Ganz anders sieht es bei den Antriebsleistungen im Desorber aus. Hier weichen die experimentell ermittelten Heizleistungen bei der höchsten Antriebstemperatur von 110°C mit 4kW um mehr als 1kW von der simulierten Heizleistung mit ca. 2,8kW ab. Ein ähnliches Verhalten ist auf der Rückkühlseite des Prozesses im Absorber und Kondensator des geschlossenen Absorptionskälteprozesses zu beobachten. Der experimentellen Kühlleistungen im Absorber (+) stimmen gut mit den simulierten Kühlleistungen (Strichpunktlinie) überein. Allerdings unterschreitet die simulierte Kühlleistung im Kondensator bei 110°C die experimentelle um knapp 1kW ähnlich der Abweichung im Desorber. Ein sehr wahrscheinlicher Grund der Abweichung zwischen Experiment und Simulation im Desorber und Kondensator liegt in einer Wärmebrücke zwischen dem Desorber- und Kondensatorsumpf. Die flüssige heiße Salzlösung im Desorber gibt dabei Wärme an das flüssige Ethanol im Kondensatorsumpf ab. Durch diesen Kurzschlusswärmestrom wird aus dem Kondensatorsumpf zusätzliches Ethanol verdampft und sofort wieder kondensiert. Dies führt direkt zur Erhöhung der Kühlleistung im Kondensator und indirekt über die Auskühlung der Salzlösung im Desorbersumpf über den Salzlösungswärmeübertrager zu einer niedrigeren Eintrittstemperatur in den Desorber. Dies hat zur Folge, dass auch die notwendige Heizleistung im Desorber zunimmt.

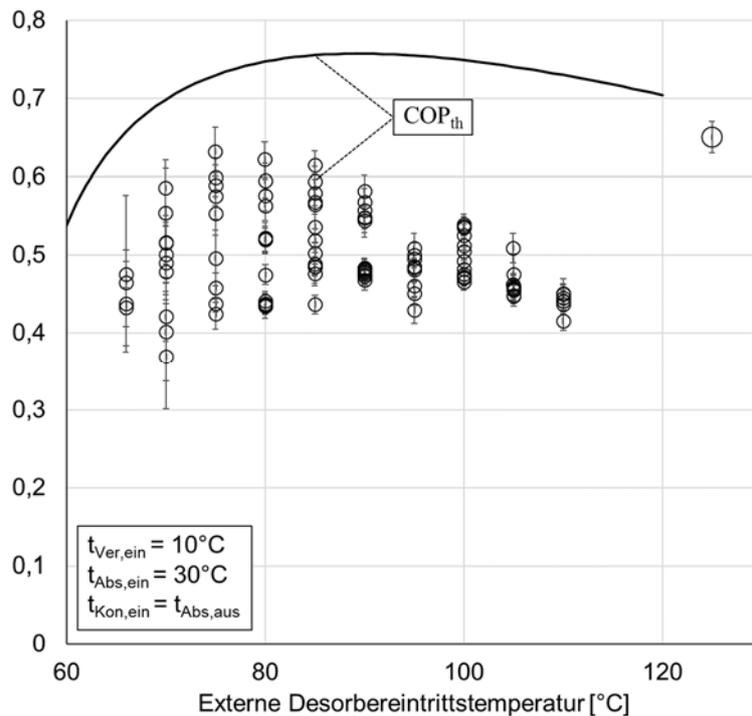


Abbildung 27 – Thermische Effizienz des geschlossenen Absorptionskälteprozesses (simulierte Werte durchgezogene Linie) [29]

Aufgrund der im Desorber durch diesen internen Verlustwärmestrom erhöhten Wärmeleistung im Experiment befinden sich die experimentell ermittelten thermischen Effizienzen (COP_{th}) mit 0,4 bis 0,6 unterhalb der simulierten Werte mit 0,6 bis 0,75 (Abbildung 27). Die insgesamt vergleichsweise kleinen Wärmeübertragerleistungen führen dazu, dass ein interner Verlustwärmestrom im Bereich von 1kW einen sehr großen negativen Einfluss auf die Effizienz der Anlage hat.

Diese Messreihe für eine externe Verdampfeintrittstemperatur von $10^{\circ}C$ ist sehr weit entfernt von der im Projekt angestrebten Zieltemperatur von $-20^{\circ}C$. Die Gründe für dieses Verhalten lassen sich mit den aufgenommenen Messwerten der internen Lösungs- und Kältemittelseite ermitteln.

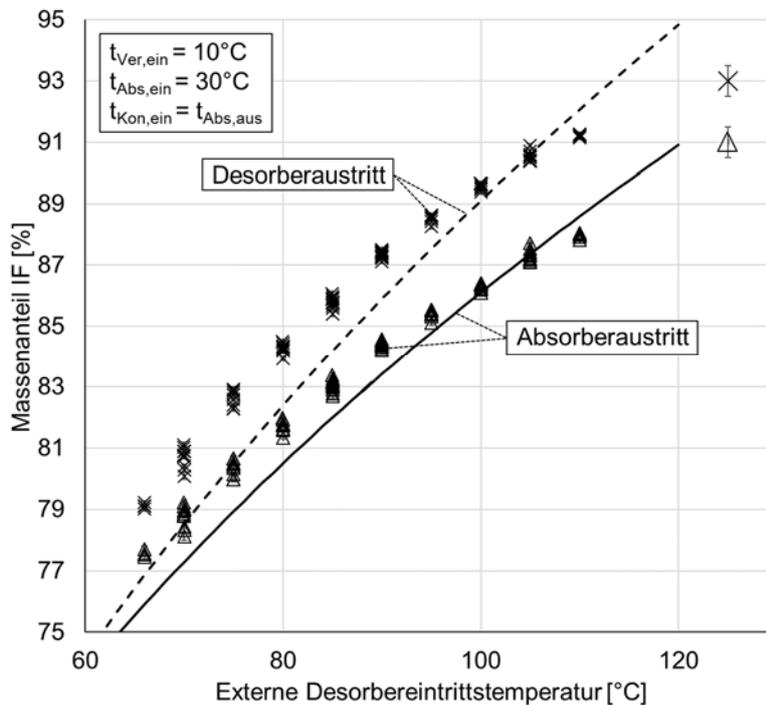


Abbildung 28 – Experimentell ermittelte (Markierungen) und simulierte (Linien) Massenanteile der ionischen Flüssigkeit [29]

Abbildung 28 zeigt den Verlauf der Salzmassenanteile bei Erhöhung der externen Desorbereintrittstemperatur von 66°C auf 110°C. Diese Massenanteile wurden aus den Messwerten der elektrischen Leitfähigkeit der Salzlösungen und der Lösungstemperatur ermittelt. Erwartungsgemäß steigen die Salzmassenanteile mit zunehmender Desorbereintrittstemperatur bei sonst gleichen Bedingungen an. Auch die Massenanteildifferenz zwischen Ab- und Desorberaustrittsstrom steigt aufgrund der Zunahme der Kälteleistung. Trotz dieser Steigerung der Salzmassenanteile kommt es jedoch offensichtlich nicht zu einer weiteren Steigerung der Kälteleistung wie in Abbildung 26 deutlich zu erkennen ist.

Eine wichtige Größe zur Bewertung des Absorptionsvorgangs stellt die Lösungsunterkühlung am Austritt des Absorbers dar. Es handelt sich hierbei um eine Temperaturdifferenz zwischen der theoretisch erreichbaren Gleichgewichtstemperatur der Salzlösung bei gegebenem Absorberdruck und der Mischzusammensetzung der Salzlösung am Absorberaustritt mit der tatsächlichen Salzlösungstemperatur:

$$\Delta T_{UK,Abs,aus} = T_{GGW}(x_{IF,Abs,aus}, p_{Abs}) - T_{Lsg,Abs,aus} \quad (16)$$

Die Gleichgewichtstemperatur T_{GGW} nimmt dabei mit steigendem Salzmassenanteil und Druck zu. In Abbildung 29 ist der gemessene Absorberdruck (Δ), die gemessene Austrittstemperatur der Salzlösung aus dem Absorbersumpf (x) sowie der Verlauf der Unterkühlung gezeigt. Der Absorberdruck nimmt mit zunehmender Desorbereintrittstemperatur aufgrund der Zunahme des Salzmassenanteils (vgl.

Abbildung 28) erst stärker ab, um dann bei höheren Desorbereintrittstemperaturen ab ca. 90°C nur noch sehr leicht zu sinken. Im Gegenzug dazu nimmt die gemessene Salzlösungstemperatur im Absorbersumpf leicht zu von ca. 31,5°C bei der niedrigsten Desorbereintrittstemperatur auf gut 34°C bei 110°C. Der abnehmende Absorberdruck sowie die leicht ansteigende Salzlösungstemperatur im Absorbersumpf würden allein betrachtet eigentlich zu einer Abnahme der Lösungsunterkühlung $\Delta T_{UK,Abs,aus}$ führen. Allerdings überkompensiert die Zunahme des Salzmassenanteils im Absorbersumpf diese Effekte und sorgt sogar für einen fast linearen Anstieg der Salzlösungsunterkühlung (○).

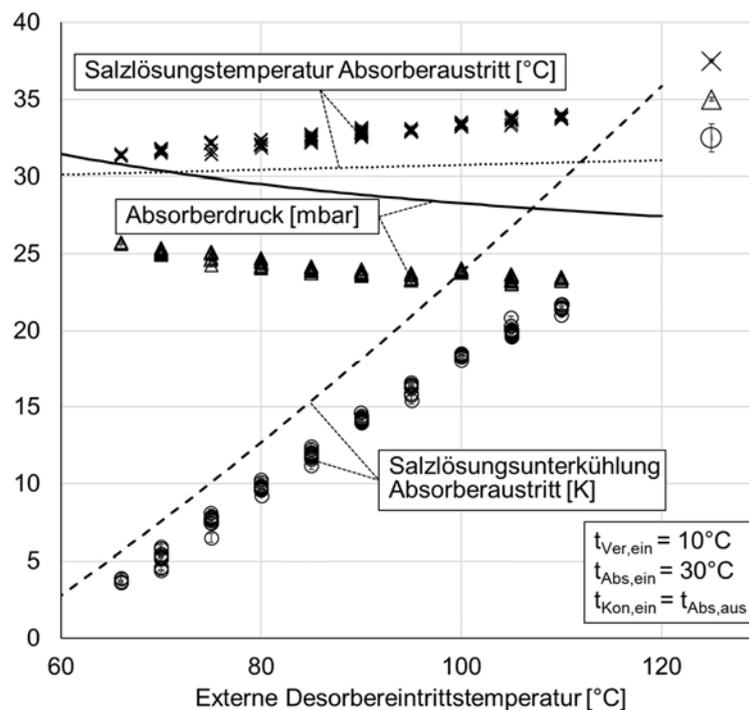


Abbildung 29 – Messdaten des Absorberdruckes (x), der Salzlösungstemperatur (Δ) im Absorbersumpf sowie der daraus ermittelten Salzlösungsunterkühlung (○); Simulationsergebnisse durch Linien dargestellt [29]

Sowohl der simulierte Absorberdruck (durchgezogene Linie) als auch die simulierte Salzlösungsaustrittstemperatur aus dem Absorber (gepunktete Linie) weichen offensichtlich systematisch von den experimentell ermittelten Werten ab. Der Grund hierfür ist noch nicht bekannt. Nicht zuletzt weicht dementsprechend auch die Salzlösungsunterkühlung systematisch und ebenfalls leicht in der Entwicklung von den Messdaten ab. Abgesehen von den absoluten Werten werden die Tendenzen und Abhängigkeiten von der Simulation gut wiedergegeben und sie bietet sich zumindest für einen relativen Vergleich unterschiedlicher Stoffpaarungen an.

Messungen unter 0°C

Die absorbensseitigen Einschränkungen bezüglich des erreichbaren Temperaturhubes verhindern die weite Unterschreitung des Gefrierpunktes von Wasser bei 0°C. Es wird dennoch durch Absenkung der externen Eintrittstemperatur des Kühlwassers in den Absorber auf 20°C der experimentelle Nachweis erbracht, dass dieses Stoffpaar prinzipiell dazu geeignet ist, Verdampferleistungen von unter 0°C zu erreichen.

Abbildung 30 zeigt die extern gemessenen thermischen Leistungen im geschlossenen Absorptionskälteprozess bei einer geregelten externen Verdampferleistung von -5°C. Die Verdampferleistung ist für diesen Betriebszustand mit rund 0,7 kW vergleichsweise gering, was wiederum mit der großen Salzlösungsunterkühlung zusammenhängt.

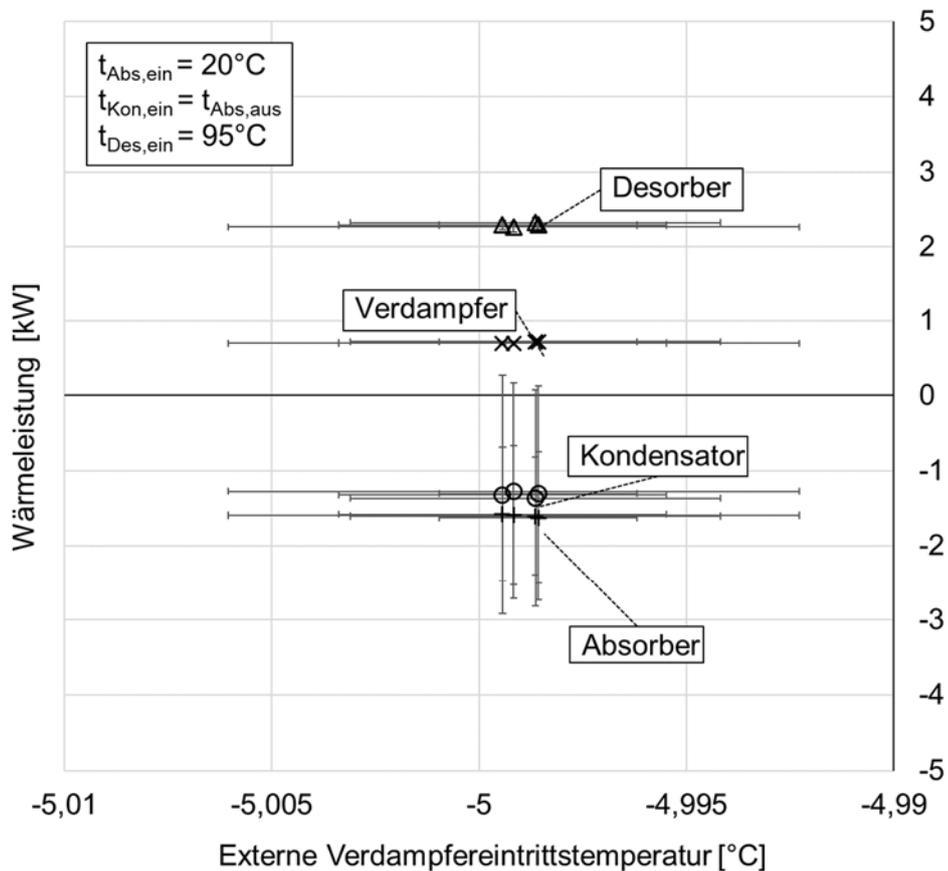


Abbildung 30 – Thermische Leistungen von Messungen bei -5°C externer Verdampferleistung

Die im Vergleich dazu recht große Desorberleistung von rund 2,2 kW führt zu den geringen thermischen Effizienzen von etwas über $\text{COP}_{\text{th}}=0,3$ in Abbildung 31.

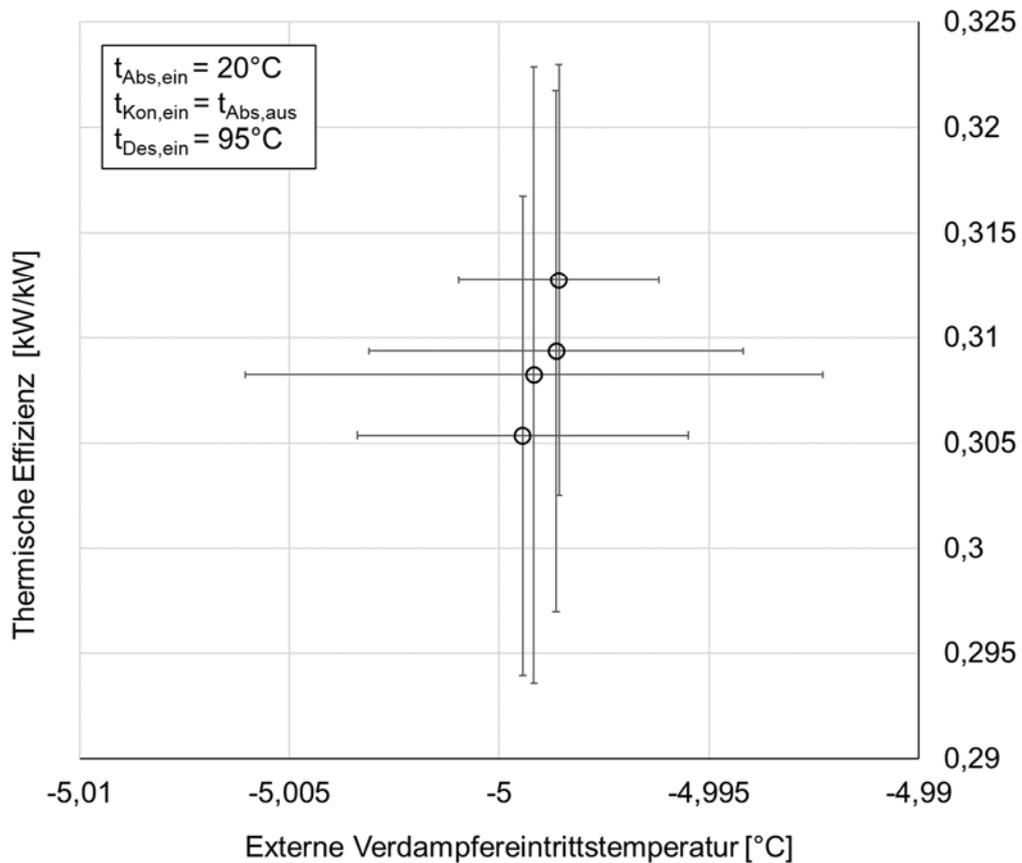


Abbildung 31 – Thermische Effizienz des Betriebes der geschlossenen Absorptionskälteanlage bei -5°C externer Verdampfereintrittstemperatur

2.5 Hinweise für den Pilotanlagenbau (AP 8)

Die Auswertung der experimentellen sowie der simulierten Daten der geschlossenen Absorptionskälteanlage mit dem Stoffpaar Ethanol/[EMIM][DEP] zeigt die prinzipielle Eignung dieses Arbeitspaares für die Kältebereitstellung auch unter 0°C .

Ein wesentlicher Nachteil dieser Stoffpaarung scheinen die sich negativ auf die Leistungsdichte auswirkenden, verminderten molekularen Transportparameter für Energie und Stoff zu sein. In Anlagen konventioneller Bauweise für wässrige Lithiumbromidlösung wird eine deutlich geringere Leistung übertragen als im Vergleich zu wässriger Lithiumbromid Lösung.

Nach intensiver Suche von alternativen Absorbentien stellt es sich als sehr schwierig heraus, eine ähnliche Kombination von molekularen Transportparametern finden zu können, wie z.B. bei wässriger Lithiumbromidlösung. Nicht zuletzt spielt die Zähflüssigkeit stark konzentrierter Lösungen an ionischen Flüssigkeiten dabei eine entscheidende Rolle. Nichtsdestotrotz sei erwähnt, dass gerade diese Konzentration auf eine nahezu reine ionische Flüssigkeit insbesondere in Bezug auf die Dampfdruckabsenkung nicht zu unterschätzende verfahrenstechnische Vorteile bietet.

Kubische Druckbehälter sind sehr aufwendig zu konstruieren. Besonders die erforderlichen Festigkeitsnachweise sind sehr zeit- und kostenintensiv. Eine halbautomatisierte Laserfertigung von solchen Apparaten macht nur bei großen Stückzahlen einen wirtschaftlichen Sinn.

Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass der Bau von solchen Anlagen sehr aufwendig ist. Eine wirtschaftliche, sinnvolle Fortführung und der Bau von evtl. kommerziell nutzbaren Anlagen sind aus der Sicht von fisher eco solutions momentan nicht gegeben.

Nach den in diesem Projekt gesammelten Erfahrungen sollten sich weiterführende Forschungen mehr um den verfahrenstechnischen Umgang mit diesen Schwierigkeiten beim Wärme- und Stofftransport auseinandersetzen als nach der Suche nach Ersatz für die bisherigen verbreiteten Arbeitsmedien in der Absorptionskältetechnik.

3 Die offene Luftentfeuchtungsanlage (VersuchsAnlage II - VAI)

3.1 Prozessbeschreibung (AP 1/2)

In offenen Lufttrocknungsanlagen wird die Umgebungsluft in direktem Kontakt mit einem Trocknungsmittel gebracht. Aufgrund verschiedener Wasserpartialdampfdrücke von Luft und Trocknungsmittel wird die Luftfeuchtigkeit oberhalb der Taupunkttemperatur ad- oder absorbiert.

Thermische betriebene Lufttrocknungsanlagen können adiabatisch oder intern-gekühlt gebaut werden. Die Letzteren haben gegenüber adiabatischen Übertragern den Vorteil, dass sie den bei gegebener Temperatur niedrigsten möglichen Gleichgewichtswasserdampfdruck bzw. im Desorber höchsten Gleichgewichtswasserdampfdruck über der Lösung aufrechterhalten. Dadurch wird die für den Massentransport entscheidende treibende Differenz zwischen Wasserdampfpartialdruck in der Luft und dem Gleichgewichtsdampfdruck über der Lösung so groß wie möglich gehalten, so dass vergleichsweise tiefe Taupunkttemperaturen bzw. absolute Luftfeuchten erreicht werden können [16], [19], [30], [31]. Aufgrund des notwendigen niedrigen Taupunkts, wird im Projekt eine intern-gekühlte Anlage bevorzugt.

Auch für die offene Luftentfeuchtungsanlage wurde sich daher für die berieselten Horizontalrohrbündel als technische Umsetzung entschieden. Prinzipiell bleibt daher die Modellierung der Lösungsseite identisch zu Kapitel 2.1, d.h. eine physikalische Modellierung der Wärme- und Stofftransportvorgänge am berieselten Horizontalrohr. Das bestehende Modell wird lediglich um die Betrachtung der Luftseite erweitert.

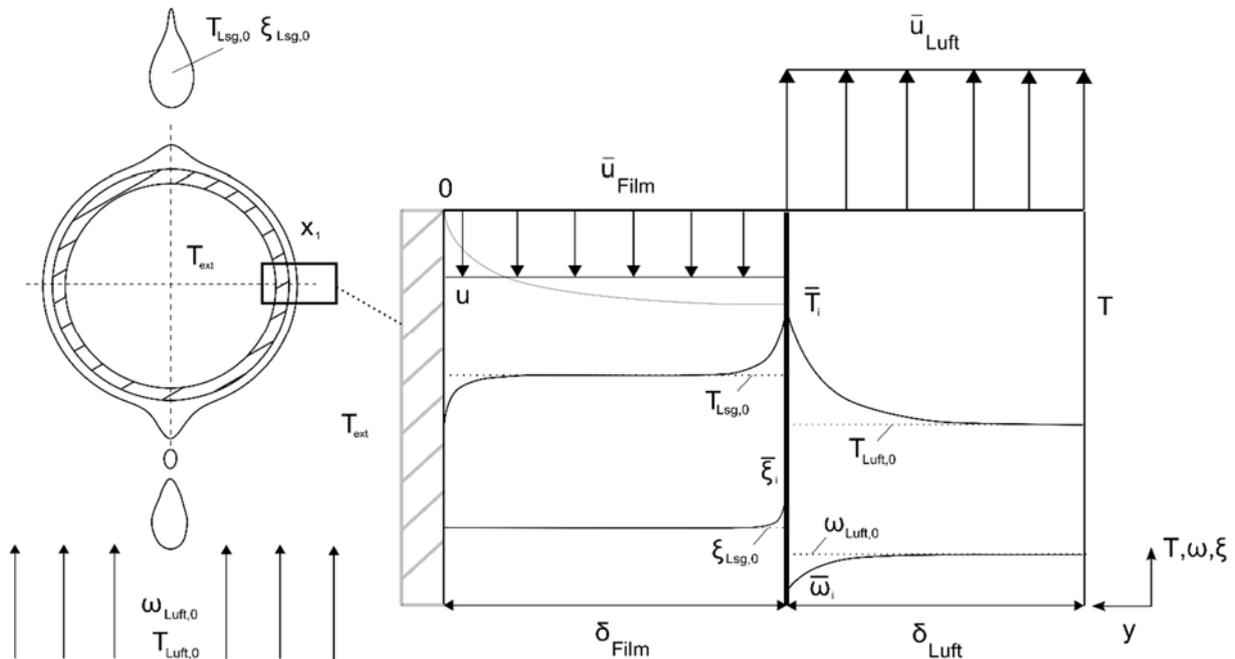


Abbildung 32 – Qualitativer Temperatur- und Wassermassenanteilsverlauf an einem von feuchter Luft umströmten und mit hygroskopischer Lösung besetzten Horizontalrohr

Abbildung 32 zeigt qualitativ den Temperatur- und Wassermassenanteilsverlauf an einem mit hygroskopischer Lösung besetzten und von zu entfeuchtender Luft umströmten Horizontalrohr. Die Luft strömt mit einer mittleren Luftgeschwindigkeit \bar{u}_{Luft} im Gegenstrom zur herabrieselnden Salzlösung. Das Ziel des offenen absorptiven Luftentfeuchtungsprozesses ist es, die absolute Luftfeuchte ω der aus dem Absorber austretenden Luft zu verringern. Hierfür wird eine hygroskopische wässrige Lösung als Absorbens eingesetzt. Diese Salzlösung absorbiert einen Teil des in der Luft befindlichen Wasserdampfes und sorgt aus diesem Grund für ein Absinken der absoluten Luftfeuchte ω_i an der Phasengrenzfläche zwischen feuchter Luft und der herabrieselnden Salzlösung. Infolgedessen steigt an der Oberfläche des Lösungsfilms sowohl der Wassermassenanteil ξ_i als auch durch Freisetzung der Absorptionswärme die Filmoberflächentemperatur T_i an.

Im Unterschied zum geschlossenen Absorptionskälteprozess ändern sich die Randbedingungen an der Filmoberfläche wie folgt. Die Energiebilanz an der Phasengrenzfläche wird um die Luftseite ergänzt, da der an die Luft übertragene Wärmestrom im Gegensatz zu dem um Größenordnungen weniger dichten Dampf im geschlossenen Prozess nicht vernachlässigbar ist:

$$D_{\text{Lsg}} \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=\delta_{\text{Film}}} \cdot \Delta h_{\text{Abs}} = \left| \lambda_{\text{Lsg}} \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{\text{Lsg}, y=\delta_{\text{Film}}} + \left| \lambda_{\text{Luft}} \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{\text{Luft}, y=\delta_{\text{Film}}} \quad (17)$$

Die freiwerdende Absorptionswärme verteilt sich nach Gleichung (17) abhängig von den jeweiligen Wärmeleitfähigkeiten auf die Luft und die Lösung. Die Betragsstriche tragen dem Vorzeichenwechsel der Temperaturgradienten Rechnung.

Das thermodynamische Phasengleichgewicht zwischen dem sich in der feuchten Luft befindlichen Wasserdampf und der absorbierenden Lösung wird ähnlich wie in AP 1a auf der Lösungsseite über einen möglichst einfachen Zusammenhang beschrieben:

$$p_{\text{H}_2\text{O},i} = f(\bar{T}_i, \bar{\xi}_i). \quad (18)$$

Der wesentliche Unterschied zum geschlossenen Absorptionskälteprozess besteht darin, den Wasserdampfpartialdruck an der Phasengrenzfläche zu ermitteln. Grundsätzlich lässt sich der Wasserdampfpartialdruck mit Hilfe der absoluten Luftfeuchte folgendermaßen ausdrücken:

$$p_{\text{H}_2\text{O},i} = p_{\text{ges}} \cdot \frac{\omega_i}{\underbrace{\tilde{M}_{\text{H}_2\text{O}} / \tilde{M}_{\text{Luft}}}_{\sim 0,622} + \omega_i}. \quad (19)$$

Über eine Wassermassenbilanz an der Phasengrenzfläche lässt sich auch für die noch unbekannte absolute Luftfeuchte an der Phasengrenzfläche ω_i ein Zusammenhang herstellen:

$$\left| \rho_{\text{Lsg}} \cdot D_{\text{Lsg}} \frac{\partial \xi}{\partial y} \Big|_{\text{Lsg},i} \right| = \left| \rho_{\text{Luft}} \cdot D_{\text{Luft}} \frac{\partial \omega}{\partial y} \Big|_{\text{Luft},i} \right|. \quad (20)$$

Gleichung (20) setzt den vom Film an der Phasengrenzfläche vom Film aufgenommenen Wassermassenstrom gleich dem von der Luft abgegebenen.

Mit Hilfe der vorgestellten Zusammenhänge lässt sich auch der offene Luftentfeuchtungsprozess anhand der relevanten molekularen Stoff-, Impuls- und Wärmetransportparameter des Absorbens und der Luft sowie der thermodynamischen Phasengleichgewichtsbeziehung für jedes Rohr lösen. Die Rohre werden dann in der Anlagensimulation miteinander entsprechend der Anlagenausführung zusammengefügt und berechnet.

3.1.1 Prozesssimulation

Die Simulation des offenen Luftentfeuchtungsprozesses ist sehr ähnlich aufgebaut wie die des geschlossenen Kälteprozesses. Die Salzlösungsseite inklusive der inneren Rohrströmung ist nahezu identisch, da auch für die Luftentfeuchtung berieselte Rohrbündel eingesetzt werden. Lediglich der Wärme- und Stofftransport innerhalb der Luftströmung muss hinzugefügt werden.

Auch die Modellierung der ionischen Flüssigkeiten erfolgt in gleicher Weise wie für den geschlossenen Absorptionskälteprozess.

Wärme- und Stoffübertrager

Die Übertrager werden wie auch in Kapitel 2.1 aus den von oben berieselten und anders als in der geschlossenen Anlage im Gegenstrom von unten mit feuchter Luft angeströmt. Die Rohre werden dabei im Fall des Absorbers mit Kühlwasser und im Desorber mit Heißwasser mit jeweils geregelter Eintrittstemperatur durchströmt.

Ein wesentlicher Unterschied zum geschlossenen Absorptionskälteprozess besteht darin, dass sich der Partialdruck des zu absorbierenden Stoffes, in diesem Fall des Wassers, während der Durchströmung des Behälters ändert. Da die Lösung und die Luft im Gegenstrom geführt werden, muss wieder eine Übertrageriteration durchgeführt werden. Dies geschieht so lange bis sich sowohl der Austrittsmassenanteil der Salzlösung, als auch die absolute Feuchte der Luft am Austritt des Behälters bis auf ein vorzugebendes Residuum nicht mehr verändern. Eine Behälterdruckiteration wie für den geschlossenen Absorptionskälteprozess ist nicht notwendig.

Anlageniteration

Da sämtliche Behälteraustrittszustände nach der Übertrageriteration ermittelt sind, findet die Übergabe der Salzlösungszusammensetzung und -temperaturen nach Durchströmen des Lösungswärmeübertragers statt. Die Iteration der Anlage findet so lange statt, bis sich die Salzlösungszusammensetzungen bis auf ein vorzugebendes Residuum nicht mehr ändern. Die Luft wird unabhängig mit einem geregelten Umgebungsluftzustand auf die Behälter verteilt. Daher bedarf es bezüglich der Luftseite keiner Iteration.

Die Ergebnisse der Anlagensimulation des offenen Luftentfeuchtungsprozesses werden zusammen mit den Messergebnissen in Kapitel 3.4 verglichen.

3.2 Auswahl der Arbeitsmedien (AP 3/4/5)

Die Erreichung der gewünschten Feuchte ist durch den Dampfdruck des Trocknungsmittels begrenzt. Demzufolge ist das entscheidende Auswahlkriterium für die Identifizierung geeigneter Salzlösungen für den beschriebenen Anwendungsfall die notwendige Dampfdruckabsenkung bei vorgegebenem Rückkühl- und Antriebstemperaturniveau sowie die erreichbare Taupunkttaupunkttemperatur, die im Kapitel 1 festgelegt wurden [19]. Das Vorgehen bei der Stoffauswahl erfolgt ähnlich wie in Abschnitt 2.2 für den geschlossenen Absorptionskälteprozess beschrieben. Die dort bereits gezeigten Dampfdruckdiagramme mit Wasser als Lösungsmittel können für den offenen Prozess als wichtige Informationsquelle herangezogen werden.

Die Grenzen der Betriebstemperaturen des Lufttrocknungsprozesses wurden mit einer maximalen Rückkühltemperatur T_K (T_1) von 40°C und einer maximalen Antriebstemperatur T_H (T_2) von 120°C angegeben, was bei einer treibenden Rückkühltemperaturdifferenz von 5K und einer treibenden Antriebstemperaturdifferenz von 10K mittleren Temperaturen der Lösung im Ab- $T_{L,A}$ bzw. Desorber $T_{L,D}$ von jeweils 45°C bzw. 110°C entspricht. Die zur Vermeidung von Kondensation und Vereisung bei der Kühlung notwendige absolute Luftfeuchte ω_{Ziel}

wird durch die Taupunktstemperatur von -20°C vorgegeben, die in etwa $0,7 \text{ gw/kg}_{\text{tr.Lu}}$ beträgt und einem Dampfdruck p_D von $0,85 \text{ mbar}$ entspricht.

Tabelle 4: Anforderungen an die Gleichgewichtsdampfdrücke des Absorbens

	Dampfdruckanforderung
Absorber	$p_L^{eq}(T_K = 45^{\circ}\text{C}, x_{Lk}) < 0,85 \text{ mbar}$
Desorber	$p_L^{GG}(T_H = 110^{\circ}\text{C}, x_{Lk}) > 40 \text{ mbar}$

Mit den in Tabelle 4 gezeigten Dampfdrücken lässt sich eine Vorauswahl von für den Anwendungsfall geeigneten ionischen Flüssigkeiten treffen. Über die Gleichgewichtsdampfdrücke hinaus sind die molekularen Transporteigenschaften von Bedeutung für die Anlagenauslegung. Dazu gehören die Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und der Diffusionskoeffizient der wässrigen Lösung der jeweiligen ionischen Flüssigkeit. Neben diesen Anforderungen sollten die eingesetzten ionischen Flüssigkeiten nicht toxisch oder brennbar sein, thermische Stabilität bis zur maximalen Anwendungstemperatur aufweisen und gegenüber dem Anlagenmaterial keine Korrosivität zeigen. Ein besonders wichtiger Faktor für den offenen Prozess ist die Geruchsneutralität der eingesetzten IF, da ansonsten die entfeuchtete Luft den Geruch aufnehmen könnte.

3.2.1 Stoffidentifikation

Als erstes Absorbens für den offenen Lufttrocknungsprozess wurde eine IF vorgeschlagen, welche auf dem Methansulfonat-Anion basiert. Diese sollte zum einen eine gute Kapazität gegenüber Wasser besitzen, als auch eine niedrige Viskosität zeigen.

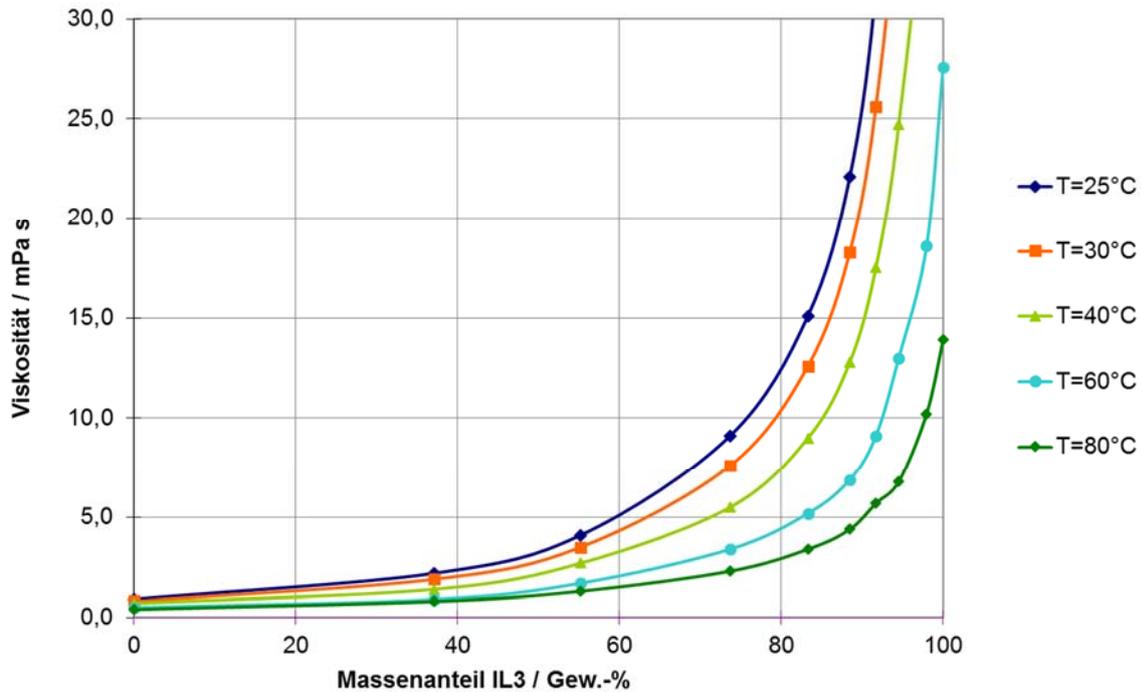


Abbildung 33 – Viskosität des Systems IL3/H₂O (Anion: Methansulfonat).

Die gemessenen Viskositäten in Abbildung 33 sehen sehr vielversprechend aus, weshalb ebenfalls die Dampfdrücke des Systems ermittelt wurden (siehe Abbildung 34). Aus den Dampfdruckergebnissen wird aber schnell klar, dass die geforderten Randbedingungen ($T > 45\text{ °C}$, $p_L < 0,85\text{ mbar}$) nicht eingehalten werden können.

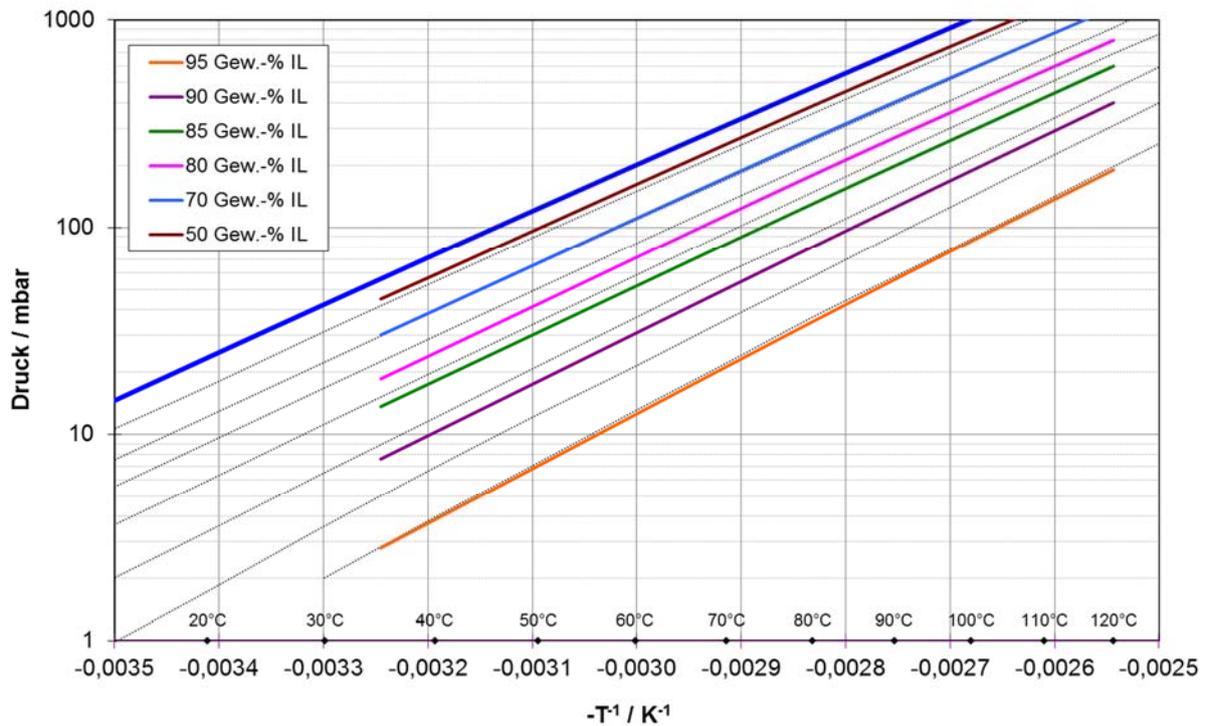


Abbildung 34 – van't Hoff Diagramm des Systems IL3/H₂O (Anion: Methansulfonat).

Daher wurde ein zweites System vorgeschlagen, dessen Stabilität zwar nicht der des Systems mit IL3 entspricht, aber aufgrund der relativ milden Desorptionstemperaturen ($< 70^{\circ}\text{C}$) ein durchaus geeigneter Stoff sein könnte. Die Messwerte in Abbildung 35 zeigen, dass der geforderte Druck auf jeden Fall eingehalten werden kann. Insgesamt zeigt das System IF4/Wasser eine sehr gute Dampfdruckerniedrigung.

3.2.2 Weitere Stoffdaten

Aufgrund der Ergebnisse der Dampfdruckmessung wurden weitere Stoffdaten, wie die Mischungsenthalpie (Abbildung 36), die spezifische Wärmekapazität (Abbildung 37), die Dichte (Abbildung 38), die Viskosität (Abbildung 39) und die elektrische Leitfähigkeit der Salzlösung (Abbildung 40) bestimmt.

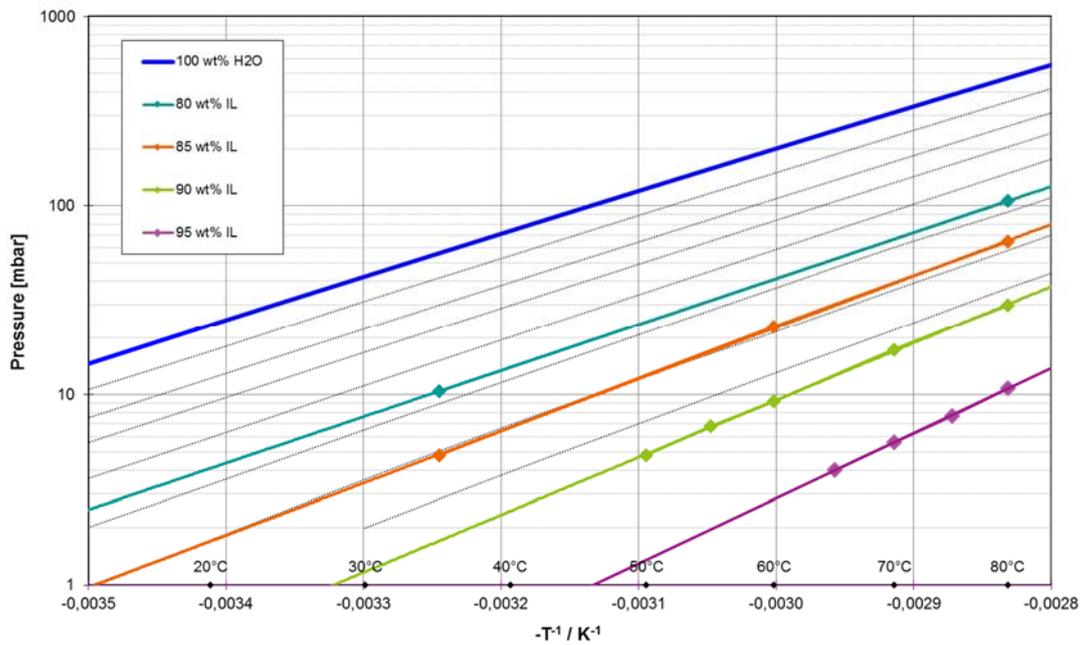


Abbildung 35 – van't Hoff Diagramm des Systems IF4/Wasser.

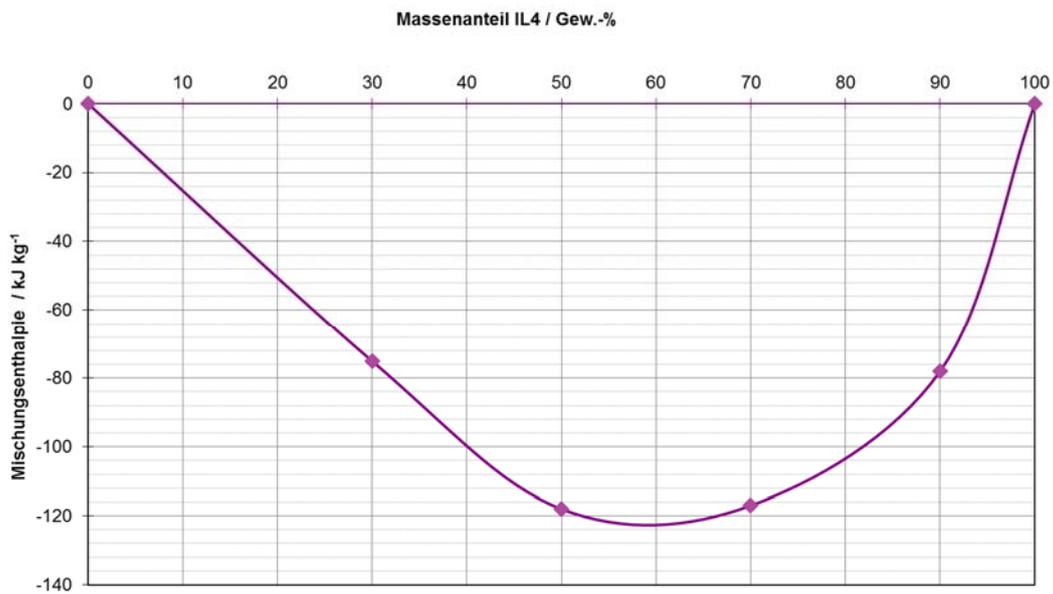


Abbildung 36 – Mischungsenthalpie des Systems IF4/Wasser bei 35 C.

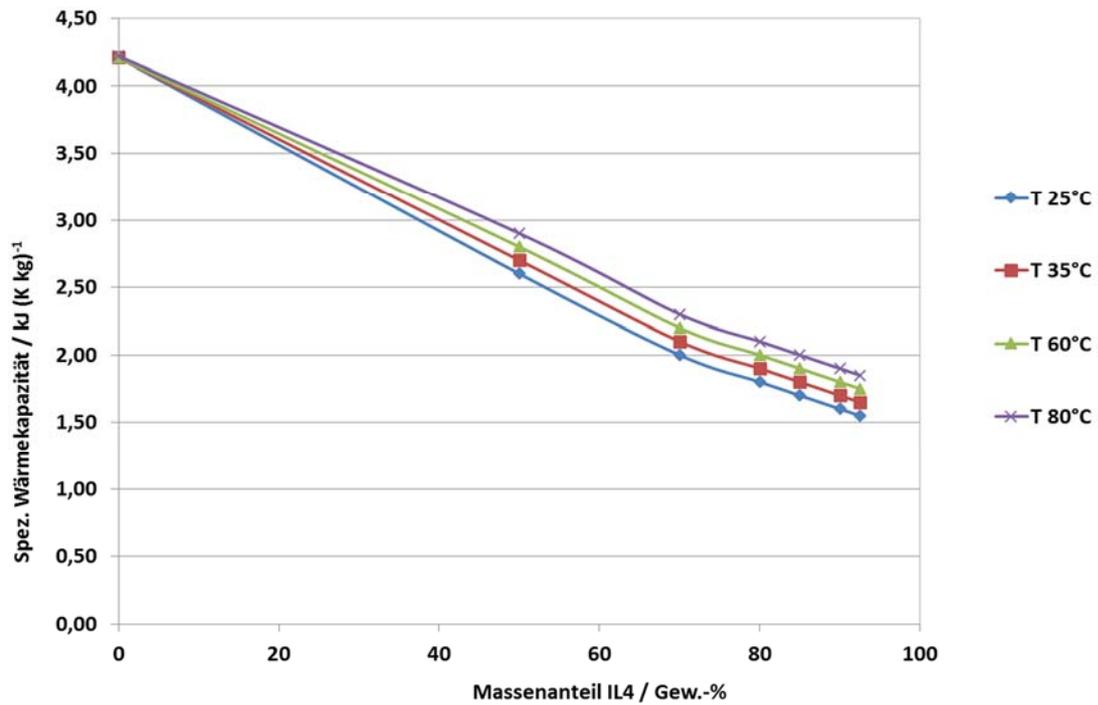


Abbildung 37 – Spez. Wärmekapazitäten des Systems IF4/Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

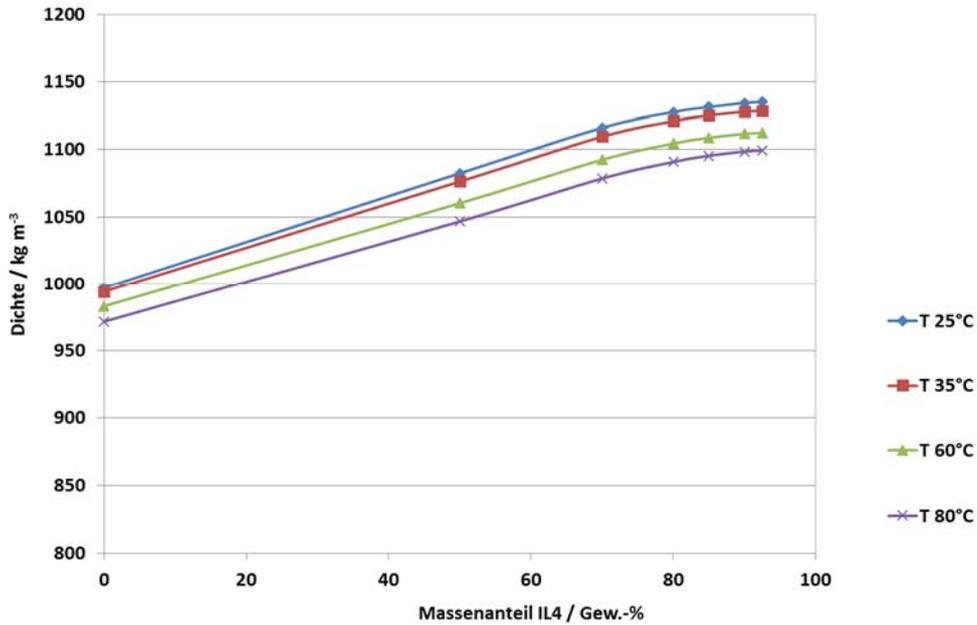


Abbildung 38 – Dichte des Systems IF4/Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

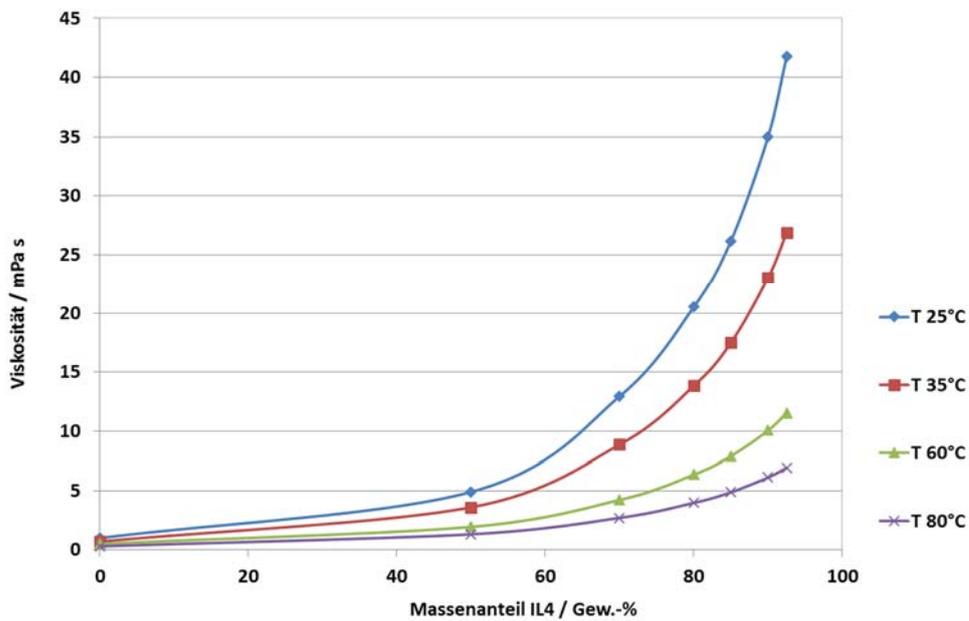


Abbildung 39 – Viskositäten des Systems IF4/Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

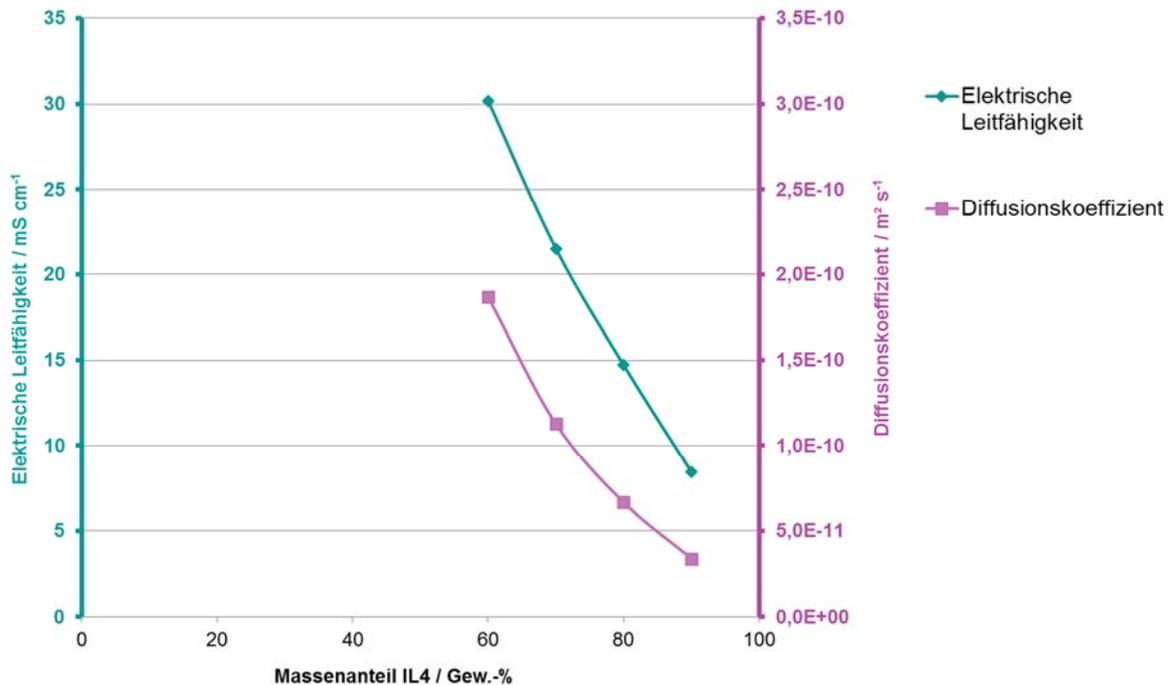


Abbildung 40 – Diffusionskoeffizienten (nach Nernst-Einstein) und elektr. Leitfähigkeiten des Systems IF4/Wasser.

3.2.3 Synthese der Ionischen Flüssigkeit

Für die Synthese von Ionischen Flüssigkeiten können verschiedene Wege herangezogen werden. Zwei im Projekt eingesetzte Verfahren sollen exemplarisch dargestellt werden.

(1) Radziszewski-Synthese

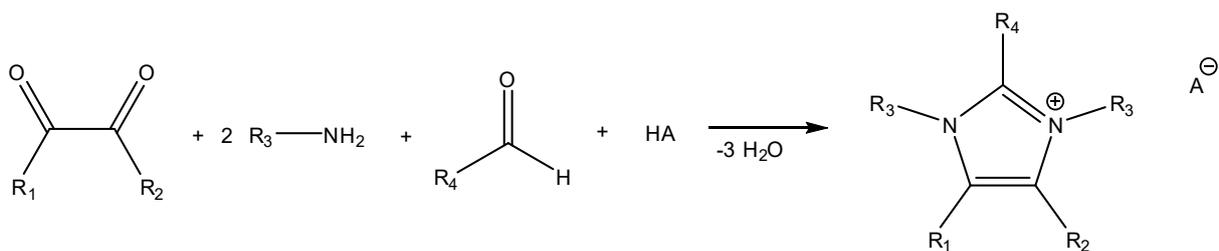


Abbildung 41: Schema der Radziszewski-Synthese zur Herstellung von Ionischen Flüssigkeiten [32].

Vorteil der Radziszewski-Synthese sind die geringen Kosten der eingesetzten Edukte und die einfache Syntheseführung, da es sich um eine Eintopfreaktion handelt. Nachteilig zu bemerken ist, dass zum einen viele Nebenprodukte gebildet werden, welche anschließend abgetrennt werden müssen. Zum anderen haben die Reste an den Stickstoffatomen immer die gleiche Länge, somit werden hauptsächlich

symmetrische IFn erhalten. Bei Einsatz zweier Amine mit verschiedenen Resten, werden IFn mit unterschiedlichen Kettenlängen synthetisiert.

(2) Direktalkylierung eines Amins

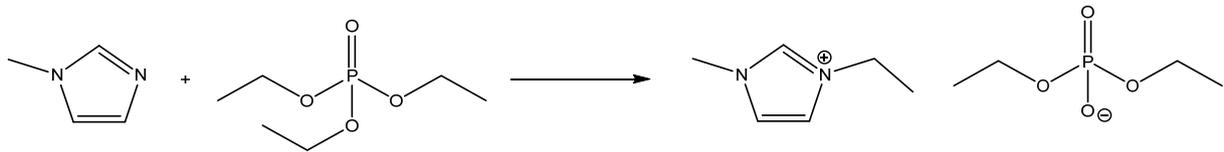


Abbildung 42- Direktalkylierung eines Amins zur Herstellung einer IL (am Beispiel der Herstellung von EMIM DEP) [1].

Nachteil dieses Syntheseweges sind die im Vergleich zur Radziszewski-Synthese höheren Rohstoffkosten. Vorteil ist, dass auch unsymmetrische Verbindungen hergestellt werden können.

Auf beiden Wegen gibt es aber keinen vollständigen Umsatz der Edukte. Ein großes Problem für den offenen Prozess ergibt sich hierbei aus dem Geruch besonders des Amins. Amine verbreiten bereits in sehr geringen Konzentrationen einen fischartigen Geruch, weshalb ein Anlegen von Vakuum zur Entfernung von Edukten nicht ausreichend ist. Zur Entfernung dieses Geruchs wurden daher zwei verschiedene Aufreinigungs- bzw. Desodorierungsverfahren getestet – die Desodorierung mittels eines Dünnschichtverdampfers (DSV) und die Aufreinigung mittels einer Stripkolonne, welche im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

Dünnschichtverdampfer

Der eingesetzte Dünnschichtverdampfer besitzt einen Durchmesser von 50 mm und hat eine Länge von 650 mm, womit eine Austauschfläche von 0,1 m² zur Verfügung steht. Der Wischerkorb des Verdampfers ist mit Blockwischern aus PTFE bestückt und wird durch einen Motor über eine Magnetkupplung angetrieben. Die Beheizung des Verdampfermantels erfolgt mit einem Thermostaten und Marlotherm als Wärmeträgermedium.

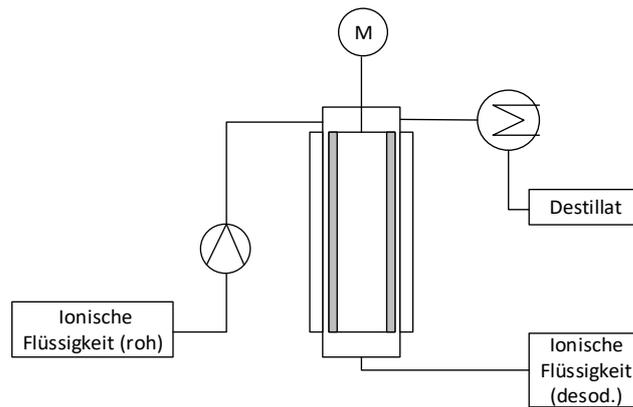


Abbildung 43: Schematischer Aufbau des Dünnschichtverdampfers.

Es wurden vier Reinigungsdurchgänge durchlaufen, wobei wässrige Lösungen von IF9 mit Konzentrationen von 5, 10, 15 und 20 Gew.-% (DSV-1, DSV-2, DSV-3, DSV-4) getestet wurden.

Die untersuchten wässrigen Lösungen von IF9 wurden vor dem Einsatz im DSV auf eine Temperatur von 24 °C eingestellt. Der Feed wurde für die Versuche aus einem Vorlagegefäß über eine Zahnradpumpe in den Verdampfer mit ca. 2,00 – 2,29 kg/h gefördert. Der DSV-Mantel wies eine Temperatur von 150 °C auf. Dort wurde das Wasser sowie ein Großteil der geruchsbildenden Komponenten aus der Ionischen Flüssigkeit heraus verdampft, kondensiert und im Destillatbehälter, der eine Temperatur von 5 °C aufwies, gesammelt.

Der im DSV entstehende Dampfstrom wurde über einen externen Kondensator kondensiert und das entstehende Destillat in einem Vorlagebehälter gesammelt. Der nicht verdampfte Teil des Zulaufs lief am Boden des Verdampfers in einen weiteren Vorlagebehälter. Die gesamte Anlage wurde über eine Vakuumpumpe (Firma Vacubrand) bei einem Unterdruck von 40 mbar betrieben.

Im Anschluss an den Versuch wurde die im DSV verbliebene Ionische Flüssigkeit hinsichtlich des Gehalts an Verunreinigungen (U1 und U2, welche als geruchsgebende Komponenten identifiziert wurden) mittels Headspace-GCMS untersucht.

Dazu wurden 0,1 g der Probe 20 min bei 70 °C in einem Sampler inkubiert und die Zusammensetzung der Gasphase gaschromatographisch und massenspektrometrisch analysiert. Zur Gaschromatographie wurde ein Gerät der Firma Hewlett Packard („HP 6890“) benutzt (Sampler: Turbomatrix 40 von Perkin Elmer). Zur massenspektrometrischen Analyse wurde ein Gerät der Firma Hewlett-Packard („HP 5973“) genutzt.

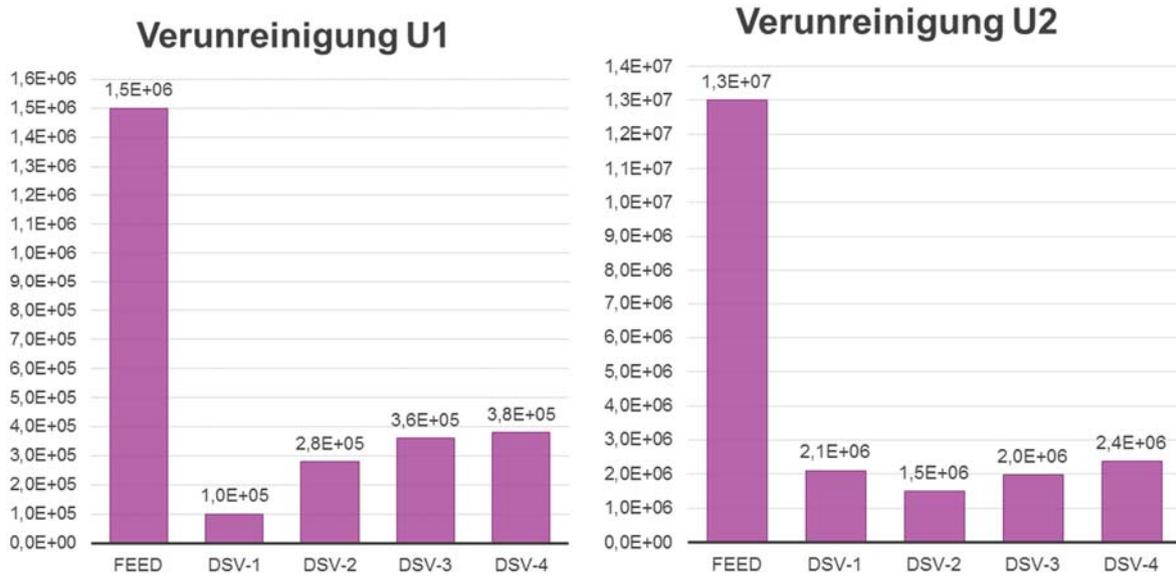


Abbildung 44: Headspace-GC Signalintensitäten der wichtigsten Verunreinigungen nach Aufreinigung im DSV.

Die Ergebnisse der Headspace-GCMS-Messungen in Abbildung 44 zeigen, dass in allen vier Fällen die Mengen an geruchsgebenden Verunreinigungen durch die Behandlung der IL im DSV reduziert werden konnten. Hierbei zeigt sich eine Verringerung der Verunreinigungen um bis zu 93 %. Eine olfaktorische Bewertung des Geruchs der einzelnen Proben zeigte in der Reihe DSV-3 < DSV-4 < DSV-2 < DSV-1 < Feed einen zunehmend unangenehmen Geruch. In allen Fällen wurde der Geruch im Vergleich zum Feed zwar als deutlich besser, insgesamt aber immer noch als zu unangenehm eingestuft.

Daher wurden weitere Desodorisierungsversuche in einer Stripp-Kolonnen (schematischer Aufbau siehe Abbildung 45) durchgeführt.

Stripp-Kolonnen

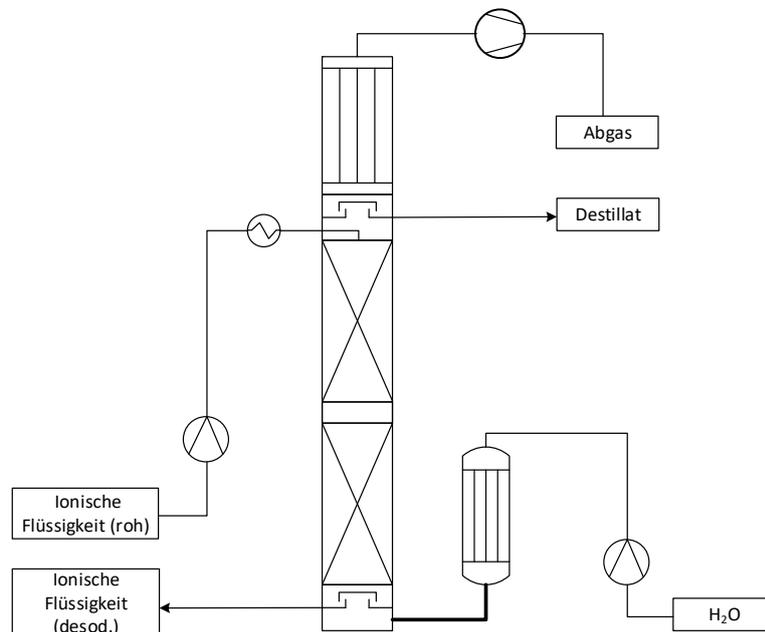


Abbildung 45: Schematischer Aufbau der Stripp-Kolonnen.

Für die Stripp-Versuche wurde eine Glas-Kolonnen (Innendurchmesser 50 mm) verwendet, welche mit insgesamt 2 m einer Strukturgewebepackung (Typ A3-500) der Firma Montz ausgestattet war. Die Kolonnen setzte sich aus zwei Segmenten mit jeweils einem Meter Länge zusammen. Die beiden Segmenten waren mit einer elektrischen Kompensationsheizung ausgestattet. Der Zulauf von IF9 zur Kolonnen erfolgte am Kopf, wo der Feed auf eine Temperatur von $\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ vortemperiert wurde. Über dem Zulauf in der Kolonnen befanden sich zwei Kondensatoren, an denen der Strippdampf mit den gestrippen Komponenten kondensiert und dann über einen Dampfdom aus der Kolonnen geleitet wurde.

Der für die Strippung erforderliche Wasserdampf wurde in einem Fallfilmverdampfer im Sumpfbereich der Kolonnen erzeugt. Hier wurde Wasser über eine Dosierpumpe in den Verdampfer gepumpt, dort vollständig verdampft und dann in die Kolonnen geleitet. Die Temperatur des Strippdampfes betrug $34\text{ }^{\circ}\text{C}$. Der Wasserdampf-Feed wurde der Kolonnen mit einem Massenstrom von $\sim 0,75\text{ kg/h}$ zugeführt. Am Boden der Kolonnen befand sich ein Dampfdom, an dem die von oben herab rieselnde Flüssigkeit aufgefangen und dann aus der Kolonnen abgeleitet wurde.

Für die Desodorierung der Ionischen Flüssigkeit in der Stripp-Kolonnen wurde die Kolonnen zunächst auf eine Temperatur von $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und auf den Betriebsdruck von 48 mbar eingestellt. Anschließend wurde die Wasserverdampfung am Fallfilmverdampfer in Betrieb genommen. Nach dem diese stationär verlief, wurde der vortemperierte Zulauf der IF9 am Kopf der Kolonnen gestartet. Während des Betriebes wurde für die jeweiligen Einstellungen das am Kondensator anfallende

Destillat, bestehend aus Wasser und den geruchsbildenden Komponenten, in einen Destillatbehälter abgeführt. Die desodorierte Ionische Flüssigkeit wurde am Boden der Kolonne abgeführt und hierbei gekühlt.

Es wurden 6 Durchläufe **S1** - **S6** durchgeführt, in denen lediglich die Zulaufmenge an Ionischer Flüssigkeit bei konstanter Stripp-Dampfmenge variiert wurde.

Die Feed-Menge an Ionischer Flüssigkeit in den verschiedenen Versuchen **S1** bis **S6** betrug jeweils:

S1: 1,3 kg/h; **S2**: 2,8 kg/h; **S3**: 3,6 kg/h; **S4**: 4,8 kg/h; **S5**: 5,5 kg/h; **S6**: 7,6 kg/h.

Während der Versuche wurde die im Sumpf der Kolonne ablaufende Ionische Flüssigkeit regelmäßig beprobt. Die Versuchseinstellungen wurden jeweils für 6 h gefahren, um stationäre Betriebsbedingungen einzustellen.

Die am Sumpf der Kolonne abgeführte Ionische Flüssigkeit wurde auf ihren Wassergehalt hin analysiert. Die Wasseranalyse erfolgte nach Karl Fischer mit einem Titrator der Firma Mettler (Mettler Toledo DL 38). Der Wassergehalt der gereinigten IL9 betrug bei allen Durchläufen **S1** bis **S6** zwischen 5.0 bis 6.2 %.

Wie auch bei den DSV-Versuchen, wurden die Proben aus der Stripp-Kolonne per Headspace-GCMS analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 46 zu sehen.

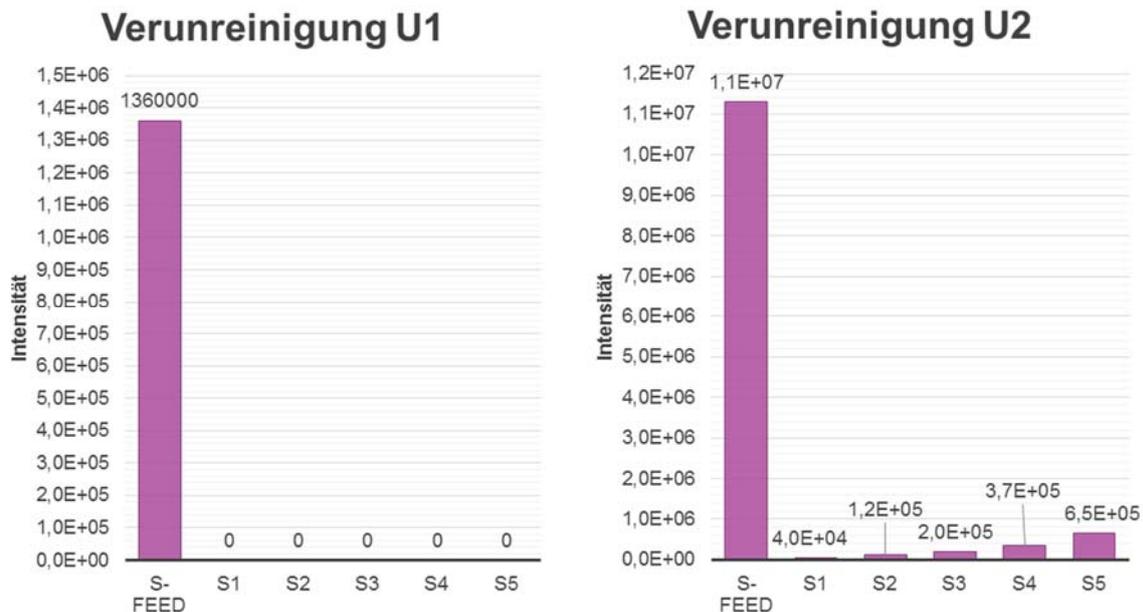


Abbildung 46: Headspace-GC Signalintensitäten der wichtigsten Verunreinigungen nach Aufreinigung in der Stripp-Kolonne.

Auch hier zeigt sich eine eindeutige Verbesserung des Anteils an Verunreinigungen im Dampfraum über der Probe. Besonders zu bemerken ist, dass die Verunreinigung U1 komplett entfernt werden konnte und auch von U2 nur noch ein sehr geringer

Anteil gemessen wurde (Verringerung von U2 um 94 % im Vergleich zum Feed). Die olfaktorische Beurteilung des Geruchs der Proben ergab einen ansteigend unangenehmen Geruch in der Reihenfolge S1 < S2 < S3 < S4 < S5 < Feed. Besonders für die Proben S1 bis S3 konnte nur ein marginaler Geruch bemerkt werden.

3.2.4 Alternativen zu IF 4

Wie bereits die Ergebnisse in Abbildung 20 (Abschnitt 2.2) gezeigt haben, ist die Kapazität eines Absorbens auch von seiner molekularen Masse abhängig. Bei einer hohen Molmasse stehen pro kg Absorbens weniger Moleküle zur Verfügung, als bei einer niedrigen Molmasse. Daher wurden bei der Evonik IFn synthetisiert, welche eine geringe molekulare Masse aufweisen. Als Basis für diese ILs wurden Ammoniumkationen eingesetzt. Als Anion diente Formiat. Ammoniumkationen gehören zu den kleinsten möglichen Kationen, welche für eine IF ausgesucht werden können. Das Formiat-Anion ist ebenso das kleinste zur Verfügung stehende Carboxylatanion.

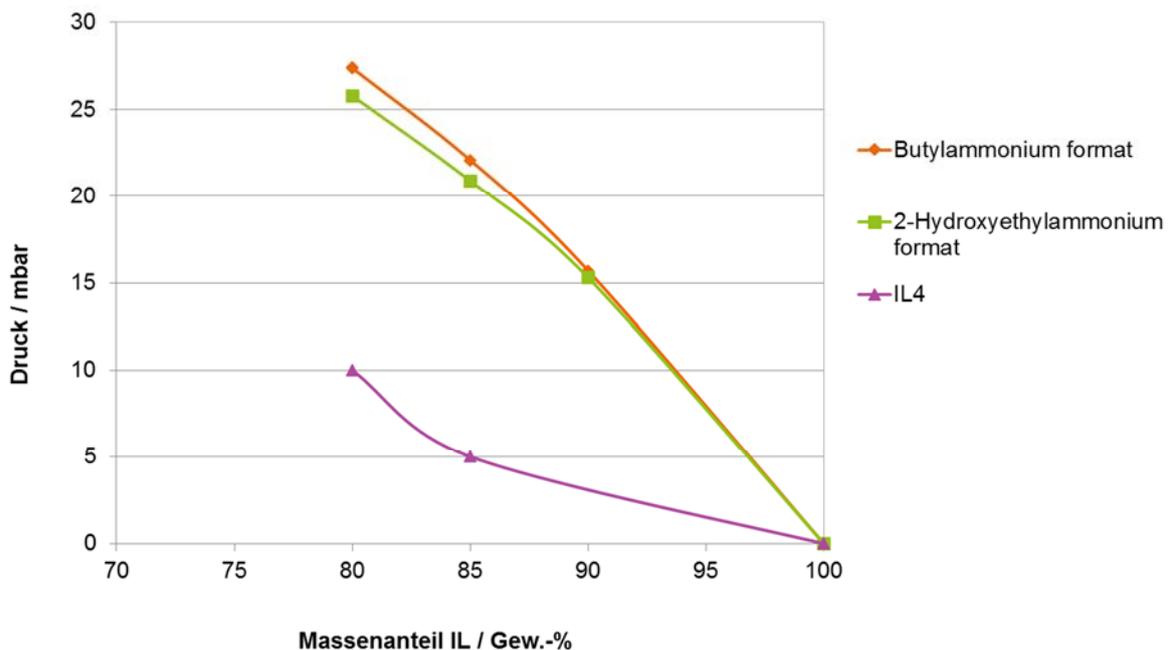


Abbildung 47 – Vergleich von Butylammonium format und 2-Hydroxyethylammonium format mit IF4.

Der Vergleich der beiden neuen untersuchten Stoffe mit der bisherigen IF der Wahl zeigt, dass auch IFn mit einem geringeren Molekulargewicht nicht die Dampfdruckerniedrigung zeigen, um als geeignetes Absorbens in Frage zu kommen.

Trotz der guten Dampfdruckerniedrigung von IF4 gegenüber H₂O besitzt die IF4 einen entscheidenden Nachteil. Sie riecht sehr unangenehm nach Aminen und/oder Essigsäure. Der Geruch stammt aus dem natürlichen Gleichgewicht zwischen der IF und den ungeladenen Molekülen. Dieses Gleichgewicht ist auch der Grund für die Stabilitätsprobleme der IF.

Aufgrund der Stabilitätsprobleme wurden weitere IFn synthetisiert (IF8 und IF9) synthetisiert. Diese beiden Verbindungen sollten sich zumindest aus Sicht der thermischen Stabilität besser für die Lufttrocknung eignen als IF4.

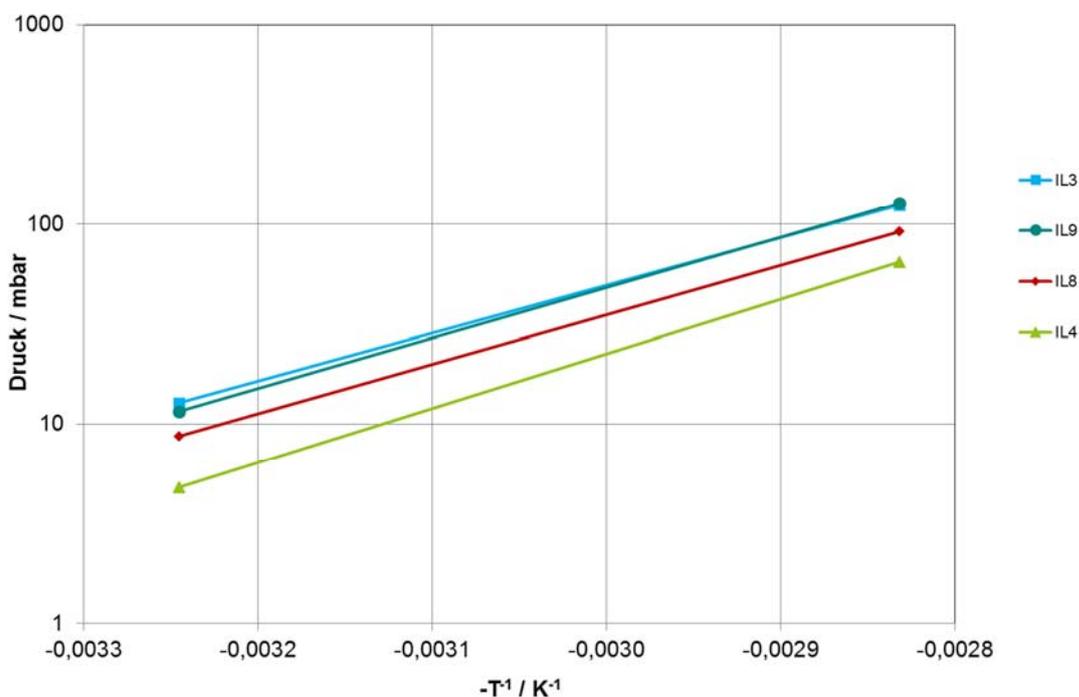


Abbildung 48 – van't Hoff Diagramm der alternativen IFn im Vergleich zu IF4.

Das van't Hoff Diagramm in Abbildung 48 zeigt, dass die neuen Verbindungen zwar nicht gleiche Dampfdruckabsenkung von IF4 zeigen, aber dennoch sehr interessante Systeme sind. IF8 zeigt zwar von allen neuen Systemen die besten Werte, hier besteht aber die Gefahr von gefährlichen Zersetzungsprodukten. IF3 und IF9 zeigen ein sehr ähnliches Verhalten, IF3 ist aber sehr korrosiv. IF9 ist demnach besser für die Lufttrocknung geeignet, da günstigere Anlagenmaterialien verwendet werden können. Bei IF9 ist zwar auch eine Geruchsproblematik gegeben, diese kommt aber von den eingesetzten Edukten, welche wie in Abschnitt „Synthese der Ionischen Flüssigkeit“ dieses Kapitels beschrieben, abgetrennt werden können.

3.2.5 Entfärbung von Ionischen Flüssigkeiten

Neben dem Geruch ist auch die Farbe eine Bewertungsgrundlage für die Reinheit einer IL. Die Farben von Ionischen Flüssigkeiten werden durch Komponenten hervorgerufen, welche auch in der Fachliteratur zu IFn noch nicht näher identifiziert wurden. Es wird vermutet, dass sich die Konzentration der farbgebenden Verunreinigungen lediglich im ppm bzw. ppb-Bereich befindet. Zudem ist es sehr wahrscheinlich, dass bei der Entfärbung der einer IF ebenfalls geruchsgebende Komponenten mit abgetrennt werden.

Die IF, welche bei der Evonik verwendet wurde, besaß nach der Synthese einen gelben Farbton. Zur Entfärbung der IF wurden vier verschiedene Absorbentien zur Reinigung eingesetzt:

- Aluminiumoxid,
- Silica,
- Aktivkohle,
- Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer.

Zur Verringerung der Viskosität wurden 50Gew.-%ige wässrige Lösungen der IF hergestellt und diese über einen Zeitraum von 2h mit den jeweiligen Absorbentien zur Entfärbung gerührt. Anschließend wurde das Absorbens abfiltriert und das Wasser im Rotationsverdampfer wieder entfernt.

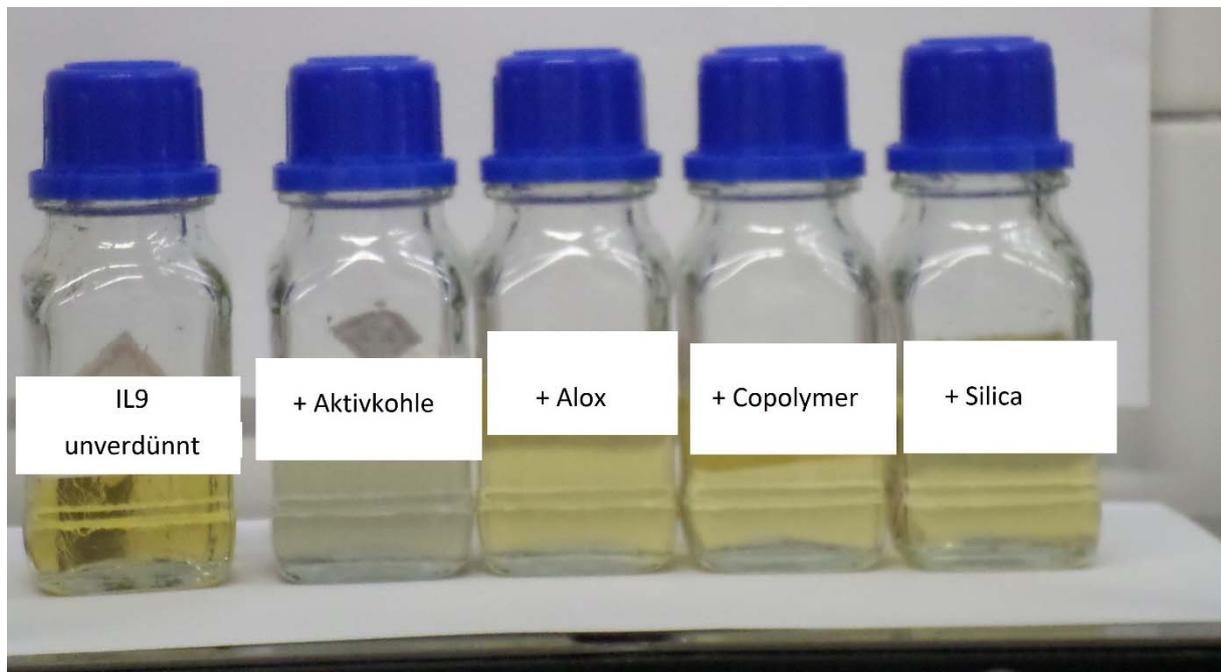


Abbildung 49: Vergleich der Farben von IL9 unverdünnt und unbehandelt (ganz links) und nach Behandlung mit den jeweils angegebenen Absorbentien zur Entfärbung.

Abbildung 49 zeigt einen Vergleich der unbehandelten und der behandelten IF. Es zeigt sich durch die Behandlung mit den jeweiligen Absorbentien in allen Fällen eine merkliche Veränderung der Farbe. Bei den Entfärbungsversuchen mit Alox, Silica und dem Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer ist nur eine sehr leichte Farbänderung bemerkbar. Durch die Behandlung mit Aktivkohle ist die Farbänderung sehr deutlich. In allen Fällen kann die Farbe aber nicht komplett aus der IF entfernt werden. Zudem zeigt sich bei der mit Aktivkohle entfärbten IF-Probe eine leichte Trübung, welche auf Aktivkohlereste hindeutet, welche durch den eingesetzten Filter nicht abgetrennt werden konnten. Für die IF-Probe, welche mit Aktivkohle behandelt wurde, konnte ebenfalls eine leichte Verbesserung des Geruchs festgestellt werden. Im Vergleich zu der Aufbesserung durch das Stripping Verfahren ist die Veränderung hier aber nur minimal.

3.2.6 Ermittlung von Difussionskoeffizienten

Sowohl für den geschlossenen als auch für den offenen Prozess sind Diffusionskoeffizienten für die Simulation wichtige Größen. Da die Abschätzung des Diffusionskoeffizienten durch Methoden wie von Nernst-Einstein oder Wilke-Chang häufig falsch abgeschätzt werden, wurde bei der Evonik für diese Messungen eine Diaphragmazelle (sog. Jost'scher Topf) in Betrieb genommen.

Nachdem in dem Evonik Versuchsaufbau mit Diaphragmazelle, Nylonmembran und bekanntem Diffusionskoeffizienten von NaCl in Wasser eine Membrankonstante (A/d) bestimmt wurde, erfolgten weitere Messungen mit LiCl und ionischen Flüssigkeiten zur Qualifizierung des Messaufbaus.

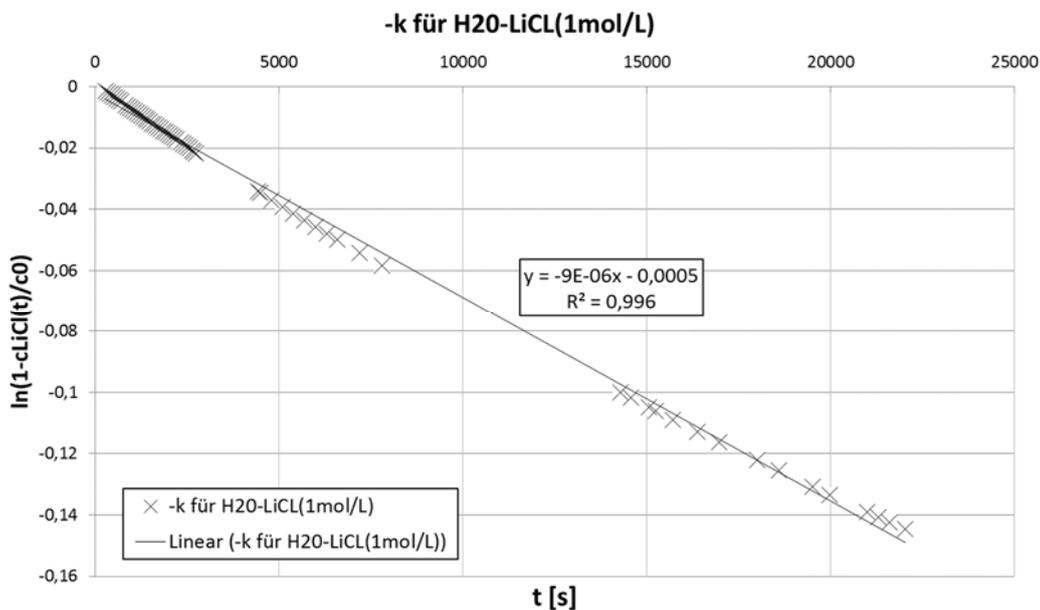


Abbildung 50 – Auftragung aus Messwerten mit dem Jost'schen Topf zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten für LiCl-H₂O.

Mit Hilfe des Fick'schen Gesetzes wird der Diffusionskoeffizient bestimmt:

$$\ln\left(1 - c_2(t)/c_0\right) = -kt$$

$$D = k \cdot \left(\frac{d}{A}\right) \cdot \left(\frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2}\right)$$

V_1 bzw. V_2 stehen für die Flüssigkeitsvolumina der 1. bzw. 2. Kammer, C_1 bzw. C_2 für die Salzkonzentration in der 1. bzw. 2. Kammer, C_0 die Initialkonzentration des Salzes in der 1. Kammer (Annahme: die 2. Kammer ist nur mit Wasser gefüllt) und d/A ist die Membrankonstante.

Der Diffusionskoeffizient einer 1 molaren wässrigen LiCl-Lösung wurde laut Evonik-Messungen bei 25 °C mit $1,330 \times 10^{-09} \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmt, dies ist in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten, z.B. $D = 1,301 \times 10^{-09} \text{ m}^2/\text{s}$ in .

Auch Messungen mit in der Literatur beschriebenen Diffusionskonstanten ionischer Flüssigkeiten erbrachten gute Übereinstimmungen, z.B. 1-Ethyl-3-Methylimidazolium dicyanamid [EMIM][DCA]. Der Diffusionskoeffizient einer 0,05 molaren wässrigen Lösung ergab laut unseren Messungen bei 30 °C $D = 1,270 \times 10^{-09} \text{ m}^2/\text{s}$. (Literaturwert $D = 1,253 \times 10^{-09} \text{ m}^2/\text{s}$ in [33])

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei einer 0,05 molaren wässrigen IF4-Lösung erbrachte bei 30 °C ähnliche Werte wie beim [EMIM][DCA]; $D = 1,262 \times 10^{-09} \text{ m}^2/\text{s}$ in [34].

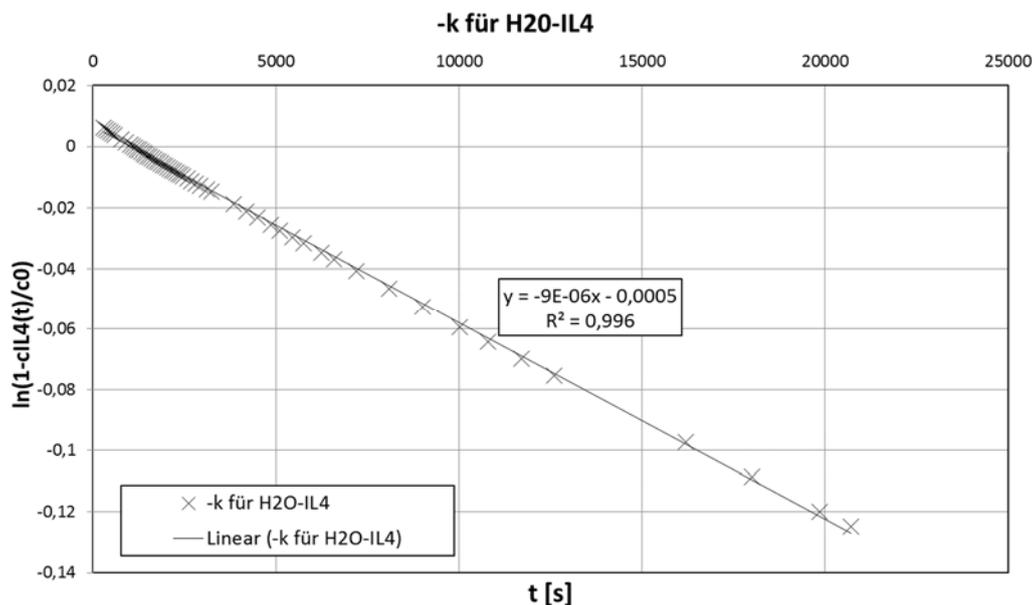


Abbildung 51 – Auftragung aus Messwerten mit dem Jost'schen Topf zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten für IF4-H₂O

Weiterhin wurden auch Diffusionskoeffizienten von IF9/H₂O (Tabelle 5) und EMIM][DEP]/Ethanol (Tabelle 6) vermessen.

Tabelle 5 – Konzentration und Diffusionskoeffizienten von IF9/H₂O.

c(IL9) / mol l ⁻¹	T / °C	Diffusionskoeffizient / m ² s ⁻¹
0,05	30	8,13 E-10
1,00	30	5,40 E-10
2,00	30	4,52 E-10
0,05	60	1,57 E-9

Tabelle 6 - Diffusionskoeffizient von [EMIM][DEP]/Ethanol bei 0,05 mol l⁻¹.

c(EMIM DEP) / mol l ⁻¹	T / °C	Diffusionskoeffizient / m ² s ⁻¹
0,05	30	1,16 E-9

3.3 Bau der Anlage und des Teststandes (AP 6)

Teststandsaufbau und -beschreibung

Abbildung 52 zeigt die schematische Darstellung des Lösungskreislaufs, der Luftströme und der externen Kreise (Kühlwasserkreis und Heizwasserkreis) einer internen gekühlten und beheizten Luftentfeuchtungsanlage.

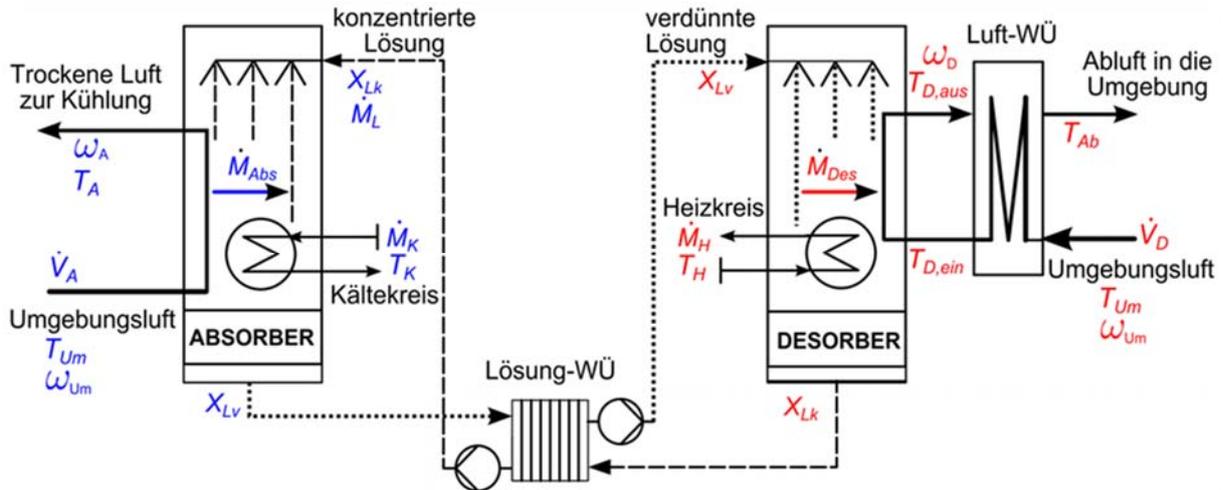


Abbildung 52 - Schematische Darstellung des offenen absorptiven Luftentfeuchtungsprozesses.

Das System besteht aus einem Absorber, einem Desorber, einem Lösungs- und einem Luftwärmeübertrager. Im Absorber wird die konzentrierte Lösung (x_{Lk}) auf einen Rieselfilmwärmeübertrager getropft, während die Umgebungsluft (T_{Um} , ω_{Um}) im Gegenstrom zur Lösung zwischen den berieselten Rohren durch den Behälter strömt (1→2). Im Absorber werden die Rohre mit Kühlwasser durchströmt, weshalb dieser annähernd isotherm bei einer Temperatur oberhalb der Kühlwassereintrittstemperatur von $T_{K,ein}=30^{\circ}\text{C}$ arbeitet, weil die bei der Wasserdampfabsorption freigesetzte Absorptionswärme an das Kühlwasser abgeführt wird. Wasserdampf \dot{M}_{Abs} aus der Luft wird von der konzentrierten, gekühlten Lösung aufgenommen. Die Luftfeuchte der den Absorber durchströmenden Luft nimmt entsprechend ab (ω_A). Die den Absorber verlassende verdünnte Lösung (x_{Lv}) wird im Desorber regeneriert. Dazu wird die Lösung in dem Lösungswärmeübertrager zunächst durch die aus dem Desorber zurückfließende warme, konzentrierte Lösung erhitzt (2→3). Die so vorgewärmte verdünnte Lösung wird, wie im Absorber, auf einen Rieselfilmwärmeübertrager getropft und von Umgebungsluft im Gegenstrom umströmt (3→4). Die Lösung wird während des Desorptionsprozesses durch einen Heißwasserkreislauf mit der Eintrittstemperatur $T_{H,ein}$ erhitzt. Somit steigt der Gleichgewichtswasserdampfdruck der Lösung. Wasserdampf \dot{M}_{Des} wird in die Luft desorbiert und dementsprechend steigt die absolute Luftfeuchte (ω_D) der Abluft. Allerdings steigt bei diesem Prozess auch die Lufttemperatur $T_{D,aus}$. Die konzentrierte und heiße Lösung (x_{Lk}) wird in dem Lösungswärmeübertrager abgekühlt (4→1), um den in den Desorber eintretenden kühlen, verdünnten Lösungsmassenstrom vorzuwärmen.

Zur Rückgewinnung eines Teils der thermischen Energie wird ein Luftwärmeübertrager am Luftaustritt aus dem Desorber verwendet. In diesem Luftwärmeübertrager wird die zugeführte Umgebungsluft unter Abkühlung der den Desorber verlassenden warmen Abluft vorgewärmt. Die abgekühlte Abluft am Austritt des Wärmeübertragers mit T_{Ab} wird an die Umgebung abgegeben.

Mess- und Regelungstechnik

Abbildung 53 zeigt das Anlagenschaltbild des Lösungs-, Luft- sowie einen Teil des externen Kühlwasser- und Heißwasserkreislaufs des an der TU Berlin aufgebauten Teststands. Die Anlage wurde für eine Nominalleistung von 10 kW ausgelegt.

Die Rohrbündeloberfläche in jedem Behälter, d.h. im Desorber und im Absorber, beträgt jeweils 6m^2 . Ein zweiter Absorber kann zusätzlich von Luft und Salzlösung durchströmt werden, sodass die Übertragerfläche für die Absorption von 6 auf 12m^2 erhöht werden kann. Die Zuschaltung des Absorbers 2 erfolgt durch Öffnung der Jalousie J3 und Verschluss der Jalousie J4 im Luftkanal, Anpassung des Drei-Wege-Ventils V3 des Lösungskreislaufes und eines nicht im Bild gezeigten Drei-Wege-Ventils im Kühlwasserkreislauf.

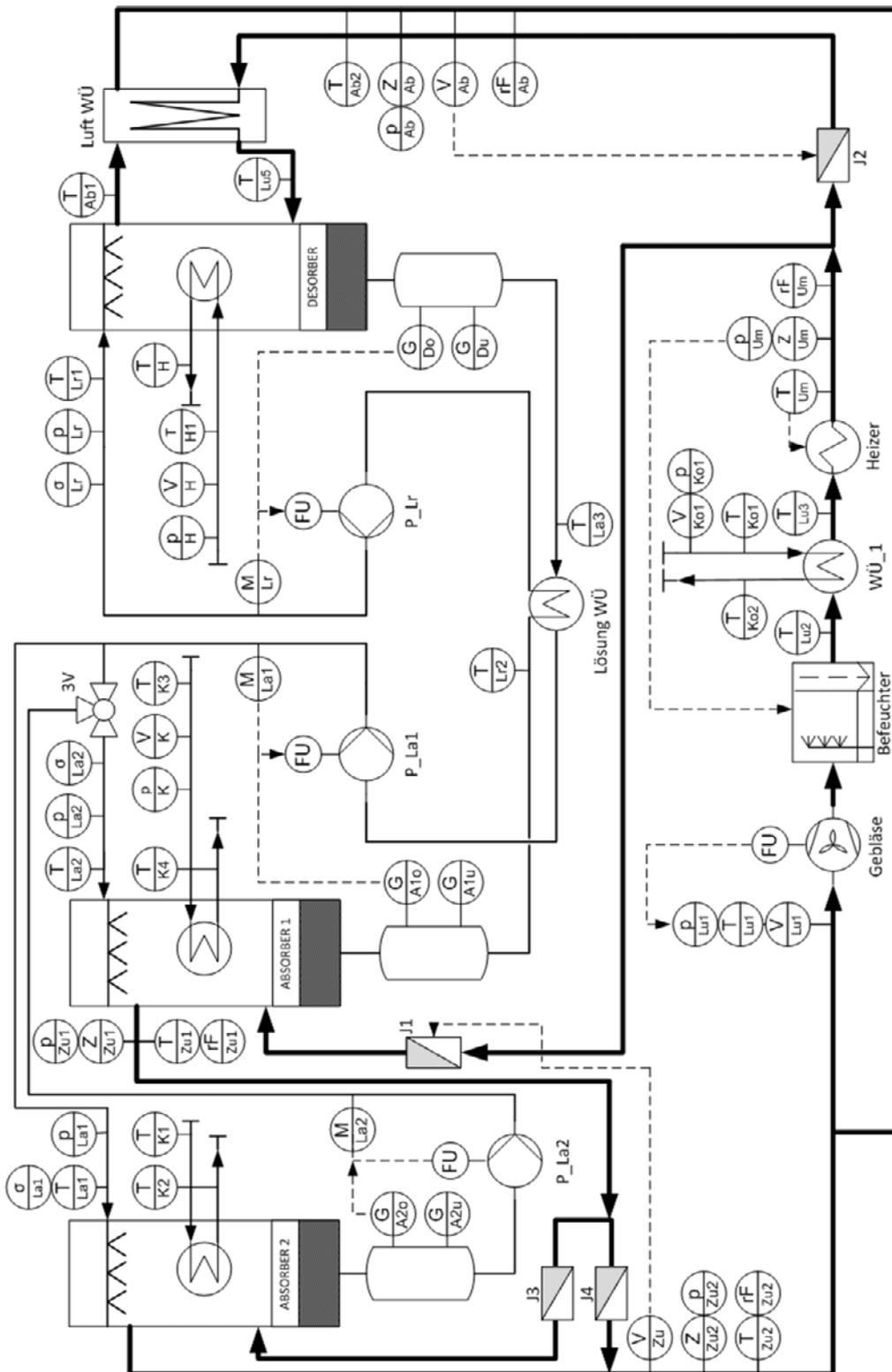


Abbildung 53 - Schaltbild des Lösungs-, Luft- sowie externen Kühlwasser- und Heißwasserkreises.

Die von Coriolis-Massendurchflussmessern ($\dot{M}_{La1}/\dot{M}_{La2}/\dot{M}_{Lr}$) gemessenen Massenströme der wasserarmen und wasserreichen Lösung, werden durch drehzahlgeregelte Kreiselpumpen (P_{La1}, P_{La2}, P_{Lr}) gefördert. Eine Sicherheitsregelung greift in die Standardregelung des Prozesses ein, sobald die Grenzstandsensoren in den Lösungsbehältern unterhalb der Ab- (G_{Ao}, G_{Au}) bzw. des Desorbers (G_{Do}, G_{Du}) einen zu geringen bzw. zu hohen Füllstand in den Behältern anzeigen. Die Füllstände in den Ab- und im Desorber werden dann mittels der Sicherheitsregelung ausgeglichen.

Der Luftvolumenstrom zirkuliert im geschlossenen Luftkreislauf durch ein drehzahlgeregeltes Gebläse. Der Luftzustand (Temperatur und absolute Feuchte) am Eintritt des Ab- und Desorbers wird eingestellt und zur Messung stationärer Messpunkte über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten. Die absolute Feuchte wird durch die Messung der relativen Feuchte (rF) berechnet, wofür zusätzlich die Lufttemperatur und der Luftdruck benötigt und gemessen werden. Die absolute Feuchte wird redundant durch den Taupunkt (Z) der Luft gemessen. Die Luft kann zur Einstellung der absoluten Feuchte befeuchtet und im nachfolgenden Kondensator WÜ1 bis zur Taupunkttemperatur der gewünschten absoluten Feuchte abgekühlt werden. Im Anschluss wird die Luft mit dem elektrischen Heizer wieder erwärmt, um die relative Feuchte rF_{Um} sowie die Lufttemperatur T_{Um} auf diese Weise einzustellen. Das Verhältnis der Luftvolumenströme in den Ab- und Desorber ($\dot{V}_{Zu}/\dot{V}_{Ab}$) wird mittels Jalousieklappen (J1 und J2) in den Luftkanälen geregelt.

Die Volumenströme im externen Heißwasserkreislauf \dot{V}_H und in den Kühlwasserkreisläufen \dot{V}_K und \dot{V}_{Ko} werden mittels drehzahlgeregelter Kreiselpumpen gesteuert (nicht in Abbildung 2 dargestellt). Die Eintrittstemperatur des Heißwassers in den Desorber T_{H1} wird entweder durch einen Heizer von 25 kW Heizleistung eingestellt oder im gekoppelten Betriebsmodus durch die Abwärme des Kondensators der VAI bestimmt. Die Eintrittstemperatur des Kühlwassers in den Absorber T_{K1} und Kondensator T_{Ko1} werden durch Drei-Wege-Ventile geregelt (nicht Abbildung 53 dargestellt), welche aus einem fachgebietseigenen Kältenetz stammendes Kühlwasser erwärmtes Kühlwasser aus dem Rücklauf der Absorber beimischen.

Sensorik

Die im Teststand aus Abbildung 53 eingesetzten Temperatursensoren sind Pt100 Widerstandstemperatursensoren (Einschraubensensoren in der Lösung und in den externen Wasserkreisläufen und Mittelwertensoren in der Luft). Alle Drucksensoren sind Absolutdrucksensoren. Die Volumenströme in den externen Wasserkreisläufen werden mit magnetisch induktiven Durchflusssensoren gemessen und der Luftvolumenstrom bzw. die Luftströmungsgeschwindigkeit über eine Mehrpunktmessung der Druckdifferenz in einem Staugitter. Die Lösungsmassenströme werden mittels Coriolismassenstromsensoren bestimmt.

Die absolute Feuchte der Luft ist der zentrale Parameter zur Evaluierung der Entfeuchtung der Anlage. Die absolute Feuchte der Luft ist die Masse des Wasserdampfs M_w bezogen auf die Masse der trockenen Luft $M_{tr, Luft}$. Zur Berechnung der absoluten Feuchte der Luft werden die relativen Feuchten am Eintritt

und Austritt des Absorbers und Desorbers gemessen. Die Umrechnung der relativen Feuchte in die absolute Feuchte wird wie folgt durchgeführt [35]:

$$\omega = \frac{M_W}{M_{tr,Luft}} = 0,622 \cdot \frac{p_{sat}(T) \cdot \varphi}{p - p_{sat}(T) \cdot \varphi} \quad (21)$$

Hier ist p_{sat} der Sättigungsdampfdruck bei der gemessenen Lufttemperatur T , φ die gemessene relative Feuchte und p ist der Gesamtdruck der feuchten Luft. Der Zusammenhang zwischen p_{sat} [bar] und T [°C] wird durch die Antoine-Gleichung beschrieben:

$$\log_{10} p_{sat} = A - \frac{B}{C + T + 273.15} \quad (22)$$

Die Koeffizienten sind $A = 4,6543$, $B = 1435,264$ und $C = -64,848$ [36].

Alternativ kann der Taupunkt gemessen werden. In diesen Fall ist φ aus Gleichung 1 gleich 1 und p_{sat} eine Funktion des Taupunkts. Die absolute Feuchte der Luft werden redundant mittels Taupunktspiegel und relative Feuchtesensoren gemessen. Die Werte, die im Abschnitt 3.4 dargestellt werden, wurden mit relativen Feuchte Sensoren bestimmt. In Tabelle 7 sind die Sensoren, Messbereiche, Sensorungenauigkeiten und Klemmenungenauigkeiten aufgelistet. Alle Messsignale werden in Intervallen von 4s gespeichert.

Tabelle 7 - Sensoren, Messbereiche und Sensorungenauigkeiten

	Sensor	Sensorbereich	Sensor- ungenauigkeit f
Lösungs- und Wassertemperatur	$T_{K1}/ T_{K2}/ T_{H1}/ T_{H2}/ T_{La1}/$ $T_{La2}/ T_{Lr3}/ T_{Lr4}$	-200 ... 850°C	$\pm(0.15K + 0.02 T_i)$
Lufttemperatur	$T_{Zu}/ T_{Lu1}/ T_{Lu2}/ T_{Lu3}/ T_{Zu1}/$ $T_{Zu2}/ T_{Ab1}/ T_{Ab2}$	-200 ... 850°C	$\pm(0.3K + 0.05 T_i)$
Absoluter Lösungsdruck	p_{Lr1}/ p_{La3}	$10^5 \dots 3 \cdot 10^5 \text{Pa}$	$\pm 2000 \text{ Pa}$
Absoluter Wasserdruck	$p_K/ p_H/ p_{Ko}$	$10^5 \dots 4 \cdot 10^5 \text{Pa}$	$\pm 1500 \text{ Pa}$
Absoluter Luftdruck	$p_{Um}/ p_{Lu1}/ p_{Zu1}/ p_{Zu2}/ p_{Ab}/$	$8 \cdot 10^4 \dots 1.2 \cdot 10^5 \text{Pa}$	$\pm 420 \text{ Pa}$
Wasservolumenstrom	$\dot{V}_K/ \dot{V}_H/ \dot{V}_{Ko}$	$0 \dots 6 \text{m}^3 \text{h}^{-1}/$ $0 \dots 2.5 \text{m}^3 \text{h}^{-1}$	$\pm(0.003 \cdot \dot{V}_i$ $+ 0.0036 \text{m}^3 \text{h}^{-1})$ $\pm(0.003 \cdot V_i$ $+ 0.0013 \text{m}^3 \text{h}^{-1})$
Luftvolumenstrom (Druckdifferenz)	$\dot{V}_{Zu}/ \dot{V}_{Ab}/ \dot{V}_{Lu1}$	$0 \dots 30 \text{Pa}/ 0 \dots 100 \text{Pa}$	$\pm 0.06 / 0.2 \text{Pa}$
Lösungsmassenstrom	$\dot{M}_{Lr}/ \dot{M}_{La}$	$100 \text{kg h}^{-1} \dots 400 \text{kg h}^{-1}$	$\pm 0.001 \cdot M_i \text{ kg/h}$
Relative Feuchte	$rF_{Lu4}/ rF_{Zu1}/ rF_{Zu2}/ rF_{Ab}$	$0 - 100 \%$ $-20-70^\circ\text{C}$	$\pm 2 \%$
Taupunkttemperatur	$Z_{Lu4}/ Z_{Zu1}/ Z_{Zu2}/ Z_{Ab}$	$5 \dots 30^\circ\text{C}/$ $-20 \dots 25^\circ\text{C}/$ $20 \dots 45^\circ\text{C}$	$\pm 0.2 \text{ K}$

Anlagenbau

Die VA2 wurde auf Basis einer Vorkonstruktion der TU Berlin im Hause Fischer nach den verfügbaren fertigungstechnischen Aspekten am CAD System ProEngineer konstruiert (siehe Abbildung 54 und Abbildung 55). Da die Anlage im drucklosen Zustand betrieben wird, mussten keine besonderen Regelwerke beachtet werden. Die Anforderung die Aufgaberohre auswechselbar zu gestalten wurde umgesetzt. Eine Besonderheit zu konventionellem Apparatebau war die Anforderung, die Anlage so zu konstruieren, dass der Prozess im Inneren der Anlage von außen gut sichtbar ist und die Anlage bei einem Wechsel des Arbeitsmediums gut gereinigt werden kann. Außerdem sollte kein Gewindedichtmittel verwendet werden, um eine Kontamination der Ionischen Flüssigkeit auszuschließen.

Die VA2 wurde wie geplant gefertigt und im Januar 2014 an die TU Berlin ausgeliefert.

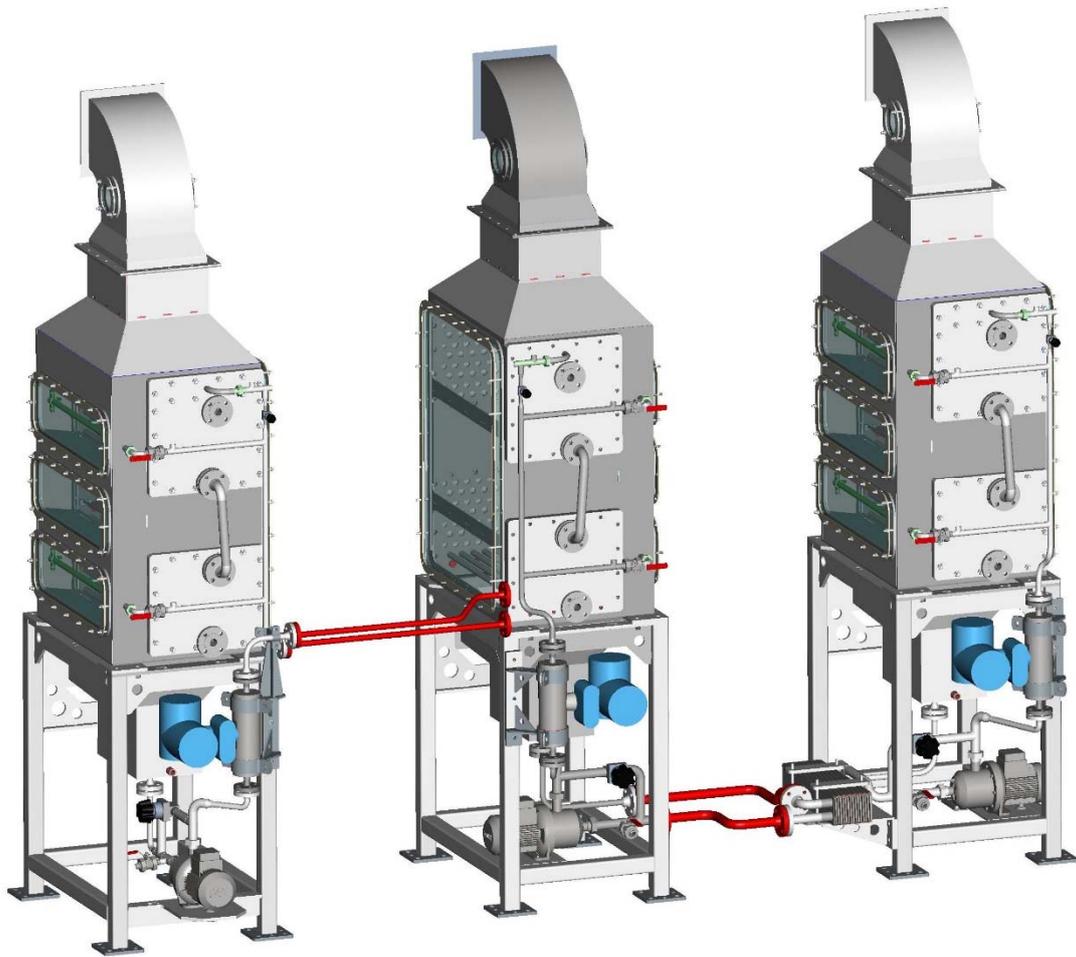


Abbildung 54 - Konstruktion Versuchsanlage 2

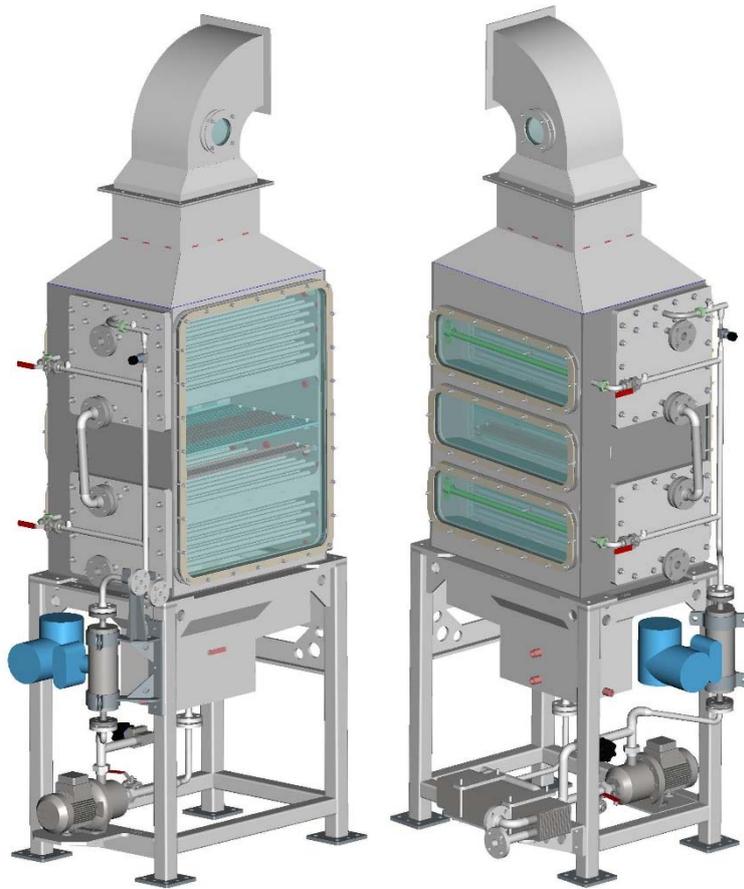


Abbildung 55 - Absorber 2 und Desorber Versuchsanlage 2

3.4 Ergebnisse (AP 7)

Das Ziel der Experimente ist die Erfassung umfangreicher und vollständiger Messdaten zur Beurteilung der realisierten Entfeuchtung und der Energieeffizienz abhängig von den Randbedingungen.

Der experimentelle Betrieb wurde über zwei Jahre mit IF4 erfolgreich durchgeführt. Die ersten Messungen starteten im August 2014 und wurden, mit Unterbrechungen, bis September 2016 durchgeführt. Im September und Oktober 2016 wurde die Anlage mit IF9 betrieben.

Bei den Experimenten mit IF4 wurde unter anderem die Auswirkung der Antriebstemperatur, Rückkühltemperatur, des Luftvolumenstroms, des Lösungsmassenstroms, der Umgebungstemperatur, der Umgebungsfeuchte und der Übertragerfläche des Absorbers auf die thermische Effizienz des Systems und auf die Entfeuchtung untersucht. Sämtliche Parametervariationen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Durchgeführte Experimente an der offenen Luftentfeuchtungsanlage mit IF4

Parameter	Variation
Antriebstemperatur [°C]	50-65-75-85-95-105
Rückkühltemperatur [°C]	20-25-30-35-40
Luftvolumenstrom im Absorber und Desorber [kg/h]	250-450-750-1000
Lösungsmassenstrom [kg/h]	50-100-150-200
Wasservolumenstrom im Desorber [m ³ /h]	1-1,5-2-3
Umgebungstemperatur [°C]	18-28-38
Umgebungsfeuchte [g/kg]	4-22
Übertragerfläche Absorber [m ²]	6-12

In den Experimenten wird die Auswirkung der Parameter aus Tabelle 8 auf die Entfeuchtungskapazität und Energieeffizienz der Anlage untersucht. Das Ziel dabei ist, die Austrittsfeuchte der getrockneten Luft unabhängig von der Eintrittsfeuchte auf 1 g_w/kg_{tr.Lu} abzusenken. Die relevantesten Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt. Andere wichtige Ergebnisse sind in unseren Veröffentlichungen einsehbar [37], [38], [39], [40], [41], [42], [43].

Es wurde gezeigt, dass die Zielfeuchte von 1 g_w/kg_{tr.Lu} bei niedrigen Umgebungsfeuchten, hohen Temperaturen, niedrige Luftvolumenstrom im Absorber und zwei seriell gekoppelten Absorber erreicht wird und dass eine stärkere Luftentfeuchtung im Vergleich zum konventionell verwendeten Lithiumchlorid (LiCl) erzielt werden kann.

Die Ionische Flüssigkeit IF4 ermöglicht demnach tatsächlich vergleichsweise tiefe Taupunkttemperaturen, die für die Bereitstellung von Kaltluft im Normal- und Tiefkältetemperaturbereich genutzt werden können. Ionische Flüssigkeiten stellen daher als organische Salze eine interessante Alternative zu den gängigen anorganischen Salzen wie bspw. LiCl bei Lufttrocknungsanwendungen dar, in denen große Dampfdruckerniedrigungen bzw. tiefe Taupunkttemperaturen erforderlich sind.

Der COP liegt bei ca. 0,3-0,6. Allerdings besteht das Potential mehr Wärme aus dem Abluftstrom zurückzugewinnen und den COP auf rund 0,7 zu erhöhen.

Entfeuchtung bei Variation der Antriebstemperatur mit einem Absorber

Die Ergebnisse der Simulation und der ersten Experimente wurden in [38] und [39] gegenübergestellt und veröffentlicht. Ziel dieser ersten Analyse war die theoretische Untersuchung der Betriebskennlinien sowie deren Grenzen und ihre Untermauerung mit Experimenten zur Validierung des Simulationsmodells.

Die erste Anlagenversuche wurden nur mit einem Absorber betrieben. Abbildung 56 zeigt die experimentell ermittelte absolute Luftaustrittsfeuchte ω_A im Absorber und ω_D

im Desorber sowie die zugehörigen Messunsicherheiten über der absoluten Luftfeuchtigkeit in Ab- und Desorber ω_{Um} mit der Antriebstemperatur T_H als Parameter [50°C (◇), 65°C (Δ), 75°C (o), 85°C (x)] sowie die dazugehörigen als Ursprungsgeraden gezeichneten Betriebskennlinien, die mit dem vorgestellten Simulationsmodell entsprechend ermittelt wurden.

Die in den Experimenten eingestellten konstanten weiteren Betriebsparameter können aus Tabelle 9 entnommen werden. Die Luftfeuchtigkeit der Umgebung ω_{Um} befindet sich typischerweise je nach Region und Jahreszeit im Bereich von 3 bis 30 gW/kg_{tr.Lu} und wurde in den Experimenten zwischen 6 und 22 gW/kg_{tr.Lu} variiert.

In der Simulation wurde der Lösungsmassenstrom \dot{M}_{Lr}^{Sim} auf 155kg⁻¹, die Rückkühlwassertemperatur T_C^{Sim} auf 30°C und die Lufttemperatur T_{Um}^{Sim} auf 28°C festgesetzt. Die beiden Luftmassenströme $\dot{M}_{Lu,A/D}^{Sim}$ weichen mit 700kg⁻¹ etwas von den Experimenten ab.

Tabelle 9 – Für die Experimente eingestellte Parameter.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Antriebstemperatur T_H [°C]	50-65-75-85	Lufttemperatur T_{Um} [°C]	28
Kühlwassereintrittstemperatur T_K [°C]	30	Lösungsmassenstrom \dot{M}_{Lr} [kg/h]	~155
Umgebungsfeuchte ω_{Um} [gW/kg _{tr.Lu}]	~ 6-22	Übertragerfläche Absorber A_A [m ²]	6
Luftmassenstrom Absorber \dot{M}_A [kg/h]	~ 750	Übertragerfläche Desorber A_D [m ²]	6
Luftmassenstrom Desorber \dot{M}_D [kg/h]	~ 750		

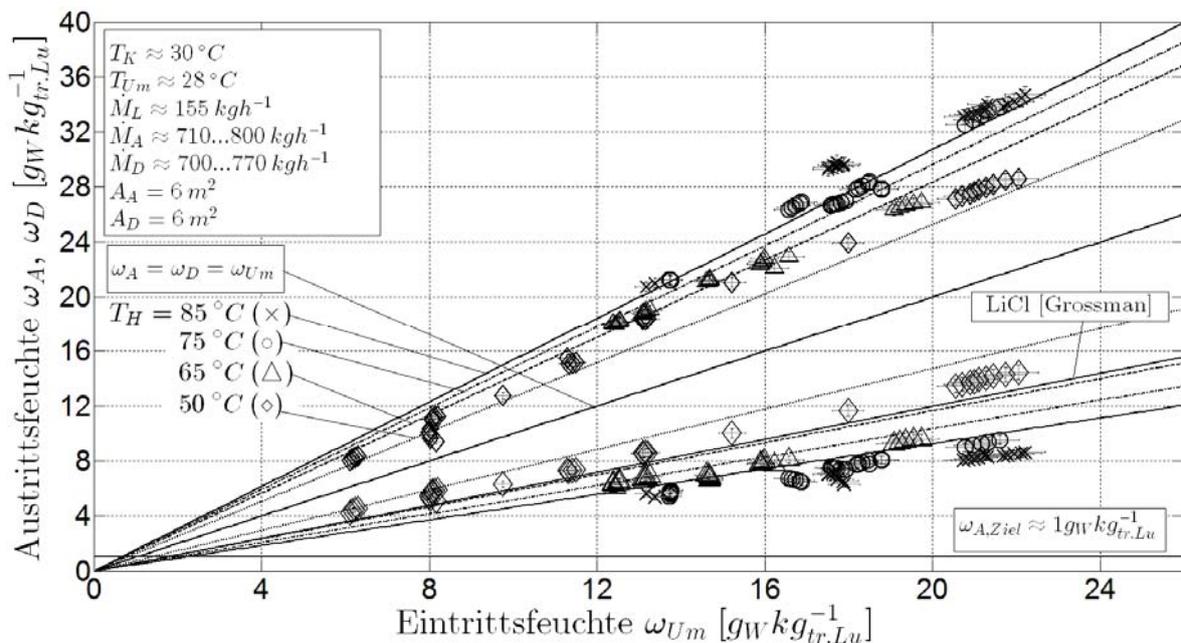


Abbildung 56 - Absolute Luftaustrittsfeuchte ω_{aus} der Experimente (Markierungen) und der Simulation (blaue Linien) über der absoluten Luftfeuchtigkeit in Ab- und Desorber ω_{Um} mit der Antriebstemperatur T_H als Parameter.

Die gemessenen absoluten Luftfeuchten am Austritt des Absorbers ω_A , d.h. im Betriebsdiagrammbereich unter der Linie gleicher Luftfeuchten, bewegen sich zwischen ungefähr $4\text{g}_W\text{kg}_{tr.Lu}^{-1}$ und $15\text{g}_W\text{kg}_{tr.Lu}^{-1}$ und die zugehörigen absoluten Luftfeuchten am Austritt des Desorbers ω_D zwischen etwa $8\text{g}_W\text{kg}_{tr.Lu}^{-1}$ und $35\text{g}_W\text{kg}_{tr.Lu}^{-1}$.

Die Ab- und Desorberkennlinien beginnen unabhängig von den Systemrandbedingungen im Ursprung des Betriebsdiagramms und enden im theoretischen Grenzfall bei der absoluten Luftfeuchtigkeit, die zur gesättigten Luft bei Luftfeuchtigkeitstemperatur gehört. Die Steigung der Betriebskennlinien ist maßgeblich von dem Antriebs- und Rückkühltemperaturniveau sowie dem Luftmassenstrom abhängig. Bei konstanten Systemrandbedingungen sind die Betriebskennlinien in guter Näherung Geraden. Es zeigt sich, dass das eingeführte Simulationsmodell die wesentlichen Abhängigkeiten des Lufttrocknungsprozesses abbilden kann.

Die Simulationsergebnisse unterschätzen die Ent- und Befeuchtung über die jeweiligen Messabweichungen hinaus durchgängig, was mit den stark vereinfachenden Annahmen zu den Strömungsverhältnissen zusammenhängen könnte. Die Abweichungen sind bei den Absorberkennlinien größer als bei den Desorberkennlinien, was aus einem größeren Fehler bei der Messung des Absorbervolumenstroms resultieren könnte und auch bereits aus der Massenbilanz der Experimente hervorging.

Da sich sowohl aus den Simulationen wie auch aus den Experimenten Betriebskennlinien in Form von Geraden ableiten lassen, deren Steigungen sich jedoch aufgrund der durchgängigen Unterschätzung der experimentellen Werte unterscheiden, bleiben die relativen Abweichungen in grober Näherung konstant. Die Abweichungen $(|\omega_{Zu}^{Sim} - \omega_{Zu}^{Exp}| / \Delta\omega_A^{Exp})$ sind bei der geringsten Antriebstemperatur von 50°C maximal und belaufen sich auf etwa 33%. Die Abhängigkeit der Austrittsfeuchte von der Eintrittsfeuchte und der Antriebstemperatur werden in den Simulationen konsistent abgebildet. Die Messunsicherheit des experimentell ermittelten Luftmassenstroms, die in der Abbildung nicht ersichtlich ist, erschwert die vergleichbare Berechnung der absoluten Luftaustrittsfeuchten mittels der Simulation.

Obwohl die Zielfeuchte von $1\text{g}_W\text{kg}_{tr.Lu}^{-1}$ nicht erreicht wurde, ist die am Absorber erzielte Entfeuchtung selbst bei vergleichsweise hoher Rückkühltemperatur T_K von 30°C und bereits bei geringen Antriebstemperaturen T_H groß im Vergleich zu Experimenten mit LiCl aus der Literatur [7]. Die ionische Flüssigkeit ermöglicht demnach tatsächlich vergleichsweise tiefe Taupunkttemperaturen, die für die Bereitstellung von Kaltluft im Normal- und Tiefkältetemperaturbereich genutzt werden können.

Die Mess- und die Simulationsergebnisse zeigen, dass die im Absorber erzielte absolute Zuluftfeuchte ω_A und die absolute Abluftfeuchte ω_D bei konstanter Antriebstemperatur T_H , sowie konstanter Rückkühltemperatur T_K und konstanten Lösungs- und Luftmassenströmen, nur von der absoluten Luftfeuchtigkeit ω_{Um}

und damit von den sich im Betrieb einstellenden Salzmassenanteile x der Lösung in Ab- und Desorber abhängen. Je geringer die absolute Eintrittsfeuchte ω_{Um} in den Experimenten ist, desto geringer ist erwartungsgemäß die Entfeuchtung $\Delta\omega_A$, da die treibende Partialdruckdifferenz zwischen Luft und Lösung damit abnimmt.

Mit zunehmender Antriebstemperatur T_H verringert sich die Steigung der Absorberkennlinien und die Steigung der Desorberkennlinien vergrößert sich entsprechend. Allerdings nimmt diese Änderung mit zunehmender Antriebstemperatur ab, so dass eine weitere Erhöhung der Temperatur T_H nur zu einer geringfügigen Zunahme der Entfeuchtung führen wird. Diese Abnahme könnte auf abnehmende treibende Partialdruckdifferenzen in den Wärmeübertragern mit steigender Antriebstemperatur und steigendem Salzmassenanteil für die gegebene Rückkühltemperatur oder eine unzureichende effektive Austauschfläche liegen. Daher wurden die nachfolgend dargestellten Versuche mit höheren Temperaturen und mit zwei Absorbern durchgeführt, sodass die Absorberfallfilmübertragerfläche verdoppelt wird.

Entfeuchtung mit doppelter Übertragungsfläche und höherer Antriebstemperatur

Folgende Ergebnisse wurden in [40] veröffentlicht. Im Vergleich zu den vorherigen Experimenten, wurde die Übertragungsfläche im Absorber verdoppelt und die Antriebstemperatur erhöht, sodass geringere Zulufffeuchten erreicht werden konnten.

Abbildung 57 zeigt die experimentell ermittelte absolute Luftaustrittsfeuchte ω_A aus dem Absorber über der absolute Feuchte der in den Absorber eintretenden Umgebungsluft ω_{Um} . Die Antriebstemperatur T_H wurde dabei variiert. Links werden jeweils die Ergebnisse mit einem Absorber und rechts mit zwei Absorbern gezeigt. Die Linie $\omega_A = \omega_{Um}$ wird als schwarze durchgezogene Linie dargestellt. Die Punkte, die sich unterhalb bzw. oberhalb dieser Linie befinden, zeigen entsprechend einen Absorptions- bzw. einen Desorptionsprozess auf (nicht dargestellt in Abbildung 57).

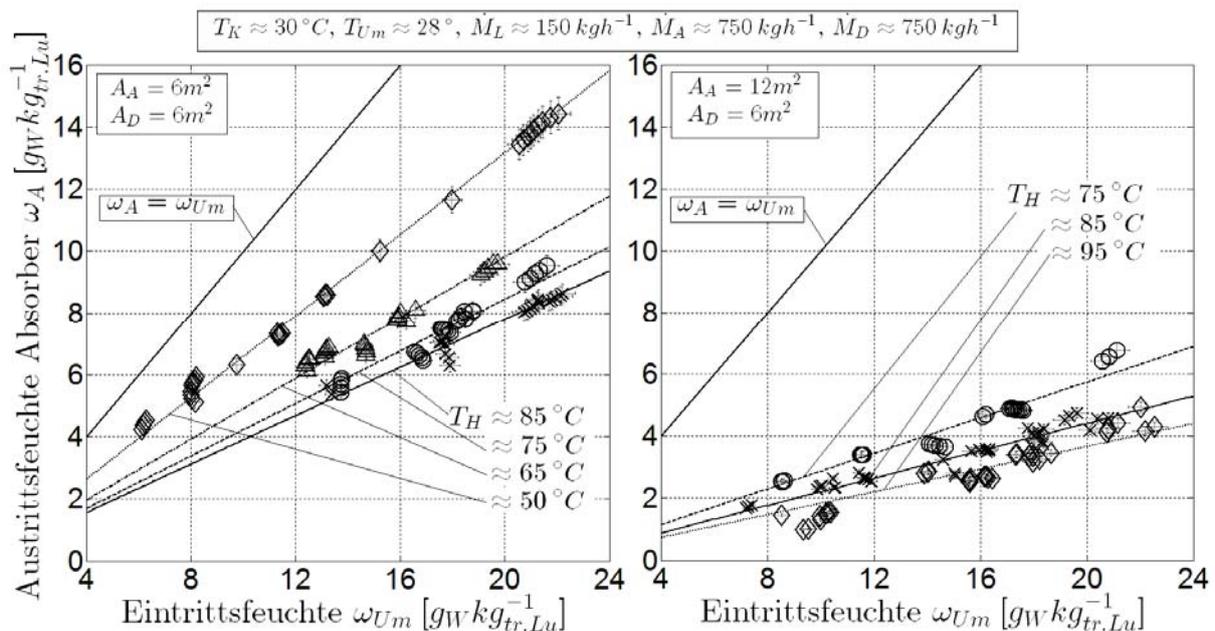


Abbildung 57 - Experimentell ermittelte absolute Luftaustrittsfeuchte ω_A aus dem Absorber über der absoluten Luft Eintrittsfeuchte ω_{Um} in den Absorber mit der Antriebstemperatur T_H als Parameter. Betrieb mit einem Absorber (links) und mit zwei Absorbern (rechts).

Die absoluten Luftfeuchten am Austritt des Absorbers ω_A bei den Experimenten mit zwei Absorbern (Abbildung 57 rechts) bewegen sich zwischen ungefähr 0,65 gW/kg_{tr.Lu} und 6,5 gW/kg_{tr.Lu}, was deutlich geringer als bei den Versuchen mit einem Absorber sind (Abbildung 57 links).

Der Einfluss einer Verdoppelung der effektiven Austauschfläche ist signifikant und damit ein limitierender Faktor der durchgeführten Experimente mit einem Absorber. Darüber hinaus ist die Zunahme der Entfeuchtung mit der zunehmenden Warmwassertemperatur am Desorber T_H größer für eine gegebene absolute Eintrittsfeuchtigkeit ω_{Um} . Daher ist eine weitere Erhöhung der Antriebstemperatur eine Option, um die absolute Feuchtigkeit der Zuluft weiter zu reduzieren. Experimente mit zwei Absorbern und Temperaturen bis zu 105°C und sonst gleichen Bedingungen wurden in [41] veröffentlicht. Bei Luft Eintrittsfeuchten von unter 10 gW/kg_{tr.Lu} wurden Austrittsfeuchten unterhalb 2,9 gW/kg_{tr.Lu} erzielt. Diese sehr niedrigen absoluten Luftfeuchten wären mit wässriger Lithiumchloridlösung nicht erzielbar, da die maximale Luftentfeuchtung mit LiCl bei 30°C an der Kristallisationsgrenze (Massenanteil ~ 0,47) bei 2,9 gW/kg_{tr.Lu} liegt [44].

Der thermische COP_{th} des Systems lag hier bei etwa 0,3-0,6 (hier nicht gezeigt), welcher aufgrund erhöhter Luftaustrittstemperaturen nach dem Luftwärmeübertrager deutlich niedriger war als in der Literatur angegebene Werte [7] von rund 0,8. Deswegen werden größere Luftwärmeübertrager benötigt, um eine bessere Wärmerückgewinnung zu ermöglichen. Außerdem wurde die Auswirkung des Luftvolumenstroms im Desorber auf die Entfeuchungskapazität und thermische Energieeffizienz untersucht.

Entfeuchtung und thermische Effizienz bei Variation des Luftmassenstromes im Desorber

Der Einfluss einer Variation des Luftmassenstroms \dot{M}_D im Desorber auf den COP_{th} wurde untersucht und in [7] veröffentlicht. Der Einfluss auf die Entfeuchtung $\Delta\omega_A$ musste auch überprüft werden. Somit sollten mögliche Betriebsstrategien zur Verbesserung der thermischen Effizienz identifiziert werden.

Die eingestellten Parameter dieser Experimente können aus Tabelle 10 entnommen werden. Abbildung 58 zeigt die experimentell ermittelten absoluten Luftfeuchten am Austritt des Absorbers ω_A über der absoluten Feuchte ω_{Um} der in den Absorber und Desorber eintretenden Umgebungsluft.

Tabelle 10 – Für die Experimente aus Abbildung 58 eingestellte Parameter.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Antriebstemperatur T_H [°C]	105	Lufttemperatur T_{Um} [°C]	28
Kühlwassereintrittstemperatur T_K [°C]	30	Lösungsmassenstrom \dot{M}_{Lr} [kg/h]	~150

Umgebungsfeuchte ω_{Um} [gW/kg _{tr.Lu}]	~ 6-21	Übertragerfläche Absorber A_A [m ²]	12
Luftmassenstrom Absorber \dot{M}_A [kg/h]	~ 750	Übertragerfläche Desorber A_D [m ²]	6
Luftmassenstrom Desorber \dot{M}_D [kg/h]	250/450/750		

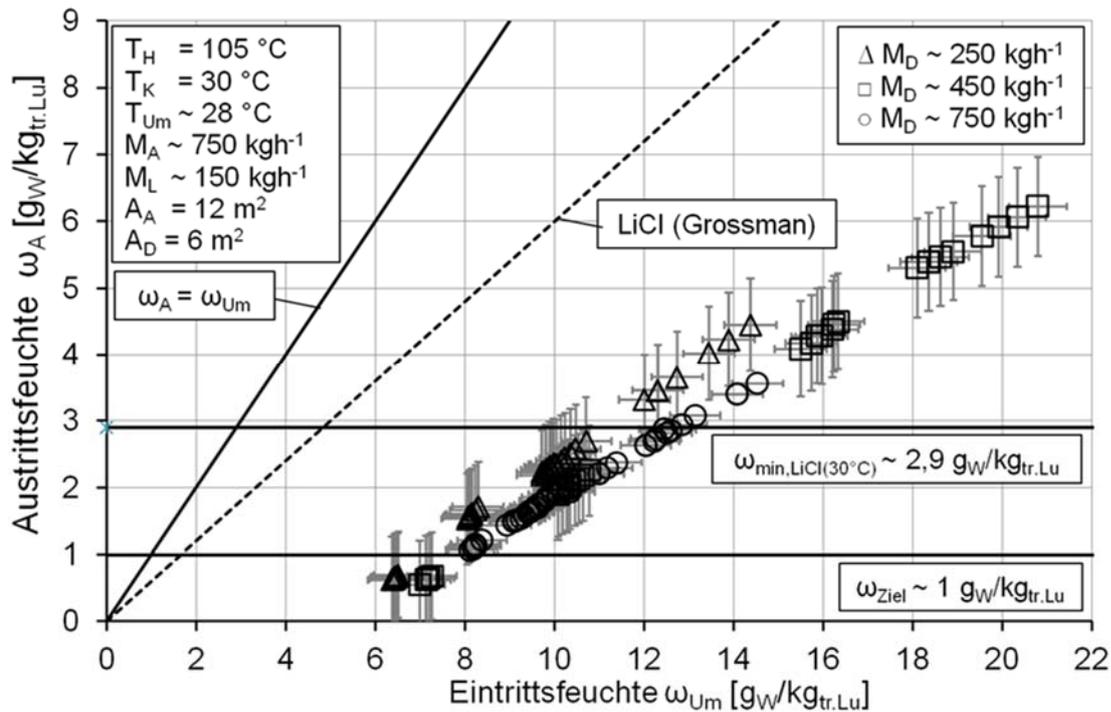


Abbildung 58 –Experimentell ermittelte Austrittsfeuchte ω_A im Absorber über der absoluten Luftfeuchte ω_{Um} mit dem Luftmassenstrom im \dot{M}_D Desorber als Parameter.

Bei gegebener Eintrittsfeuchte ω_{Um} und sonst konstanten Bedingungen steigt durch Reduzierung des Luftmassenstroms \dot{M}_D die Austrittsfeuchte ω_A im Absorber leicht. In vorliegendem Fall führt eine Reduzierung des Luftmassenstroms \dot{M}_D von 750 auf 250 kg/h im Desorber zu einer geringen Erhöhung der Feuchte ω_A um etwa 0,5 bis 1 gW/kg_{tr.Lu}. Es ist darüber hinaus zu erkennen, dass eine weitere Erhöhung des Luftmassenstroms \dot{M}_D über 750 kg/h hinaus zu keiner weiteren nennenswerten Verringerung der Feuchte führen würde.

Abbildung 59 zeigt die zugehörige thermische Effizienz COP_{th} des Systems über der absoluten Feuchte ω_{Um} der in den Absorber und Desorber eintretenden Umgebungsluft. Der hier verwendete COP_{th} wird mit Hilfe der Beträge der folgenden Wärmeleistungen berechnet:

$$COP_{th} = \frac{\dot{Q}_{Äq}}{|\dot{Q}_D|} = \frac{|\dot{M}_{Abs} \cdot \Delta h_{LV}^0|}{|\dot{Q}_D|} = \frac{|\dot{M}_{Des} \cdot \Delta h_{LV}^0|}{|\dot{Q}_D|} \quad (23)$$

Δh_{LV}^0 ist die Kondensations- und Verdampfungsenthalpie des reinen Wassers, die hier konstant 2500 kJ/kg gesetzt wurde. Demnach entspricht die hier definierte äquivalente Kälteleistung $\dot{Q}_{\dot{A}q}$ dem freigesetzten Kondensationswärmestrom, ohne die Lösungs- und Verdampfungsenthalpie des absorbierten Wassermassenstroms \dot{M}_{Abs} im Absorber zu berücksichtigen. Mit anderen Worten ist es die benötigte Kälteleistung zur Luftentfeuchtung mittels Taupunktunterschreitung.

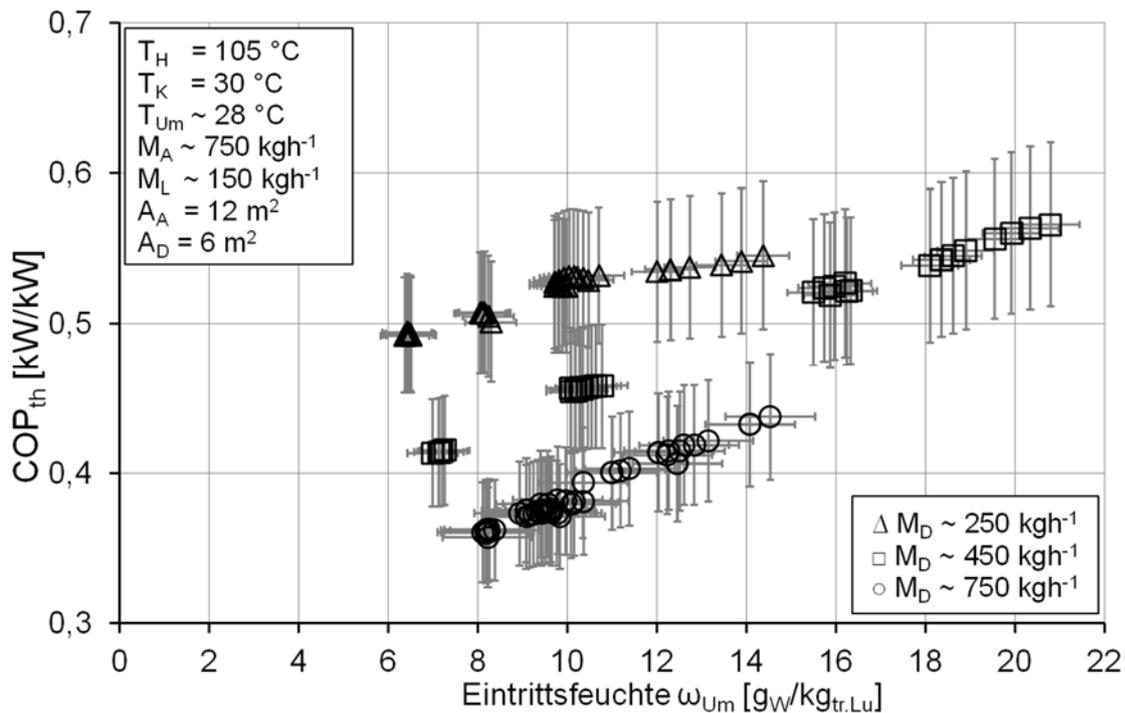


Abbildung 59 – Thermische Effizienz COP_{th} über der absoluten Luftfeuchte in den Absorber ω_{Um} mit dem Massenstrom \dot{M}_D im Desorber als Parameter.

Der COP_{th} des Systems liegt ungefähr zwischen 0,35 und 0,57. Je höher die Eintrittsfeuchte ω_{Um} ist, desto höher ist der COP_{th} , da die Entfeuchtung und daher die äquivalente Kälteleistung $\dot{Q}_{\dot{A}q}$ damit steigt, während die zur Aufwärmung notwendige thermische Leistung der Luft konstant bleibt. Eine Reduktion des Luftmassenstroms \dot{M}_D von 750 auf 250 kg/h führt zu einer deutlichen Verbesserung des COP_{th} von absolut bis zu 0,15. Dies lässt sich damit erklären, dass die Reduzierung der äquivalenten Kälteleistung vernachlässigbar ist, während die zur Aufwärmung notwendige thermische Leistung der Luft mit sinkenden Luftvolumenströmen deutlich abnimmt. Dieser Einfluss ist umso größer, je kleiner der Luftwärmeübertrager im Desorberabluftstrom ist.

Da die Entfeuchtung nahezu unverändert bleibt, ist eine Reduktion des Luftvolumenstroms im Desorber empfehlenswert, um die thermische Effizienz zu verbessern.

Theoretische Verbesserung des thermischen COPs durch eine ideale luftseitige Wärmerückgewinnung im Desorber

Im obigen Ergebnisteil wurde erläutert, dass der luftseitige Wärmeverlust im Desorber einen großen Teil der im Desorber zugeführten Energie \dot{Q}_D ausmacht und deshalb zu den vergleichsweise geringen Werten des COP_{th} führt. Die Luft wird im Desorber unvermeidlich erwärmt. Der Luftwärmeübertrager gewinnt einen Teil dieser Wärme zurück, um die Eintrittsluft vorzuwärmen. Der Abluftstrom wird mit erhöhter Temperatur in die Umgebung abgegeben und geht verloren.

Die zuvor dargestellten experimentellen Ergebnisse wurden für einen Luftmassenstrom im Desorber von 750 kg/h für die Antriebstemperaturen 85 und 95°C wiederholt. Die eingestellten Parameter dieser Experimente können aus Tabelle 11 entnommen werden. Folgende Ergebnisse wurden in [41] und [43] veröffentlicht.

Tabelle 11 – Für die Experimente eingestellte Parameter.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Antriebstemperatur T_H [°C]	85-95-105	Lufttemperatur T_{Um} [°C]	28
Kühlwassereintrittstemperatur T_K [°C]	30	Lösungsmassenstrom \dot{M}_L [kg/h]	~150
Umgebungsfeuchte ω_{Um} [gw/kg _{tr.Lu}]	~ 6-16	Übertragerfläche Absorber A_A [m ²]	12
Luftmassenstrom Absorber \dot{M}_A [kg/h]	~ 750	Übertragerfläche Desorber A_D [m ²]	6
Luftmassenstrom Desorber \dot{M}_D [kg/h]	~ 750		

In Abbildung 60 wird die Austrittstemperatur T_{Ab} aus dem Luftwärmeübertrager über der Antriebstemperatur T_H dargestellt, um das Potential zur Wärmerückgewinnung zu analysieren.

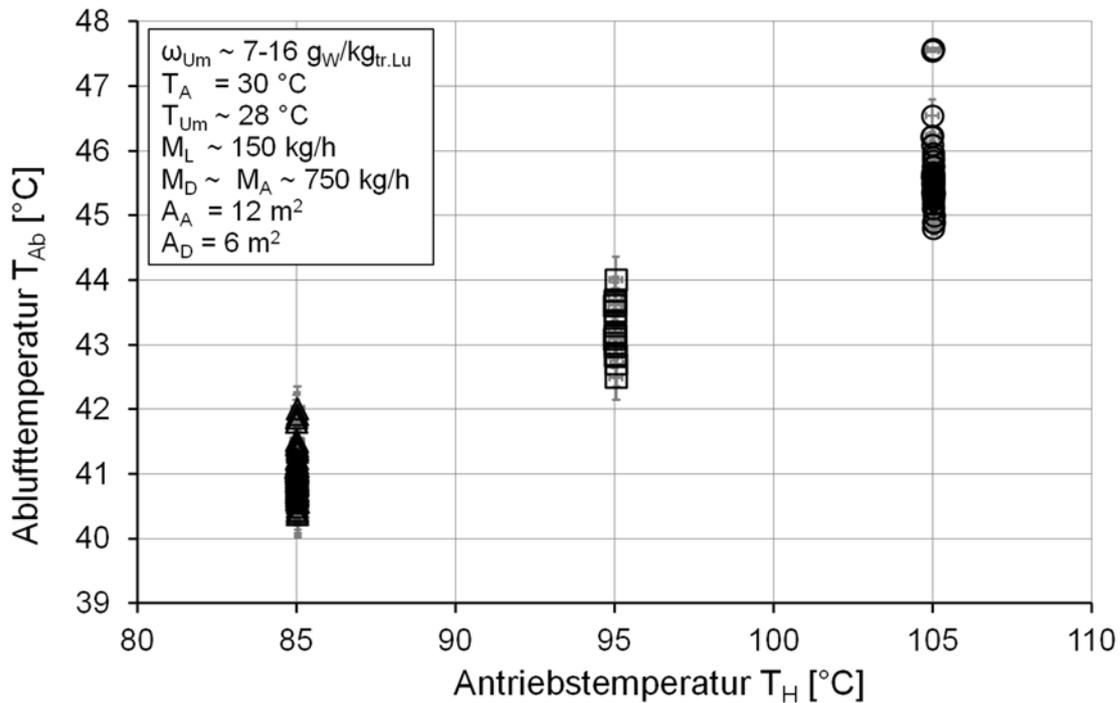


Abbildung 60 – Austrittstemperatur T_{Ab} aus dem Luftwärmeübertrager über der Antriebstemperatur T_H .

Die Austrittstemperatur T_{Ab} aus dem Luftwärmeübertrager steigt mit den jeweiligen Antriebstemperaturen T_H von 85°C, 95°C und 105°C auf jeweils 40-42°C, 42-44°C und 45-47°C. Das entspricht einer Temperaturdifferenz zur Umgebungstemperatur T_{Um} zwischen 12 und 19K. Ein idealer Gegenstromluftwärmeübertrager würde den Abluftmassenstrom bis zur Umgebungstemperatur abkühlen ($T_{Ab} = T_{Um}$). Demnach würde der sensible Wärmeverlust der Luftseite auf null herabgesetzt. Der benötigte zuzuführende Wärmestrom \dot{Q}_D würde bei gleicher äquivalenter Kälteleistung $\dot{Q}_{Äq}$ entsprechend sinken und der thermische COP dadurch gesteigert. Die ideale eingesparte Energie $\Delta H_{gespart}$ wird wie folgt berechnet:

$$\Delta H_{gespart} = \dot{M}_D \cdot c_{p,Lu} \cdot (T_{Ab} - T_{Um}).$$

\dot{M}_D ist der gemessene Luftmassenstrom im Desorber und c_p die Wärmekapazität der feuchten Luft. Die Abkühlung des Abluftmassenstroms bis zur Umgebungstemperatur impliziert, dass der eintretende Luftmassenstrom sich entsprechend aufwärmt und somit muss dieser im Desorber weniger aufgewärmt werden. Die thermische Effizienz $COP_{th,potentiell}$, die durch diese Verbesserung der Wärmerückgewinnung sich potentiell ergeben würde, wird wie folgt berechnet:

$$COP_{th,potentiell} = \frac{\dot{Q}_{Äq}}{\dot{Q}_D - \Delta H_{gespart}}$$

In Abbildung 61 wird der für die in Abbildung 60 dargestellten Messungen reale (durch Messungen berechnet) thermische COP für die Antriebstemperaturen 85°C und 105°C gezeigt. Dazu wird der durch verbesserte Luftwärmerückgewinnung im Desorber potentiell thermische COP dargestellt.

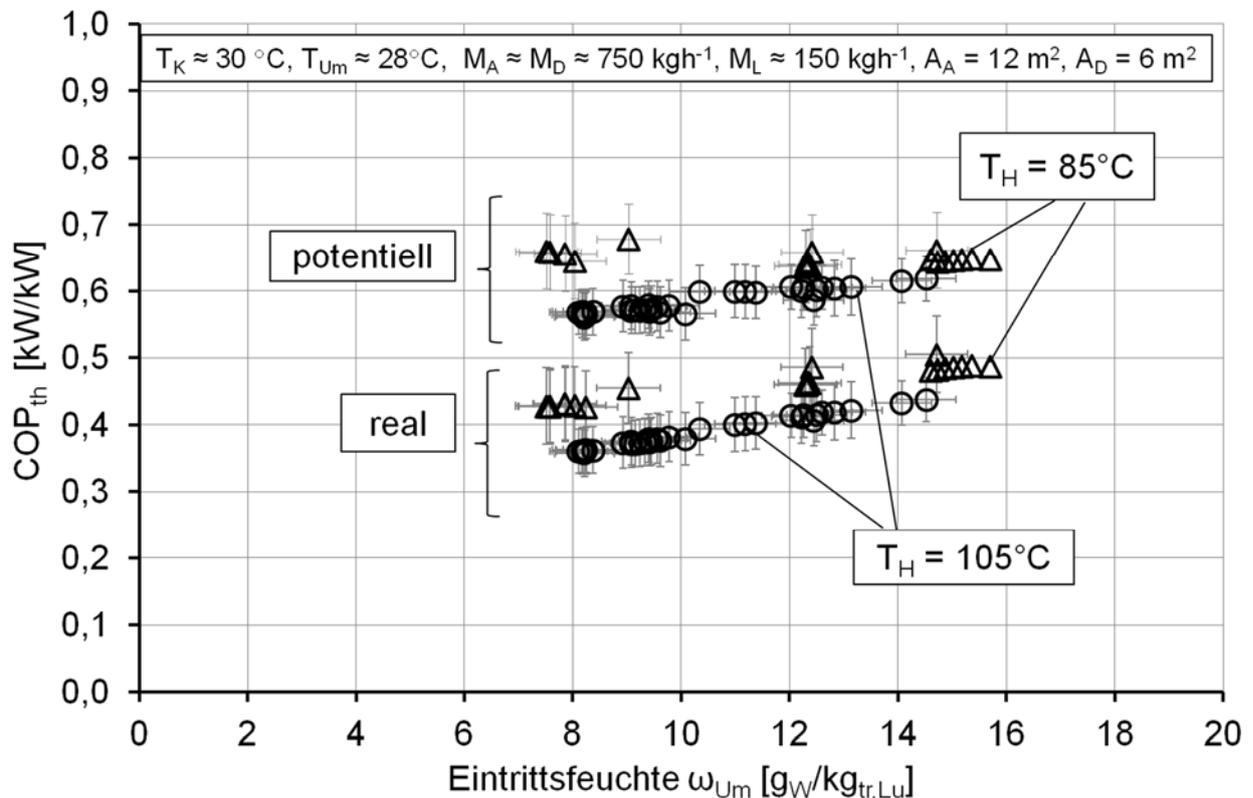


Abbildung 61 – Realer und potentieller Coefficient of Performance COP über der absoluten Luft eintrittsfeuchte ω_{Um} mit der Antriebstemperatur T_H als Parameter.

Im ganzen Feuchtebereich erreichte man durch die Verbesserung der Wärmerückgewinnung auf der Luftseite eine Steigerung des thermischen COP von dem bisher erreichten 0,35-0,57 auf knapp 0,55-0,71, das heißt, eine Verbesserung von absolut 0,2.

3.5 Hinweise für den Pilotanlagenbau (AP 8)

Zur Steigerung der thermischen Effizienz des Systems ist die Wärmerückgewinnung auf der Luftseite im Desorber entscheidend. Der Luftwärmeübertrager ist deswegen eine Kernkomponente der Auslegung der Anlage. Effektivere Luftwärmeübertrager, als der in den Experimenten eingesetzte, werden benötigt. Außerdem wird ein Betrieb mit niedrigen Luftvolumenströmen im Desorber als im Absorber empfohlen.

Während des Betriebs wurde keine Korrosion der IF4 mit Edelstahl beobachtet. Die verzinkten Luftkanäle wurden aber zu Beginn, womöglich durch kondensierte Essigsäure korrodiert. Trotz der erhöhten Viskosität der Salzlösung, blieb die wässrige IF4-Lösung bei Temperaturen über 20°C und hohen Massenanteilen mit Heizungsumwälzpumpen pumpbar. Allerdings weist die IL4 während des Betriebs, insbesondere bei hohen Temperaturen, einen unangenehmen Geruch auf, der einer Anwendung in der Form im Wege steht.

Deswegen ist die Untersuchung neuer geruchsneutraler ionischer Flüssigkeiten mit ähnlichen thermo-physikalischen Eigenschaften notwendig.

4 Der gekoppelte Betrieb

4.1 Notwendige Zusatzkomponenten (AP 6)

Im gekoppelten Betrieb bleiben sämtliche Vorgaben bei den Teilprozessen gleich bis auf die Temperatur des Kondensators der Versuchsanlage I, welche in diesem Betriebsmodus die Antriebstemperatur für den Desorber der Versuchsanlage II, d.h. dem offenen Luftentfeuchtungsprozess, darstellt.

Im gekoppelten Betriebsmodus werden der Kondensator der VAI und der Desorber der VAII über einen Plattenwärmeübertrager verbunden. Die Temperatur im Kondensator stellt sich auf dem Niveau konstant ein, wenn die im Kondensator abzuführende Wärmeleistung der vom Desorber der VAII aufgenommenen Wärmeleistung entspricht.

Die hier gezeigten Messdaten des gekoppelten Betriebs sind wenige Tage vor dem Ende des Projektes Mitte Dezember 2016 durchgeführt worden und sollen als Nachweis der Machbarkeit eines gekoppelten Betriebes dienen.

4.2 Ergebnisse (AP 7)

Geschlossene Absorptionskälteanlage

Um eine nennenswerte Kondensatorleistung in der geschlossenen Absorptionskälteanlage zu erreichen, wurde die externe Verdampfeintrittstemperatur auf 20°C eingestellt und geregelt und damit bei 30°C externer Absorbereintrittstemperatur ein vergleichsweise geringer Temperaturhub erreicht. Bei einem bezüglich der Kondensatortemperatur unregelmäßigen Betrieb, bei dem der Desorber des offenen Luftentfeuchtungsprozesses die Rückkühlung des Kondensators im geschlossenen Prozess darstellt, stellte sich bei den gegebenen Bedingungen eine stationäre externe Kondensatortemperatur von ca. 48°C ein.

Abbildung 62 zeigt die erreichten extern gemessenen thermischen Leistungen des geschlossenen Absorptionskälteprozesses. Wie erwähnt, ist die Verdampfeintrittstemperatur mit 20°C eher hoch gewählt, um eine zu dem Luftentfeuchtungsprozess passende thermische Leistung von gut 3kW im Kondensator bei ca. 48°C in die offene Luftentfeuchtungsanlage auskoppeln zu können.

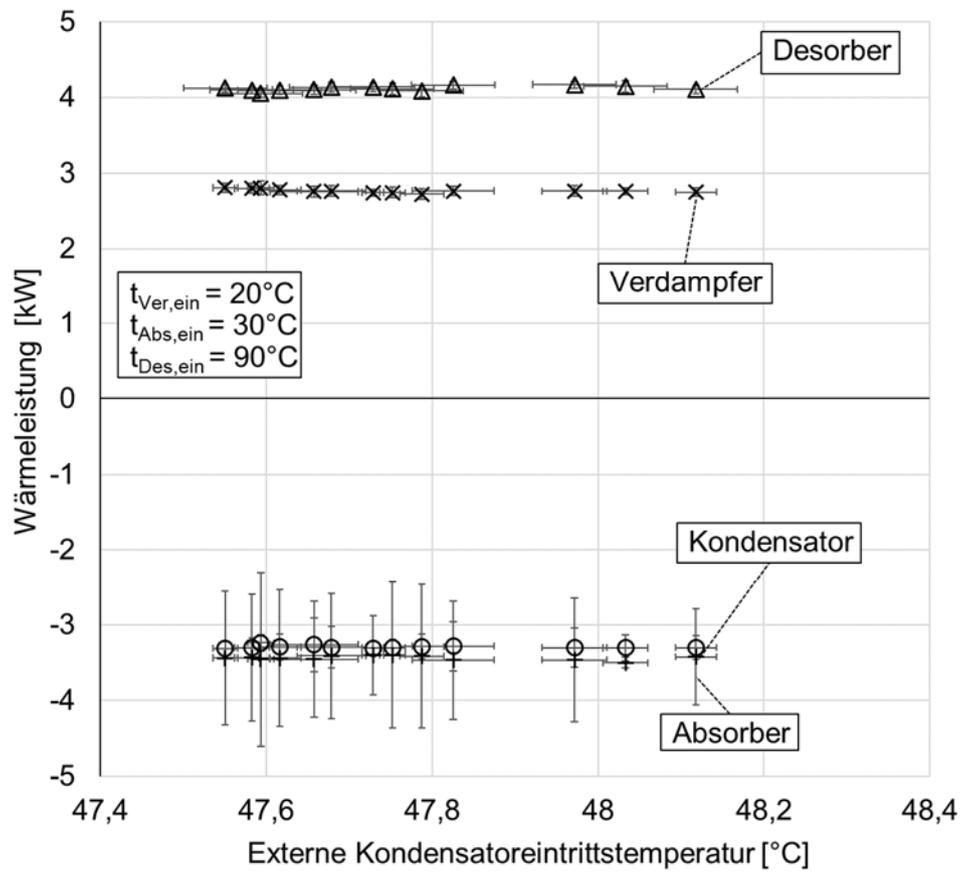


Abbildung 62 – Leistungen des geschlossenen Absorptionskälteprozesses im gekoppelten Betrieb

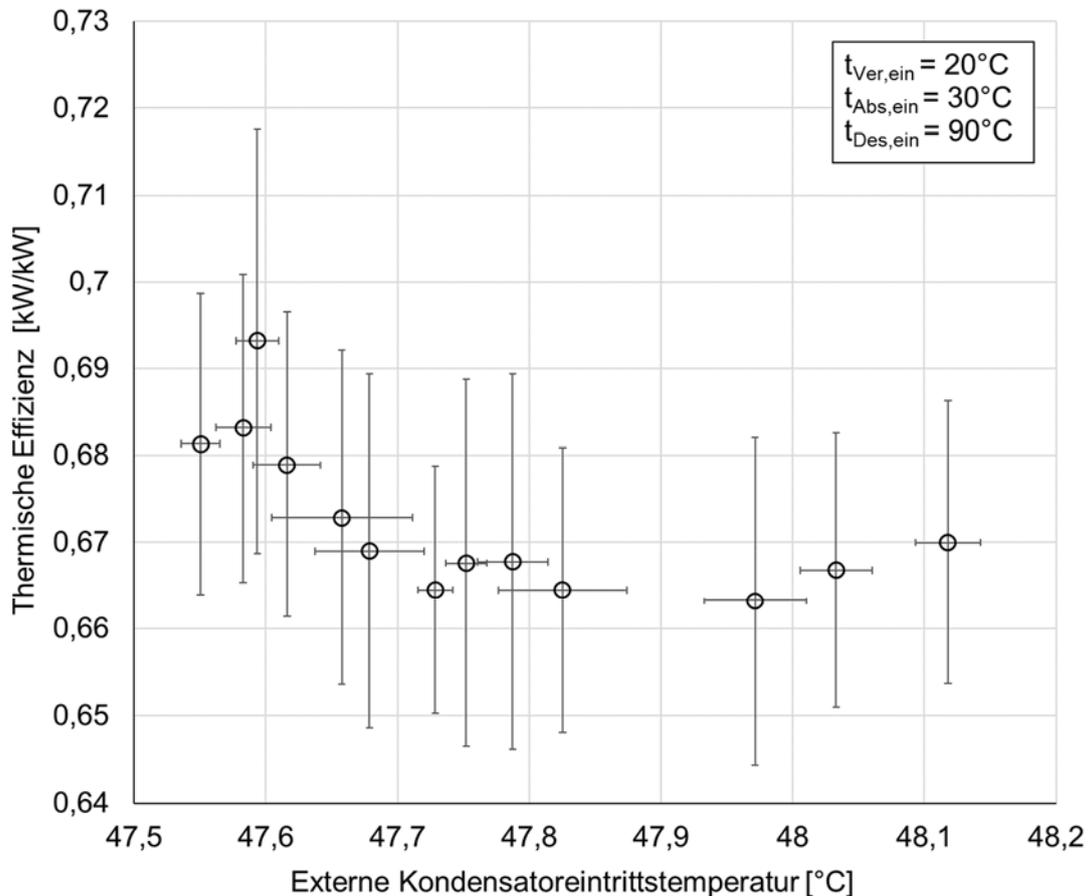


Abbildung 63 – Thermische Effizienz des geschlossenen Absorptionskälteprozesses im gekoppelten Betrieb

Abbildung 63 zeigt die zugehörigen Werte der thermischen Effizienz des Absorptionskälteprozesses. Diese Werte sind mit 0,67 vergleichsweise hoch, da der Temperaturunterschied zwischen Desorber- und Kondensatorsumpf eher gering ist und daher der interne Verlustwärmestrom zwischen Desorber- und Kondensatorsumpf kleiner ist als für die größeren Temperaturschübe in den vorangegangenen Messreihen.

Offene Luftentfeuchtungsanlage

Abbildung 64 zeigt die experimentell ermittelte Austrittsfeuchte ω_A im Absorber und ω_D im Desorber über der absoluten Feuchte ω_{Um} der in den Absorber und Desorber eintretenden Umgebungsluft bei der Kopplung von beiden Anlagen. Die Experimente wurden mit einem Absorber und mit der ionischen Flüssigkeit IF9 durchgeführt, die ähnliche thermophysikalische Eigenschaften wie IF4 hat. Die zugehörige thermische Effizienz COP_{th} des Lufttrocknungssystems wird in Abbildung 66 dargestellt.

Die eingestellten Parameter dieser Experimente können aus Tabelle 12 entnommen werden. Die aus der Kopplung resultierende Antriebstemperatur beträgt 48°C .

Tabelle 12 – Für die Experimente eingestellte Parameter.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Kühlwassereintrittstemperatur T_K [°C]	30	Lufttemperatur T_{Um} [°C]	28
Umgebungsfeuchte ω_{Um} [gW/kg _{tr,Lu}]	~ 14	Lösungsmassenstrom \dot{M}_{Lr} [kg/h]	~150
Luftmassenstrom Absorber \dot{M}_A [kg/h]	~ 480	Übertragerfläche Absorber A_A [m ²]	6
Luftmassenstrom Desorber \dot{M}_D [kg/h]	~ 480	Übertragerfläche Desorber A_D [m ²]	6

Die Entfeuchtung $\Delta\omega_A$ bzw. Befeuchtung $\Delta\omega_D$ der Luft im Absorber und Desorber betrug ca. 3,5 gW/kg_{tr,Lu}, was einer äquivalenten Leistung $Q_{Äq}$ von ca. 1,1 kW entspricht, wie jeweils in Abbildung 64 und Abbildung 65 zu sehen ist. Die treibende Leistung Q_D , die aus dem Kondensator der VAI übertragen wurde, war ungefähr 2,5 kW.

Der COP_{th} des Systems lag zwischen ca. 0,44-0,48, was aufgrund der luftseitigen Wärmeverluste Q_{Ver} im Desorber von ca. 0,72 kW, schlechter als der in der Literatur angegebene Wert von 0,8 ist.

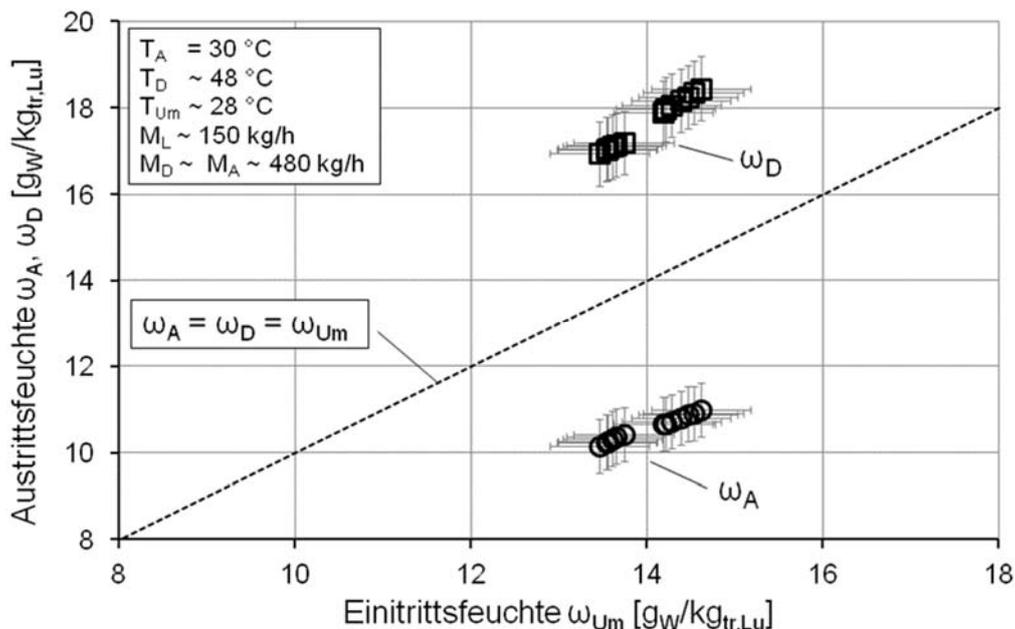


Abbildung 64 – Experimentell ermittelte Austrittsfeuchte ω_A im Absorber und ω_D im Desorber über der absoluten Luftfeuchtigkeit ω_{Um} bei der Kopplung von beiden Anlagen.

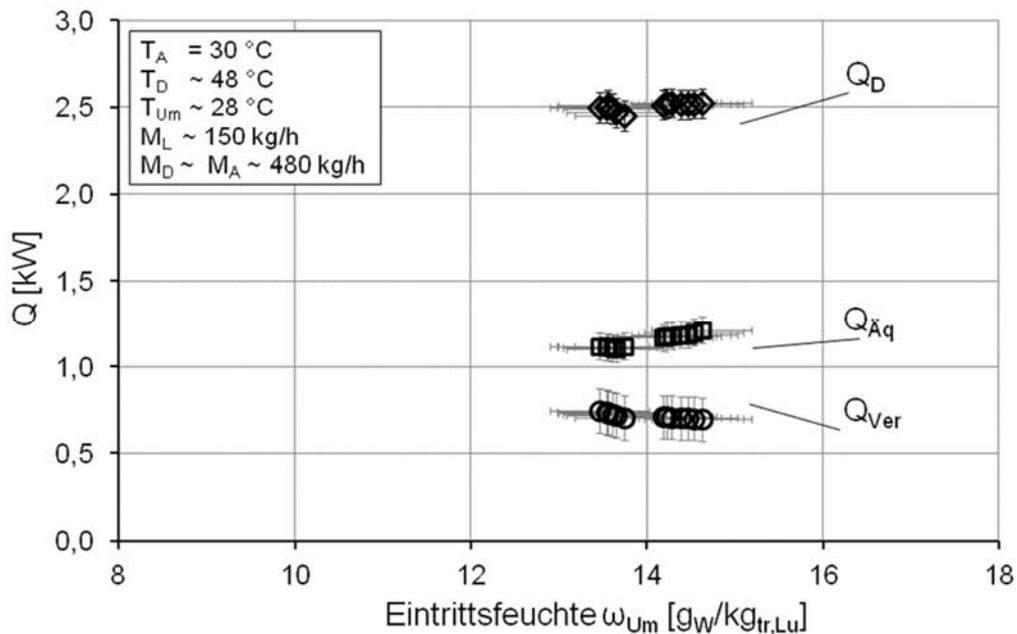


Abbildung 65 – Treibende Leistung Q_D im Desorber, äquivalente Leistung Q_{Aq} im Absorber, luftseitige Wärmeverluste Q_{Ver} im Desorber.

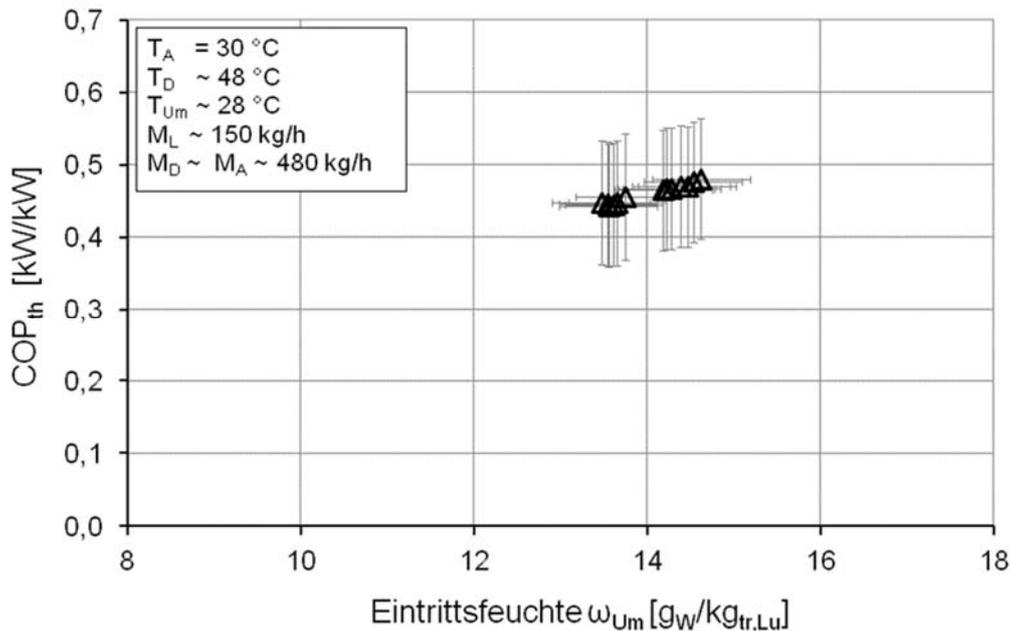


Abbildung 66 – Thermische Effizienz COP_{th} des Lufttrocknungsanlage über der absoluten Luftfeuchtigkeit ω_{Um} bei der Kopplung von beiden Anlagen.

4.3 Effizienz im gekoppelten Betrieb

Ein wesentliches Ziel im Projekt war die effiziente Bereitstellung von Kälte durch den Einsatz von Wärme als Ersatz für den üblicherweise hierfür aufgewendeten elektrischen Strom. An dieser Stelle die thermische Effizienz des gekoppelten

Gesamtprozesses betrachtet. Die Abwärmeleistung des Kondensators des geschlossenen Kälteprozesses wird verwendet, um damit den Desorber im offenen Prozess anzutreiben. Der Nutzen im geschlossenen Kälteprozess ist die im Verdampfer bereitgestellte Kälte. Der Nutzen des offenen Luftentfeuchtungsprozesses ist der vermiedene latente Anteil der Kältelast. Die thermische Effizienz des gesamten Prozesses berechnet sich aus den Effizienzen der Einzelprozesse wie folgt:

$$COP_{th}^{gesamt} = COP_{th}^{VAI} + \left(\frac{\dot{Q}_{Kond}^{VAI}}{\dot{Q}_{Des}^{VAI}} \right) \cdot COP_{th}^{VAII} \quad (24)$$

Das Verhältnis der Wärmeleistungen als Faktor vor dem COP_{th}^{VAII} der offenen Luftentfeuchtungsanlage gibt an, wie viel relativ zur eingesetzten Heizleistung im Desorber der VAI als Antriebsleistung für die Luftentfeuchtung zur Verfügung steht. Aus Abbildung 62 lässt sich daraus ein Faktor von 0,75 ermitteln, da im Kondensator gut 3 kW und im Desorber der VAI gut 4 kW ermittelt wurden. Werden dann die thermischen Effizienzen der Einzelprozesse im gekoppelten Betrieb von 0,69 (Abbildung 63) und 0,45 (Abbildung 66) in die Gleichung (24) eingesetzt, so ergibt sich eine thermische Effizienz des Gesamtprozesses von knapp über 1 mit

$$COP_{th}^{gesamt} = 0,69 + (0,75) \cdot 0,45 = 1,0275. \quad (25)$$

In einem ersten experimentellen Versuch des gekoppelten Betriebes konnte die eine thermische Effizienz in einem für eine Doppelt-Effekt-Anlagen typischen Bereich nachgewiesen von knapp über 1 werden. Diese Werte sind mit Einfach-Effekt Anlagen nicht erreichbar.

Dabei wurde bereits auf das Verbesserungspotential der Effizienzen sowohl des geschlossenen Absorptionskälteprozesses als auch offenen Luftentfeuchtungsprozesses hingewiesen. Der hier angegebene Wert der Effizienz des gekoppelten Systems ist also noch deutlich steigerbar. Werden die potentiell möglichen Effizienzen der Teilprozesse von 0,75 (VAI) und 0,7 (VAII) erreicht sind thermische Effizienzen von $COP_{th}^{gesamt} = 1,275$ nicht unrealistisch.

4.4 Hinweise für den potentiellen Anwender (AP 8)

Durch die Versuche zum gekoppelten Betrieb konnte gezeigt werden, dass die Kühlung des Kondensators der geschlossenen Absorptionskälteanlage über den Desorber des offenen Luftentfeuchtungsprozesses eine Entfeuchtung der zu kühlenden Luft erreichbar ist. Allerdings müssen die entsprechenden thermischen Leistungen nach den Erfahrungen im Projekt aufeinander abgestimmt werden.

Bei höheren abzuführenden Kühlleistungen im Kondensator stiege entsprechend die sich im Desorberkreis des offenen Luftentfeuchtungsprozesses einstellende stationäre Temperatur an. Sofern die Desorbereintrittstemperatur im geschlossenen Absorptionskälteprozess geregelt wird und somit nach oben begrenzt wird, ist auch die Kondensatortemperatur nach oben hin beschränkt und stellt sich je nach Leistungsaufnahme im Luftentfeuchtungsprozess ein.

Ein Totalausfall des Luftvolumenstroms im Desorber der Luftentfeuchtungsanlage, führte zu einem Anstieg der Kondensatortemperatur und somit auch des Druckes im geschlossenen Absorptionskälteprozess. Diesem Fall muss sicherheitstechnisch Aufmerksamkeit gewidmet werden und gegebenenfalls ein Notkühlsystem für den Kondensator eingerichtet werden.

5 Projektbezogene Veröfentlichungen und Schutzrechtsanmeldungen

Projektveröfentlichungen

C. Ricart, T. Meyer, K. Niemann, R. Kühn, M. Winker, F. Ziegler; Experimental Investigation of an Internally-Cooled Open Sorption System for Air Dehumidification using Ionic Liquids; Proceedings 5th IIR International Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, Seoul, 04/2017

T. Meyer, M. Winker, S. Bergemann, R. Kühn, C. Ricart, F. Ziegler; Experimental investigation of an absorption refrigerator working with ionic liquids and ethanol; Proceedings 5th IIR International Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, Seoul, 04/2017

T. Meyer, M. Winker, S. Bergemann, R. Kühn, C. Ricart, F. Ziegler; Ergebnisse von Experimenten mit einer Absorptionskälteanlage mit ionischer Flüssigkeit und Ethanol; Proceedings DKV Tagung, Kassel, 11/2016

C. Ricart, T. Meyer, R. Kühn, M. Winker, F. Ziegler; Experimentelle Untersuchung der energetischen Effizienz von absorptiver Lufttrocknung mit ionischen Flüssigkeiten; Proceedings DKV Tagung, Kassel, 11/2016

M. Winker, T. Meyer, C. Ricart, R. Kühn, F. Ziegler; Hybrid double effect absorption refrigeration system with a preceded air dehumidification compared to a conventional compression refrigeration system; ICCR, Auckland, 09/2016

T. Meyer, R. Kühn, C. Ricart, T. Zegenhagen, F. Ziegler; Simulationsergebnisse einer Absorptionskälteanlage für die Tiefkältebereitstellung mit ionischer Flüssigkeit und Ethanol; Proceedings DKV Tagung, Dresden, 10/2015

C. Ricart, M. Causeret, T. Meyer, T. Zegenhagen, R. Kühn, M. Winker, F. Ziegler; Experimentelle Untersuchung von absorptiver Lufttrocknung mit ionischen Flüssigkeiten; Proceedings DKV Tagung, Dresden, 10/2015

T. Zegenhagen, R. Kühn, T. Meyer, C. Ricart, F. Ziegler; Investigation of a Liquid Desiccant System for Air Dehumidification working with an Ionic Liquid in a Two-stage Refrigeration System for Cold Stores; Proceedings of the 24th IIR International Congress of Refrigeration: Yokohama, Japan, August 16-22, 2015

T. Meyer, R. Kühn, C. Ricart, T. Zegenhagen, Felix Ziegler; Simulation of an Absorption Refrigerator working with Ionic Liquids and Natural Refrigerants; Proceedings of the 24th IIR International Congress of Refrigeration: Yokohama, Japan, August 16-22, 2015

M. T. Zegenhagen, C. Ricart, T. Meyer, R. Kühn, F. Ziegler; Experimental investigation of a liquid desiccant system for air dehumidification working with ionic liquids; Energy Procedia, Vol 70, pp 544-551, 05/2015

T. Meyer, O. Zehnacker, R. Kühn, C. Ricart, R. Schneider, M.-C. Schneider, B. Willy, M. T. Zegenhagen, F. Ziegler; Modellierung und Simulation von absorptiver Lufttrocknung mit Ionischen Flüssigkeiten zur Effizienzsteigerung bei der Tiefkältebereitstellung – Teil I; Proceedings DKV Tagung, Düsseldorf, 2014

M. T. Zegenhagen, C. Ricart, R. Kühn, T. Meyer, F. Ziegler; Modellierung und Simulation von absorptiver Lufttrocknung mit Ionischen Flüssigkeiten zur Effizienzsteigerung bei der Tiefkältebereitstellung – Teil II; Proceedings DKV Tagung, Düsseldorf, 2014

Meyer, T., Ziegler, F.; Analytical solution for combined heat and mass transfer in laminar falling film absorption on a diabatic wall, 7th International Workshop on Transport Phenomena with Moving Boundaries and More, 30th-31st October 2014, Berlin, Germany

C. Ricart, T. Meyer, F. Ziegler; Simple Analytical Solution for Simultaneous Heat and Mass Transfer in Laminar Falling film Absorption within Liquid-Desiccant Dehumidifiers; 7th International Berlin Workshop on Transport Phenomena with Moving Boundaries and More, Berlin, Deutschland, Oktober 30-31, 2014

C. Ricart, T. Zegenhagen, T. Meyer, F. Ziegler; Analytical Deduction of the required Properties of Ionic Liquids as Absorbents in Open Sorption Systems for Air Dehumidification; International Workshop on New Working Fluids for Absorption Heat Pumps and Refrigeration Systems, Tarragona, Spanien, Juli 22-23, 2013

Schutzrechtsanmeldungen

Im Rahmen des Projektes wurden durch die Evonik Industries AG verschiedene Patentanmeldungen zum Thema „Verfahren und Absorptionsmittel zur Entfeuchtung von Gasen“ mit folgenden Nummern durchgeführt:

- DE102015212749.4
- DE102016210483.7
- DE102016210478.0
- DE102016210481.0

6 Literaturverzeichnis

- [1] EREC (European Renewable Energy Council), "Renewable Energy Technology Roadmap 20% by 2020", 2008
- [2] J. Guilpart, „Froid et alimentation: Sécurité, sûreté ou procédé,“ Conférence Centenaire du froid, 2008.
- [3] Statusbericht Nr. 22 – Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein - Daten aus dem Jahr 1999
- [4] H. Asano und N. Mugabi, „Actual energy conservations by using NH₃/CO₂ refrigeration system,“ Proceedings of the 3rd International Conference of Saving Energy in Refrigeration and Air-Conditioning, 2013.
- [5] C. Ricart, T. Meyer, R. Kühn, M. Winker und F. Ziegler, „Experimentelle Untersuchung der energetischen Effizienz von absorptiver Lufttrocknung mit ionischen Flüssigkeiten,“ DKV-Tagung 2016, Kassel, AA II.1.21..
- [6] Z. Evans, E. Hammond, A. Giegel, A. Fostera, L. Reinholdt und K. Fikiin, „Assessment of methods to reduce the energy consumption of food cold stores,“ Applied Thermal Engineering, Nr. 62, pp. 697-705, 2014.
- [7] Gommed K. & Grossman G., "Experimental investigation of a liquid desiccant system for solar cooling and dehumidification", Sol. Energy 81: 131-138 (2007).
- [8] Luo Y. et al., "Experimental and theoretical research of a fin-tube type internally-cooled liquid desiccant dehumidifier", Applied Energy 133 (2014) 127-134.
- [9] Gandhidasan P., "A simplified model for air dehumidification with liquid desiccant", Solar Energy 76 (2004) 409–416.
- [10] Liu X. et al., "Mass transfer performance comparison of two commonly used liquid desiccants: LiBr and LiCl aqueous solutions", Energy Conversion Management 51 (2011) 180-190.
- [11] Tsai C. et al., "Vapor pressures, densities and viscosities of the aqueous solutions containing (triethylene glycol or propylene glycol) and (LiCl or LiBr)", Chemical Thermodynamics 41 (2009) 623-631.
- [12] Jain S., Bansal P., "Performance analysis of liquid desiccant dehumidification systems", International Journal of Refirgeration 36 (2011) 1180-1186.
- [13] Fumo N. & Goswami D., "Study of an aqueous lithium chloride desiccant system: air dehumidification and desiccant regeneration", Solar Energy 72 4 (2002) 351-361.
- [14] Zhang L. et al., "Performance analysis of a no-frost hybrid air conditioning system with integrated desiccant dehumidification", International Journal of Refirgeration 33 (2010) 116-124.
- [15] Daou K. et al., "Desiccant cooling air conditioning: a review", Renewable & Suistainable Energy Reviews 10 (2006) 55-77..
- [16] Luo Y. et al., "A review of the mathematical models for predicting the heat and mass transfer process in the liquid desiccant dehumidifier", Renewable & Suistainable Energy Reviews 31 (2014) 587-599.
- [17] Perissi I. et al. "High temperature corrosion properties of ionic liquids", Corrosion Science 48 (2006) 2349-2362..
- [18] Freemantle M., "An Introduction to Ionic Liquids", RSC Publishing ISBN:978-1-84755-161-0, (2010)..

- [19] C. Ricart, T. Zegenhagen, T. Meyer und F. Ziegler, „Analytical deduction of the required properties of ionic liquids as absorbents in open sorption systems for air dehumidification,“ in Proceedings of the International Workshop on New Working Fluids for Absorption Heat Pumps and Refrigeration Systems-Eurotherm Seminar No.100, Tarragona, Spain, 2013.
- [20] Luo Y. et al. „Investigation on feasibility of ionic liquids used in solar liquid desiccant air conditioning system“, Solar Energy 86 (2012) 2718-2724.
- [21] Luo Y. et al, "Dehumidification performance of [EMIM]BF₄", Applied Thermal Engineering 31 (2011) 2772-2777.
- [22] Nußelt, W., „Der Wärmeaustausch am Berieselungskühler.“ Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 67 (1923), 206-210.
- [23] Meyer, T., „Analytische Lösung des gekoppelten Wärme- und Stofftransportes bei der Absorption im laminaren Rieselfilm“, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2016
- [24] Baehr, H.D., „Die Lösung nicht-stationärer Wärmeleitungsprobleme mit Hilfe der Laplace-Transformation.“ Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens 21, (1955), 33-40.
- [25] T. Meyer, R. Kühn, C. Ricart, T. Zegenhagen und F. Ziegler, „Simulation of an absorption refrigerator working with ionic liquids and natural refrigerants,“ in Proceedings of the 24th IIR International Congress of Refrigeration, Yokohama, Japan, 2015.
- [26] H. D. Baehr und K. Stephan, Wärme- und Stoffübertragung, Springer, 2013.
- [27] J. Zhao, X.-C. Jiang, C.-X. Li und Z.-H. Wang, „Vapor pressure measurement for binary and ternary systems containing a phosphoric ionic liquid,“ Fluid Phase Equilibria 247, pp. 190-198, 2006.
- [28] Z. He, Z. Zhao, X. Zhanga und H. Feng, „Thermodynamic properties of new heat pump working pairs: 1,3-Dimethylimidazolium dimethylphosphate and water, ethanol and methanol,“ Fluid Phase Equilibria 298, pp. 83-91, 2010.
- [29] Meyer, T., Winker, M., Bergemann S., Kühn, R., Ricart, C., Ziegler, F.: Experimental investigation of an absorption refrigerator working with ionic liquids and ethanol, 5th IIR International Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, 23.-26. April, 2017, Seoul, South Korea.
- [30] Yin Y. & Zhang X., "Comparative study on internally heated and adiabatic regenerators in liquid desiccant air conditioning system", Build. Environ. 45: 1799-1807, 2010.
- [31] Liu X. et al., "Performance analysis on the internally cooled dehumidifier using liquid desiccant", Build. Environ. 44:299-308, 2009.
- [32] Radziszewski, B., Über die Constitution des Lophins und verwandter Verbindungen, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (1882), 15, 1493-1496.
- [33] Müller, K.J. et al; *A Parameter as an Indicator for Water-Water Association in Solutions of Strong Electrolytes* (1996) ; J.Phys.Chem. ; Vol. 100 ; Issue 4 ; 1256-1265.
- [34] Wong, Chun-Li; Soriano, Allan N.; Li, Meng-Hui: *Diffusion coefficients and molar conductivities in aqueous solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids* (2008) ; Fluid Phase Equilibria ; Vol. 271, p.43-52.

- [35] Y. Çengel und M. Boles, Mc Graw Hill, Thermodynamics. An engineering approach.
- [36] „NIST Chemistry Webbook,“ Dezember 2012. [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [37] Zegenhagen T. et al., "Experimental investigation of a liquid desiccant system for air dehumidification working with ionic liquids", Energy Procedia 70 (2015) 544-551.
- [38] Zegenhagen T. et al., "Experimentelle Untersuchung von absorptiver Lufttrocknung zur Effizienzsteigerung bei der Normal- und Tiefkältebereitstellung – Teil II", DKV-Tagung 2014, Düsseldorf, AA.II.1.19.
- [39] Meyer T. et al., "Modellierung und Simulation von absorptiver Lufttrocknung mit ionischen Flüssigkeiten zur Effizienzsteigerung bei der Tiefkältebereitstellung – Teil I", DKV-Tagung 2014, Düsseldorf, AA II.1.18.
- [40] T. Zegenhagen, R. Kühn, T. Meyer, C. Ricart und F. Ziegler, „Investigation of a Liquid Desiccant System for Air Dehumidification working with an Ionic Liquid in a Two-Stage Refrigeration System for Cold Stores,“ in Proceedings of the 24th IIR International Congress of Refrigeration, Yokohama, Japan, 2015.
- [41] C. Ricart, M. Causeret, T. Meyer, T. Zegenhagen, R. Kühn, M. Winker und F. Ziegler, „2015 Experimentelle Untersuchung von absorptiver Lufttrocknung mit ionischen Flüssigkeiten, DKV Tagung, Düsseldorf (Germany) AA II.1.22.“.
- [42] Ricart C. et al., "Experimentelle Untersuchung der energetischen Effizienz von absorptiver Lufttrocknung mit ionischen Flüssigkeiten", DKV-Tagung 2016, Kassel, AA II.1.21.
- [43] Ricart C. et al. "Experimental investigation of an internally-cooled open sorption system for air dehumidification using ionic liquids", 5th IIR International Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants 23-26. April 2017, Seoul.
- [44] Conde MR. "Properties of aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: formulations for use in air conditioning equipment design" (2004) Int. J. Therm. Sci. 43: 367-382.
- [45] „Hubacher et al. "Verbesserung des Abtauens bei luftbeaufschlagten Verdampfern, Phase 1: Analyse gängiger Abtauverfahren, Forschungsprogramm Umgebungswärme, Kälte" Interstaatliche Hochschule für Technik Buchs, 2000 Schweiz“.
- [46] T. Meyer, M. Winker, S. K. R. Bergemann, C. Ricart und F. Ziegler, „Ergebnisse von Experimenten mit einer Absorptionskälteanlage mit ionischer Flüssigkeit und Ethanol,“ Kassel, 2016.
- [47] C. Ricart, T. Meyer und F. Ziegler, „Simple analytical solution for simultaneous heat and mass transfer in laminar falling film absorption within liquid-desiccant dehumidifiers,“ in 7th International Berlin Workshop on Transport Phenomena with Moving Boundaries and More, Berlin, October 2014.
- [48] S. Liang, W. Chen, K. Cheng, Y. Guo und X. Gui, „The Latent Application of Ionic Liquids in Absorption Refrigeration,“ in Applications of Ionic Liquids in Science and Technology, Croatia, InTech, 2011, pp. 467 - 494.