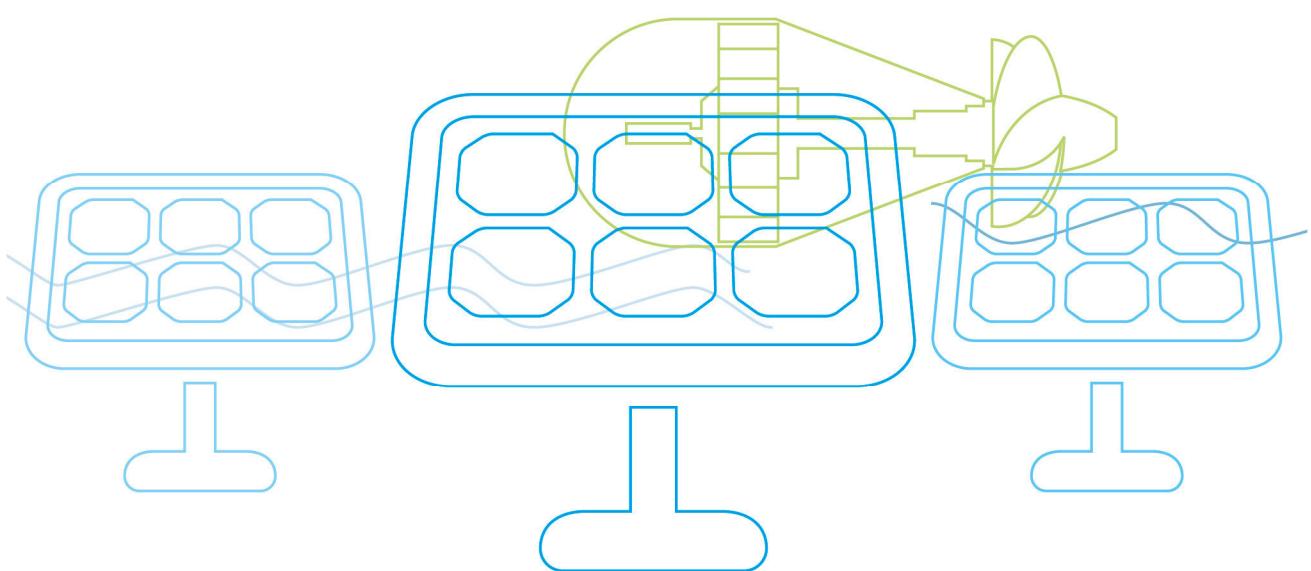




IonA

Machbarkeitsstudie -
Absorptionswärmepumpen mit
ionischen Flüssigkeiten



VORWORT

Die Publikationsreihe **BLUE GLOBE REPORT** macht die Kompetenz und Vielfalt, mit der die österreichische Industrie und Forschung für die Lösung der zentralen Zukunftsaufgaben arbeiten, sichtbar. Strategie des Klima- und Energiefonds ist, mit langfristig ausgerichteten Förderprogrammen gezielt Impulse zu setzen. Impulse, die heimischen Unternehmen und Institutionen im internationalen Wettbewerb eine ausgezeichnete Ausgangsposition verschaffen.

Jährlich stehen dem Klima- und Energiefonds bis zu 150 Mio. Euro für die Förderung von nachhaltigen Energie- und Verkehrsprojekten im Sinne des Klimaschutzes zur Verfügung. Mit diesem Geld unterstützt der Klima- und Energiefonds Ideen, Konzepte und Projekte in den Bereichen Forschung, Mobilität und Marktdurchdringung.

Mit dem **BLUE GLOBE REPORT** informiert der Klima- und Energiefonds über Projektergebnisse und unterstützt so die Anwendungen von Innovation in der Praxis. Neben technologischen Innovationen im Energie- und Verkehrsbereich werden gesellschaftliche Fragestellung und wissenschaftliche Grundlagen für politische Planungsprozesse präsentiert. Der **BLUE GLOBE REPORT** wird der interessierten Öffentlichkeit über die Homepage www.klimafonds.gv.at zugänglich gemacht und lädt zur kritischen Diskussion ein.

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus dem Forschungs- und Technologieprogramm „Neue Energien 2020“. Mit diesem Programm verfolgt der Klima- und Energiefonds das Ziel, durch Innovationen und technischen Fortschritt den Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem voranzutreiben.

Wer die nachhaltige Zukunft mitgestalten will, ist bei uns richtig: Der Klima- und Energiefonds fördert innovative Lösungen für die Zukunft!



Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds



Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	4
Summary	5
1 Einleitung.....	6
1.1 Konventionelle AWP-Prozesse	6
1.2 Aufgabenstellung.....	9
1.3 Schwerpunkte des Projektes	10
1.4 Einordnung in das Programm „Neue Energien 2020“	11
1.5 Verwendete Methoden	11
1.6 Aufbau des Berichts.....	12
2 AWP-Prozesse mit IF	13
2.1 NH_3 als Kältemittel	13
2.2 H_2O als Kältemittel	15
2.3 CO_2 und TFE als Kältemittel	20
3 Stoffdatenbanken von ionischen Flüssigkeiten	21
4 Hersteller und Kosten von ionischen Flüssigkeiten	22
5 Thermodynamische Analyse von AWP-Prozessen mit IF am IWT	24
5.1 Auswahl der zu untersuchenden AWP-Prozesse mit IF	24
5.2 Thermodynamische Analyse von NH_3 / IF AWP-Prozessen.....	25
6 Zusammenfassung und Ausblick	37
7 Literaturverzeichnis.....	40
8 Anhang.....	42

Kurzfassung

Die Ziele dieses Projektes waren:

1. Detaillierte Kenntnisse über den derzeitigen Stand der Forschung und Entwicklung, bestehende Potentiale und mögliche Anwendungsgebiete im Bereich der IF zu erhalten;
2. Belastbare Stoffdaten und Simulationsmodelle ausfindig zu machen, die es erlauben die zu erwartenden Betriebsbedingungen und die Effizienz von AWP mit IF abzuschätzen;
3. Die Identifikation von IF und entsprechenden Anwendungen zur detaillierten Analyse und für einen Vergleich mit konventionellen AWP-Prozessen;
4. Die Identifikation von potentiellen Projektpartnern für Folgeprojekte.

Basierend auf den Projektergebnissen kann gesagt werden, dass die untersuchten Stoffgemische mit IF aus heutiger Sicht mit den konventionellen Stoffpaaren (NH_3 / H_2O und $H_2O / LiBr$) noch nicht konkurrenzfähig sind. Speziell für die Gemische NH_3 / IF ist weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf bzgl. folgender Aspekte gegeben:

- neue IF mit einer flacher verlaufenden Siedelinie, d.h. Fluide die einen geringeren spezifischen Lösungsumlauf ermöglichen, müssen gefunden werden;
- zur Verbesserung der Qualität der Simulationsergebnisse sind Messdaten – im für die Simulation relevanten Temperatur- und Druckbereich – notwendig;
- zur Validierung der Simulationsergebnisse und zum Sammeln erster Betriebserfahrungen mit IF sind experimentelle Untersuchungen in einem AWP-Prüfstand unumgänglich.

In Bezug auf die mögliche Zusammenarbeit in diesem Gebiet wurden Hersteller von IF sowie ausländische Universitäten kontaktiert. Derzeit wird nach passenden Förderungsmöglichkeiten gesucht, um ein Folgeprojekt erfolgreich zu initiieren.

Summary

The objectives of this project were:

1. to find the most promising IL and to assign them to appropriate applications;
2. to find property data of IL and simulation models, which allow to estimate the expected operation conditions and the efficiency of AHP-processes;
3. to carry out a detailed thermodynamic analysis of AHP-processes using IL and to estimate their technical potential;
4. to identify possible project partners for follow-up projects.

Based on the results of this project, it can be concluded, that the investigated working mixtures are not competitive with a conventional working mixture (NH_3 / H_2O and $H_2O / LiBr$). Especially for NH_3 / IF further investigation and development concerning following aspects is necessary:

- new IL with a flatter boiling curve, i.e. IL that allow a lower specific solution flow rate, have to be found;
- for a better quality of the simulation experimental data at relevant working temperatures and pressures are necessary;
- to validate the simulation results and to collect first operation experience experimental investigations in a AHP test rig have to be conducted.

For the initiation of new projects in this area manufactures of IL and Universities have been contacted. At the moment possibilities for financial support of such projects are being reviewed.

1 Einleitung

Ionische Flüssigkeiten (IF) werden derzeit für den Einsatz in Absorptionswärmepumpen-Prozessen (AWP-Prozessen) international theoretisch und experimentell erforscht. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass diese eine große Variationsbreite der Stoffeigenschaften hinsichtlich z.B. des Dampfdrucks oder thermischer und elektrochemischer Stabilität und eine große Fähigkeit zur Absorption anderer Stoffe (anorganische und organische) haben. Diese Stoffe könnten Vorteile gegenüber den derzeit verwendeten konventionellen Absorptionsmitteln, z. B. Wasser oder Lithiumbromid, aufweisen.

1.1 Konventionelle AWP-Prozesse

Prinzipiell unterscheidet man zw. Absorptionswärmepumpen (AWP) erster und zweiter Art. Die AWP erster Art ist die bekanntere und wesentlich häufiger gebaute Form und wird meist je nach Anwendung als Absorptionskältemaschine oder Absorptionswärmepumpe bezeichnet. Die Absorptionswärmepumpe zweiter Art wird auch als „Wärmetransformator“ bezeichnet und dient meist zur Wärmerückgewinnung in industriellen Anwendungen.

1.1.1 AWP erster Art: Heizen bzw. Kühlen

Nachfolgend wird kurz das Funktionsprinzip einer Absorptionswärmepumpe erster Art („Typ 1“) im Vergleich zur Kompressionswärmepumpe erklärt. In Abbildung 1-1 ist schematisch eine Kompressionswärmepumpe (links) und eine Absorptionswärmepumpe (rechts) dargestellt. Bei beiden Maschinen handelt es sich um so genannte Kaltdampfmaschinen. Das Kältemittel gibt auf der Hochdruckseite im Kondensator Wärme auf höherem Temperaturniveau ab und auf der Niederdruckseite im Verdampfer nimmt es Wärme auf niedrigem Temperaturniveau auf. Die Zustandsänderungen der Arbeitsstoffe erfolgen dabei fast ausschließlich im Nassdampfgebiet.

In der Kompressionswärmepumpe wird das dampfförmige Kältemittel im Verdichter auf einen höheren Druck gebracht, gelangt dann in den Kondensator, wo es kondensiert und die Kondensationswärme (Q_C) an das so genannte „Kühlwasser“ abgibt. Nach dem Kondensator strömt das nunmehr flüssige Kältemittel in die Drossel, wo es auf einen niederen Druck entspannt wird und gelangt weiter in den Verdampfer. Dort wird das Kältemittel durch Aufnahme der Verdampfungswärme (Q_O) aus dem „Kaltwasser“ verdampft und strömt weiter zum Verdichter, womit sich der Kreisprozess schließt.

Bei einer Absorptionswärmepumpe wird der mechanische Verdichter durch einen so genannten „thermischen Verdichter“ ersetzt. Dabei wird der Kältemitteldampf aus dem Verdampfer durch das Lösungsmittel unter Wärmeabgabe an das Kühlwasser auf mittlerem Temperaturniveau im Absorber absorbiert. Die dadurch entstandene „reiche Lösung“ wird durch eine Pumpe auf das höhere Druckniveau gepumpt und strömt in den Austreiber (Generator). Dort wird das Kältemittel durch Wärmezufuhr aus dem „Hezwasser“ auf hohem Temperaturniveau (Q_H) wieder aus dem Lösungsmittel ausgetrieben. Nach dem Austreiber gelangt das Kältemittel in den Kälteprozess (wie bei der

Kompressionswärmepumpe) und die übrig bleibende „arme Lösung“ strömt über eine Lösungsmitteldrossel zurück zum Absorber. Die notwendige mechanische Leistung der Pumpe einer Absorptionswärmepumpe beträgt nur einen geringen Prozentsatz der Verdichter-Leistung einer vergleichbaren Kompression-Wärmepumpe. D.h., dass die Bereitstellung der hochwertigen Energie zur Anhebung des Temperaturniveaus hauptsächlich durch Wärmezufuhr im Austreiber auf hohem Temperaturniveau erfolgt.

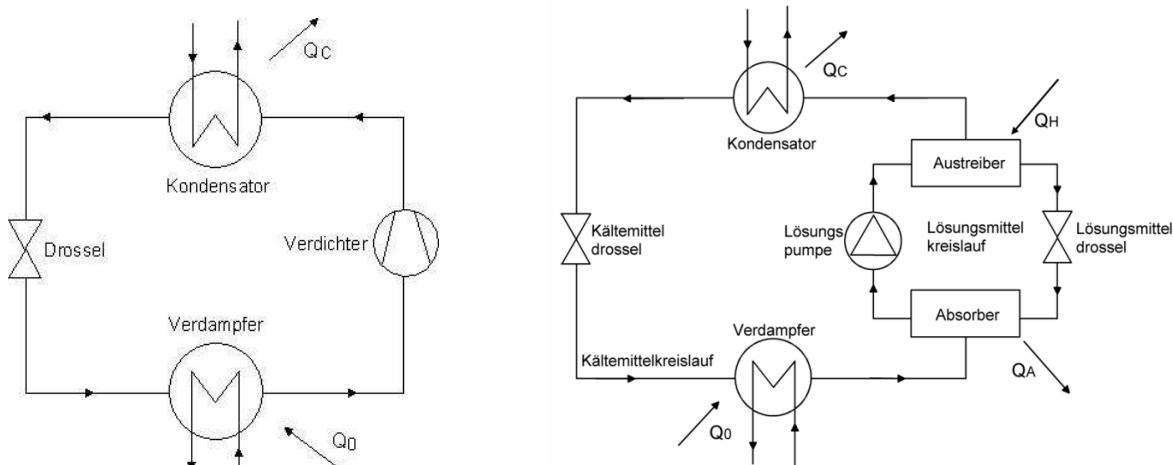


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung: Kompressionswärmepumpe (links) und Absorptionswärmepumpe (rechts)

Mittels Absorptionswärmepumpen Typ 1 wird durch den Einsatz von Hochtemperaturwärme, Wärme von einem niederen Temperaturniveau auf ein mittleres Temperaturniveau gehoben. Je nachdem ob der Wärmeentzug auf niederm Temperaturniveau, die Wärmeabgabe auf mittlerem Temperaturniveau oder beides genutzt werden, handelt es sich um eine Kühl-, Heiz- oder kombinierte Kühl- und Heizanwendung. Abbildung 1-2 zeigt links symbolisch den Wärmefluss für eine AWP erster Art für eine Kühlanwendung und rechts eine schematische Darstellung des Prozesses im Druck/Temperatur-Diagramm.

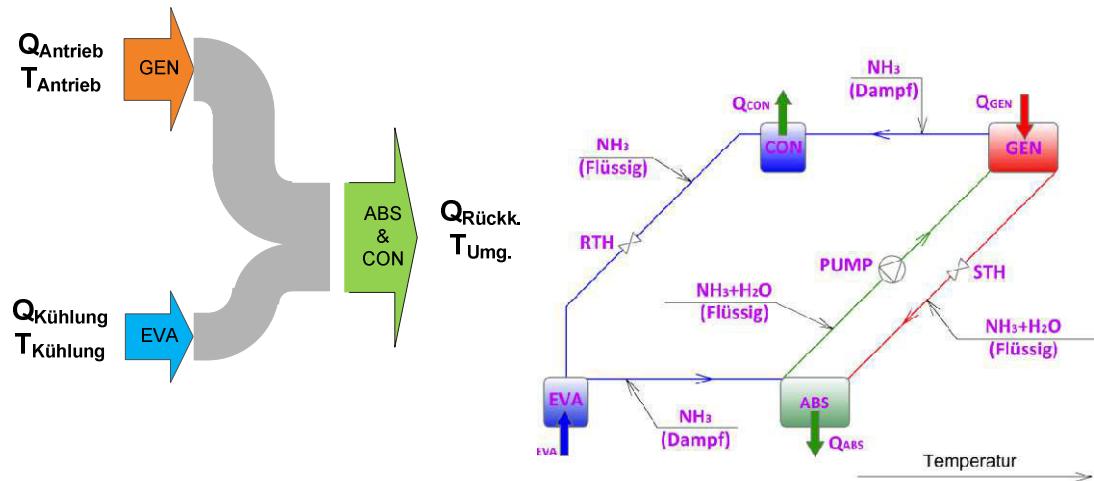


Abbildung 1–2: Wärmeflussbild (links) und Schematische Darstellung des Prozesses im Lösungsfeld (rechts) einer Absorptionswärmepumpe erster Art: ABS – Absorber; CON – Kondensator; EVA – Verdampfer; GEN – Austreiber; PUMP – Lösungsmittelpumpe; RTH – Kältemitteldrossel; STH – Lösungsmitteldrossel

1.1.2 AWP zweiter Art: Wärmetransformator

Bei der Absorptionswärmepumpe zweiter Art („Typ 2“) oder dem „Wärmetransformator“ handelt es sich im Prinzip um die Kreislaufumkehr der Absorptionswärmepumpe Typ 1, und sie erlaubt aus Mitteltemperatur-Wärme Hochtemperaturwärme zu erzeugen. Dabei wird Mitteltemperaturwärme einer Wärmequelle entnommen und dem Generator sowie dem Verdampfer zugeführt. Die Nutzwärme wird als Hochtemperaturwärme dem Absorber entnommen. Abbildung 1–3 zeigt links symbolisch den Wärmefluss und rechts eine schematische Darstellung des Prozesses im Druck/Temperatur-Diagramm.

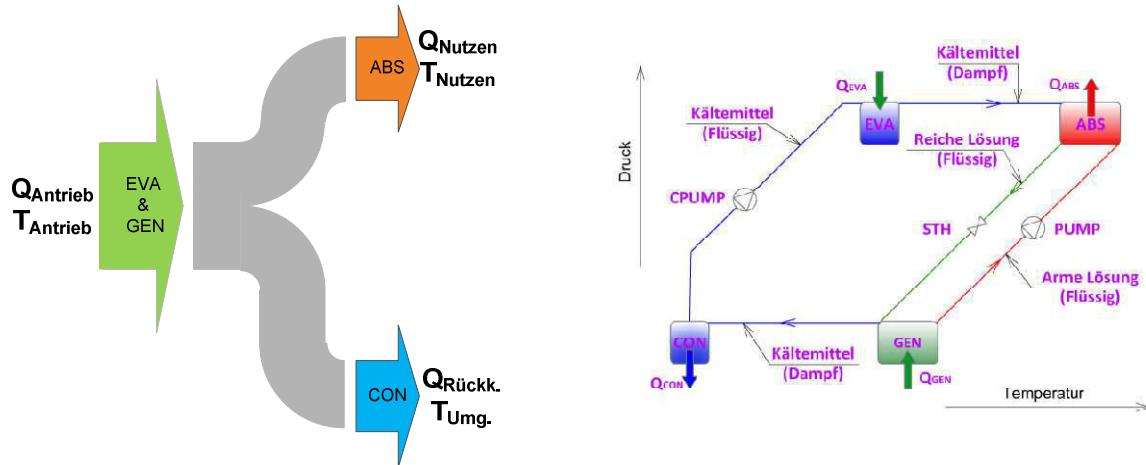


Abbildung 1–3: Wärmeflussbild (links) und Schematische Darstellung des Prozesses im Lösungsfeld (rechts) eines Wärmetransformators: ABS – Absorber; CON – Kondensator; CPUMP – Kondensat-Pumpe; EVA – Verdampfer; GEN – Austreiber; PUMP – Lösungsmittelpumpe; STH – Lösungsmitteldrossel

Im Prinzip werden also im Vergleich zur Absorptionswärmepumpe erster Art die zwei Drosselventile durch zwei Pumpen und die Lösungspumpe durch ein Drosselventil ersetzt. Verdampfer und Absorber arbeiten auf dem hohen Druckniveau, Kondensator und Generator auf dem niedrigen Druckniveau.

Die Nutzwärme ist die im Absorber frei werdende Hochtemperaturwärme; der andere Teil der zugeführten Mitteltemperaturwärme wird im Kondensator bei niedrigem Temperaturniveau an die Umgebung abgeführt.

Im Folgenden werden nur AWP der ersten Art betrachtet.

1.2 Aufgabenstellung

Neben der Prozessführung und den eingesetzten Komponenten selbst spielt die Wahl des Arbeitsstoffgemisches eine zentrale Rolle für die Effizienz und Kosten eines AWP-Prozesses. Aus vielen bis jetzt untersuchten Arbeitsstoffgemischen haben sich nur zwei am Markt durchgesetzt: NH_3 / H_2O und $H_2O / LiBr$. Beim ersten Stoffpaar handelt es sich meist um Anwendungen mit Verdampfungstemperaturen unter 0°C und beim zweiten ausschließlich um Anwendungen über 0°C.

Obwohl diese Stoffgemische viele Vorteile besitzen, ist ihre praktische Anwendung wegen verschiedener Nachteile begrenzt. Bei der Verwendung des Stoffpaars NH_3 / H_2O herrschen im Kreislauf hohe Betriebsdrücke und man benötigt ggf. eine Rektifikationskolonne, um möglichst reinen Ammoniak-Dampf zu „erzeugen“.

Die Verwendung des Gemisches $H_2O / LiBr$ ist nur bei Verdampfungstemperaturen über 0°C möglich. Weiters sind die Kristallisationsgefahr bei hohen Kühl- oder Antriebstemperaturen, und die hohe Korrosivität von Nachteil.

Diese Nachteile können zumindest theoretisch durch den Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten (IF) überwunden werden, sodass eventuell neue Anwendungsbereiche (z.B. Solares Kühlen) erschlossen werden können.

Als IF werden Flüssigkeiten bezeichnet, die, wie Salze, nur aus Ionen (Kationen und Anionen) bestehen. Der Unterschied zu den „bekannten“ Salzen (Kochsalz, Lithiumbromid usw.) liegt darin, dass sie schon bei Temperaturen unter 100°C flüssig sind. Die Lage des Schmelzpunktes und andere Stoffeigenschaften von IF lassen sich über die gezielte Wahl der Kationen und Anionen „einstellen“ (Abbildung 1-4). Weiters besitzen IF einen nicht messbaren kleinen Dampfdruck.

Aufgrund dessen bieten sie sich als Absorptionsmittel in AWP-Prozessen an. International laufen derzeit einige Untersuchungen hinsichtlich des Einsatzes von ionischen Flüssigkeiten in AWP (Seiler et al., 2008; Kühn et al., 2009; Schneider et al., 2011). Diese belegen bereits, dass die nachteiligen Eigenschaften der konventionellen Stoffpaare durch den Einsatz der IF teilweise überwunden werden können.

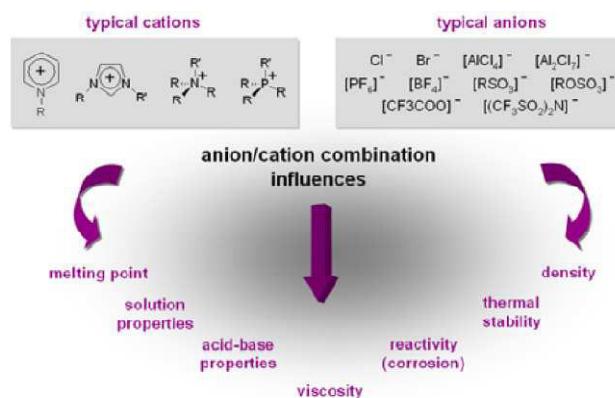


Abbildung 1-4: Wahl der Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten durch die Wahl von Kation und Anion (Seiler et al. 2008)

1.3 Schwerpunkte des Projektes

Das vorliegende Projekt stellt eine technische Durchführbarkeitsstudie dar und soll vor allem zur Evaluierung der möglichen Potentiale und Anwendungen sowie zur Vorbereitung weiterer Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet dienen.

Die Ziele dieses Projektes sind:

1. Detaillierte Kenntnisse über den derzeitigen Stand der Forschung und Entwicklung, bestehende Potentiale und mögliche Anwendungsbereiche im Bereich der IF zu erhalten;

2. Belastbare Stoffdaten und Simulationsmodelle ausfindig zu machen, die es erlauben die zu erwartenden Betriebsbedingungen und die Effizienz von AWP mit IF abzuschätzen;
3. Die Identifikation von *IF* und entsprechenden Anwendungen zur detaillierten Analyse und für einen Vergleich mit konventionellen AWP-Prozessen;
4. Die Identifikation von potentiellen Projektpartnern für Folgeprojekte.

1.4 Einordnung in das Programm „Neue Energien 2020“

Die Weiterentwicklung von Absorptionswärmepumpen trifft die grundlegende Ausrichtung des Forschungs- und Technologieprogramms „Neue Energien 2020“:

- da diese für den Einsatz in intelligenten Energiesystemen besonders geeignet sind, z.B. durch die Nutzung von Abwärme, bei der Kraft-Wärme-Kältekopplung,
- da der effiziente Einsatz von Energie in Absorptionswärmepumpen für Heizanwendungen evident ist (durch die Nutzung von freier Umgebungswärme) und
- da durch die Weiterentwicklung von Absorptionswärmepumpen für Kühlanwendungen die Verbreitung von erneuerbaren Energieträgern gefördert wird, einerseits durch die mögliche Nutzung von Abwärme und andererseits dadurch, dass neue Märkte geschaffen werden; wie z.B. bei der „Solaren Kühlung“.

1.5 Verwendete Methoden

Aufbauend auf einer Literatur-, Patent-, und Marktrecherche für IF und deren Stoffwerte wurden thermodynamische Simulationen durchgeführt und die Simulationsergebnisse mit dem Stand der Technik verglichen. Anschließend wurde ein Ausblick bezüglich des weiteren Bedarfes für Forschung und Entwicklung der AWP-Prozesse mit ionischen Flüssigkeiten ausgearbeitet.

Um das Potential von IF abschätzen zu können, wurden thermodynamische Simulationen mithilfe des Software-Programms ASPEN Plus durchgeführt. Die Software ist dafür geeignet, da Modelle von verschiedenen verfahrenstechnischen Komponenten bereits integriert sind. ASPEN Plus ermöglicht es den Absorptions-Prozess aus den verfügbaren Komponenten, wie z. B. Rektifikationssäule, Absorber, Mischer, Abscheider, Wärmetauscher, Pumpe, Ventil, usw., zusammenzusetzen und zu berechnen. Ein Beispiel für ein Fleißbild des NH₃/IF AWP-Prozesses in ASPEN Plus ist in Abbildung 1-5 dargestellt.

Viele Arbeitsstoffe mit den dazugehörigen Stoffeigenschaften können aus der ASPEN-Bibliothek ausgewählt werden. Die zur Berechnung notwendigen binären Parameter der einzelnen Gemische können zusätzlich durch Regression aus experimentellen Daten berechnet und modifiziert werden.

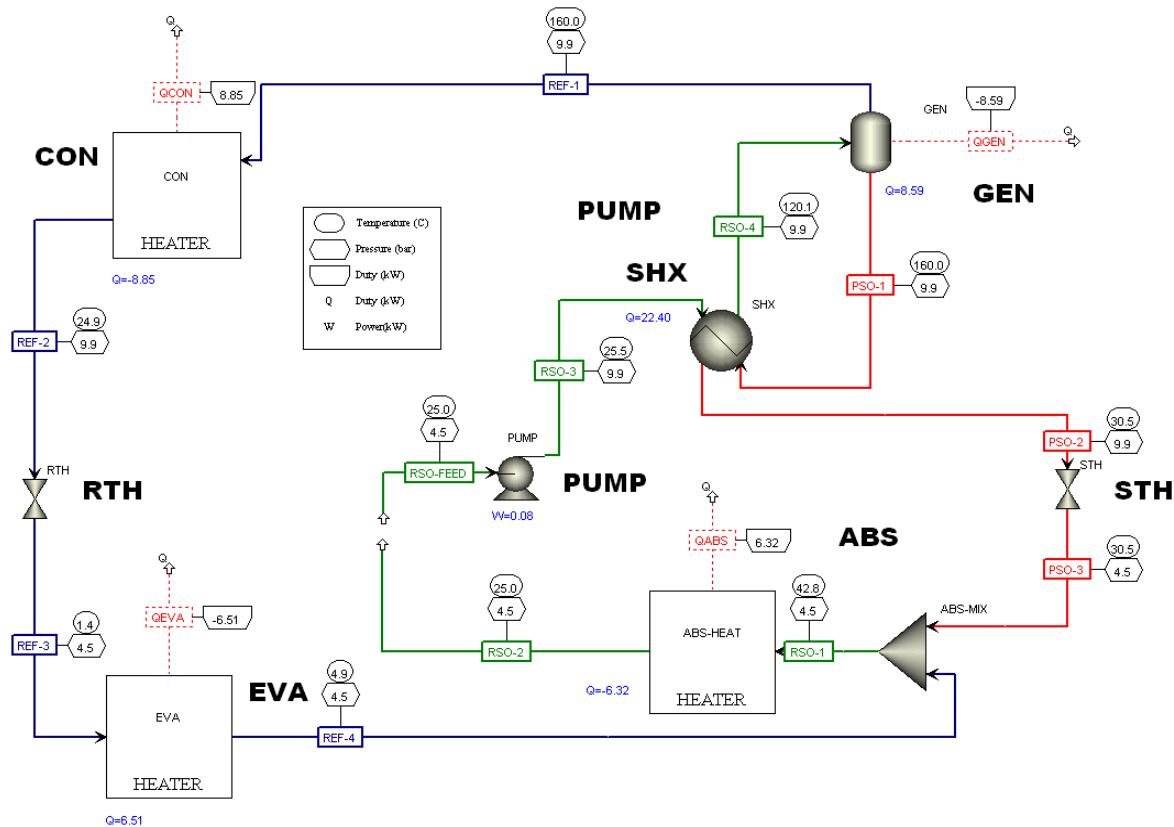


Abbildung 1–5: Fließbild in ASPEN Plus des NH_3/IF AWP-Prozesses

1.6 Aufbau des Berichts

Kapitel 2 diskutiert aus der Literatur bekannte AWP-Prozesse mit ionischen Flüssigkeiten.

Kapitel 3 gibt einen Überblick über die Stoffdatenbanken von IF.

Kapitel 4 gibt einen Überblick über die Hersteller und Kosten von IF.

Kapitel 5 erklärt die Stoffdatenberechnung der Gemische mit IF in ASPEN Plus und analysiert die Simulationsergebnisse der am IWT untersuchten AWP-Prozesse.

Kapitel 6 gibt einen Ausblick und Empfehlungen für weitere Untersuchungen.

2 AWP-Prozesse mit IF

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über den Forschungs- und Entwicklungsstand der Absorptions-Wärmepumpen-Prozesse mit ionischen Flüssigkeiten. Nachfolgend werden die Ergebnisse der internationalen Untersuchungen auf diesem Gebiet dargestellt. Die im Rahmen dieses Projektes am IWT durchgeführten Untersuchungen sind in Kapitel 5 diskutiert.

2.1 NH₃ als Kältemittel

Verschiedene Stoffgemische von Ammoniak und IF wurden von Yokozeki und Shiflett (2007 a, b; 2008) für den Einsatz in einer AWP untersucht. Der Hauptvorteil im Vergleich zu einer konventionellen NH₃/H₂O AWP ist, dass meist keine Rektifikationskolonne nach dem Austreiber (NH₃-Austreibung) benötigt wird. Das Funktionsprinzip eines solchen Prozesses wird anhand Abbildung 2-1 erläutert. Die reiche Lösung von Ammoniak und IF wird nach dem Absorber (ABS) von der Lösungspumpe (PUMP) auf Hochdruck gebracht und strömt in den Austreiber (GEN). Dort wird dem Prozess Wärme auf hohem Temperaturniveau zugeführt, wodurch die reiche Lösung erhitzt und teilweise verdampft wird. Da die IF einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck besitzen, ist keine Rektifikationskolonne und kein Dephlegmator notwendig (Yokozeki und Shiflett, 2007 a). Die übrig bleibende flüssige Phase bestehend aus Ammoniak und IF bildet die arme Lösung. Sie strömt über die Lösungsmitteldrossel (STH), wo sie auf Niederdruck entspannt wird, weiter in den Absorber (ABS). Der ausgetriebene Ammoniak-Dampf tritt in den Kondensator (CON) ein und kondensiert dort, wobei Wärme auf mittlerem Temperaturniveau abgegeben wird. Das nunmehr flüssige Ammoniak aus dem Kondensator wird in der Kältemitteldrossel (RTH) auf Niederdruck entspannt und strömt in den Verdampfer (EVA). Im Verdampfer verdampft das Ammoniak und nimmt dabei Wärme auf tiefem Temperaturniveau auf. Danach wird der Ammoniakkondensat dem Absorber zugeführt und dort durch die arme Lösung absorbiert. Die bei der Absorption entstehende Wärme wird auf mittlerem Temperaturniveau abgeführt.

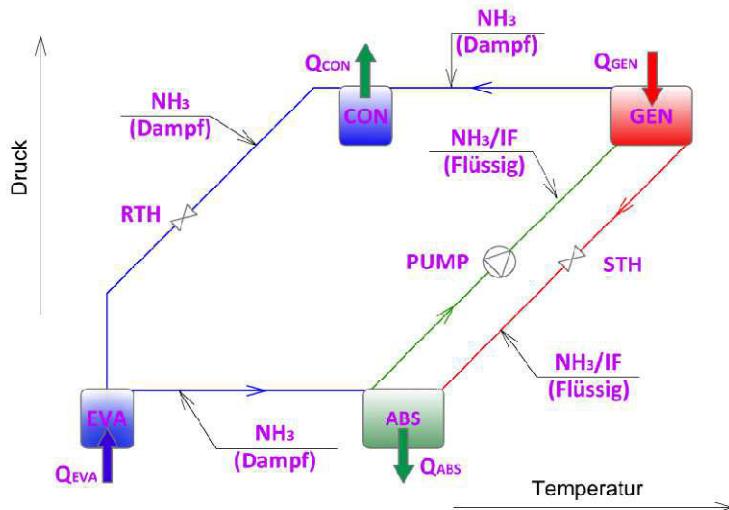


Abbildung 2-1: Der NH_3/IF AWP-Prozess

Yokozeki und Shiflett (2007 a, b; 2008) haben verschiedene NH_3/IF Gemische in einem AWP-Prozess theoretisch untersucht. Für die Stoffdaten-Regression haben sie Dampf-Flüssig-Gleichgewicht Daten (VLE-Daten) von acht NH_3/IF Zweistoffgemischen gemessen (vgl. Tabelle 2-1). Die Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 9 - 99°C und in einem Druckbereich zwischen 0,4 - 50,0 bar durchgeführt.

Die gemessenen VLE-Daten wurden von Yokozeki und Shiflett (2008) zur Berechnung der Leistungszahl (COP_c) verwendet. Für die Stoffdaten-Regression wurde die Redlich-Kwong Zustandsgleichung verwendet.

Anmerkung zur Bezeichnung der IF: $[bmim][PF_6]$ bedeutet 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphat; $[hmim][Cl]$ 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Chlorid; $[emim][Tf_2N]$ 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide; $[bmim][BF_4]$ 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborat; $[emim][Ac]$ 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetat; $[emim][EtOSO_3]$ 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfat; $[emim][SCN]$ 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Thiocyanat; $[DMEA][Ac]$ N,N-Dimethylethanolammonium Ethanoat.

Tabelle 2-1: NH_3/IF Arbeitsstoffgemische für AWP-Prozesse: Verfügbare experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten (gemäß Yokozeki und Shiflett, 2008)

Nr.	Stoffgemisch	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Anzahl der Meßpunkte	Hersteller von IF
1	$\text{NH}_3/[bmim][PF_6]$	10-83	1,4-27	29	Sigma-Aldrich Chemie GmbH,
2	$\text{NH}_3/[hmim][Cl]$	10-75	0,4-25	30	

3	$NH_3 / [emim][Tf_2N]$	10-75	1,1-29	30	Deutschland
4	$NH_3 / [bmim][BF_4]$	9-82	0,9-26	36	
5	$NH_3 / [emim][Ac]$	9-75	3,2-29	30	
6	$NH_3/[emim][EtOSO_3]$	9-99	2,9-48	29	
7	$NH_3 / [emim][SCN]$	9-99	2,4-50	36	Bioniqs (York, England)
8	$NH_3 / [DMEA][Ac]$	9-99	1,4-42	32	Bioniqs (York, England)

Der COP_C (Verhältnis von Verdampfer-Leistung zur Summe von Austreiber- und Pumpenleistungen) wurde für alle Prozesse bei Austreiber-/Kondensator-/Absorber-/Verdampfer-Austrittstemperaturen ($t_{GEN_OUT} / t_{CON_OUT} / t_{ABS_OUT} / t_{EVA_OUT}$) von 100 / 40 / 30 / 10°C berechnet. Die berechneten Werte des COP_C , sowie die NH_3 -Konzentrationen der armen und reichen Lösungen und der spezifische Lösungsumlauf sind in Tabelle 2-2 im Vergleich zum konventionellen Stoffpaar NH_3 / H_2O dargestellt.

Ersichtlich ist, dass die untersuchten NH_3 / IF AWP-Prozesse etwas kleinere COP_C -Werte im Vergleich zu einer konventionellen NH_3 / H_2O AWP aufweisen. Allerdings braucht man, nach Angaben von Yokozeki und Shiflett (2008), keine Rektifikationskolonne, um eine ausreichende NH_3 -Konzentration im ausgetriebenen Kältemittel-Dampf zu gewährleisten. Dies hat einen geringeren technischen Aufwand und eine leichtere Prozess-Regelung zur Folge. Weiters erkennt man aus Tabelle 2-2, dass die kleine Entgasungsbreite der untersuchten NH_3 / IF AWP-Prozesse zur Erhöhung des spezifischen Lösungsumlaufes führt, was größere Komponenten im Lösungsmittel-Kreislauf zur Folge hat.

Tabelle 2-2: Vergleich von COP_C , spezifischen Lösungsumläufen und Entgasungsbreiten von verschiedenen NH_3 / IF AWP-Prozessen mit einer konventionellen NH_3 / H_2O AWP (gemäß Yokozeki und Shiflett, 2008)

Stoffgemisch	Spezifischer Lösungsumlauf, f [-]	NH_3 -Konzentration der reichen Lösung, ξ_{RSO} [kg/kg]	NH_3 -Konzentration der armen Lösung, ξ_{PSO} [kg/kg]	COP_C [-]
$NH_3 / [bmim][PF_6]$	17,27	0,11	0,055	0,575
$NH_3 / [hmim][Cl]$	14,26	0,127	0,061	0,525
$NH_3 / [emim][Tf_2N]$	24,57	0,076	0,037	0,589
$NH_3 / [bmim][BF_4]$	12,98	0,117	0,043	0,557
$NH_3 / [emim][Ac]$	12,55	0,15	0,077	0,573
$NH_3 / [emim][EtOSO_3]$	12,42	0,148	0,073	0,557
$NH_3 / [emim][SCN]$	17,55	0,102	0,048	0,485
$NH_3 / [DMEA][Ac]$	7,60	0,269	0,159	0,612
NH_3 / H_2O	2,54	0,639	0,405	0,646

2.2 H_2O als Kältemittel

Die Verwendung von IF als Absorptionsmittel mit Wasser als Kältemittel in einem AWP-Prozess wird derzeit sowohl theoretisch als auch experimentell an verschiedenen Instituten

untersucht. In diesem Kapitel werden die mittels Literaturrecherche erhobenen Ergebnisse zweier Projekte dargestellt:

- Projekt der Fa. EVONIK und der Technischen Universität Berlin;
- Projekt der Fa. IoLiTec, Fa. Sonnenklima und dem Karlsruhe Institut für Technologie.

Projekt der Fa. EVONIK und TU Berlin

Stoffgemische von Wasser mit IF werden derzeit sowohl theoretisch als auch experimentell u.a. von der Technischen Universität Berlin in Zusammenarbeit mit der Fa. Evonik Industries AG (Deutschland) erforscht (Seiler et al., 2008; Kühn et al., 2009; Schneider et al., 2011). Das Hauptziel ist dabei IF zu finden, welche ähnliche Stoffeigenschaften wie *LiBr* besitzen und keine Einschränkungen bzgl. Kristallisation und Korrosion haben.

Die experimentellen Untersuchungen mit H_2O / IF Gemischen werden in einem AWP-Prüfstand durchgeführt (siehe Abbildung 2-3). Das Schaltschema dieses Prüfstandes und alle internen Messstellen sind in Abbildung 2-3 dargestellt. Absorber, Austreiber, Kondensator und Verdampfer sind als Gegenstrom-Rohrbündel-Wärmetauscher und der Lösungsmittelwärmetauscher ist als Plattenwärmetauscher ausgeführt. Austreiber und Kondensator befinden sich im oberen Glasmantel und der Absorber und Verdampfer im unteren. Die Messunsicherheiten liegen im Bereich $\pm 0,5$ kW für die Leistungsmessung und im Bereich $\pm 0,2$ für die Messung des COP_C.

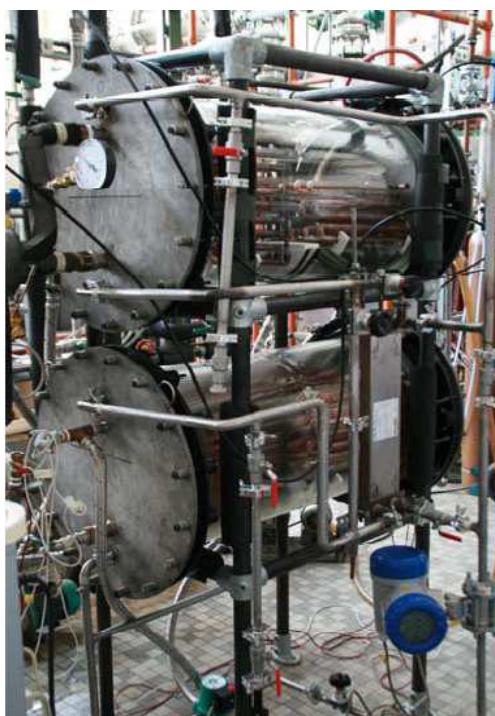


Abbildung 2-2: Foto des AWP-Prüfstandes zur Untersuchung der Stoffgemische von Wasser und ionischen Flüssigkeiten (Schneider et al., 2011)

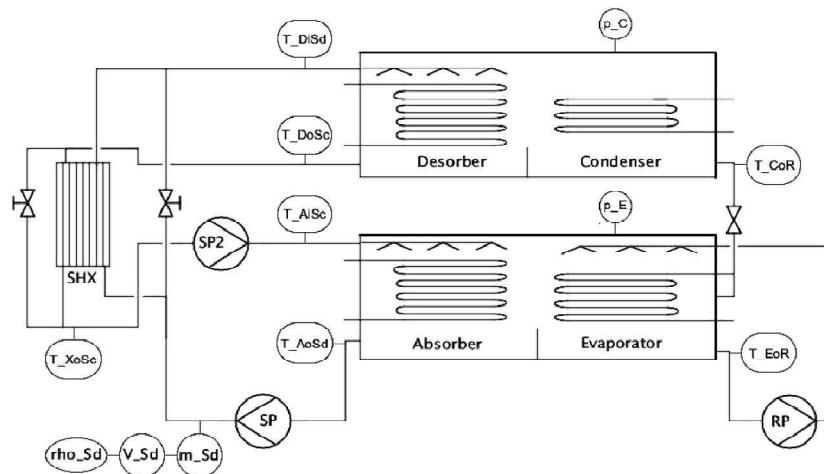


Abbildung 2-3: Schema des AWP-Prüfstandes zur Untersuchung der Stoffgemische: Wasser und ionische Flüssigkeiten (Schneider et al., 2011)

Die höchste Effizienz weist dabei das Stoffgemisch $H_2O / IF3$ auf (Anmerkung: IF3 ist eine laufende Nummer der untersuchten IF). Tabelle 2-3 zeigt die Messergebnisse für den Betrieb mit $H_2O / IF3$ im Vergleich zum Gemisch $H_2O / LiBr$. Einerseits führt die Verwendung von IF3 anstelle von $LiBr$ als Lösungsmittel zur COP_C -Erhöhung um ca. 20%. Andererseits reduziert sich die maximal erreichbare Kälteleistung um ca. 35%.

Tabelle 2-3: Vergleich der Messergebnisse von $H_2O / IF3$ und $H_2O / LiBr$ Stoffgemischen (Schneider et al., 2011)

	$H_2O / IF3$	$H_2O / LiBr$	$H_2O / LiBr$
Massen-Durchfluss, m_{RSO} [g/s]	$21 \pm 0,1$	$21 \pm 0,1$	$43 \pm 0,2$
Volumen-Durchfluss, V_{RSO} [l/h]	65 ± 1	50 ± 1	100 ± 2
Kälteleistung, Q_{EVA} [kW]	$2,6 \pm 0,5$	$2,6 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$
COP_C [-]	$0,78 \pm 0,20$	$0,65 \pm 0,15$	$0,70 \pm 0,10$

Projekt der Fa. IoLiTec, Fa. Sonnenklima und des Karlsruhe Institutes für Technologie

Ein weiteres Projekt zur Untersuchung von Stoffgemischen von Wasser und IF wird von der Fa. IoLiTec, Fa. Sonnenklima und dem Karlsruhe Institut für Technologie durchgeführt (Römich et al., 2008; Römich et al., 2011).

In der ersten Projektphase des Projektes wurden verschiedene Stoffgemische von H_2O / IF analysiert, mit denen die experimentelle Untersuchungen durchgeführt werden sollten. Die Stoffdaten wurden anhand Dampf-Flüssig-Gleichgewichts-Messdaten regressiert. Die folgenden IF wurden rechnerisch für den Einsatz in einem AWP-Prozess untersucht:

Cholinglycolat, Diethylmethylammoniummethansulfonat ([DEMA][MeSO₃]), Ethylammoniumnitrat (EAN).

Zur Berechnung des AWP-Prozesses wurde von Rölich et al. (2008) ein Softwareprogramm entwickelt und folgende Annahmen getroffen:

- Verdampfer, Absorber und Kondensator sind ideale Gleichgewichtsstufen;
- die minimalen Temperaturdifferenzen zwischen den externen und internen Seiten in den einzelnen Komponenten wurden wie folgend vorgegeben: Verdampfer und Kondensator 2 K, Absorber 3 K, Austreiber 10 K;
- alle Wärme- und Druckverluste wurden vernachlässigt.

Abbildung 2–4 zeigt die berechneten COP_C sowie die Kälteleistungen für die untersuchten Stoffgemische in Abhängigkeit von der Kaltwasser-Austrittstemperatur. Leider wurden keine Daten bzgl. anderer Temperaturniveaus im Prozess (Austreiber- und Kondensatortemperaturen) angegeben. Hierbei zeigt sich, dass die Stoffgemische von H₂O / Cholinglycolat (COP_C = 0,7) und H₂O / [DEMA][MeSO₃] (COP_C = 0,67) ähnliche Leistungszahlen wie eine konventionelle H₂O / LiBr AWP (ca. 0,68) aufweisen. Die berechneten COP_C für das Gemisch H₂O / EAN sind deutlich kleiner und betragen ca. 0,59.

Die Analyse der Langzeitstabilität hat laut Rölich et al. (2008) ergeben, dass die IF Cholinglycolat sich zersetzt und deshalb als Absorptionsmittel in einer AWP nicht geeignet ist. Aus diesem Grund, wurde das Stoffpaar H₂O / [DEMA][MeSO₃] zur weiteren experimentellen Untersuchungen ausgewählt.

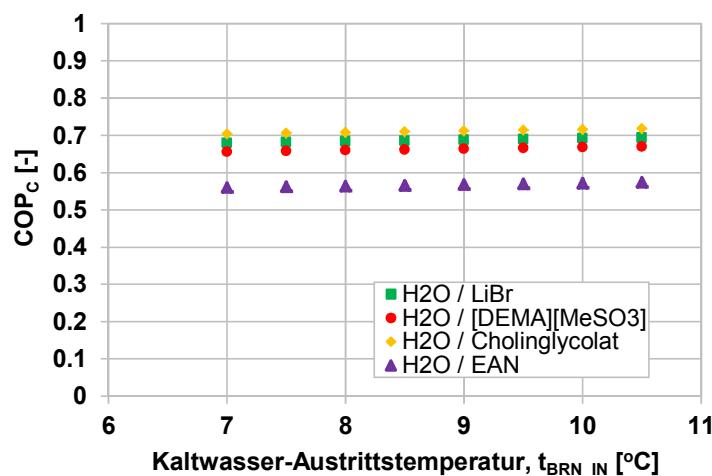


Abbildung 2–4: Berechnete COP_C-Werte verschiedener H₂O / IF AWP-Prozesse im Vergleich zu einer konventionellen H₂O / LiBr AWP (Rölich et al., 2008)

In der zweiten Projektphase wurden die Versuche mit den Stoffgemischen H₂O / [DEMA][MeSO₃] und H₂O / LiBr von Rölich et al. (2011) in der Absorptionskälteanlage der Fa. „Sonnenklima“ bei folgenden Randbedingungen durchgeführt:

- Heizwasser-Eintrittstemperatur (t_{SRC_IN}) von 75°C;
- Kühlwasser-Eintrittstemperatur (t_{SNK_IN}) von 24°C;
- Kaltwasser-Austrittstemperaturen (t_{BRN_IN}) zwischen 7 - 11°C.

Die gemessenen COP_C-Werte sind in Abhängigkeit von der Kaltwasser-Austrittstemperatur anhand Abbildung 2-5 erläutert. Diese lässt erkennen, dass die gemessenen COP_C-Werte für die beiden Stoffgemische ähnlich sind. Dabei sinkt die Kälteleistung von ca. 10,0 kW (bei $t_{BRN_IN} = 9^\circ$) im Betrieb mit $H_2O / LiBr$ auf ca. 1,3 kW (= -87%!) im Betrieb mit $H_2O / [DEMA][MeSO_3]$.

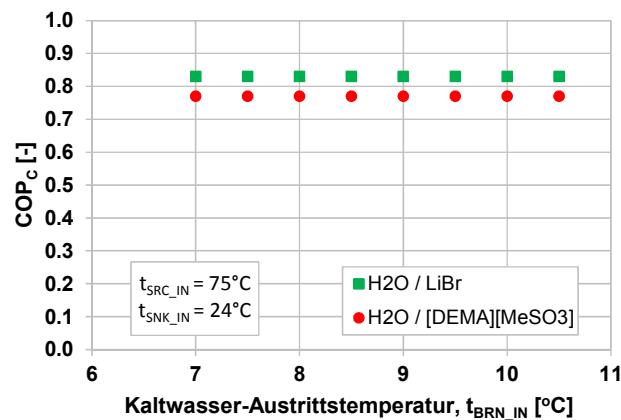


Abbildung 2-5: Gemessene COP_C-Werte der Absorptionskälteanlage der Fa. „Sonnenklima“ im Betrieb mit $H_2O / [DEMA][MeSO_3]$ und $H_2O / LiBr$ (Römich et al., 2011)

Laut Römich et al. (2011) war der Grund für diese Abnahme der Kälteleistung ein schlechterer Wärme- und Stoffübergang im Absorber, der als horizontaler Fallfilmapparat ausgeführt wurde. Aufgrund der höheren Viskosität vom Stoffgemisch $H_2O / [DEMA][MeSO_3]$ im Vergleich zu $H_2O / LiBr$ wurde die Absorber-Oberfläche nicht vollständig benetzt.

Zur Optimierung des Absorptionsvorganges haben Römich et al. (2011) die Benetzung der horizontalen Kupferrohre untersucht (siehe Abbildung 2-6). Die Versuche mit dem Stoffgemisch H_2O / EAN und glatten Kupferrohren haben ergeben, dass nur 30% der Rohr-Oberfläche benetzt wurde. Durch Installation eines Maschennetzes konnte die ganze Oberfläche benetzt werden. Experimentelle Ergebnisse der Versuche mit dem verbesserten Absorber in einer Absorptionskälteanlage sind derzeit noch nicht verfügbar.

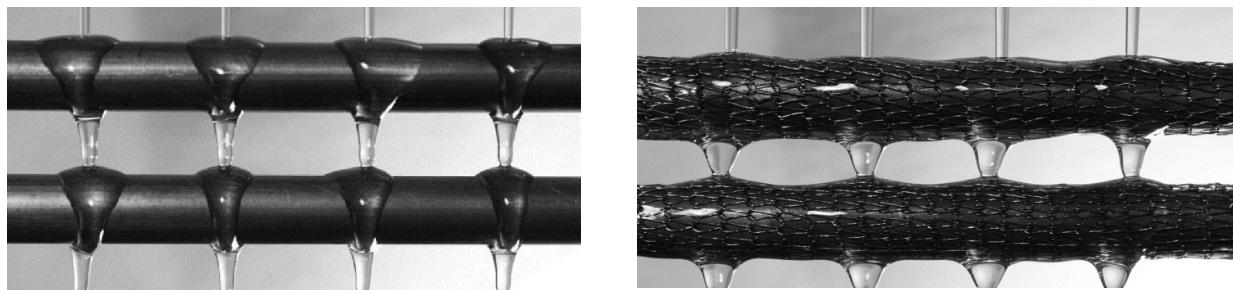


Abbildung 2–6: Benetzung von Kupferrohren ohne (links) und mit (rechts) Maschennetz mit dem Stoffgemisch H₂O / EAN (Römich et al., 2011)

2.3 CO₂ und TFE als Kältemittel

Sen und Paolucci (2006) und Cai et al. (2007) haben sich mit verschiedenen Stoffgemischen von CO₂ und IF, als Arbeitsstoffpaare für AWP, beschäftigt. Die ersten Simulationsergebnisse haben gezeigt, dass die Leistungszahlen solcher Gemische viel niedriger als jene der konventionellen Prozesse sind. Die Autoren haben zudem darauf hingewiesen, dass die modellierten Stoffdaten große Unsicherheiten beinhalten.

Kim et al. (2004) haben verschiedene Stoffgemische von 2,2,2 Trifluoroethanol (TFE) und IF untersucht. Es wurden Dampf-Flüssig-Gleichgewicht Daten und Wärmekapazitäten verschiedener Gemische gemessen. Leider wurde auch hier keine belastbare Aussage bzgl. der Eignung von IF in AWP gemacht.

3 Stoffdatenbanken von ionischen Flüssigkeiten

Zur Berechnung der Stoffdaten von Gemischen aus IF und z.B. Wasser oder Ammoniak wurden drei Datenbanken gefunden. Diese sind:

- Dortmund Datenbank (DDB) (http://www.ddbst.com/en/online/Online_DDB_Form.php; 12.05.2010 um 10:00) – kommerziell erhältlich
- „DelphIL“-Datenbank (<http://www.delphil.net/web/html/>; 12.05.2011 um 10:00) – kommerziell erhältlich;
- „ILThermo“-Datenbank (<http://ilthermo.boulder.nist.gov/ILThermo/mainmenu.uix>; 12.05.2011 um 10:00) – frei zugänglich.

Die umfangreichste Datenbank ist dabei die DDB. Da die für AWP in Frage kommenden Stoffdaten sowohl in den kommerziellen als auch in der frei zugänglichen Datenbank verfügbar sind, wird die Datenbank „ILThermo“ im Rahmen dieses Projektes für die Beschaffung der Stoffdaten verwendet. Tabelle 3-1 gibt einen Überblick über die in dieser Datenbank vorhandenen Stoffdaten.

Tabelle 3-1: Überblick über die ILThermo-Datenbank (Stand: Oktober 2011)

Anzahl der reinen IF	169
Anzahl der Zweistoffgemische mit IF	1912
Anzahl der Dreistoffgemische mit IF	317
Anzahl der Messpunkte der reinen IF	26203
Anzahl der Messpunkte der Zweistoffgemische mit IF	55366
Anzahl der Messpunkte der Dreistoffgemische mit IF	13066

4 Hersteller und Kosten von ionischen Flüssigkeiten

Da das Forschungsgebiet von ionischen Flüssigkeiten relativ neu ist, gibt es zurzeit nur wenige Unternehmen, die sich mit der Herstellung und Untersuchung von ionischen Flüssigkeiten beschäftigen. Tabelle 4-1 gibt einen Überblick über die bekanntesten Hersteller von ionischen Flüssigkeiten.

Tabelle 4-1: Hersteller von ionischen Flüssigkeiten

Name	Land	Tätigkeit
BASF	Deutschland	Herstellung IF
Bioniqs	USA	Herstellung von umweltfreundlichen Absorptionsmitteln (Schwerpunkt: ionische Flüssigkeiten)
Designer Solvents	Deutschland	Herstellung von IF
Evonik Industries AG	Deutschland	Herstellung ionischer Flüssigkeiten Untersuchung ionischer Flüssigkeiten als Absorptionsmittel für Wasser in AWP-Prozesse (in Zusammenarbeit mit TU Berlin H ₂ O / IF)
IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH	Deutschland	Synthese ionischer Flüssigkeiten für verschiedene Anwendungen (z.B. Synthese, Katalyse, Elektrochemie) Beratungsservice Entwicklung Latentwärmespeicher mit ionischen Flüssigkeiten (in Zusammenarbeit mit Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme) Untersuchung ionischer Flüssigkeiten in verschiedenen AWP-Prozessen (mit NH ₃ , H ₂ O und Kohlenwasserstoffen als Kältemittel) (in Zusammenarbeit mit TU Karlsruhe H ₂ O / IF)
Merck	Deutschland	Herstellung von IF
Proionic GmbH (VTU Holding GmbH)	Österreich	Herstellung ionischer Flüssigkeiten Workshops, Schulungen, Recherchen Technologieentwicklung Gutachten, Materialverträglichkeit, Analytik
Sigma Aldrich	USA	Herstellung IF

Im Rahmen dieses Projektes war geplant ein Folgeprojekt zu initiieren, um die gewonnenen theoretischen Ergebnisse zu validieren und neue vielversprechende ionische Flüssigkeiten zu finden. Aus diesem Grund wurden die Hersteller sowie einige ausländische Universitäten bzgl. der möglichen Zusammenarbeit in diesem Gebiet kontaktiert. Derzeit wird nach passenden Förderungsmöglichkeiten gesucht, um ein Folgeprojekt zu beantragen.

Hinsichtlich der Kosten von ionischen Flüssigkeiten, sind diese aufgrund der geringen produzierten Mengen noch relativ teuer. Die Preise einiger der in dieser Arbeit diskutierten

ionischen Flüssigkeiten sind in Tabelle 4–2 zu finden. Man kann aber davon ausgehen, dass sich diese im Falle der Massenproduktion noch stark reduzieren werden.

Tabelle 4–2: Kosten von ionischen Flüssigkeiten (laut Preisliste eines Herstellers)

Ionische Flüssigkeit	Preis, € pro kg
[bmim][BF4]:	800
[bmim][PF6]:	585
[emim][EtSO4]:	185
[emim][TF2N]:	705

5 Thermodynamische Analyse von AWP-Prozessen mit IF am IWT

In Bezug auf die Berechnung der AWP-Prozesse werden derzeit verschiedene Softwareprogramme und thermodynamische Modelle verwendet (vgl. Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Überblick über die verwendeten Softwareprogramme und thermodynamischen Modelle zur Berechnung von AWP-Prozessen mit IF

Arbeit	Softwareprogramm	Thermodynamisches Modell
Yokozeki und Shiflett (2007)	keine Angabe	Redlich-Kwong
Seiler et al. (2008) und Kühn et al. (2009)	ASPEN Plus	keine Angabe
Römich et al. (2008)	Selbst entwickeltes Softwareprogramm	Redlich-Kister

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene AWP-Prozesse mit IF mittels thermodynamischer Simulationen im Softwareprogramm ASPEN Plus untersucht. In diesem Kapitel werden die Regression der Stoffdaten und das entwickelte Simulations-Modell diskutiert. Die Simulationsergebnisse werden hinsichtlich der Effizienz des Gesamtprozesses und der Leistungen einzelner Komponenten analysiert und mit dem Stand der Technik verglichen.

5.1 Auswahl der zu untersuchenden AWP-Prozesse mit IF

Im Rahmen dieser Arbeit war es geplant die AWP-Prozesse mit ionischen Flüssigkeiten als Absorptionsmittel und mit Ammoniak und Wasser als Kältemittel mittels thermodynamischer Simulationen in ASPEN Plus zu untersuchen.

NH₃ / IF AWP-Prozesse

Wie in Kapitel 2.1 diskutiert wurde, haben Yokozeki und Shiflett (2007 a, b; 2008) die Stoffdaten von acht Gemischen von Ammoniak und IF gemessen und die Leistungszahlen für den Kühlbetrieb der mit diesen Gemischen betriebenen AWP-Prozesse berechnet. Die untersuchten AWP-Prozesse wurden dabei nur bei einem Temperaturhub und einer Austreibertemperatur berechnet. Um diese Prozesse mit einer konventionellen NH₃ / H₂O AWP zu vergleichen und potentielle Anwendungsgebiete identifizieren zu können, müssen die AWP-Prozesse mit IF bei verschiedenen Temperaturniveaus in den einzelnen Komponenten analysiert werden.

Es muss erwähnt werden, dass Yokozeki und Shiflett (2008) die spezifischen Wärmekapazitäten von reinen IF nach der Harrison-Seaton Methode abgeschätzt und nicht mittels der Messdaten regressiert haben. Einen Vergleich der in der Literatur gefundenen Messdaten der spezifischen Wärmekapazitäten der Stoffgemische NH₃/[bmim][PF₆], NH₃/[bmim][BF₄], NH₃/[emim][EtSO₄] und NH₃/[emim][TF₂N] mit den nach Harrison-Seaton

Methode berechneten Stoffwerten hat gezeigt, dass diese voneinander bis zu ca. 40% abweichen.

Da für die anderen in den Arbeiten von Yokozeiki und Shiflett (2007 a, b; 2008) untersuchten IF keine Messdaten für die spezifischen Wärmekapazitäten gefunden werden konnten, wurden im Rahmen dieser Arbeit die oben genannten vier IF zur thermodynamischen Analyse mittels ASPEN Plus ausgewählt.

H_2O / IF AWP-Prozesse

Prinzipiell werden derzeit die H_2O / IF AWP-Prozesse im Vergleich zu den NH_3 / IF AWP-Prozessen stärker untersucht (vgl. Kapitel 2.2), wobei die verwendeten Stoffdaten oft nicht veröffentlicht werden.

Im Rahmen dieses Projektes wurden die Stoffdaten für folgende acht Stoffgemische von H_2O und IF in den Online-Datenbanken gefunden: $H_2O / [bmim][BF4]$; $H_2O / [emim][BF4]$; $H_2O / [emim][EtSO4]$; $H_2O / [emim][TF2N]$; $H_2O / [emim][TfO]$; $H_2O / [mommim][BF4]$; $H_2O / [mmim][DMP]$. Dabei sind die gefundenen Stoffdaten dieser Gemische bezüglich der Temperatur- und Druck-Messbereiche für die Berechnung eines AWP-Prozesses nicht ausreichend. Die meisten Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten wurden bei einem Druck von 1 bar und bei Temperaturen über 100°C gemessen und müssten extrapoliert werden, um einen AWP-Prozess zu berechnen. Daher scheint die Analyse der AWP-Prozesse mit diesen Gemischen nicht aussagekräftig zu sein und wurde im Rahmen dieses Projektes nicht weiterverfolgt.

5.2 Thermodynamische Analyse von NH_3 / IF AWP-Prozessen

In folgenden Unterpunkten werden die Simulationsergebnisse für die AWP-Prozesse mit folgenden Arbeitsstoffgemischen diskutiert: $NH_3/[bmim][PF_6]$, $NH_3/[bmim][BF_4]$, $NH_3/[emim][EtSO_4]$ und $NH_3/[emim][TF_2N]$. Zuerst wird die Berechnung der Stoffdaten in ASPEN Plus erklärt. Danach werden die untersuchten Prozesse mit einer konventionellen NH_3 / H_2O AWP verglichen.

5.2.1 Stoffdaten-Berechnung

Für die Simulationen mit IF wurde das thermodynamische Modell „NRTL“ und für die Simulationen einer konventionellen NH_3 / H_2O AWP das Modell „Peng-Robinson“ verwendet. Zur Regression der Stoffdaten der reinen IF sowie deren Gemische mit NH_3 wurden folgende Messdaten (Literaturquellen sind im Anhang in Tabelle 8-1 dargestellt) verwendet:

- Experimentelle Daten der reinen IF: kritische Daten und Dampfdrücke, das molare Volumen oder Dichte, thermische Leitfähigkeit, Viskosität; spezifische Wärmekapazität und Verdampfungsenthalpie bei einer Temperatur von 298 K.
- Experimentelle Daten der Arbeitsstoffgemische: Dampf-Flüssig-Gleichgewichts-Daten.

Nachfolgend wird die Berechnung der einzelnen Stoffdaten von reinen IF und deren Gemische in ASPEN Plus erklärt.

Kritische Daten und Dampfdruck

Die kritischen Daten und der Dampfdruck von ionischen Flüssigkeiten werden im Rahmen dieser Arbeit mit der modifizierten Lydersen-Joback-Reid Gruppenbeitragsmethode berechnet (Valderrama und Robles, 2007; Valderrama et al., 2008 und Valderrama und Sanga, 2008). Dabei wird das Molekül in einzelne Strukturgruppen zerlegt und jeder Gruppe wird ein Beitrag zugeordnet. Kritische Temperatur (T_c), Normalsiedetemperatur (T_b), kritischer Druck (P_c), kritisches Volumen (V_c), azentrischer Faktor (ω) und der Dampfdruck (P^s) werden dabei nach folgenden Gleichungen berechnet:

$$T_c = \frac{T_b}{A_M + B_M \sum n\Delta T_M - (\sum n\Delta T_M)^2} \quad \text{Gl. 5-1}$$

$$T_b = 198,2 + \sum n\Delta T_{bM} \quad \text{Gl. 5-2}$$

$$P_c = \frac{M}{[C_M + \sum n\Delta P_M]^2} \quad \text{Gl. 5-3}$$

$$V_c = E_M + \sum n\Delta V_M \quad \text{Gl. 5-4}$$

$$\omega = -\log \left(\frac{P^s}{P_c} \right)_{\left(\frac{T}{T_c} \right) = 0,7} - 1 \quad \text{Gl. 5-5}$$

$$\log P^s = A - \frac{B}{T - 43} \quad \text{Gl. 5-6}$$

In den oben genannten Arbeiten wurden kritische Daten für insgesamt 270 ionische Flüssigkeiten berechnet und mit den in der einschlägigen Literatur gefundenen Messwerten verglichen. Der Vergleich hat eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung gezeigt.

Verdampfungsenthalpien

Zur Berechnung der Verdampfungsenthalpien bei einer Temperatur von 298 K wurde die von Verevkin (2008) berichtete Schätzmethode verwendet, die aufgrund der Messdaten von IF entwickelt wurde. Sie stellt eine Gruppenbeitragsmethode, die die Verdampfungsenthalpien aufgrund der Anzahl der einzelnen Atome (z.B. C, N, O) nach folgender Gleichung berechnet:

$$\Delta_1^g H_m(\text{IF } 298 \text{ K}) = \sum n_i \Delta H_i + \sum n_j \Delta H_j \quad \text{Gl. 5-7}$$

Die Verdampfungsenthalpien bei anderen Temperaturen werden danach in ASPEN Plus mit der Watson-Gleichung berechnet.

Molares Volumen, Dichte, dynamische Viskosität und Wärmeleitfähigkeit

Das molare Volumen, die Dichte, die dynamische Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit von reinen ionischen Flüssigkeiten sind in der „ILThermo“-Datenbank enthalten. Das molare Volumen und die Dichte wurden in ASPEN Plus mittels PPDS-Gleichung regressiert. Zur Regression der dynamischen Viskosität und der Wärmeleitfähigkeit wurde die DIPPR-Gleichung verwendet.

Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten

Wie oben erwähnt wurde, wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Simulationen mit ionischen Flüssigkeiten das thermodynamische Modell „NRTL“ verwendet. Dieses Modell wird oft zur Berechnung von stark nichtidealen Mischungen und für Mischungen mit Mischungslücken eingesetzt. Die Aktivitätskoeffizienten werden nach folgender Gleichung berechnet:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad \text{Gl. 5-8}$$

Mit

$$\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij} \quad \text{Gl. 5-9}$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad \text{Gl. 5-10}$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273,15 \text{ K}) \quad \text{Gl. 5-11}$$

Zur Berechnung der Gibbsschen freien Enthalpie (G_{ij}) werden in diesem Modell zwei Parameter (α_{ij} und τ_{ij}) verwendet. Die binären Parameter a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} und f_{ij} werden in ASPEN Plus aus den experimentell ermittelten Dampf-Flüssig- oder Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten regressiert.

Güte der Stoffdaten-Regression

Zur Analyse der Güte der Stoffdaten-Regression wurden die Abweichungen zwischen Rechnung und Messung für alle Stoffdaten berechnet. Diese liegen im Bereich zwischen -3,5% / +4,5% für die Stoffdaten der reinen IF und zwischen -7,4% / +12,6% für die Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten der binären Gemische. Die Abweichungen der einzelnen Stoffdaten aller untersuchten IF sowie die berechneten binären Parameter sind im Anhang (vgl. Tabelle 8-2) dargestellt.

Um die Unsicherheiten der Simulationen zu diskutieren, sind die berechneten und experimentellen Dampf-Flüssig-Gleichgewichts-Daten der untersuchten Stoffgemische anhand Abbildung 5-1 gegenübergestellt. Die schwarzen Strichlinien stellen den Simulationsbereich der simulierten AWP-Prozesse mit IF dar. Es ist ersichtlich, dass nicht für alle Stoffgemische bzw. Simulationsbereiche ausreichend Messpunkte zur Verfügung standen. Z.B. liegen für das Stoffgemisch $NH_3/[emim][EtSO_4]$ nur 4 Messpunkte innerhalb des Simulationsbereiches.

Weiters soll erwähnt werden, dass die verwendeten Messdaten im Temperaturbereich zwischen ca. 9 und 99°C gemessen wurden. Die thermodynamischen Simulationen wurden aber für Austreibertemperaturen bis zu 140°C durchgeführt.

Obwohl die berechneten Stoffdaten im verwendeten Bereich mit relevanten Unsicherheiten behaftet sind, scheint eine Analyse des Prozesses hinsichtlich folgender Punkte möglich:

- zur Vorauswahl für weitere Untersuchungen von IF als Absorptionsmittel für das Kältemittel NH_3 in einem AWP-Prozess;
- zur Analyse des prinzipiellen Einflusses der Temperaturniveaus im AWP-Prozess auf die Leistungszahl;
- für den Vergleich der Leistungen einzelner Komponenten des NH_3 / IF AWP-Prozesses und einer konventionellen NH_3 / H_2O AWP.

Für die endgültige Beurteilung sind experimentelle Untersuchungen aber unerlässlich.

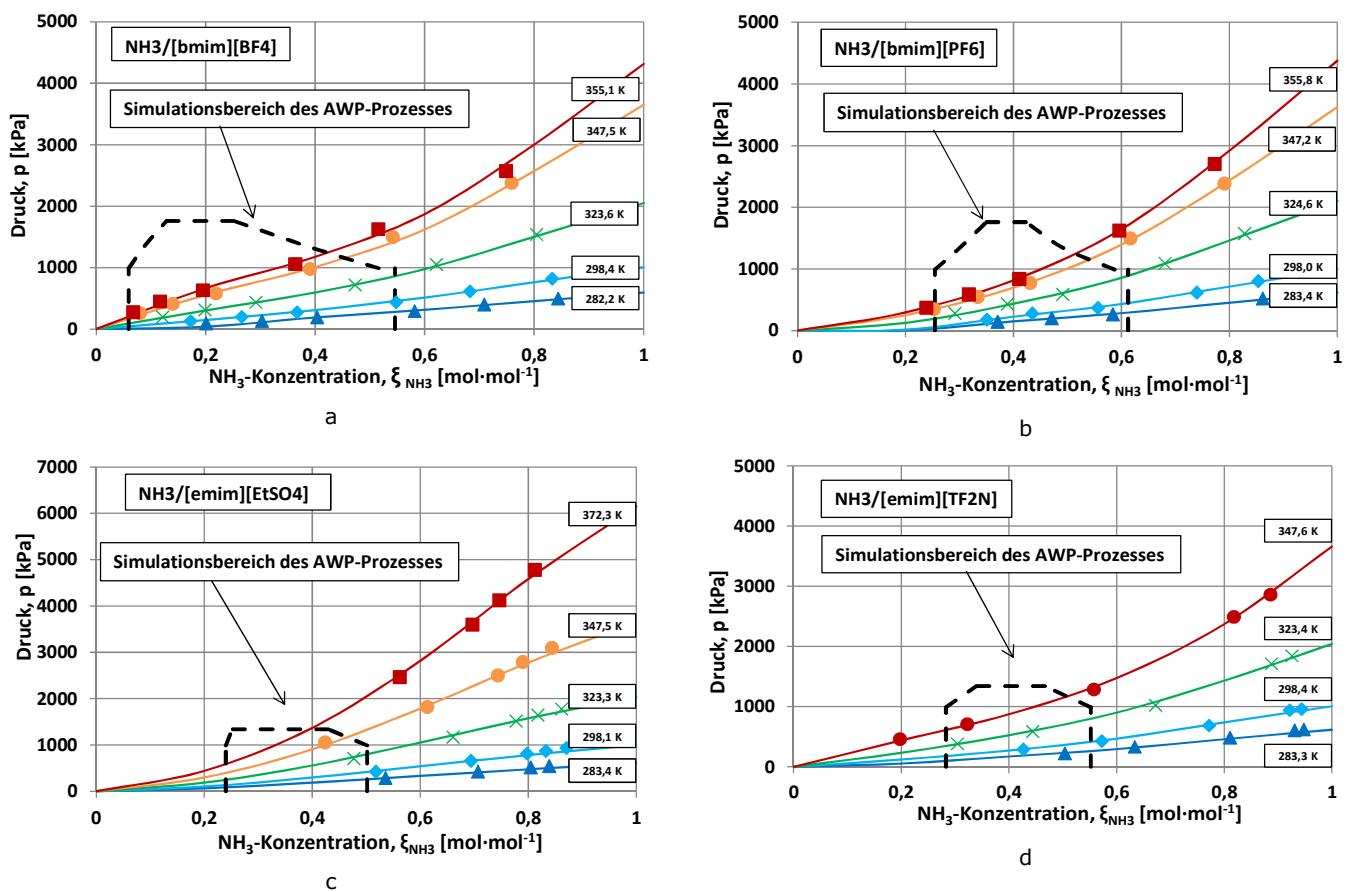


Abbildung 5-1: Vergleich der gemessenen (Symbole) und berechneten (Linien) VLE-Daten:
a - $NH_3/[bmim][BF_4]$; b - $NH_3/[bmim][PF_6]$; c - $NH_3/[emim][EtSO_4]$; d - $NH_3/[emim][Tf_2N]$

5.2.2 Simulations-Modell in ASPEN Plus

Zur thermodynamischen Analyse wurden zwei Modelle verwendet: eines mit Rektifikationskolonne (für NH_3 / H_2O AWP) und eines ohne Rektifikationskolonne (für NH_3 / IF AWP-Prozess).

Abbildung 5-2 zeigt das Fließbild des NH_3 / IF AWP-Prozesses ohne Rektifikationskolonne in ASPEN Plus. Bei der Modellbildung wurden die Wärme- und Druckverluste im Prozess vernachlässigt. Die Komponenten sind wie folgend definiert:

- *Absorber (ABS)*: Die Funktion des Absorbers wird durch die zwei Komponenten ABS-HEAT und ABS-MIX übernommen. Im ABS-MIX („Mixer“) werden die arme Lösung und das Kältemittel miteinander gemischt. ABS-HEAT besteht aus dem ASPEN-Modell „Heater“ und ist so spezifiziert, dass am Austritt der reichen Lösung im Siedezustand vorliegt.
- *Austreiber und Rektifikationskolonne (GEN)*: Die Funktion des Austreibers wird nur durch eine Komponente GEN übernommen, die aus dem ASPEN-Modell „Flash“ besteht. Diese ist so spezifiziert, dass die Austreibung des Kältemittel-Dampfes bei einer gewissen Austreiber-Temperatur (z.B. 60°C) aufgrund des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts erfolgt.
- *Expansionsventile (STH und RTH)*: Beide Expansionsventile bestehen aus dem ASPEN-Modell „Valve“ und sind so definiert, dass am Austritt der Niederdruck herrscht.
- *Lösungsmittelwärmetauscher (SHX)*: Der Lösungsmittelwärmetauscher besteht aus dem ASPEN-Modell „HeatX“ (ein Gegenstromwärmetauscher). Die Temperaturdifferenz zwischen reicher Lösung Eintritt und armer Lösung am Austritt beträgt 5 K.
- *Verdampfer (EVA)*: Die Funktion des Verdampfers wird durch die Komponente EVA übernommen, die aus dem ASPEN-Modell „Heater“ besteht. Die Austrittstemperatur des Kältemittels beträgt 5°C (entspricht einem Niederdruck von 4,5 bar).

Zur Berechnung einer konventionellen NH_3 / H_2O AWP wurde ein Modell mit Rektifikationskolonne verwendet (siehe Abbildung 5-3). Im Unterschied zum oben beschriebenen Modell wurden die Komponenten Austreiber und Verdampfer wie folgend definiert:

- *Austreiber und Rektifikationskolonne (GEN und REC)*: Der Austreiber besteht aus dem ASPEN-Modell „RadFrac“ mit 5 theoretischen Stufen. Die reiche Lösung wird am Boden 3 zugegeben. Das Rücklaufverhältnis wird so variiert, dass sich eine Ammoniakkonzentration des Kältemitteldampfes von 99,9% ergibt.
- *Verdampfer (EVA)*: Die Funktion des Verdampfers wird durch die Komponente EVA übernommen, die aus dem ASPEN-Modell „Heater“ besteht. Er ist so spezifiziert, dass am Austritt die Dampfzahl des Kältemittels 0,99 beträgt.

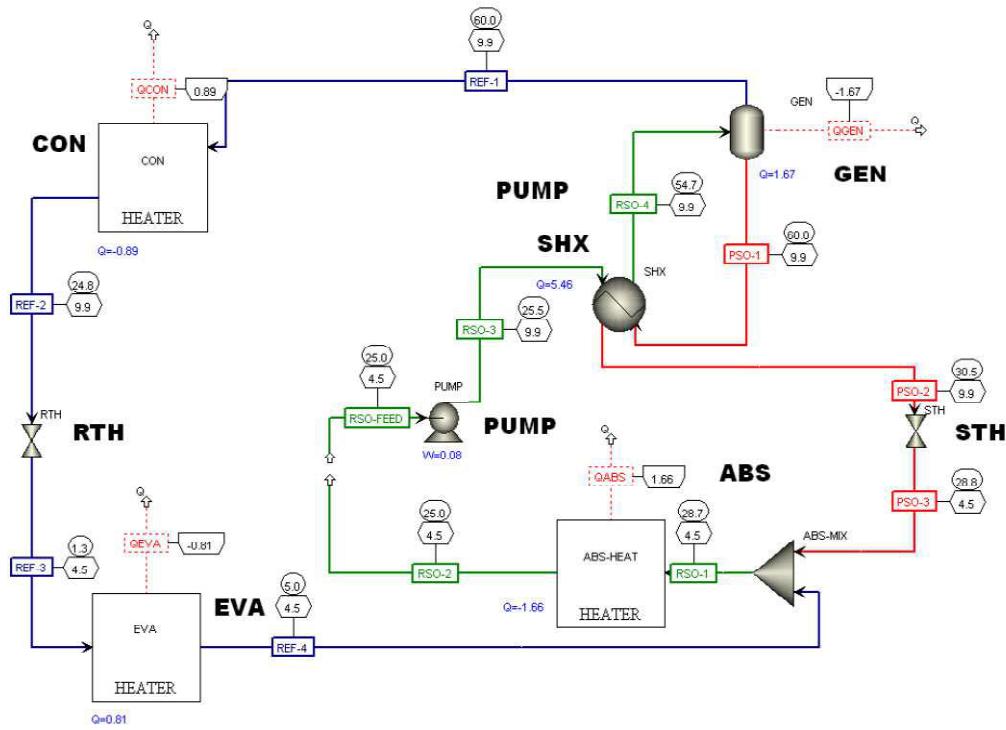


Abbildung 5-2: ASPEN-Schema zur Berechnung des AWP-Prozesses ohne Rektifikationskolonne

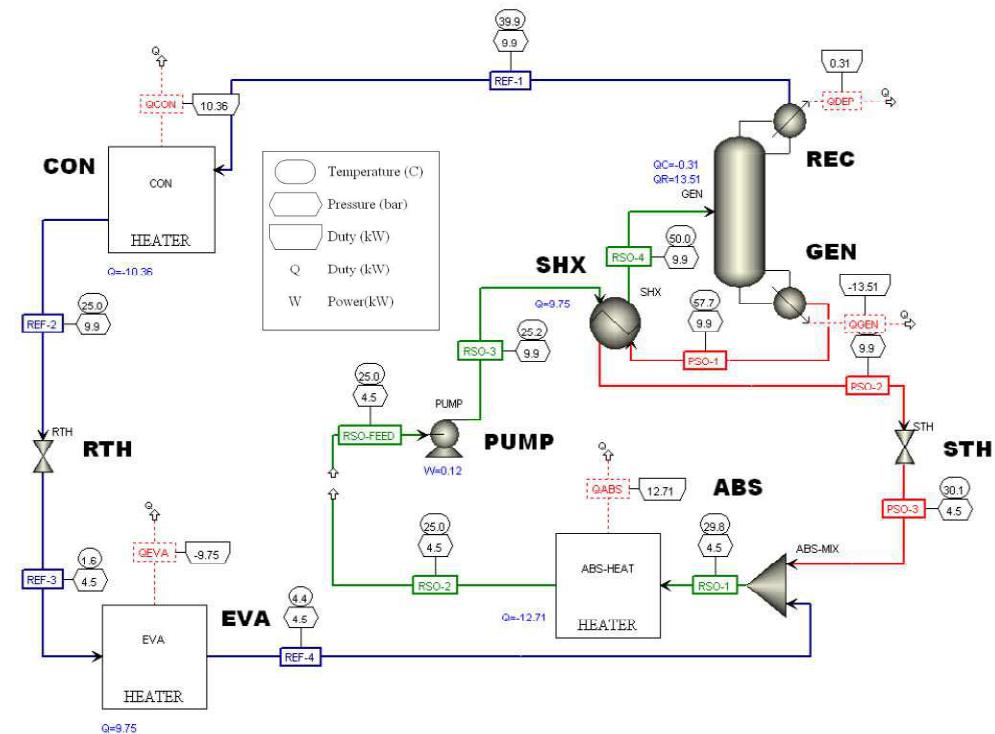


Abbildung 5-3: ASPEN-Schema zur Berechnung des AWP-Prozesses mit Rektifikationskolonne

Anmerkung: die mittlere logarithmische Verdampfer-Temperatur betrug für alle Simulationen ca. 2°C. Der COP_C der beiden AWP-Prozesse wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$COP_C = \frac{\dot{Q}_{EVA}}{\dot{Q}_{GEN} + \frac{P_{PUMP}}{0,5}} \quad \text{Gl. 5-12}$$

5.2.3 Diskussion der Simulationsergebnisse

Um den Einfluss von Temperaturen in den einzelnen Komponenten auf die AWP-Prozesse mit NH₃/IF zu analysieren und diese mit einer konventionellen NH₃/H₂O AWP zu vergleichen, wurden die untersuchten Prozesse bei folgenden Randbedingungen berechnet: Absorber- / Verdampfer-Austrittstemperaturen ($t_{ABS_OUT} / t_{EVA_OUT}$) von 25 / 5°C, 35 / 5°C und 45 / 5°C und Austreiber-Austrittstemperaturen (t_{GEN_OUT}) zwischen 60 - 140°C. Dabei waren die Kondensator-Austrittstemperaturen für alle Simulationen gleich den Absorber-Austrittstemperaturen.

Die berechneten COP_C-Werte sind in Abhängigkeit von der Austreiber-Austrittstemperatur in Abbildung 5-4 dargestellt. Die berechneten COP_C-Werte mit dem Gemisch NH₃/[bmim][BF₄] sind generell niedriger bzw. nur in einem sehr kleinen Betriebsbereich ($t_{ABS_OUT} / t_{EVA_OUT} = 25 / 5^\circ\text{C}$ und $t_{GEN_OUT} = 80 - 105^\circ\text{C}$) mit denen einer konventionellen NH₃/H₂O AWP vergleichbar (vgl. Abbildung 5-4a). Auffallend bei diesem Gemisch im Vergleich zu den anderen IF ist, dass der COP_C bei höheren Austreiber-Austrittstemperaturen stark abnimmt. Der Grund dafür ist eine relativ niedrige Siedetemperatur von [bmim][BF₄] und die fehlende Rektifikationskolonne im Prozess. Die Konzentration dieser IF im ausgetriebenen Kältemittel-Dampf steigt deshalb mit steigender Austreibertemperatur, was zur Verringerung der Dampfzahl des NH₃/[bmim][BF₄] Gemisches am Austritt aus dem Verdampfer führt und somit zur Reduktion der Verdampferleistung.

Die höchsten COP_C-Werte wurden für das Gemisch NH₃/[bmim][PF₆] berechnet (vgl. Abbildung 5-4b). Der AWP-Prozess mit diesem Gemisch scheint für bestimmte Randbedingungen effizienter als eine konventionelle NH₃/H₂O AWP zu sein ($t_{ABS_OUT} / t_{EVA_OUT} = 25 / 5^\circ\text{C}$ und $t_{GEN_OUT} > 75^\circ\text{C}$ sowie $t_{ABS_OUT} / t_{EVA_OUT} = 35 / 5^\circ\text{C}$ und $t_{GEN_OUT} > 115^\circ\text{C}$). Bei $t_{ABS_OUT} / t_{EVA_OUT} = 45 / 5^\circ\text{C}$ ist die Effizienz mit NH₃/[bmim][PF₆] geringer als mit NH₃/H₂O.

Die Abhängigkeit der COP_C-Werte von der Austreiber-Austrittstemperaturen und dem Temperaturhub für die AWP-Prozesse mit den NH₃/[emim][EtSO₄] und NH₃/[emim][TF₂N] Gemischen sind relativ ähnlich (siehe Abbildung 5-4c und d). Es fällt auf, dass die berechneten COP_C-Werte mit steigendem Temperaturhub gegenüber dem Gemisch NH₃/H₂O sinken.

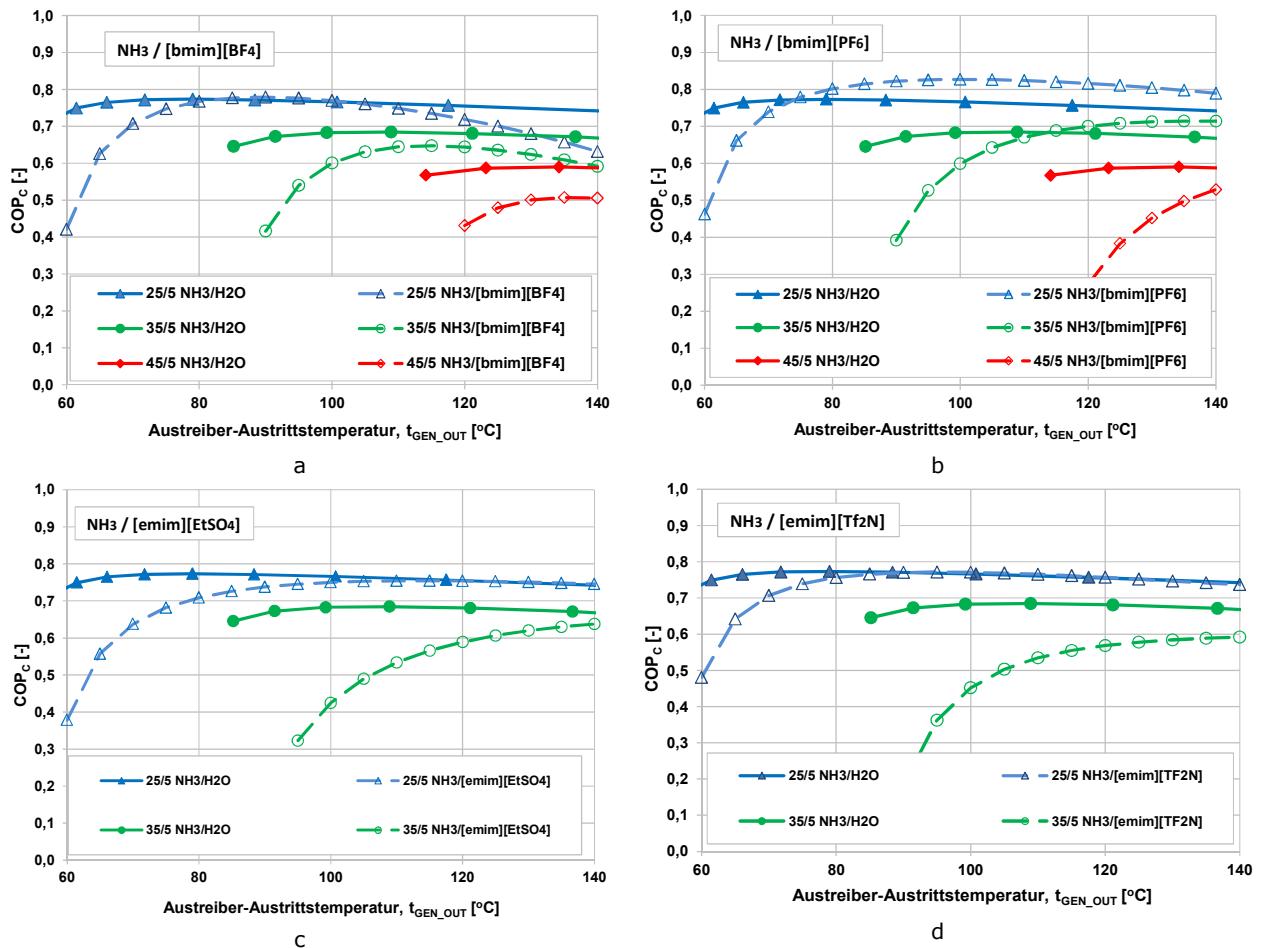


Abbildung 5-4: Vergleich der berechneten COP von verschiedenen NH_3/IF AWP-Prozesse und einer konventionellen NH_3/H_2O AWP bei verschiedenen Absorber- und Verdampfertemperaturen in Abhängigkeit von der Austreiber-Austrittstemperatur: a - $NH_3/[bmim][BF_4]$; b - $NH_3/[bmim][PF_6]$; c - $NH_3/[emim][EtSO_4]$; d - $NH_3/[emim][TF_2N]$

Allgemein kann gesagt werden, dass der COP_c der untersuchten NH_3/IF AWP-Prozesse stärker mit steigendem Temperaturhub abnimmt als der einer konventionellen NH_3/H_2O AWP. Dies geschieht aufgrund der geringeren Entgasungsbreite (Unterschied zwischen NH_3 -Konzentrationen in der reichen und armen Lösung) und des damit verbundenen höheren notwendigen Lösungsumlaufes (Verhältnis des Durchflusses der reichen Lösung zum Durchfluss des Kältemittels). Dies ist auch gültig für niedere Verdampfungstemperaturen, z.B. -10°C.

In Tabelle 5-2 ist dieser Zusammenhang für unterschiedliche Temperaturniveaus für eine Austreiber-Austrittstemperatur von 140°C dargestellt. Z.B. wenn das Stoffgemisch NH_3/H_2O verwendet wird, liegt die NH_3 -Massenkonzentration in der reichen Lösung zwischen ca. 0,41-0,57. Durch die Verwendung von $[bmim][PF_6]$ anstelle von Wasser als Absorptionsmittel sinkt die Konzentration der reichen Lösung und beträgt bei einer Absorber-Austrittstemperatur von 25°C bzw. 35°C nur noch ca. 0,05 bzw. 0,09. Der Grund dafür ist eine steiler verlaufende Siedelinie des Gemisches $NH_3/[bmim][PF_6]$ als jene von

NH_3 / H_2O (vgl. Abbildung 5–5). Da prinzipiell die Stoffeigenschaften von IF durch die gezielte Wahl von Kationen und Anionen angepasst werden können, sollte im Weiteren nach IF gesucht werden, die eine flacher verlaufende Siedelinie haben.

Tabelle 5–2: NH_3 -Massenkonzentration der reichen und armen Lösung und Lösungsumlauf des $NH_3 / [bmim][PF_6]$ AWP-Prozesses und einer konventionellen NH_3 / H_2O AWP (bei $t_{GEN_OUT} = 140^\circ C$)

	Absorber- / Verdampfer-Austrittstemperaturen, $t_{ABS_OUT} / t_{EVA_OUT}$ [$^\circ C$]	NH_3 / H_2O	$NH_3 / [bmim][PF_6]$
NH_3 Massenkonzentration in der reichen Lösung, ξ_{RSO} [kg/kg]	25 / 5	0,568	0,087
	35 / 5	0,479	0,062
	45 / 5	0,408	0,047
NH_3 Massenkonzentration in der armen Lösung, ξ_{PSO} [kg/kg]	25 / 5	0,137	0,020
	35 / 5	0,186	0,025
	45 / 5	0,221	0,031
Lösungsumlauf, f [-]	25 / 5	2,0	14,5
	35 / 5	2,9	26,2
	45 / 5	4,5	61,8

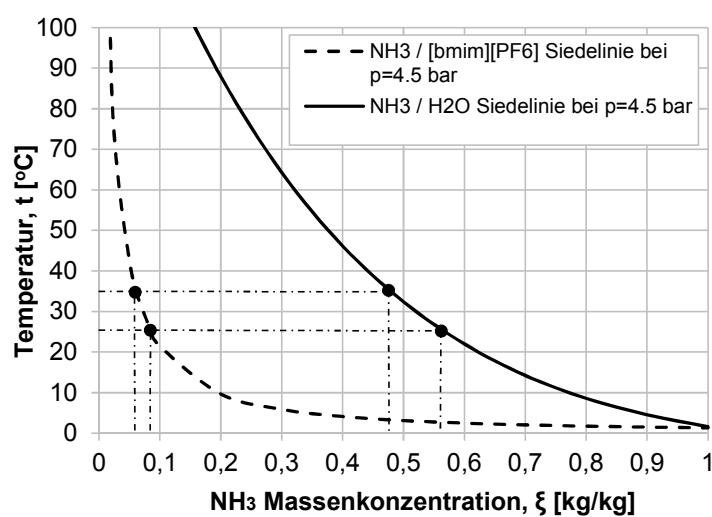


Abbildung 5–5: Siedelinien der Gemische $NH_3/[bmim][PF_6]$ und NH_3/H_2O bei einem Druck von 4,5 bar

Die Zunahme des Lösungsumlaufes (vgl. Tabelle 5-2) führt dazu, dass die Leistungen der einzelnen Komponenten bei einem konstanten Durchfluss der reichen Lösung stark abnehmen. Z.B. sind die Verdampfer-Leistung und die spezifische Lösungsmittelpumpen-Leistung in Abhängigkeit von der Austreiber-Austrittstemperatur in Abbildung 5-6 dargestellt. Es lässt sich daraus ableiten, dass um die gleiche Kälteleistung zu gewährleisten, größere Komponenten im Lösungsmittel-Kreislauf (Absorber, Austreiber, Lösungsmittelpumpe, Lösungsmittelwärmetauscher und Lösungsmitteldrossel) im Betrieb mit dem Stoffgemisch $NH_3/[bmim][PF_6]$ benötigt werden als im Betrieb mit NH_3/H_2O .

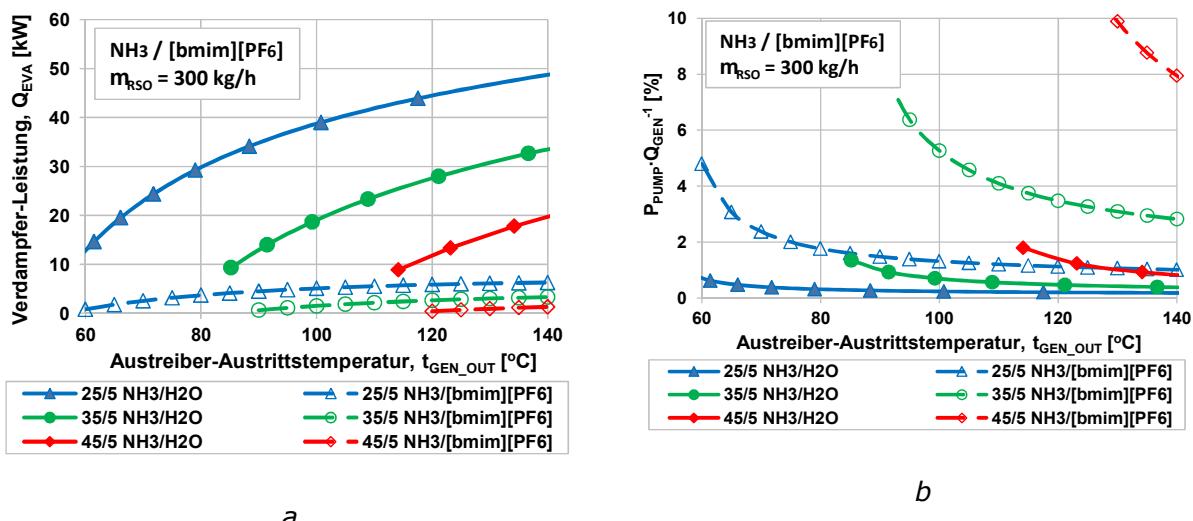


Abbildung 5-6: Verdampfer-Leistung und spezifische Lösungsmittelpumpen-Leistung in Abhängigkeit von der Austreiber-Austrittstemperatur eines $NH_3/[bmim][PF_6]$ AWP-Prozesses und einer konventionellen NH_3/H_2O AWP bei einem Durchfluss der reichen Lösung von 300 kg/h

Die Verdampfer-Leistungen sowie die spezifischen Lösungsmittelpumpen-Leistungen für die anderen untersuchten Gemische weisen ein ähnliches Verhalten auf und sind in Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8 dargestellt.

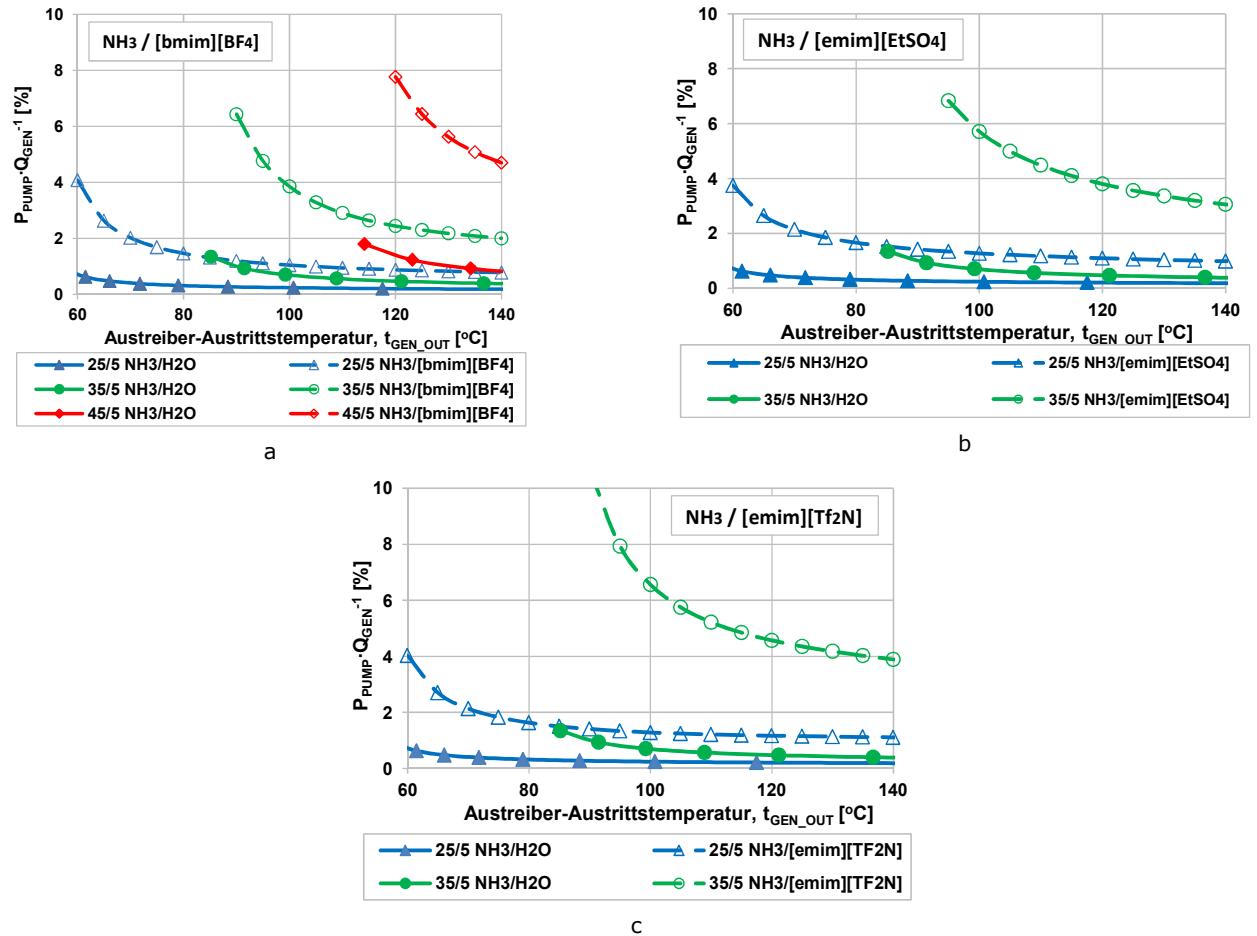


Abbildung 5-7: Spezifische Lösungsmittelpumpen-Leistung der untersuchten NH_3 /IF AWP-Prozesse und einer konventionellen NH_3/H_2O AWP: a – $NH_3/[bmim][BF_4]$; b – $NH_3/[emim][EtSO_4]$; c – $NH_3/[emim][TF_2N]$

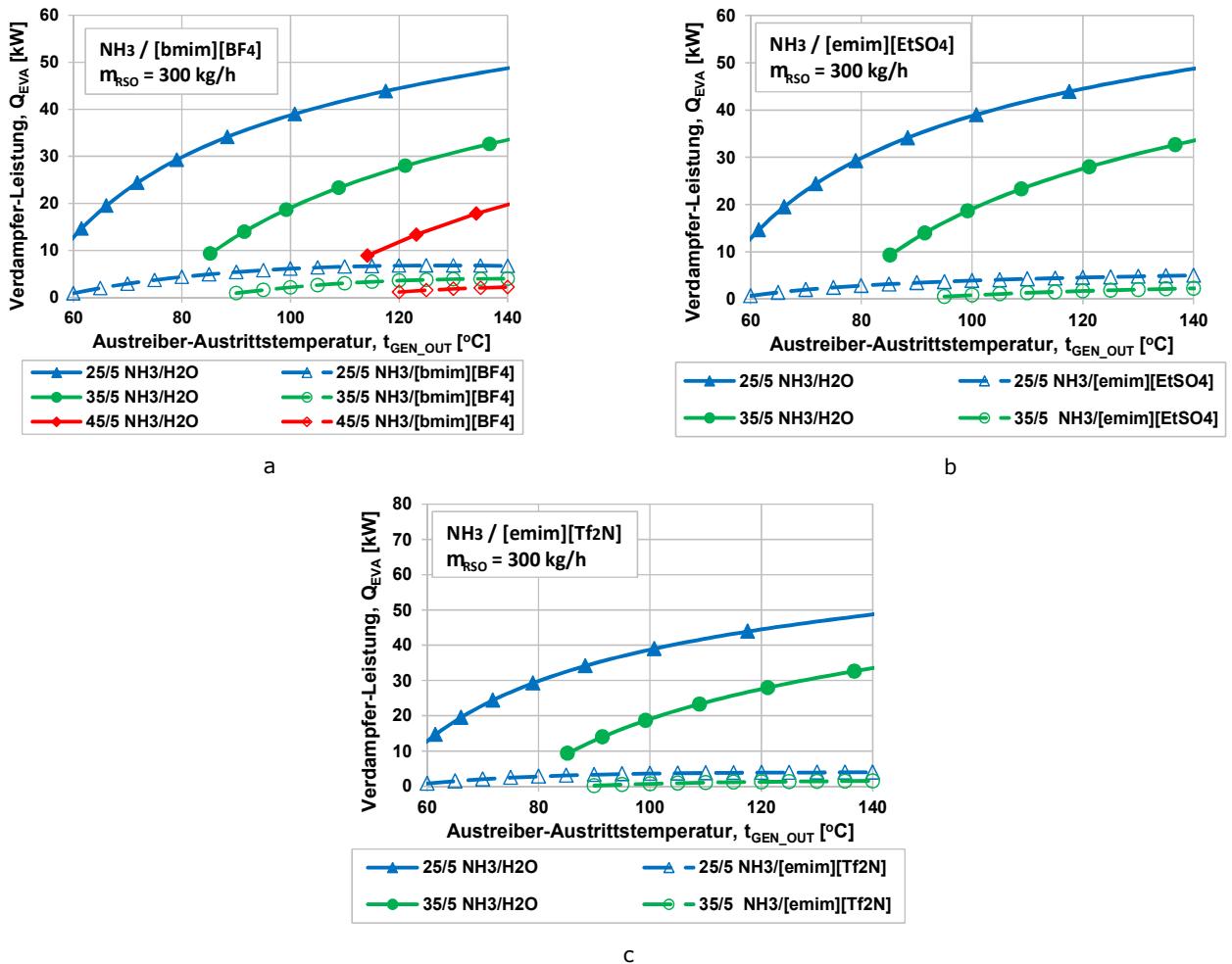


Abbildung 5-8: Verdampfer-Leistung der untersuchten NH_3 /IF AWP-Prozesse und einer konventionellen $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ AWP: a - $\text{NH}_3 / [\text{bmim}][\text{BF}_4]$; b - $\text{NH}_3 / [\text{emim}][\text{EtSO}_4]$; c - $\text{NH}_3 / [\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Nutzung von ionischen Flüssigkeiten in Absorptions-Wärmepumpen stellt eine vielversprechende neue Entwicklung dar. Das vorliegende Projekt ist eine technische Durchführbarkeitsstudie und dient vor allem zur Evaluierung der möglichen Potentiale und Anwendungen sowie zur Vorbereitung weiterer Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet.

Die Ziele dieses Projektes waren:

1. Detaillierte Kenntnisse über den derzeitigen Stand der Forschung und Entwicklung, bestehende Potentiale und mögliche Anwendungsgebiete im Bereich der IF zu erhalten;
2. Belastbare Stoffdaten und Simulationsmodelle ausfindig zu machen, die es erlauben, die zu erwartenden Betriebsbedingungen und die Effizienz von AWP mit IF abzuschätzen;
3. Die Identifikation von IF und entsprechenden Anwendungen zur detaillierten Analyse und für einen Vergleich mit konventionellen AWP-Prozessen;
4. Die Identifikation von potentiellen Projektpartnern für Folgeprojekte.

Literaturrecherche

Die Recherche der einschlägigen Literatur im Bereich der IF hat ergeben, dass diese als Absorptionsmittel mit Ammoniak, Wasser, Kohlendioxid und 2,2,2 Trifluoroethanol (TFE) verwendet werden können. Dabei werden ionische Flüssigkeiten hauptsächlich mit Ammoniak oder Wasser als Kältemittel in AWP-Prozessen untersucht.

In den Arbeiten von Yokozeiki und Shiflett (2007 a, b; 2008) wurden basierend auf gemessenen Dampf-Flüssig-Gleichgewichts-Daten Berechnungen von verschiedenen NH_3 / IF Arbeitsgemischen für AWP-Prozesse durchgeführt. Diese zeigen, dass die untersuchten NH_3 / IF AWP-Prozesse etwas geringere COP_C-Werte im Vergleich zu einer konventionellen NH_3 / H_2O AWP aufweisen. Allerdings wird bei den meisten IF keine Rektifikationskolonne im Prozess mit IF benötigt, um eine ausreichende NH_3 -Konzentration im ausgetriebenen Kältemittel-Dampf zu gewährleisten.

Die Verwendung von IF als Absorptionsmittel mit Wasser als Kältemittel in einem AWP-Prozess wird derzeit sowohl theoretisch als auch experimentell erforscht. Kühn et al. (2009) und Schneider et al. (2011) haben das Stoffgemisch $H_2O / IF3$ messtechnisch in einem AWP-Prüfstand untersucht. Die gemessenen Leistungszahlen im Kühlbetrieb mit dem Gemisch $H_2O / IF3$ waren um ca. 20% höher im Vergleich zu $H_2O / LiBr$. Allerdings führt die Verwendung von IF3 anstelle von Wasser zu einer Verringerung der Kälteleistung um ca. 35%.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Römich et al. (2011) berichtet. Sie haben eine Absorptionskälteanlage der Fa. „Sonnenklima“ mit den Gemischen $H_2O / [DEMA][MeSO_3]$ und $H_2O / LiBr$ betrieben. Die gemessenen COP_C-Werte waren ähnlich und die gemessene Kälteleistung sank von ca. 10,0 kW im Betrieb mit $H_2O / LiBr$ auf ca. 1,3 kW im Betrieb mit $H_2O / [DEMA][MeSO_3]$.

Zur Berechnung der AWP-Prozesse mit ionischen Flüssigkeiten sind sowohl die Stoffdaten der reinen IF als auch jene der Arbeitsstoffgemische notwendig. Diese Daten können in folgenden Stoffdatenbanken gefunden werden: die Dortmund Datenbank (DDB), „DelphIL“-Datenbank und „ILThermo“-Datenbank.

Die Kosten von ionischen Flüssigkeiten sind derzeit aufgrund der geringen produzierten Mengen noch relativ hoch. Man kann aber davon ausgehen, dass sich die Preise im Falle einer Massenproduktion noch stark reduzieren.

Auswahl der zu untersuchenden AWP-Prozesse

Im Rahmen dieser Arbeit war es geplant AWP-Prozesse mit ionischen Flüssigkeiten als Absorptionsmittel und mit Ammoniak und Wasser als Kältemittel mittels thermodynamischer Simulationen in ASPEN Plus zu untersuchen.

NH₃ / IF AWP-Prozesse: Die Simulationsergebnisse von Yokozeki und Shiflett (2007 a, b; 2008) wurden durch die am IWT durchgeführte Analyse der AWP-Prozesse mit IF bei verschiedenen Temperaturniveaus in den einzelnen Komponenten erweitert und mit einer konventionellen NH₃ / H₂O AWP verglichen. Aufgrund der fehlenden Messdaten der spezifischen Wärmekapazitäten der reinen IF, wurden nur vier Stoffgemische untersucht: NH₃ / [bmim][PF₆], NH₃ / [bmim][BF₄], NH₃ / [emim][EtSO₄] und NH₃ / [emim][TF₂N].

H₂O / IF AWP-Prozesse: Zur Untersuchung eines H₂O / IF AWP-Prozesses wurden die Stoffdaten von folgenden acht Stoffgemischen in den Online-Datenbanken gefunden: H₂O / [bmim][BF₄]; H₂O / [emim][BF₄]; H₂O / [emim][ETSO₄]; H₂O / [emim][TF₂N]; H₂O / [emim][TfO]; H₂O / [momim][BF₄]; H₂O / [mmim][DMP]. Dabei waren die Stoffdaten aufgrund der Temperatur- und Druck-Messbereiche für die Berechnung eines AWP-Prozesses nicht ausreichend. Die meisten Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten wurden bei einem Druck von 1 bar und bei Temperaturen über 100°C gemessen und müssten extrapoliert werden, um einen AWP-Prozess zu berechnen. Aus heutiger Sicht scheint eine belastbare simulationstechnische Analyse der AWP-Prozesse mit diesen Stoffdaten nicht möglich.

Thermodynamische Analyse der NH₃ / IF AWP-Prozesse am IWT

Die Simulationen der AWP-Prozesse wurden mit dem Softwareprogramm ASPEN Plus durchgeführt. Für die Simulationen mit IF wurde das thermodynamische Modell „NRTL“ und für die Simulationen einer konventionellen NH₃ / H₂O AWP das Modell „Peng-Robinson“ verwendet. Obwohl die berechneten Stoffdaten im verwendeten Bereich mit relevanten Unsicherheiten behaftet sind, scheint eine Analyse des Prozesses hinsichtlich folgender Punkte möglich:

- zur Vorauswahl für weitere Untersuchungen von IF als Absorptionsmittel für das Kältemittel NH₃ in einem AWP-Prozess;
- zur Analyse des prinzipiellen Einflusses der Temperaturniveaus im AWP-Prozess auf die Leistungszahl;
- für den Vergleich der Leistungen einzelner Komponenten des NH₃ / IF AWP-Prozesses und einer konventionellen NH₃ / H₂O AWP.

Die höchsten COP_C-Werte wurden für das Gemisch NH₃/[bmim][PF₆] berechnet. Der AWP-Prozess mit diesem Gemisch scheint für bestimmte Randbedingungen effizienter als eine konventionelle NH₃/H₂O AWP zu sein ($t_{ABS_OUT} / t_{EVA_OUT} = 25 / 5^\circ\text{C}$ und $t_{GEN_OUT} > 75^\circ\text{C}$ und $t_{ABS_OUT} / t_{EVA_OUT} = 35 / 5^\circ\text{C}$ und $t_{GEN_OUT} > 115^\circ\text{C}$).

In Bezug auf den technischen Aufwand wird beim AWP-Prozess mit IF keine Rektifikationskolonne benötigt. Die Simulationsergebnisse haben aber auch gezeigt, dass der Einsatz von IF im Vergleich zu Wasser zur Verringerung der Kälteleistung bei gleichem Durchfluss der reichen Lösung führt. D.h. um die gleiche Kälteleistung wie im Betrieb mit NH₃/H₂O zu erreichen, werden im Betrieb mit IF größere Komponenten im Lösungsmittel-Kreislauf (Absorber, Austreiber, Lösungsmittelpumpe, Lösungsmittelwärmetauscher und Lösungsmitteldrossel) benötigt.

Um dieses Problem zu vermeiden, müssten neue IF gefunden werden, die eine flacher verlaufende Siedelinie haben.

Ausblick und Empfehlungen

Basierend auf den Simulationsergebnissen, kann gesagt werden, dass die untersuchten NH₃ / IF Stoffgemische aus heutiger Sicht mit dem konventionellen NH₃ / H₂O Stoffpaar noch nicht konkurrenzfähig sind. Es ist weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf bzgl. folgender Aspekte notwendig:

- neue IF mit einer flacher verlaufenden Siedelinie müssen gefunden werden;
- zur Verbesserung der Qualität der Simulationsergebnisse sind Messdaten – im für die Simulation relevanten Temperatur- und Druckbereich – notwendig. Dabei benötigt man sowohl Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten als auch kalorische Daten, wie z.B. die spezifischen Wärmekapazitäten oder die Lösungswärme der Arbeitsstoffgemische;
- zur Validierung der Simulationsergebnisse und zum Sammeln erster Betriebserfahrungen mit IF sind experimentelle Untersuchungen in einem AWP-Prüfstand unumgänglich.

Die aus der Recherche erhobenen Stoffdaten für die Arbeitsstoffgemische H₂O / IF und CO₂ / IF sind für die zur Berechnung der AWP-Prozesse notwendigen Temperatur- und Druckbereiche nicht ausreichend und Simulationsergebnisse wären daher nicht belastbar. Zukünftig sollte daher verstärkt an den Stoffdaten im relevanten Temperatur- und Druckbereich gearbeitet werden.

Im Rahmen dieses Projektes war geplant ein Folgeprojekt zu initiieren, um die gewonnenen theoretischen Ergebnisse zu validieren und neue vielversprechende ionische Flüssigkeiten zu finden. Aus diesem Grund wurde eine Marktstudie durchgeführt. Die gefundenen Hersteller von IF sowie einige ausländische Universitäten wurden bzgl. der möglichen Zusammenarbeit in diesem Gebiet kontaktiert. Derzeit wird nach passenden Förderungsmöglichkeiten gesucht, um ein Folgeprojekt zu beantragen.

7 Literaturverzeichnis

- Cai W., Sen M., Paolucci S. (2007), "Dynamic modeling of an absorption refrigeration system using ionic liquids", 2007 ASME international mechanical engineering congress and exposition, Seattle, Washington, USA.
- Fernandez, A.; Garcia, J.; Torrecilla, J. S.; Oliet, M.; Rodriguez, F. (2008), J. Chem. Eng. Data 53 (7), 1518-1522.
- Ge, R.; Hardacre, C.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W. (2007), J. Chem. Eng. Data 52 , 1819-1823.
- Ge, R.; Hardacre, C.; Jacquemin, J.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W. (2008), J. Chem. Eng. Data 53 , 2148-2153.
- Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Reddy, R. G.; Rogers, R. D. (2003), "Ionic liquids as green solvents: progress and prospects", ACS Symposium Series; Vol. 856, Ch. 11, 121-133, Washington.
- Kim K., Shin B., Lee H., Ziegler F. (2004), "Refractive index and heat capacity of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, and vapor pressure of binary systems for 1-butyl-3-methylimidazolium bromide + trifluoroethanol and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + trifluoroethanol", Fluid Phase Equilibria, Volume 218, 215–220.
- Krummen, M.; Wasserscheid, P.; Gmehling, J. (2002), J. Chem. Eng. Data 47 , 1411-1417.
- Kühn A., Buchin O., Seiler M., Schwab P., Ziegler F. (2009), "Ionic liquids – a promising solution for solar absorption chillers?", 3rd International Solar Air-Conditioning Conference, Palermo, Italy.
- Rebelo, L. P. N.; Najdanovic-Visak, V.; Visak, Z. P.; Nunes da Ponte, M.; Szydlowski, J.; Cerdeirinha, C. A.; Troncoso, J.; Romani, L.; Esperanca, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; de Sousa, H. C. (2004), Green Chem. 6 (8), 369-381.
- Rodriguez, H.; Brennecke, J. F. (2006), J. Chem. Eng. Data 51 (6), 2145-2155.
- Rölich C., Schaber K., Berndt F., Schubert S. (2008) „Arbeitsstoffgemische mit ionischen Flüssigkeiten für Absorptionswärmepumpen und Absorptionskältemaschinen“ Abschlussbericht, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, AZ 22979, s. 44.
- Rölich C., Merkel N., Schaber K., Schubert T., Koch M. (2011) "A comparison between lithium bromide – water and ionic liquid – water working solution for absorption refrigeration cycles", International Congress of Refrigeration 2011, August 21 – 26, Prag, Tschechien.
- Sanchez, L. G.; Espel, J. R.; Onink, F.; Meindersma, G. W.; De Haan, A. B. (2009), J. Chem. Eng. Data 54 , 2803-2812.
- Schneider M., Schneider R., Zehnacker O., Buchin O., Cudok F., Kühn A., Meyer T., Ziegler F., Seiler M., (2011), "Ionic liquids: new high-performance working fluidsfor absorption chillers and heat pumps", International Sorption Heat Pump Conference (ISHPC11), Padua, Italy.

- Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. (2002), ACS Symp, Ser, 819 , 34-49.
- Seiler M., Schwab P., Ziegler F., (2008), "Sorption systems using ionic liquids", International sorption heat pump conference (ISHPC08), Seoul, South Korea.
- Sen M. und Paolucci S. (2006), "Using carbon dioxide and ionic liquids for absorption refrigeration", 7th IIR Gustav Lorentzen conference on natural working fluids, Trondheim, Norway.
- Shiflett M. B., Yokozeki A. (2008) "Mixtures of Ammonia and Ionic Liquids" US Patent 2008/0153697 A1, 26/01/2008.
- Tomida, D.; Kenmochi, S.; Tsukada, T.; Qiao, K.; Yokoyama, C. (2007), Int. J. Thermophys. 28 (4), 1147-1160.
- Valderrama J., Robles P. (2007) "Critical Properties, Normal Boiling Temperatures and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids", Ind. Eng. Chem. Res., 46, 1338 – 1344.
- Valderrama J., Robles P. (2007) "Critical Properties, Normal Boiling Temperatures and Acentric Factors of another 200 Ionic Liquids", Ind. Eng. Chem. Res., 47, 1318 – 1330.
- Valderrama J., Sanga W. (2008) "Critical Properties and Vapor Pressure of Twenty Imidazolium based Ionic Liquids used in Extraction Bioprocesses", 2nd International Symposium on Biothermodynamcis, Frankfurt, Germany.
- Van Valkenburg, M. E.; Vaughn, R. L.; Williams, M.; Wilkes, J. S. (2005), Thermochim. Acta 425, 181-188.
- Verevkin S. (2008) "Predicting Enthalpy of Vaporization of Ionic Liquids: A Simple Rule for a Complex Property", Angew. Chem., 120, 5149 – 5152.
- Yokozeki A., Shiflett M. B. (2007):
- "Vapor-liquid equilibria of ammonia + ionic liquid mixtures", Appl. Energy, 2007, 84, 12, 1258-1273
 - "Ammonia solubilities in room-temperature ionic liquids", Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 46, 5, 1605-1610

8 Anhang

Tabelle 8-1: Stoffdatenberechnung verschiedener NH₃/IF Stoffgemische in ASPEN Plus

Nr.	Stoffpaar	Verwendete Stoffdaten	Rel. Abweichungen, %	Literaturquelle
1	$NH_3/[bmim][BF_4]$	Kritische Daten $[bmim][BF_4]$	-	Valderrama und Robles (2007)
		Verdampfungsenthalpien $[bmim][BF_4]$	-	Verevkin (2008)
		Dampfdruck $[bmim][BF_4]$	-0,0/+0,1	Valderrama und Robles (2007)
		Dichte $[bmim][BF_4]$	-1,5/+1,0	Rodriguez und Brennecke (2006)
		Wärmeleitfähigkeit $[bmim][BF_4]$	-0,2/+0,2	Van Valkenburg et al. (2005)
		Viskosität $[bmim][BF_4]$	-3,3/+4,5	Sanchez et al. (2009)
		Spezifische Wärmekapazität $[bmim][BF_4]$		Rebelo et al. (2004)
2	$NH_3/[bmim][PF_6]$	Kritische Daten $[bmim][PF_6]$	-	Valderrama und Robles (2007)
		Verdampfungsenthalpien $[bmim][PF_6]$	-	Verevkin (2008)
		Dampfdruck $[bmim][PF_6]$	-0,3/+0,1	Valderrama und Robles (2007)
		Dichte $[bmim][PF_6]$	-0,1/+0,1	Seddon et al. (2002)
		Wärmeleitfähigkeit $[bmim][PF_6]$	-1,0/+1,1	Tomida et al. (2007)
		Viskosität $[bmim][PF_6]$	-3,5/+3,4	Seddon et al. (2002)
		Spezifische Wärmekapazität $[bmim][PF_6]$		Holbrey et al. (2003)
3	$NH_3/[emim][EtSO_4]$	Kritische Daten $[emim][EtSO_4]$	-	Valderrama und Robles (2007)

Nr.	Stoffpaar	Verwendete Stoffdaten	Rel. Abweichungen, %	Literaturquelle
		Verdampfungsenthalpien [emim][EtSO ₄]	-	Verevkin (2008)
		Dampfdruck [emim][EtSO ₄]	-0,1/+0,2	Valderrama und Robles (2007)
		Dichte [emim][EtSO ₄]	-0,0/+0,0	Fernandez et al. (2008)
		Wärmeleitfähigkeit [emim][EtSO ₄]	-0,3/+0,3	Ge et al. (2007)
		Viskosität [emim][EtSO ₄]	-1,8/+2,2	Seddon et al. (2002)
		Spezifische Wärmekapazität [emim][EtSO ₄]		Ge et al. (2008)
		VLE-Daten NH ₃ /[emim][EtSO ₄]	-4,6/+7,8	Shiflett und Yokozeki (2008)
4	NH ₃ /[emim][TF ₂ N]	Kritische Daten [emim][TF ₂ N]	-	Valderrama und Robles (2007)
		Verdampfungsenthalpien [emim][TF ₂ N]	-	Verevkin (2008)
		Dampfdruck [emim][TF ₂ N]	-0,0/+0,2	Valderrama und Robles (2007)
		Dichte [emim][TF ₂ N]	-0,0/+0,0	Krummen et al. (2008)
		Wärmeleitfähigkeit [emim][TF ₂ N]	-0,3/+0,3	Ge et al. (2007)
		Viskosität [emim][TF ₂ N]	-3,1/+3,3	Seddon et al. (2002)
		Spezifische Wärmekapazität [emim][TF ₂ N]		Ge et al. (2008)
		VLE-Daten NH ₃ /[emim][TF ₂ N]	-6,5/+12,6	Shiflett und Yokozeki (2008)

Tabelle 8-2: Berechnete binäre Parameter („NRTL“) der untersuchten NH₃/ IF Gemische

Binäre Parameter („NRTL“)	Arbeitsstoffgemisch			
	NH ₃ /[bmim][BF ₄]	NH ₃ /[bmim][PF ₆]	NH ₃ /[emim][EtSO ₄]	NH ₃ /[emim][Tf ₂ N]
a _{ij}	-2,2923	-2,1526	0,8577	0,6349
a _{ji}	2,6581	-0,4431	-4,9256	-0,2403
b _{ij}	-822,1624	616,6988	-561,9327	1172,9705
b _{ji}	2005,6602	-153,0923	1550,4116	149,1803
c _{ij}	-0,0107	0,4451	0,4700	1,8330
d _{ij}	-3,3196 · 10 ⁻⁴	1,0773 · 10 ⁻²	-6,5281 · 10 ⁻⁴	-
e _{ij}	-0,4288	-	-	7,620710 ⁻³
e _{ji}	0,3455	-	-	-5,860410 ⁻²
f _{ij}	-0,0148	-	-	-9,848610 ⁻³
f _{ji}	-7,2157 · 10 ⁻³	-	-	-1,997810 ⁻³

IMPRESSIONUM

Verfasser

TU Graz, Institut für Wärmetechnik (IWT)
Rechbauerstrasse 12 , 8010 Graz
Tel.: +43 (0) 316 873 - 0
Fax: +43 (0) 316 873 - 6562 (Portier)
E-Mail: info@TUGraz.at

Projektleiter

- René Rieberer

Projektbearbeiter

- Oleksandr Kotenko
- Harald Moser
- Gerald Zotter

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber

Klima- und Energiefonds
Gumpendorfer Straße 5/22
1060 Wien
officel@klimafonds.gv.at
www.klimafonds.gv.at

Disclaimer

Die Autoren tragen die alleinige Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts. Er spiegelt nicht notwendigerweise die Meinung des Klima- und Energiefonds wider.

Der Klima- und Energiefonds ist nicht für die Weiternutzung der hier enthaltenen Informationen verantwortlich.

Gestaltung des Deckblattes

ZS communication + art GmbH