

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

**Ermittlung von Stoffpaaren für  
Absorptionswärmepumpen mit Hilfe von prädiktiven  
Modellen**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik

der Universität Rostock

vorgelegt von

Andrea Johanna Fischer, geb. Baumgärtner

aus Griesheim

Rostock, 2025

Jahr der Einreichung: 2024

Jahr der Verteidigung: 2025

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Karsten Müller, Universität Rostock, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik

Prof. i. R. Dr.-Ing. Wolfgang Arlt, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik

## Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines Forschungsprojektes des Energiecampus Nürnberg. Dieses durfte ich während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg bearbeiten.

Herrn Prof. Karsten Müller möchte ich für die Betreuung des Themas, die bereits im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am TVT Erlangen als Fachgruppenleiter begann, und die Übernahme des Erstvorsitzes danken. Der fachliche Austausch sowie die Unterstützung in vielzähligen Fragestellungen haben diese Arbeit bereichert – unter anderem indem die Entwicklung ein Gruppenbeitragsmethode für die Wärmekapazität von ILs dazu geführt hat, dass eine größere Menge an Daten für diese Arbeit zugänglich gemacht wurden.

Herrn Prof. Arlt danke ich für das große Vertrauen bei der Wahl des Themas, den fachlichen Rat während der Promotionszeit, sowie den persönlichen Austausch, der auch neben dem Universitätsalltag nicht zu kurz kam.

Ein Dank gilt auch der weiteren Prüfungskommission, für die positive Atmosphäre.

Meinen Studenten, meine Masteranden, Bacheloranden und Hiwis Michael B., Dimitrij, Marianne, Stefanie, Felicitas, Kerstin, Michael S. und Anja, danke ich für ihre Beiträge und die gemeinsame Entwicklung des Themas - ohne euch wäre diese Zeit nur halb so schön gewesen.

Meinen TVT-Kollegen danke ich für die gemeinsame Zeit. Nicht nur die fachlichen Diskussionen sondern auch die gemeinsamen Aktivitäten, wie das gemeinsame Kickern und die vielen abendlichen Veranstaltungen, haben diese Zeit sehr geprägt.

Meiner Familie, insbesondere meinem Mann Armin, danke ich aber am meisten: für das unermüdliche Vertrauen und die Unterstützung während dieser Zeit.

*“If you can't explain it simply, you don't understand it well enough.”*

*“Wer es nicht einfach erklären kann, hat es auch noch nicht verstanden.”*

Albert Einstein

Teile der Dissertation sind in folgenden Publikationen erschienen.

- 1 Adametz, P.; Baumgärtner, A.; Kohler, T.; Obermeier, J.; Siebert, D.; Müller, K.; Analysis of the Potential for Improvement of Chemical-Energy Transformation Processes. *Chemical Engineering & Technology* 40 (2017), S. 1115-1123

Teile der Dissertation sind in folgenden Konferenzbeiträgen erschienen.

- 1 Baumgärtner, A.; Beck, M.; Müller, K.; Arlt, W.; Einsatz von COSMO-RS zur Auswahl von Arbeitsstoffpaaren für Absorptionswärmepumpen. Vortrag auf dem *Thermodynamik Kolloquium 2013* (2013) in Hamburg
- 2 Baumgärtner, A.; Beck, M.; Müller, K.; Arlt, W.; Approach for the Selection of an Innovative Working Pair for Absorption Chillers and Heat Pumps. Vortrag auf dem *AIChE Annual Meeting* (2013) in San Francisco, Kalifornien
- 3 Baumgärtner, A.; Beck, M.; Müller, K.; Arlt, W.; Thermodynamic considerations for the Working Pair Selection in Absorption Chillers. Vortrag auf dem *27th European Symposium on Applied Thermodynamics* (2014) in Eindhoven, Niederlande
- 4 Baumgärtner, A.; Müller, K.; Arlt, W.; Wärmetransporteigenschaften alternativer Arbeitsstoffe für Absorptionswärmepumpen. Poster auf dem *Thermodynamik-Kolloquium 2014* (2014) in Stuttgart
- 5 Baumgärtner, A.; Müller, K.; Arlt, W.; Verfahrenstechnische Aspekte der Kühlung von Photovoltaikmodulen. Poster auf der *ProcessNet-Jahrestagung und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen* (2014) in Aachen
- 6 Baumgärtner, A.; Müller, K.; Arlt, W.; Working pair selection for absorption heat converters using COSMO-RS. Vortrag auf dem *4th COSMO-RS-Symposium* (2015) in Bonn
- 7 Baumgärtner, A.; Müller, K.; Arlt, W.; Working pair selection for absorption heat converters using predictive models. Vortrag auf dem *28th European Symposium on Applied Thermodynamics* (2015) in Athen, Griechenland

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	I
Symbolverzeichnis .....	IV
Abstract .....	IX
1. Einleitung und Zielsetzung .....	1
2. Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 Kältemaschinen und Wärmepumpen .....	3
2.1.1 Kompressionswärmepumpe (KWP).....	6
2.1.2 Absorptionswärmepumpe Typ I.....	7
2.1.3 Absorptionswärmepumpe Typ II.....	11
2.1.4 Arbeitsstoffpaare für Absorptionswärmepumpen .....	13
2.2 Ionische Flüssigkeiten.....	16
2.3 Phasengleichgewichte .....	19
2.3.1 Aktivität und Aktivitätskoeffizient.....	20
2.3.2 Phasengleichgewichtsbeziehung .....	22
2.4 Prädiktive Berechnungsmodelle .....	24
2.4.1 COSMO-RS.....	25
2.4.2 Gruppenbeitragsmethoden.....	26
2.4.3 Viskosität von Stoffpaaren auf Basis von Ionischen Flüssigkeiten .....	27
3. Material und Methoden .....	29
3.1 Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten mittels COSMO $therm$ .....	29
3.2 Modellierung der Absorptionswärmepumpe .....	30
3.3 Vorgehen zur Ermittlung alternativer Stoffpaare für Absorptionswärmepumpen.....	32
4. Vergleich der Stoffdaten aus Modell und Experiment .....	36
4.1 Dampf-Flüssig-Gleichgewicht der Stoffpaarung Wasser / IL .....	36
4.2 Viskosität von Arbeitsstoffpaaren.....	41
4.3 Dichte von Arbeitsstoffpaaren .....	46

---

5.	Prädiktives Screening von Stoffpaaren für Absorptionswärmepumpen.....	49
5.1	Analyse des konventionellen Stoffpaars Wasser / LiBr.....	49
5.1.1	Lösungseigenschaften von Wasser / LiBr.....	50
5.1.2	Spezifische Wärmekapazität von Wasser / LiBr-Mischungen.....	54
5.2	Analyse der Einflussparameter auf Absorptionswärmepumpen.....	55
5.2.1	Pareto-Analyse von Stoff- und Apparateigenschaften.....	55
5.2.2	Parameterstudie zum Einfluss von verschiedenen Stoffeigenschaften.....	61
5.3	Entwicklung einer Auswahlmethodik für Absorptionswärmepumpen.....	65
5.3.1	Systematik anhand der Druckerniedrigung.....	68
5.3.2	Klassifizierung von Absorptionsmitteln anhand des Löslichkeitsverhaltens.....	82
5.3.3	Systematik anhand der Wärmekapazität des Absorptionsmittels.....	93
5.3.4	Systematik nach Molekulargewicht.....	100
5.3.5	Schlussbetrachtung der Auswahlmethodik.....	108
5.4	Anwendung der Auswahlmethodik und Vergleich zu Wasser / LiBr.....	110
5.4.1	Auswahl und Vergleich der Topkandidaten für AWP Typ I.....	110
5.4.2	Auswahl und Vergleich der Topkandidaten für AWP Typ II.....	113
6.	Zusammenfassung.....	117
7.	Literaturverzeichnis.....	120
A.	Anhang.....	127
A.1	Vergleich der Stoffdaten aus Modell und Experiment.....	127
A.2	Parameterstudie.....	133
A.3	Entwicklung der Auswahlmethodik.....	136
A.4	Vergleich der Topkandidaten.....	145
A.5	Vorgehen zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten.....	147
A.6	Modellierung der Absorptionswärmepumpe.....	150
A.7	Modellierung der Stoffdaten in Aspen Plus®.....	152
A.7.1	Dampfdruck.....	152
A.7.2	Verdampfungsenthalpie.....	153

---

A.7.3	Spezifische Wärmekapazität .....	153
A.7.4	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht .....	155
A.8	Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Stoffeigenschaften.....	156
A.8.1	Karl-Fischer-Titration .....	157
A.8.2	Messung der Viskosität .....	157
A.8.3	Messung der Dichte.....	159
A.9	Sensitivitätsanalyse der Wärmeübertrager als Einzelkomponenten .....	159
A.10	Ergänzung zur Parameterstudie zum Einfluss verschiedener Stoffeigenschaften ....	173
A.10.1	Parameterstudie zur AWP Typ I .....	175
A.10.2	Parameterstudie zur AWP Typ II .....	188

## Symbolverzeichnis

### Lateinische Symbole

Zeichen	Bedeutung	Einheit
$a$	Aktivität	-
A, B, C	Parameter	-
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$f$	Fugazität	bar
$f$	Umlaufverhältnis	-
$g$	Gibbs'sche Energie	$\text{J mol}^{-1}$
$g^E$	Gibbs'sche Exzessenthalpie	$\text{J mol}^{-1}$
$h$	Enthalpie	$\text{kJ kg}^{-1}$
$\dot{m}$	Massenstrom	$\text{kg s}^{-1}$
$m_3$	Gittergröße in den Turbomole-Rechnungen	-
$n$	Phase n	-
$n$	Molmenge	mol
$P$	Druck	bar
$P$	Leistung	W
$P_i$	Partialdruck der Komponente i	bar
$P_{0i}^{LV}$	Dampfdruck der Reinstoffes i	bar
$\dot{Q}$	Wärmemenge	W
R	Universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$T$	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$\bar{v}_i^E$	Exzessvolumen	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$w_i$	Massenbruch der Komponente i	$\text{kg kg}^{-1}$
$x_i$	Molenbruch der Komponente i in der Flüssigphase	$\text{mol mol}^{-1}$
$y_i$	Molenbruch der Komponente i in der Dampfphase	$\text{mol mol}^{-1}$

### Griechische Symbole

Zeichen	Bedeutung	Einheit
$\alpha$	Phase alpha	-
$\beta$	Phase beta	-
$\gamma$	Gamma, Aktivitätskoeffizient	-
$\Delta$	Delta, Differenz	-

$\varepsilon$	Wirkungsgrad	-
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante	A s V <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient	-
$\mu$	Chemisches Potential	-
$\eta$	Dynamische Viskosität	mPa s
$\pi_{0i}$	Poyntingfaktor	-
$\rho$	Dichte	g cm <sup>-3</sup>
$\sigma$	Oberflächenladungsdichte	C m <sup>-2</sup>
$\sigma$	Standardabweichung (hier: von der Dichte)	g cm <sup>-3</sup>

### Abkürzungen

Zeichen	Bedeutung
A	Absorber
AM	Absorptionsmittel
AWP	Absorptionswärmepumpe
BP	Becke-Perdew
COP	Coefficient of Performance, Leistungszahl
COSMO	Conductor-like screening model
COSMO-RS	Conductor-like screening model for real solvents
D	Desorber
DAWP	Diffusionsabsorptionswärmepumpe
DDB	Dortmunder Datenbank
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPPR	Datenbank des Design Institute for Physical Properties
ENRTL	Elektrolyt-NRTL
GAHP	Gasabsorptionswärmepumpe
GWP	Gaswärmepumpe
IL	Ionische Flüssigkeit
K	Kondensator
KKM	Kompressionskältemaschine
KM	Kältemittel
KWP	Kompressionswärmepumpe
LiBr	Lithiumbromid
LLE	Liquid-liquid-Equilibrium, Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht
NRTL	Non-random-two-liquid

RI	Resoltuion-of-the-identity
SHX	Solution heat exchanger, Lösungswärmeübertrager
SLE	Solid-Liquid-Equilibrium, Fest-Flüssig-Gleichgewicht
TZVP	Triple-Zeta-Valenz-Potential
UNIFAC	UNIQUAC functional-group activity coefficients
UNIQUAC	Universal Quasichemical
V	Verdampfer
VLE	Vapor-Liquid-Equilibrium, Dampf-Flüssig-Gleichgewicht
WP	Wärmepumpe
WÜ	Wärmeübertrager

### Indizes

<b>Zeichen</b>	<b>Bedeutung</b>
0	Reinstoff
*cav	Kavität, Hohlraum
*disp	Dispersive Wechselwirkungen
*el	Elektrostatistische Wechselwirkungen
*rep	Repulsive Wechselwirkungen
*sol	Solvatation, Lösungsvorgang
+	Referenzzustand
—	Partielle molare Größe
$\infty$	unendlich
A	Absorber
AM	Absorptionsmittel
AM-Kreislauf	Absorptionsmittelkreislauf
Anion	Anion
Arbeit	Arbeitsbereich
arm	Kältemittelarm
aus	Ausgehender Strom
binär	Binäres System
C	Kombinatorischer Anteil
C	COSMOtherm
D	Desorber
E	Experimentell
E	Exzessgröße

---

ein	Eingehender Strom
el	elektrisch
ges	kältemittelreicher Strom
h	Hohes Druckniveau bzw. Temperaturniveau
i	Komponente i
ideal	Ideales Verhalten
Ion	Kation bzw. Anion
j	Komponente j
K	Kondensator
kalt	Kalte Seite des Wärmeübertragers
Kation	Kation
KM	Kältemittel
Korrektur	Korrekturterm
krit	Kritische (Temperatur )
L	Liquid, Flüssigkeit
LV	Siedezustand
m	Mittleres (Temperatur-)niveau
m	Anzahl der Alkylketten
M	Mischung
max	maximal
min	minimal
n	Länge der Alkylketten
neu	Neu berechneter Wert
orig	Ursprünglicher Wert
P	Druck
r	reduziert
real	tatsächlich, real übertragene Wärmemenge
reich	kältemittelreich
S	Segment, System
ternär	Ternäres System
u	Niedrigeres / Unteres Druckniveau bzw. Temperaturniveau
V	Verdampfer
V	Vapor, Dampf
warm	Warme Seite des Wärmeübertragers

**Kennzahlen**

Definition	Gleichungsnummer
$COP_{KWP,Kälte} = \frac{\dot{Q}_V}{P_{el}}$	(2-1)
$COP_{KWP,Wärme} = \frac{\dot{Q}_K}{P_{el}}$	(2-2)
$COP_{AWP \text{ Typ I},Kälte} = \frac{\dot{Q}_V}{\dot{Q}_D + P_{el}}$	(2-3)
$COP_{AWP \text{ Typ I},Wärme} = \frac{\dot{Q}_K + \dot{Q}_A}{\dot{Q}_D + P_{el}}$	(2-4)
$\Delta w = w_{i,arm} - w_{i,reich}$	(2-5)
$f = \frac{\dot{m}_{\text{kältemittelreiche Lösung}}}{\dot{m}_{\text{Kältemittel}}}$	(2-6)
entspricht $f_{AWP \text{ Typ I}} = \frac{\dot{m}_3}{\dot{m}_7}$ bzw. $f_{AWP \text{ Typ II}} = \frac{\dot{m}_6}{\dot{m}_7}$	
$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_{real}}{\dot{Q}_{max}} = \frac{\dot{Q}_{SHX}}{\dot{Q}_{max}}$	(2-10)
$COP_{AWP \text{ Typ II}} = \frac{\dot{Q}_A}{\dot{Q}_V + \dot{Q}_D + P_{el,K-V} + P_{el,D-A}}$	(2-13)
relative Effizienzsteigerung = $\frac{COP_{\text{Optimierter Prozess}}}{COP_{\text{Standardprozess}}} \cdot 100 \%$	(5-1)

## Abstract

Absorption chillers and heat pumps have been analyzed as an alternative to compression refrigeration machines to provide heat and cold. This work examines the substance class of ionic liquids in the working pair of refrigerant and absorption media for absorption chillers (AWP Type I) and heat transformers (AWP Type II) to substitute water / lithium bromide (LiBr), which suffers from drawbacks like low efficiency, corrosiveness, crystallization and large system size. A method is developed to identify competitive working pairs to water / LiBr with high performance (high COP, low solution circulation ratio). A fully predictive concept is presented based on process simulation and COSMO-RS derived activity coefficients.

Comparing literature data to data derived using COSMO-RS, sequencing is predicted well, though the difference of the simulated maximum COP was up to 6 % for AWP Type I and 7 % for AWP Type II. Whereas, the standard deviation for the COP was 0.04 for AWP Type I and 0.03 for AWP Type II. Sensitivity analysis showed that substance properties impact the COP significantly in comparison to the apparatus' properties (like heat exchanger efficiency). As the refrigerant properties enthalpy of vaporization and heat capacity are critical regarding COP, water is the refrigerant of choice for domestic applications. Thus, performance increase must be achieved via the absorption medium, ionic liquid. Selection criteria to reduce the number of potential working pairs were analyzed subsequently. It could be shown that via the decrease of the partial pressure in dependence of the composition the sequencing of working pairs regarding the COP could be estimated. Using the activity coefficients at infinite dilution, it could be shown that classification of working pairs in three classes made it possible to distinguish different solution types with characteristic potential in absorption heat pumps. Further differentiation could be achieved using the information of molecular weight and heat capacity of the ionic liquids. It was found that the impact of the heat capacity was bigger for working pairs with small attractive interactions with the refrigerant, although the impact is small in general.

Three candidates derived from the presented method were compared to the benchmark process water / LiBr. It could be shown that working pairs of similar performance were detected. For AWP Type I water / LiBr ( $COP_{max} = 0,83$ ) could be substituted by water / [N1111][C1SO3] ( $COP_{max} = 0,79$ ), water / [N1111][Nitrat] ( $COP_{max} = 0,79$ ) or water / [N1132OH][C1SO4] ( $COP_{max} = 0,87$ ). Water / [N1111][2C1PO2] ( $COP_{max} = 0,51$ ), water / [N1111][HCO3] ( $COP_{max} = 0,50$ ) and water / [N1111][Nitrat] ( $COP_{max} = 0,49$ ) could compete with water / LiBr ( $COP_{max} = 0,49$ ) in AWP Type II.

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Vor dem Hintergrund des Verbots einiger Kältemittel für Kompressionskältemaschinen aufgrund deren Ozonschädigungspotential (Montreal Protokoll, [1]) und durch die Begrenzung der Emission von Treibhausgasen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,...) zur Eindämmung der Klimaerwärmung (Kyoto Protokoll, [2]) entstand eine Nachfrage nach alternativen Kältemitteln, die die genannten Kriterien erfüllen. Darüber hinaus gewinnen der Wunsch und die Notwendigkeit der energieeffizienten Nutzung von Ressourcen zunehmend an Bedeutung.

Kühlung und Raumklimatisierung sind heutzutage überall präsent. Der Strombedarf in Ländern wie Japan und den USA, in denen die Klimatisierung von Räumen starke Nachfrage erfährt, steigt vor allem in den Sommermonaten [3]. Zur Einsparung von Primärenergie unter Berücksichtigung der oben genannten Ziele, gilt es neue Methoden zu entwickeln oder bestehende Konzepte zu verbessern bzw. zu verändern. Nach Pons et al. [3] besteht die Möglichkeit zum Recycling und der Rückgewinnung, allerdings sind ebenso Modifizierungen bestehender Technologien und alternative Technologien denkbar. Als alternative Technologie steht die kommerziell verfügbare Absorptionstechnologie zur Verfügung. Der Vorteil der Sorptionstechnologie liegt darin, dass die Systeme sowohl das Kyoto-Protokoll, als auch das Montreal-Protokoll erfüllen [3]. Darüber hinaus sind Sorptionswärmepumpen wärmegetrieben und benötigen kaum elektrische Energie [3]. Das konventionelle Stoffpaar Wasser / Lithiumbromid ( $\text{LiBr}$ ) steht hier im Fokus. Zur Effizienzsteigerung der Absorptionswärmepumpe (AWP) werden z.B. mehrstufige Absorptionswärmepumpen und Variationen hinsichtlich der Stromführung vorgeschlagen [4, 5]. Bereits kommerziell verfügbar sind Additivzusätze zur Wasser /  $\text{LiBr}$ -Lösung, welche den Arbeitsbereich vergrößern. Daneben gewinnt die Suche nach neuen Stoffpaaren an Bedeutung. Die Wahl des Stoffes ist eine Schlüsselgröße bezüglich der Effizienz der Kältemaschinen. Kältemaschinen und Wärmepumpen sind daher im Fokus vieler Studien. Einen Überblick geben unter anderem [3, 6-9].

Neben vergleichbaren Salzen zu  $\text{LiBr}$  [10] wird die Stoffklasse der Ionischen Flüssigkeiten (IL's) aufgrund ihrer Vielseitigkeit und der Zugehörigkeit zur Klasse der „Green Chemistry“ diskutiert. Die Veröffentlichung von Schneider und Seiler [11] zeigt das Potential von Ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz in Absorptionswärmepumpen. Wesentliche Steigerungen bezüglich der Effizienz im Vergleich zu Wasser /  $\text{LiBr}$  gelangen bisher nicht [11, 12]. Allerdings wurden Stoffpaare mit vergleichbarem Potential diskutiert. Ionische Flüssigkeiten bringen hingegen Vorteile hinsichtlich des Kristallisations- und Korrosionsverhalten [11]. Stoffpaaralternativen auf

Basis von Ionischen Flüssigkeiten stehen daher im Zentrum einiger Forschungsbemühungen [13-21]. Die Ansätze fokussieren sich im Allgemeinen auf „trial and error“-Methoden hinsichtlich kommerziell verfügbaren Ionischen Flüssigkeiten. In dieser Arbeit wird stattdessen ein systematischer Ansatz verfolgt, in dem Kälte- und Absorptionsmittel (hier: IL) systematisch kombiniert werden. Anhand einer Auswahlmethodik sollen potentielle Stoffpaare für den Einsatz in Absorptionswärmepumpen identifiziert werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, Stoffpaare für den Einsatz in der Absorptionswärmepumpentechnologie aufzufinden, die bei vergleichbarer Effizienz zum konventionellen Stoffsystem bessere Eigenschaften bezüglich des Anwendungsbereiches aufweisen. Dabei ist unter anderem ein Ziel die Nutzung von Niedertemperaturwärme, wie beispielsweise Solarwärme. Dazu soll die Frage beantwortet werden, ob es eine Methodik gibt, die eine prädiktive Ermittlung alternativer Stoffpaare für Absorptionswärmepumpen ermöglicht. Die Stoffpaarsuche bezieht sich auf die Stoffpaarung aus Kältemittel und Absorptionsmittel. Als Absorptionsmittel wird die Stoffklasse „Ionische Flüssigkeiten“ (IL's) untersucht, die aufgrund ihrer Diversität und der Möglichkeit die Stoffeigenschaften „maßschneidern“ zu können, großes Potential birgt [22]. Die Einflussgrößen der Methodik sollen abgeleitet und auf Kältemittel- und Absorptionsmittelpaarungen basierend auf Ionischen Flüssigkeiten übersetzt werden.

## 2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden Grundlagen zum Verständnis des Aufbaus und der Funktionsweise von Absorptionswärmetechnologien erläutert. Darüber hinaus werden neben der Stoffklasse der Ionischen Flüssigkeiten ebenso die Voraussetzungen zur prädiktiven Bestimmung von Stoffgrößen eingeführt.

### 2.1 Kältemaschinen und Wärmepumpen

Zur Kälte- und Wärmebereitstellung werden Kältemaschinen und Wärmepumpen eingesetzt. Der Name leitet sich dabei lediglich von der jeweiligen Nutzungsform, der Kälte- oder Wärmebereitstellung ab. Vereinfacht wird im Folgenden immer von der Wärmepumpe (WP) gesprochen. Die Wärmepumpen unterscheiden sich dabei in Funktionsweise, Antrieb, Anzahl der beteiligten Stoffe sowie Ziel. Nachfolgende Abbildung (Abbildung 2-1) gibt eine Übersicht über bekannte Wärmepumpenformen. Es wird zwischen der Form der Antriebsarbeit und der Funktionsweise unterschieden. Die Zuordnung der in dieser Arbeit vorgestellten Absorptionswärmepumpe (AWP) ist anhand der dick markierten Pfeile ersichtlich.

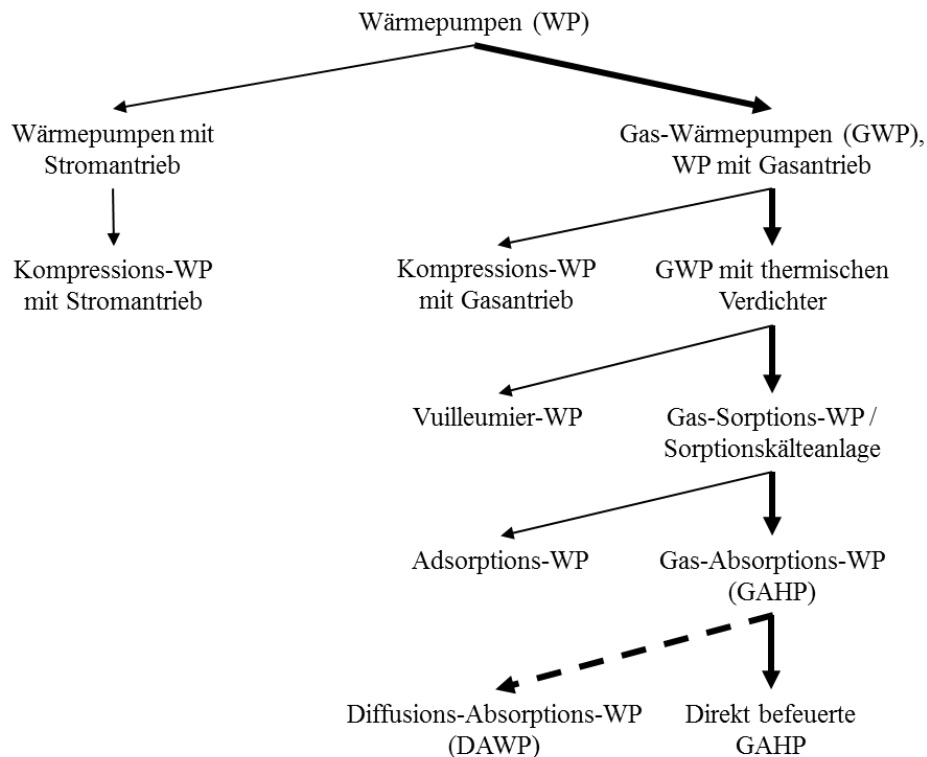


Abbildung 2-1: Wärmepumpentypen im Überblick

Die Wärmepumpen werden primär nach der Herkunft der Antriebsarbeit unterschieden. Es existieren Wärmepumpen, die durch primäre Energie, z.B. Gas, angetrieben werden. Dieser Typ

Wärmepumpen wird als direkt befeuerte Wärmepumpe bezeichnet. Die Bezeichnung Gaswärmepumpe (GWP) leitet sich von dieser Art des Antriebs ab. Konventionelle Wärmepumpen sind stromgetrieben und greifen damit auf Sekundärquellen zurück. Zu dieser Klasse wird die Kompressionswärmepumpe (KWP) gezählt. Von den Gaswärmepumpen leiten sich die Kompressionswärmepumpe mit Gasantrieb und die Gaswärmepumpe mit thermischem Verdichter ab. Zu den Gaswärmepumpen mit thermischem Verdichter werden die Vuilleumier-Wärmepumpen mit einem thermisch angetriebenen regenerativen Gas-Kreisprozess und dem Arbeitsmedium Helium gezählt. Darüber hinaus existieren Gassorptionswärmepumpen bzw. Sorptionskälteanlagen, die Zweistoffsysteme darstellen. Das Sorptionsprinzip Absorption oder Adsorption zwischen Dampf und Flüssigkeit oder Dampf und Feststoff wird hierbei genutzt. Neben der direkt befeuerten Gasabsorptionswärmepumpe (GAHP) existiert die Diffusionsabsorptionswärmepumpe (DAWP). Diffusionsabsorptionswärmepumpen sind Dreistoffsysteme, die eine Cottrell-Pumpe anstelle der herkömmlichen Lösungspumpe nutzen. Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass alle Wärmepumpentypen Wärmeströme auf niedrigem Temperaturniveau aufnehmen und diese auf einem mittleren Temperaturniveau wieder abgeben. Der Antrieb erfolgt dabei durch Wärme, die auf einem höheren Temperaturniveau bereitgestellt wird. Der Betrieb der Wärmepumpe kann sowohl ein- als auch mehrstufig erfolgen, sodass größere Temperaturspreizungen (sog. Temperaturlifts) zwischen kalter und warmer Seite vorliegen können.

Die Absorptionswärmepumpen (GAHP) können sowohl als Wärmepumpe wie auch als Wärmetransformator fungieren (Kapitel 2.1.3). Beim Wärmetransformator werden Wärmeströme mittlerer Temperatur in einen Wärmestrom hoher Temperatur konvertiert unter Abgabe von Wärme bei niedriger Temperatur. Abbildung 2-2 zeigt vereinfacht das Prinzip der Wärmepumpe sowie des Wärmetransformators sowie exemplarische Temperaturniveaus der Anwendungen. Die Pfeile sind dabei den Temperaturen der Wärmeaufnahme bzw. -abgabe zuzuordnen.

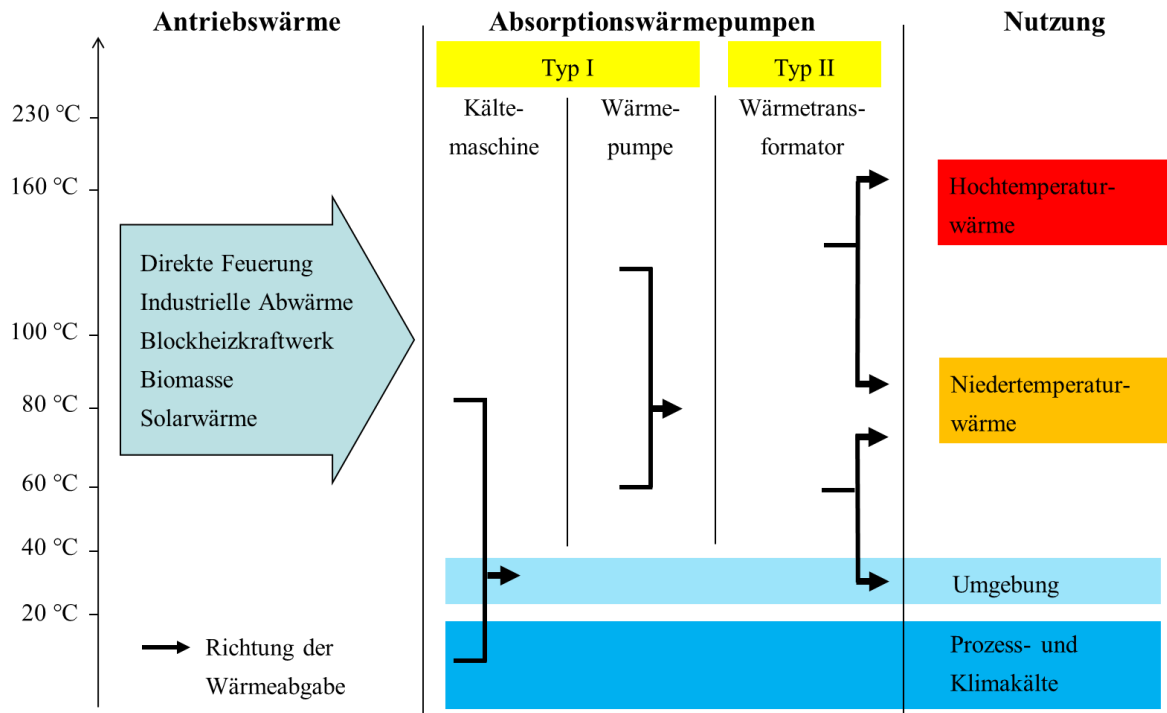


Abbildung 2-2: Absorptionswärmepumpen im Überblick nach Schneider et al. [23]

Als Niedertemperaturwärmequellen für Wärmepumpen stehen die Ressourcen Umwelt, Geothermie und Abwärme zur Verfügung. Der Umwelt sind dabei Sonne, Außen- und Innenluft zuzuordnen. Thermalquellen und diverse Schichtenwässer zählen unter anderem zur Quelle Geothermie. Die Vielfalt dieser Wärmequellen für den Einsatz in der Wärmepumpentechnologie ist sehr groß. Mit dem Ursprung der Wärmequelle variieren das Temperaturniveau und die Verfügbarkeit. Als Antriebsleistung für Absorptionswärmepumpen stehen z.B. Abwärme aus industriellen Prozessen, Solarwärme oder Blockheizkraftwerken [24] zur Verfügung.

Wesentliche Vorteile von Absorptionswärmepumpen liegen darin, dass sie geräuscharm arbeiten, geringe Wartungskosten anfallen, langlebig sind und umweltfreundlich [8] durch die Nutzung von Abwärme betrieben werden können. Als Nachteil wird häufig die geringere Effizienz der Absorptionswärmepumpen im Vergleich zu Kompressionswärmepumpen genannt. Darüber hinaus benötigen Absorptionswärmepumpen große Aufstellflächen und verursachen relativ hohe Investitionskosten, zudem wird oft ein mangelndes Verständnis des Prozesses als Nachteil angeführt [8]. Dies sind einige der Gründe, weshalb Absorptionswärmepumpen Mitte des 20. Jahrhunderts immer weniger Beachtung erfuhren. Seit wenigen Jahren gewinnen Absorptionswärmepumpen unter dem Blickwinkel der Nutzung von (Ab-)Wärmeströmen anstelle von Strom jedoch wieder zunehmend Interesse [7].

In der vorliegenden Arbeit werden beide Formen der Absorptionswärmepumpe, die AWP Typ I und AWP Typ II untersucht. Die Form des Energieeintrages ist in dieser Arbeit sekundär. Anstelle

der Unterscheidung zwischen dem Ziel der Anwendung in Kältemaschine und Wärmepumpe wird der Fokus auf die verschiedenen Formen der Absorptionswärmepumpe gelegt. Es wird daher der allgemeine Begriff Wärmepumpe verwendet und die Typen der Absorptionswärmepumpe eindeutig durch den Zusatz Typ I bzw. Typ II unterschieden. Im Folgenden werden die Funktionsweisen der gebräuchlichsten Wärmepumpen veranschaulicht sowie die Anforderungen an Stoffpaare für Absorptionswärmepumpen zusammengefasst.

### 2.1.1 Kompressionswärmepumpe (KWP)

Ein Fluid, das sogenannte Kältemittel, wird dem Verdampfer (V) zugeführt. Die Flüssigkeit verdampft durch die Aufnahme von Wärme aus einem zu kühlenden Raum bei niedrigem Druck  $P_u$ . Die Kompressionswärmepumpe nutzt mechanische, elektrisch angetriebene Verdichter zur Kompression des dampfförmigen Kältemittels auf ein höheres Druckniveau  $P_h$ . Das Kältemittel wird dem Kondensator (K) zugeführt. In diesem wird die Wärme durch Kondensation an die Umgebung abgegeben. Mittels einer Drossel wird die Flüssigkeit auf das niedrigere Druckniveau entspannt. Der linksläufige Kältemittelkreislauf ist geschlossen.

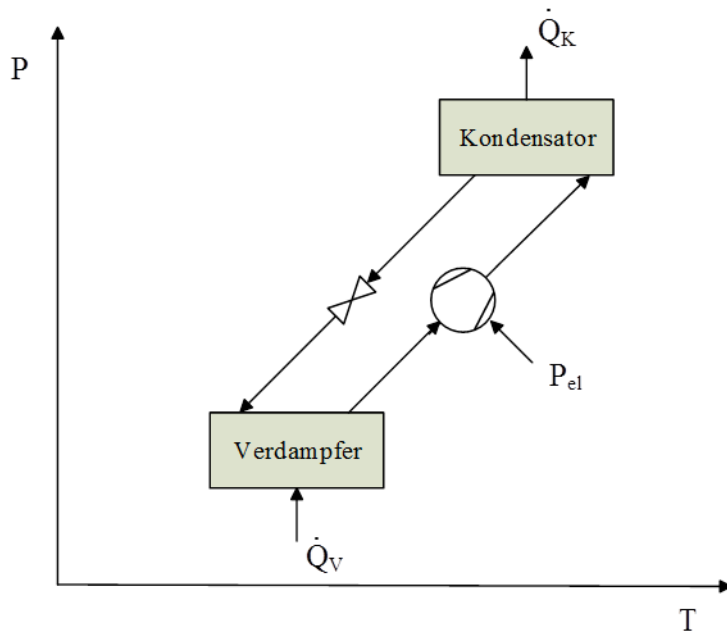


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Kompressionswärmepumpe im P-T-Diagramm

Die Kompressionswärmepumpe wird über die Leistungszahl, den Coefficient of Performance (COP) bewertet. Der COP bewertet die Effizienz der Wärme- bzw. Kältebereitstellung und ist für die Kompressionswärmepumpe bzw. die Kompressionskältemaschine wie folgt definiert:

$$COP_{KWP,Kälte} = \frac{\dot{Q}_V}{P_{el}} \quad (2-1)$$

$$COP_{KWP,Wärme} = \frac{\dot{Q}_K}{P_{el}} \quad (2-2)$$

$\dot{Q}_V$  stellt die Kälteleistung dar. Sie ergibt sich als Wärmemenge, die einem Raum durch Verdampfung des Kältemittels entzogen wird.  $P_{el}$  entspricht der elektrischen Leistung, die zur Verdichtung des Kältemittels nötig ist. Sie stellt den Aufwand im Quotienten der Gleichung (2-1) dar.  $\dot{Q}_K$  entspricht der zur Verfügung freiwerdenden Nutzwärme in Gleichung (2-2).

### 2.1.2 Absorptionswärmepumpe Typ I

Die Absorptionswärmepumpe (AWP) ist eine Variante der Wärmepumpe. Anstelle des mechanischen Antriebs wird Wärme als Antriebsform genutzt. Dafür wird neben dem Kältemittel (KM) ein weiterer Stoff, das Absorptionsmittel (AM), benötigt. Die Gesamtheit beider Stoffe wird (Arbeits-)Stoffpaar genannt. Die Kombination von Kältemittel und Absorptionsmittel führt dazu, dass der bisher diskutierte Kreislauf mit den Bausteinen Verdampfer, Verdichter, Kondensator und Drossel um einige Bauelemente erweitert wird. Diese zusätzlichen Bauelemente stehen substituierend für den Verdichter der konventionellen Kompressionswärmepumpe. Sie bilden anstelle eines mechanischen Verdichters einen thermischen Verdichter. Dafür werden ein Absorber (A), ein Desorber (D), eine Lösungspumpe (mechanische Pumpe) und eine weitere Drossel integriert. Abbildung 2-4 zeigt den Aufbau der Absorptionswärmepumpe schematisch.

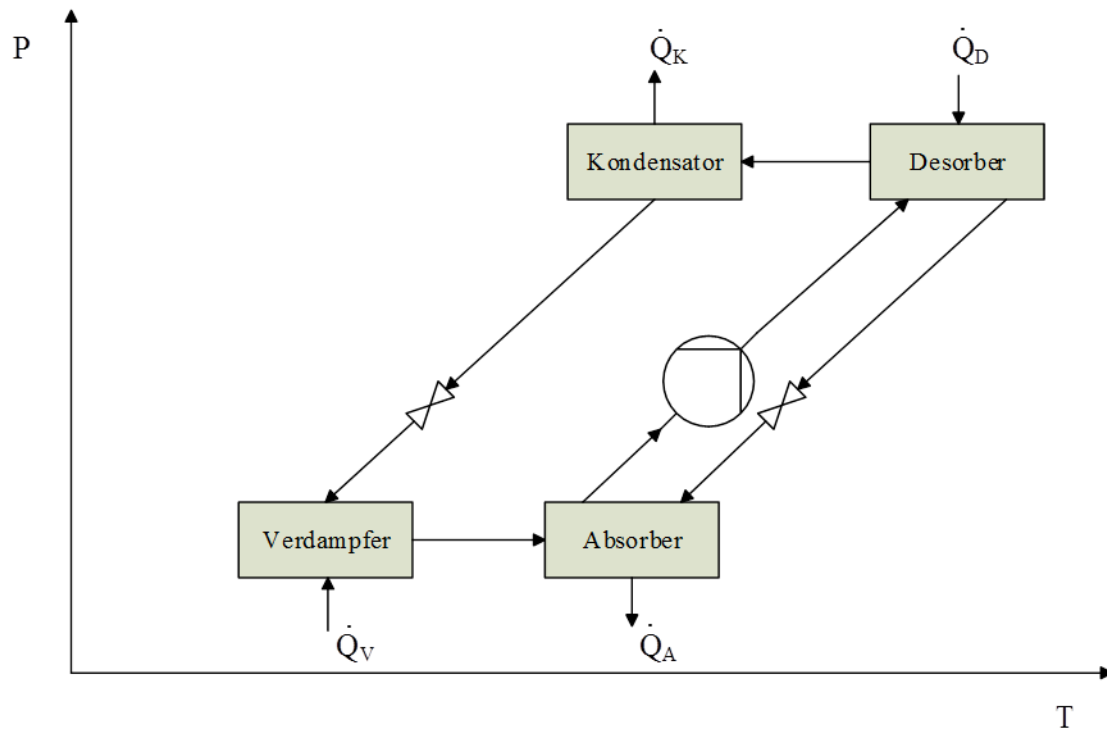


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung einer Absorptionswärmepumpe Typ I im P-T-Diagramm

Einem Raum wird Wärme  $\dot{Q}_V$  auf niedrigem Temperaturniveau  $T_u$  durch das Verdampfen des Kältemittels entzogen (Verdampfer, V). Das dampfförmige Kältemittel wird im Absorber von einem zweiten Stoff, dem Absorptionsmittel, gelöst. Das Absorptionsmittel fungiert als Medium zur Erniedrigung des Sättigungsdampfdruckes des Kältemittels. Der Lösungsprozess ist exotherm, wodurch Wärme  $\dot{Q}_A$  auf mittlerem Temperaturniveau  $T_m$  frei wird. Die flüssige, kältemittelreiche Lösung wird mit einer Lösungspumpe auf das Druckniveau der Desorption und Kondensation verdichtet. Im Desorber werden Kältemittel und Absorptionsmittel voneinander thermisch getrennt. Der Kreislauf wird durch die Wärme  $\dot{Q}_D$ , die auf hohem Temperaturniveau  $T_h$  (z.B. Abwärme, 80 - 110 °C) im Desorber aufgenommen wird, angetrieben. Den Desorber verlassen zwei Stoffströme: dampfförmiges Kältemittel, welches dem Kondensator (K) zugeführt wird und eine flüssige, kältemittelarme Lösung, die für den Absorptionsprozess bereitgestellt wird. Das Kältemittel wird im Kondensator unter Wärmeabgabe  $\dot{Q}_K$ , z.B. an die Umgebung oder einen zu beheizenden Raum, bei  $T_m$  (oder  $T = T_m + 10$  °C, je nach Stromführung der Wärmeträgerfluide) verflüssigt. Druckminderungen beider Stoffströme werden, wie im Fall der Kompressionskältemaschine, mit Drosseln bewerkstelligt. Das Kältemittel wird so erneut dem Verdampfer und die kältemittelarme Lösung dem Absorber zugeführt. Der linksläufige Kältemittelkreislauf und der rechtsläufige Absorptionsmittelkreislauf sind dadurch geschlossen. Eine Leistungssteigerung ist durch die Integration eines rekuperativen Wärmeübertragers möglich. Die heiße, kältemittelarme

Lösung wird zur Vorwärmung des kältemittelreichen Stromes vor der Desorption über einen Gegenstromwärmeübertrager genutzt. Zur Desorption muss der Lösung so weniger Energie von außen (Abwärme,...) zugeführt werden. Die gekühlte kältemittelarme Lösung wird nachfolgend gedrosselt und dem Absorber zugeführt.

Die energetische Bewertung der Absorptionskältemaschine bzw. –wärmepumpe erfolgt mittels des Coefficients of Performance (COP), der nachfolgend für beide Anwendungsfälle, das heißt Bereitstellung von Kälte bzw. Wärme, definiert ist.

$$COP_{AWP \text{ Typ I, Kälte}} = \frac{\dot{Q}_V}{\dot{Q}_D + P_{el}} \quad (2-3)$$

$$COP_{AWP \text{ Typ I, Wärme}} = \frac{\dot{Q}_K + \dot{Q}_A}{\dot{Q}_D + P_{el}} \quad (2-4)$$

Im Fall der AWP Typ I und dem Ziel der Kältebereitstellung entspricht die Verdampferleistung  $\dot{Q}_V$  der Nutzleistung. Ist das Ziel die Bereitstellung von Wärme, ergibt sich die Nutzleistung als Summe aus Kondensator-  $\dot{Q}_K$  und Absorberleistung  $\dot{Q}_A$ . Als Aufwand werden jeweils die Desorptionswärme  $\dot{Q}_D$  und die elektrische Leistung  $P_{el}$  zur Kompression der Flüssigkeit aufgeführt. In der Realität entspricht der Aufwand an elektrischer Energie weniger als 0,1 % des Gesamtaufwandes und kann daher vernachlässigt werden [4]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die AWP Typ I mit dem Ziel der Bereitstellung von Kälte zur Raumklimatisierung betrachtet.

Neben der energetischen Effizienz ist die Dimensionierung der Absorptionswärmepumpe ein wichtiger ökonomischer Faktor. Dabei wird sowohl die Größe der Apparatur als auch die benötigten Mengen an Kälte- bzw. Absorptionsmittel berücksichtigt. Die Differenz zwischen der Konzentration der kältemittelreichen Lösung  $w_{i, \text{reich}}$  sowie der kältemittelarmen Lösung  $w_{i, \text{arm}}$  wird Ausgasungsbreite  $\Delta w$  genannt.

$$\Delta w = w_{i, \text{arm}} - w_{i, \text{reich}} \quad (2-5)$$

Hier ist vor allem der Anteil an gelöster Menge Kältemittel pro kg Absorptionsmittel im Gesamt-massenstrom, dem kältemittelreichen Strom, entscheidend. Das Verhältnis aus kältemittelreichem Massenstrom und Kältemittelstrom wird Umlaufverhältnis  $f$  genannt und ist eine charakteristische Größe für die Dimensionierung der Apparatur.

$$f = \frac{\dot{m}_{\text{kältemittelreiche Lösung}}}{\dot{m}_{\text{Kältemittel}}} \quad (2-6)$$

Der in Absorptionswärmepumpen zur Steigerung der Effizienz der Absorptionswärmepumpe integrierte Gegenstromwärmeübertrager wird nachfolgend definiert. Die Bilanzierung um den Lösungswärmeübertrager SHX (engl.: solution heat exchanger) wird in Abbildung 2-5 graphisch dargestellt.

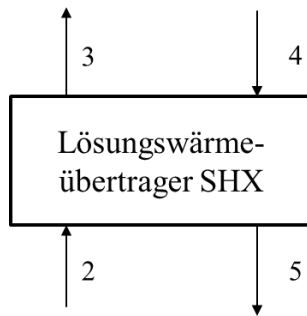


Abbildung 2-5: Bilanzraum des Lösungswärmeübertragers SHX (Typ I)

Die Bilanzierung des Lösungswärmeübertragers erfolgt anhand der Gleichungen (2-7) und (2-8):

$$\dot{Q}_{\text{SHX}} = \dot{m}_2(h_3 - h_2) \quad (2-7)$$

$$\dot{m}_2(h_3 - h_2) = \dot{m}_4(h_4 - h_5) \quad (2-8)$$

Die Massenströme auf der kalten Seite  $\dot{m}_2$  bzw. auf der warmen Seite  $\dot{m}_4$  wirken sich direkt proportional auf die Enthalpiedifferenz des kältemittelarmen bzw. -reichen Stoffstromes aus, wenn der jeweils andere Massenstrom konstant bleibt. Die Einflussgrößen des Wärmeübertragers auf die übertragenen Wärmemengen sind die Massenströme der kalten bzw. warmen Seite, die Wärmekapazität des jeweiligen Stroms, sowie die Temperaturänderung der Ströme. Diese Wärmemenge wird durch Gleichung (2-9) bestimmt.

$$\dot{Q}_{\text{SHX}} = \dot{m} \cdot \Delta h \approx \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (2-9)$$

Durch Vorwärmung des kältemittelreichen Stromes  $\dot{m}_2$  wird der Wirkungsgrad der Absorptionswärmepumpe gesteigert. Ein vorgewärmter kältemittelreicher Strom benötigt bei gleichen Prozessbedingungen eine vergleichsweise geringere Desorberleistung zur Austreibung des Kältemittels. Dies wirkt sich vorteilig auf die Leistungszahl COP der Absorptionswärmepumpe aus. Ein Ziel der Stoffpaarauswahl ist es ein Stoffpaar zu wählen, das eine größere Vorwärmung begünstigt.

Wärmeübertrager können mittels verschiedener Modelle spezifiziert werden. Zu diesen gehören Modelle zum Wärmeübergangskoeffizienten oder Wirkungsgradmodelle (siehe Gleichung (2-10)). Die Effizienz der Vorwärmung wird im Wirkungsgradmodell über den Wirkungsgrad  $\varepsilon$  des Lösungswärmeübertragers definiert. [4]

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_{\text{real}}}{\dot{Q}_{\text{max}}} = \frac{\dot{Q}_{\text{SHX}}}{\dot{Q}_{\text{max}}} \quad (2-10)$$

Der Wirkungsgrad  $\varepsilon$  ergibt sich dabei als das Verhältnis der real übertragenen Wärmemenge  $\dot{Q}_{\text{real}}$  und der maximal übertragbaren Wärmemenge  $\dot{Q}_{\text{max}}$ . Dabei ergibt sich die maximale Wärmemenge aus dem Produkt des Massenstroms und der spezifischen Wärmekapazität und der maximalen Temperaturdifferenz. Im Fall des als Gegenstromwärmeübertrager ausgeführten Lösungswärmeübertrager liegt diese zwischen den Eingangsströmen ( $\Delta T_{\text{ein}}$ ). [4]

Es ergibt sich für die kalte Seite des Lösungswärmeübertragers:

$$\varepsilon = \frac{(\dot{m} \cdot c_P)_{\text{kalt}} \cdot (T_{\text{kalt,aus}} - T_{\text{kalt,ein}})}{(\dot{m} \cdot c_P)_{\text{kalt}} \cdot (T_{\text{warm,ein}} - T_{\text{kalt,ein}})} = \frac{(T_{\text{kalt,aus}} - T_{\text{kalt,ein}})}{(T_{\text{warm,ein}} - T_{\text{kalt,ein}})} = \frac{(T_3 - T_2)}{(T_4 - T_2)} \quad (2-11)$$

Aus Gleichung (2-11) leiten sich nach Herold et al. [4] und Somers et al. [25] die Temperaturen an den Ausgängen des Lösungswärmeübertragers ab. Gleichung (2-11) gilt unter der Voraussetzung, dass kein Phasenwechsel bei Durchlaufen des Lösungswärmeübertragers stattfindet. Diese Bedingung wird üblicherweise auf der warmen Seite des Wärmeübertragers (kältemittelarme Seite mit flüssig gesättigter Lösung) erfüllt, während auf der kalten Seite des Wärmeübertragers (kältemittelreiche Seite) die Vorwärmung des Stroms zum Verdampfen von Kältemittel führen kann. Es ergibt sich für diesen Fall Gleichung (2-12).

$$\varepsilon = \frac{(T_{\text{warm,ein}} - T_{\text{warm,aus}})}{(T_{\text{warm,ein}} - T_{\text{kalt,ein}})} = \frac{(T_4 - T_5)}{(T_4 - T_2)} \quad (2-12)$$

### 2.1.3 Absorptionswärmepumpe Typ II

In Absorptionswärmepumpen erfolgen die Vorgänge Verdampfung und Absorption auf einem höheren Druckniveau als die Vorgänge Desorption und Kondensation. Die Temperaturniveaus der Wärmesenken (Absorber, Kondensator) und -quellen (Desorber, Verdampfer) verändern sich damit ebenso. Wärmeströme mittleren Temperaturniveaus, diese entsprechen der zugeführten Wärmeströme in den Einheiten Verdampfer und Desorber, werden in diesem Wärmepumpentyp bezüglich der Temperatur aufgewertet ( $T > T_m$ ). Absorptionswärme-

pumpen dieses Typs werden Absorptionswärmepumpe Typ II oder Wärmetransformator genannt. Analog zur Absorptionswärmepumpe Typ I durchlaufen Kältemittel und Absorptionsmittel die Prozessschritte Verdampfung, Absorption, Desorption und Kondensation. Nachfolgende Darstellung (Abbildung 2-6) zeigt die Verschaltung der Einheiten.

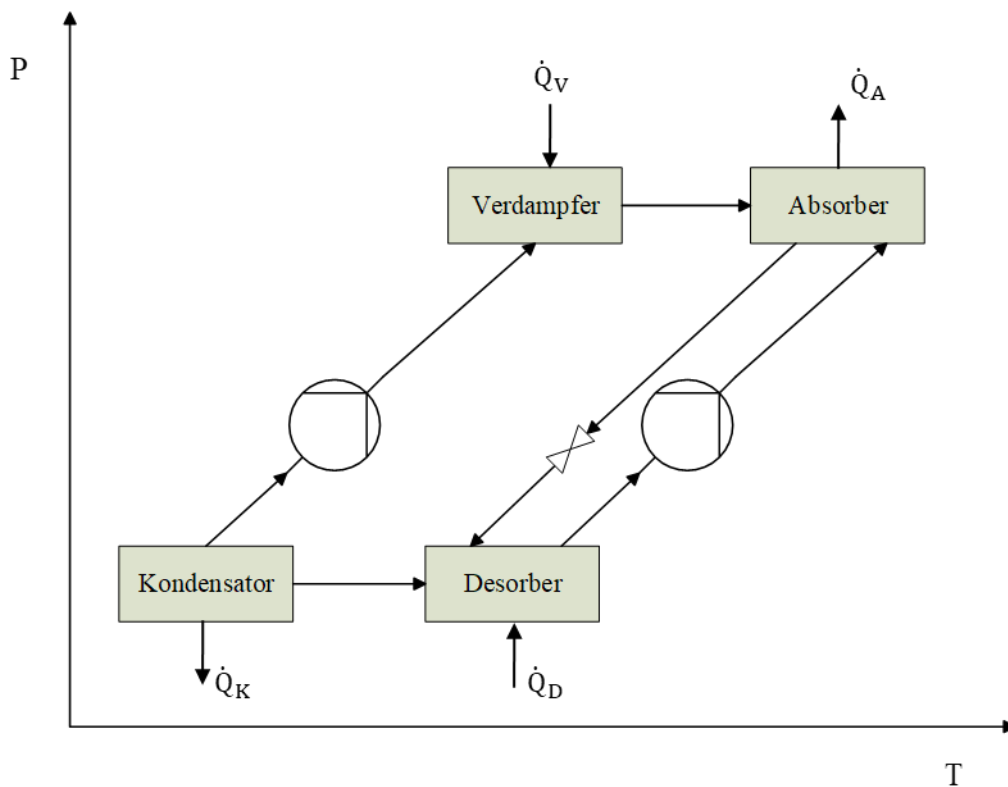


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Absorptionswärmemtransformation (AWP Typ II) im P-T-Diagramm

Energie  $\dot{Q}_V$ , z.B. Abwärme, wird auf mittlerem Temperaturniveau  $T_m$  durch das Verdampfen eines Kältemittels in den Kreislauf aufgenommen. Das dampfförmige Kältemittel wird im Absorber in die kältemittelarme Lösung (Kältemittel / Absorptionsmittel) eingelöst. Durch den exothermen Absorptionsvorgang wird Energie  $\dot{Q}_A$  auf einem höheren Temperaturniveau  $T_h > T_m$  frei. Diese Wärme entspricht in der Anwendung Wärmetransformator der Zielgröße und wird z.B. zur Beheizung eines Prozesses verwendet. Die kältemittelreiche, heiße Lösung wird über eine Drossel dem Desorber zugeführt. In diesem erfolgt durch Energiezufuhr  $\dot{Q}_D$  (bei  $T_m$ ) ein Austreiben des Kältemittels. Der Kältemitteldampf wird nachfolgend dem Kondensator zugeführt. Durch das niedrigere Druckniveau erfolgt die Wärmeabfuhr der Verflüssigungswärme  $\dot{Q}_K$  an eine Wärmesenke bei  $T_u < T_m$  (z.B. Umgebung). Mit einer mechanisch arbeitenden Lösungspumpe wird das Kältemittel verdichtet und der Kältemittelkreislauf geschlossen. Die kältemittelarme Lösung wird nach der Desorption mit einer zweiten Lösungspumpe verdichtet und dem Absorber zugeführt. Der Prozess der Wärmemtransformation kann ebenso durch einen rekuperativen

Wärmeübertrager ergänzt werden. Die energetische Effizienz in Form der Leistungszahl Coefficient of Performance (COP) wird nachfolgend definiert:

$$COP_{AWP \text{ Typ II}} = \frac{\dot{Q}_A}{\dot{Q}_V + \dot{Q}_D + P_{el,K-V} + P_{el,D-A}} \quad (2-13)$$

Die Nutzenergie entspricht der Absorptionswärme  $\dot{Q}_A$ , während sich der Aufwand aus der Summe der Verdampfungswärme  $\dot{Q}_V$ , Desorptionswärme  $\dot{Q}_D$  (beide erfolgen bei annähernd gleicher Temperatur) und den Leistungen der Lösungspumpen  $P_{el,K-V}$  und  $P_{el,D-A}$  zusammensetzt. Letztere können in der Regel vernachlässigt werden. Obwohl die auf niedrigem Temperaturniveau abgeführte Kondensationswärme  $\dot{Q}_K$  eine Wärmequelle ist, wird diese nicht zur Berechnung herangezogen. Das Temperaturniveau der Kondensation liegt in der Regel nahe der Umgebungstemperatur, wodurch diese Wärme exergetisch nicht weiter genutzt werden kann. Sie ist somit kein Teil der Nutzenergie.

Für weiterführende Informationen zu den Absorptionswärmepumpen wird auf Herold et al. [4] verwiesen.

#### 2.1.4 Arbeitsstoffpaare für Absorptionswärmepumpen

Das in Absorptionswärmepumpen eingesetzte Stoffpaar besteht aus einem Kältemittel und einem Absorptionsmittel. Üblich in der Bezeichnung des Stoffpaares ist die Schreibweise „Kältemittel / Absorptionsmittel“. Im Folgenden werden die prinzipiellen Anforderungen an das Stoffpaar beschrieben.

Nach Seiler und Schwab [26] liegt in der Wahl des Stoffpaares einer der wesentlichen Freiheitsgrade des Designs von Absorptionswärmepumpen. Es existieren daher zahlreiche Untersuchungen zu Stoffpaarkombinationen für den Einsatz in Absorptionswärmepumpen. Eine Übersicht bieten unter anderem [6-8, 26]. Trotzdem werden in konventionellen Absorptionswärmepumpen vorwiegend Wasser / Lithiumbromid (LiBr) und Ammoniak / Wasser als Stoffpaar genutzt [26]. Beide Stoffpaare sind im industriellen Rahmen seit vielen Jahren bekannt und verbreitet [24]. Wasser / LiBr wird vor allem zur (Raum-)Klimatisierung verwendet während Ammoniak / Wasser vor allem zur Kälteerzeugung genutzt wird [27]. Bereits Antriebstemperaturen von 80 °C genügen zum Betrieb einer Wasser / LiBr-Anlage, die Leistungszahlen von ca. 0,7 - 0,8 erbringt [4]. Aufgrund des Kältemittels Wasser und dem damit bei niedrigen Temperaturen verbundenen kleinen Dampfdruck arbeitet die Absorptionswärmepumpe im

Unterdruckbereich. Sehr hohe Antriebstemperaturen ( $T > 150\text{ °C}$ ) sind zu vermeiden, da LiBr stark korrosiv ist [28, 29]. Üblicherweise werden Korrosionsschutzinhibitoren zugesetzt [24]. Darüber hinaus wird ein großer Anspruch an die Dichtheit gestellt, um Sauerstoffaufnahme, die die Korrosion begünstigt, zu vermeiden und um die Druckstufen, die Verdampfer- und Kondensatortemperatur bestimmen, konstant zu halten. Unter hohen LiBr-Konzentrationen bilden sich zudem Salzhydrate, wodurch der Arbeitsbereich limitiert ist. Die Gefahr der Kristallbildung und damit der Verstopfung von Leitungen ist gegeben. Der Temperaturlift ist folglich durch die Kristallisation begrenzt [8]. Im Fall des Kältemittels Wasser ist der Arbeitsbereich des Stoffpaares nach unten hin auf Temperaturen knapp über  $0\text{ °C}$  (Kristallisation bei  $0\text{ °C}$ ) begrenzt [24]. Diese Grenze ist dem Stoffpaar Ammoniak / Wasser nicht gesetzt, jedoch weist es andere Nachteile auf wie die Giftigkeit des Kältemittels Ammoniak sowie einen vergleichsweise hohen Arbeitsdruck [26]. Außerdem wird eine zusätzliche Rektifikationseinheit zur Abtrennung von Wasser von Ammoniak nach dem Desorber benötigt. Die Effizienz einer einstufigen Absorptionswärmepumpe basierend auf Ammoniak / Wasser liegt bei COP's von etwa 0,55 [4].

Da die fixen und variablen Kosten von Absorptionsprozessen stark von der Wahl des Kältemittels und Absorptionsmittels abhängen, sind folgende Ziele für alternative Stoffpaare erstrebenswert: Vermeidung der oben genannten Limitierungen sowie Erhöhung der Effizienz (das heißt Steigerung des COP) und Erweiterung des Anwendungsbereichs auf die Nutzung von Niedertemperaturwärme (wie beispielsweise Solarwärme) [7, 26].

Im Allgemeinen sollten Kältemittel und Absorptionsmittel im Temperaturbereich der Anwendung eine gute gegenseitige Löslichkeit mit sich bringen [5]. Kristallisation und Entmischung schränken das sogenannte Lösungsfeld ein und sollten daher im Arbeitsbereich nicht vorliegen [26]. Neben dem Lösungsvermögen wird die Effizienz der Wärmepumpe ebenso maßgeblich von der anschließenden guten Stofftrennung beeinflusst. Weisen beide Stoffe, wie im Fall des Gemisches Ammoniak und Wasser, einen nennenswerten Dampfdruck auf ist eine zusätzliche Rektifikationseinheit nötig um den sogenannten Wasserschlepp gering zu halten. Als Kältemittel ist daher ein Stoff mit niedrigem Siedepunkt und als Absorptionsmittel ein Stoff mit geringer Flüchtigkeit interessant. Wird eine Teilmenge des Absorptionsmittels in den Kältemittelkreislauf aufgenommen, kann sich dieses im Kältemittelkreislauf akkumulieren und gegebenenfalls auskondensieren oder auskristallisieren, wodurch Equipment geschädigt wird oder die Effizienz negativ beeinflusst wird. Das Kältemittel sollte ebenso ein Stoff mit hoher Verdampfungsenthalpie und einer hohen Konzentration im kältemittelreichen Strom sein, um die benötigte Kältemittelmenge gering zu halten. Darüber hinaus ist damit eine große Ausgasungsbreite

verknüpft. Diese sorgt für eine kleine Apparatur [5]. Daneben sollten neue Stoffpaare eine Partialdruckerniedrigung in vergleichbarer Größenordnung wie LiBr aufweisen [26].

Weitere zu berücksichtigende Eigenschaften sind aufgrund der Akzeptanz in der Bevölkerung: geringe bzw. keine Toxizität, Flammbarkeit und Explosivität. Darüber hinaus sind hohe thermische (z.B. gegen Pyrolyse) und chemische Stabilität (z.B. gegenüber Korrosion) für einen langen Betrieb der Absorptionswärmepumpe zu bevorzugen. Als Anforderung für einen effektiven Wärme- und Stoffübergang (Benetzbarkeit der Heizelemente) werden geringe Viskosität, hohe Wärmeleitfähigkeit und geringe Oberflächenspannung an das Stoffpaar gestellt. Dies begünstigt ebenso die Pumpfähigkeit der Mischung. Eine hohe Dichte ist für eine effiziente Verdichtung ebenso günstig. Gleichermaßen wird die Homogenität der Mischung durch einen hohen Diffusionskoeffizienten begünstigt. Diese ist nötig um zuverlässige Wärmeübertrager auszulegen. Aus wirtschaftlichen Gründen ist ein geringer Materialpreis und gute Verfügbarkeit der Arbeitsstoffe erforderlich.

Die Stoffpaaranforderungen machen deutlich, dass bei der Stoffpaarauswahl beide Komponenten zu berücksichtigen sind. Neue Stoffpaare werden einerseits ausgehend von den bekannten Stoffpaaren untersucht, das heißt es bleibt beispielsweise das Kältemittel unverändert. Andererseits werden auch komplett neue Stoffpaare analysiert [7]. Neben binären Stoffsystemen werden ebenso ternäre und quaternäre Stoffsysteme betrachtet. Ein Überblick zu bestehenden Studien kann Römich [6] und Ji [9] entnommen werden.

Alternative Stoffsysteme auf Basis von Ionischen Flüssigkeiten werden im Rahmen diverser Forschungsbemühungen unter anderem der TU Berlin, TU Graz, des ZAE Bayern und Evonik Industries AG sowie des Karlsruher Institut für Technologie und an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg untersucht [11, 12, 27, 30-32]. Der Einsatz der Stoffsysteme wird dabei sowohl in Absorptionswärmepumpen als auch –transformatoren betrachtet [27]. In den Studien wird der Fokus sowohl auf experimentelle Messungen als auch auf prädiktive Simulationen gelegt. Seiler und Schwab [26] fassen die wesentlichen Bedingungen für Ionische Flüssigkeiten als Absorptionsmedium zusammen. Der besondere Fokus von Ionischen Flüssigkeiten als Absorptionsmittel liegt auf der Anpassung der Stoffeigenschaften, sodass die Nachteile herkömmlicher Stoffpaare vermieden werden. Folglich sind aus thermodynamischer Sicht Löslichkeit, die Abwesenheit von Mischungslücken oder Kristallisationsgrenzen entscheidend. Nach Seiler und Schwab [26] gilt für Stoffpaare basierend auf Ionischen Flüssigkeiten, dass die Partialdruckerniedrigung eine Funktion der Kombination aus Kation und Anion ist. Im Fall des Kältemittels Wasser ist vor allem das Anion für die Größe des

Aktivitätskoeffizienten ausschlaggebend [33, 34]. Daneben sind Stoffeigenschaften, die den Wärme- und Stofftransfer beeinflussen zu berücksichtigen. Resultierend daraus existieren ebenso Studien im Zusammenhang mit ILs, die bauliche Verbesserungen der Absorber und Desorber anvisieren [35]. Auf die Eigenschaften der Stoffklasse Ionische Flüssigkeiten wird im nachfolgenden Kapitel 2.2 eingegangen.

## 2.2 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (IL's) setzen sich aus Kationen und Anionen zusammen [36]. Die Kationen sind in der Regel organisch, z.B. Imidazoliumkationen. Anionen sind dagegen organisch (z.B. Amine) oder anorganisch (z.B. Bromid). Die Ionen unterscheiden sich zum einen durch die Art und unter Umständen die Anzahl der funktionellen Gruppen und zum anderen die Länge  $n$  bzw. Anzahl  $m$  der Alkylketten ( $R_n$ ). In Abbildung 2-7 sind beispielhafte Ionentypen der Kationen und der Anionen in Abbildung 2-8 dargestellt.

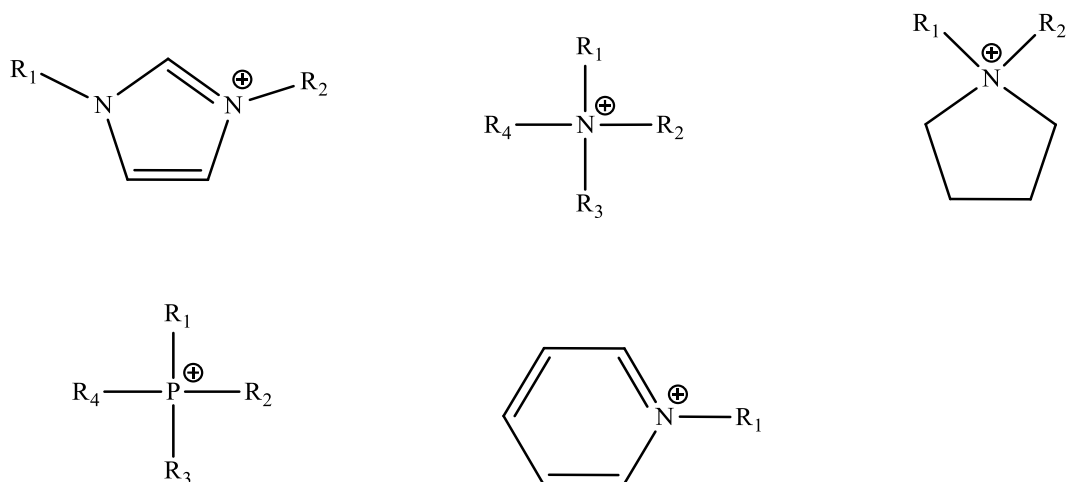


Abbildung 2-7: Beispielhafte Darstellung von Kationen (von links nach rechts und von oben nach unten: Imidazolium, Ammonium, Pyrrolidinium, Phosphonium, Pyridinium)

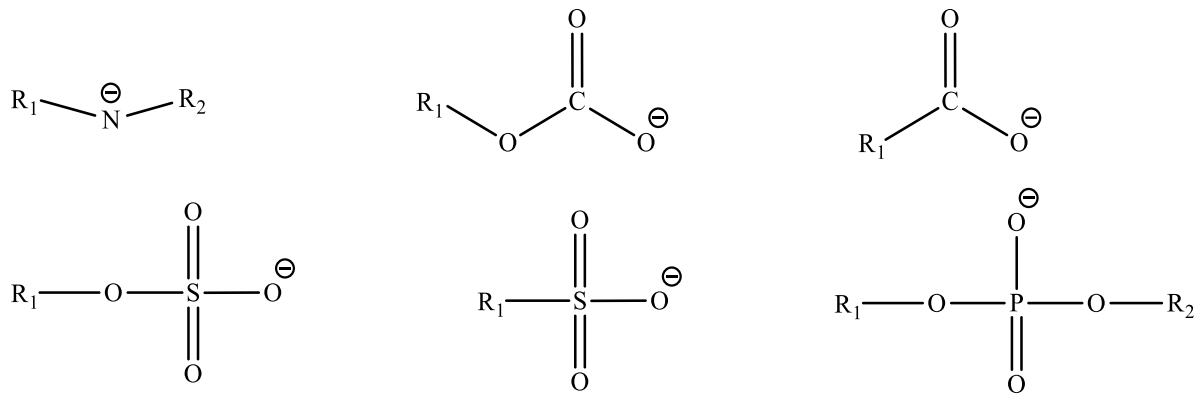


Abbildung 2-8: Beispielhafte Darstellung von Anionen (von links nach rechts und von oben nach unten: Amin, Carbonat, Carboxylat, Sulfat, Sulfonat, Phosphat)

Das Potential der Ionischen Flüssigkeiten besteht vor allem in der Kombinierbarkeit von Kation und Anion. Nach Seddon [37] ergeben sich über eine Million verschiedene Ionische Flüssigkeiten. Mit der Gestaltung der Ionen verändern sich chemische und thermophysikalische Stoffeigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten (u. a. Löslichkeit, Phasenverhalten, Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Viskosität, Dichte, Toxizität, Explosionsfähigkeit und Brennbarkeit). Die Optimierung der IL hinsichtlich dieser Eigenschaften für spezifische Anwendungen führt dazu, dass Ionische Flüssigkeiten auch als „maßgeschneidert“ (engl. „tailor-made“) [38] oder „Designer Solvents“ [39, 40] bezeichnet werden.

In der Literatur finden sich zahlreiche Veröffentlichungen zu Stoffeigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten. Diese sind sowohl experimenteller als auch prädiktiver Natur und beschreiben den Reinstoff sowie Mischungseigenschaften. Nachfolgende Tabelle gibt das Eigenschaftsspektrum verschiedener Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten nach Werner et al. [41] wieder.

Tabelle 2-1: Eigenschaftsspektren von Ionischen Flüssigkeiten nach Werner et al. [41]

Eigenschaft	Beispiel für untere Grenzwerte	Typisches Spektrum der meisten Ionischen Flüssigkeiten	Beispiel für obere Grenzwerte
Schmelzpunkt/ Glasübergangs- punkt	[EMIM]Cl/AlCl <sub>3</sub> = (1:2) = -96 °C	0 – 60 °C	100 °C (nach Definition)
Dichte	[HMpyr][N(CN) <sub>2</sub> ] = 0,92 g L <sup>-1</sup>	1,1 – 1,6 g L <sup>-1</sup>	[EMIM]Br/AlBr <sub>3</sub> = (1:2) = 2,2 g L <sup>-1</sup>
Viskosität	[EMIM]Cl/AlCl <sub>3</sub> = (1:2) = 14 mPa s	40 – 800 mPa s	[BMIM]Cl (unterkühlt) = 40,89 Pa s
Thermische Stabilität	[EMIM][42] = ~200 °C	230 – 300 °C	[EMIM][NTf <sub>2</sub> ] = 400 °C
Oberflächen- spannung	[C <sub>12</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ] = 23,6 mN m <sup>-1</sup>	30 – 50 mN m <sup>-1</sup>	[MMIMMeSO <sub>4</sub> ] = 59,8 mN m <sup>-1</sup>
Wärme- kapazität	[BMIM][MeSO <sub>4</sub> ] = 247 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	300 – 400 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	[OMIM][NTf <sub>2</sub> ] = 654 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Mischbarkeit mit Wasser	[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , [P(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Mischbarkeit vieler IL's mit Wasser, einige bilden Entmischung	[RSO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , [RSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , [R <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
Korrosion	[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , [OTf] <sup>-</sup>	Die meisten IL's greifen Cu an; Additive sind verfügbar	Cl <sup>-</sup> , HF gebildet aus [MF <sub>x</sub> ] <sup>-</sup> Hydrolyse
Toxizität	[cholinium][42]	Häufig steigende Toxizität für wässrige Systeme mit steigender Lipophilizität	[EMIM][CN]
Preis	[HNR <sub>3</sub> ][HSO <sub>4</sub> ] = ~ 3 € kg <sup>-1</sup>	25 – 250 € kg <sup>-1</sup>	[BMMIM][NTf <sub>2</sub> ] = ~ 1.000 € kg <sup>-1</sup>

Der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten wird in der Literatur unter anderem als Entrainer für die Extraktion [38], als (Zusatz-)Stoff in chemischen Reaktionen [36], in der Katalyse [43] sowie als Wärmeträgerfluide [44] diskutiert. Sie werden darüber hinaus als Absorptionsmittel in Absorptionswärmepumpen untersucht [13-16, 22, 32].

Die vorteilhaften Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz in Absorptionswärmepumpen sind nachfolgend aufgeführt. Der Schmelzpunkt von Ionischen Flüssigkeiten liegt bei Temperaturen um bzw. unterhalb von 100 °C [36]. Da der Dampfdruck von Ionischen

Flüssigkeiten bis zu ihrer Zersetzungstemperatur aufgrund ihres Aufbaus aus Ionen sehr niedrig [41] ist, kann von einer vereinfachten Stofftrennung im Desorber ausgegangen werden. Wie Werner et al. [41] zusammenfassen, ist die Stabilität vieler Ionischer Flüssigkeiten bis zu 230 °C gegeben. Durch „maßschneidern“ der Ionischen Flüssigkeit können diese für beliebige Absorptionsprozesse angepasst werden. Die Wechselwirkungen zwischen dem Kältemittel und dem Absorptionsmittel bestimmen das Phasenverhalten (Fest-Flüssig-Gleichgewichte (SLE), Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (LLE), Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE)) der Mischung. Durch die Kombinierbarkeit der Ionen können die Stoffeigenschaften auf die Anforderungen der Anwendung angepasst werden. So ist die Dampfdruckerniedrigung beispielsweise eine Funktion des Stoffpaares. Anionen haben hierbei in Zusammenhang mit Wasser einen größeren Einfluss [33, 45]. Der Schmelzpunkt dagegen hängt vom Ausmaß der Delokalisierung der Ladung ab [26]. Ähnlich ist ebenso die Viskosität der Ionischen Flüssigkeit von der Größe und Delokalisierung der Ionen abhängig. So sind beispielsweise funktionellen Gruppen in der Seitenkette (z.B. Ether,...) von Vorteil für eine niedrigere Viskosität der Ionischen Flüssigkeit [46]. Die thermische Stabilität von Ionischen Flüssigkeiten hängt, wie Wasserscheid und Stark [22] zusammenfassen, sehr stark von der Nukleophilizität des Anions ab.

Nachteilig an Ionischen Flüssigkeiten sind der relativ hohe Preis sowie die begrenzte Verfügbarkeit. Darüber hinaus ist die Viskosität der Ionischen Flüssigkeiten sehr unterschiedlich. Nach Seiler und Schwab [26] liegen Ionische Flüssigkeiten häufig honigartig vor. Die chemische Stabilität (z.B. Korrosionsverhalten und Stabilität gegenüber Hydrolyse) ist darüber hinaus zu beachten. Halogenid-Anionen sind hierbei z.B. kritischer im Hinblick auf Korrosion [26] und sollten vermieden werden. Die Zersetzungstemperatur von Ionischen Flüssigkeiten ist ebenso vom Ionenpaar abhängig und kann unter anderem mit der thermogravimetrischen Analyse bestimmt werden [22]. In Heym [47] wurde dieses Verhalten ausführlich diskutiert.

### **2.3 Phasengleichgewichte**

Die Kenntnis über den thermischen Zustand beteiligter Fluide ist Ausgangspunkt zur Bestimmung potentieller Stoffe für die Anwendung in thermischen Prozessen, wie der Absorptionskältetechnik. Der thermische Zustand berücksichtigt dabei das Phasenverhalten in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung. Im Wesentlichen werden Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE), Fest-Flüssig-Gleichgewicht (SLE) und Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (LLE) unterschieden. Neben binären Mischungen existieren ternäre und Multikomponentensysteme.

Im Folgenden wird auf das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht sowie die Lösungsvorgänge in einer Absorptionswärmepumpe näher eingegangen. Die Betrachtung geht von Zweistoffsystemen, das heißt Mischungen aus Kälte- und Absorptionsmittel, aus.

### 2.3.1 Aktivität und Aktivitätskoeffizient

Zunächst werden die in dieser Arbeit verwendeten Größen Aktivität  $a_i$  und Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  der Komponente  $i$  definiert. Dazu wird die Abweichung des Verhaltens realer Mischungen von idealen Mischungen erläutert.

Die Gibbs'sche Energie  $g$  eines Systems, das heißt einer Mischung, errechnet sich für ein ideales System aus der Summe der Gibbs'schen Energien der Reinstoffe  $g_{0i}$  multipliziert mit deren (molaren) Anteil  $x_i$  in der Mischung und einem Mischungsanteil  $\Delta g_{\text{mix,ideal}}$  (Gleichung (2-14)).

$$g = x_i g_{0i} + x_j g_{0j} + \Delta g_{\text{mix,ideal}} \quad (2-14)$$

Im Realen, anders als im Idealen, verhalten sich die Stoffe in Mehrkomponentengemischen in der Regel nicht unabhängig voneinander. Dieses reale Verhalten unterscheidet sich vom idealen Verhalten durch temperatur-, druck- und konzentrationsabhängige Wechselwirkungen. Zur Bestimmung des thermodynamischen Zustandes werden daher Korrekturgrößen eingeführt, die diese Unterschiede beschreiben. Bezogen auf die Komponente  $i$  ergibt sich Gleichung (2-15).

$$\bar{g}_i = \mu_i = \mu_{0i}(T, P) + RT \ln \frac{f_i}{f_{0i}} \quad (2-15)$$

Die partielle molare Größe der Gibbs'schen Energie  $\bar{g}_i$  wird chemisches Potential  $\mu_i$  genannt. Das chemische Potential setzt sich aus zwei Termen zusammen. Der erste Term bezieht sich auf das chemische Potential des Reinstoffes  $\mu_{0i}(T, P)$  in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Der zweite Term bezieht sich auf die Korrektur zwischen realem und idealem Zustand. Er wird aus dem Verhältnis der Fugazitäten  $f$  abgeleitet.

Das Verhältnis der Fugazitäten entspricht für Flüssigkeiten der Aktivität  $a_i$ . Die Aktivität ergibt sich aus dem Verhältnis der Fugazität eines Stoffes  $i$  zur Standardfugazität  $f_i(T, P^0, x^0)$  eines Bezugszustandes ( $P^0$  und  $x^0$ ). Als Bezugszustand für Flüssigkeiten wird in der Regel der Reinstoff (Index: 0) gewählt.

$$a_i(T, P, x) = \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P^0, x^0)} \quad (2-16)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivität wird über den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  beschrieben. Der Aktivitätskoeffizient entspricht abermals dem Korrekturfaktor zwischen realen und idealem Verhalten. Die Definition des Aktivitätskoeffizienten zeigt Gleichung (2-17).

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} \quad (2-17)$$

In Gleichung (2-14) wird die Gibbs'sche Energie der Mischung  $g$  aufgrund der Nichtidealität um einen Exzessterm  $g^E$  ergänzt, der das reale Verhalten der Stoffe berücksichtigt. Dieses ergibt sich als Differenz zwischen realem und idealem Verhalten. Bezogen auf die Komponente  $i$  in der Mischung lautet die partielle molare Gibbs'sche Exzessenergie  $\bar{g}_i^E$ :

$$\bar{g}_i^E = \bar{g}_{i(\text{real})} - \bar{g}_{i(\text{ideal})} = RT[\ln f_{i(\text{real})} - \ln f_{i(\text{ideal})}] \quad (2-18)$$

Der geklammerte Teil von Gleichung (2-18) entspricht folglich dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$ .

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2-19)$$

Mittels Summation der Exzessterme aller beteiligten Komponenten ergibt sich die molare Gibbs'sche Exzessenergie der Mischung bei gegebener Temperatur zu:

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2-20)$$

Für das Beispiel der realen Flüssigkeit wird demnach, ausgehend von Gleichung (2-15), Gleichung (2-21) mithilfe der eingeführten Größen formuliert:

$$\mu_i = \mu_{0i}(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (2-21)$$

Zusammenfassend wird mittels Gleichung (2-21) das chemische Potential der Flüssigphase anhand des chemischen Potentials des reinen Stoffes  $\mu_{0i}(T, P)$ , der Konzentration in Form des Molenbruchs  $x_i$  und des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  bestimmt.

Der Aktivitätskoeffizient der Komponente  $i$  ist neben der Konzentration ebenso von Temperatur und Druck abhängig. Durch Differentiation bei konstanten  $P$  und  $x_i$  (Gleichung (2-23)) bzw.  $T$  und  $x_i$  (Gleichung (2-22)) ergeben sich die Zusammenhänge:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i - v_{0,i}}{RT} = \frac{\bar{v}_i^E}{RT} \quad (2-22)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x} = \frac{h_{0,i} - \bar{h}_i}{RT^2} = -\frac{\bar{h}_i^E}{RT^2} \quad (2-23)$$

Die Druckabhängigkeit von Flüssigkeiten bezieht sich auf das Exzessvolumen  $\bar{v}_i^E$  der Komponente  $i$ .

Die Temperaturabhängigkeit wird über die molare Exzessenthalpie  $\bar{h}_i^E$  der Komponente  $i$  beschrieben. Wird ein Stoff durch einen Lösungsvorgang, z.B. aus der Dampfphase in die Flüssigphase eingelöst, ist die partielle molare Mischungsenthalpie  $\bar{g}_i^M$  zu berücksichtigen (Gleichung (2-24)).

$$\bar{g}_i^M = RT \ln a_i \quad (2-24)$$

### 2.3.2 Phasengleichgewichtsbeziehung

Liegen mehrere Phasen, z.B. Flüssigkeit und Dampfphase, nebeneinander vor, verändern sich diese Phasen solange bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Ein thermodynamisches Gleichgewicht liegt dann vor, wenn folgende Bedingungen (Gleichungen (2-25) bis (2-27)) zum thermischen, mechanischen und chemischen (bzw. stofflichen) Gleichgewicht erfüllt sind:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^n \quad \text{Thermisches Gleichgewicht} \quad (2-25)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^n \quad \text{Mechanisches Gleichgewicht} \quad (2-26)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^n \quad \text{Chemisches Gleichgewicht} \quad (2-27)$$

Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen mehreren Phasen ist der Grenzfall, der sich nach unendlich langer Zeit ergibt. Berechnungsmodelle nutzen diesen Grenzfall als Bedingung um den Zustand eines Fluides oder einer Mischung zu ermitteln. In der Praxis können vom thermodynamischen Grenzfall charakteristische Größen abgeleitet werden, die als Kriterium für die Realisierbarkeit von Prozessen herangezogen werden können. So könnte beispielsweise die Löslichkeit, bzw. das Mischungsverhalten zweier Stoffe in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen (Temperaturen, Drücke) abgeleitet werden. In der Absorptionswärmepumpe ist das

Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (*engl.* vapor-liquid-equilibrium, VLE) von entscheidender Bedeutung.

Wird das stoffliche Gleichgewicht (Gleichung (2-28)) über die partielle molare Gibbs'sche Enthalpie (siehe Gleichung (2-15)) formuliert, ergibt sich das Isofugazitätskriterium:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^n \quad (2-28)$$

Dieses ist der Ausgangspunkt um zwei im Gleichgewicht stehende Phasen, wie Dampf und Flüssigkeit, zu beschreiben. Im Folgenden werden die Fugazitäten zur Bestimmung der Phasen im Dampf-Flüssig-Gleichgewicht im Einzelnen erläutert.

Die Fugazität der Dampfphase (V) ergibt sich aus Gleichung (2-29):

$$f_i^V = y_i \varphi_i^V P = \varphi_i^V P_i \quad (2-29)$$

Die Fugazität der Dampfphase  $f_i^V$  ist definiert als das Produkt aus dem Partialdruck  $P_i$  der Komponente  $i$  in der Dampfphase sowie dem Fugazitätskoeffizient der Dampfphase  $\varphi_i^V$ . Der Fugazitätskoeffizient der Dampfphase  $\varphi_i^V$  ist der Faktor zur Beschreibung der Druckabhängigkeit des realen Stoffes im Vergleich zum idealen Stoff.

Die Fugazität der Flüssigphase (L) wird mittels Gleichung (2-30) bestimmt.

$$f_i^L = x_i \gamma_i P_{0i}^{LV} \varphi_{0i}^{LV} \pi_{0i} \quad (2-30)$$

Zur Beschreibung der Flüssigphase wird neben der Aktivität (siehe Gleichung (2-17)) ebenso der Dampfdruck des Reinstoffs  $P_{0i}^{LV}$ , der Fugazitätskoeffizient des Reinstoffes  $\varphi_{0i}^{LV}$  sowie der Poyntingfaktor  $\pi_{0i}$ , der einen Druckkorrekturterm darstellt, eingesetzt.

Ausgehend vom Isofugazitätskriterium ergibt sich so:

$$y_i \varphi_i^V P = x_i \gamma_i P_{0i}^{LV} \varphi_{0i}^{LV} \pi_{0i} \quad (2-31)$$

Liegt die Differenz zwischen Systemdruck und Dampfdruck bei kleiner als 10 bar, so kann der Poyntingfaktor  $\pi_{0i}$  vernachlässigt werden. Das Verhältnis der Fugazitätskoeffizienten von Dampf und Flüssigphase kann unter der Bedingung, dass der Druck kleiner 10 bar ist ebenso vernachlässigt werden. Beide Bedingungen sind für Absorptionswärmepumpen, die üblicherweise im Vakuumbereich betrieben werden, erfüllt. Die vereinfachte Gleichung lautet:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_{0i}^{LV} \quad (2-32)$$

Diese wird zur Berechnungen von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten in dieser Arbeit zu Grunde gelegt.

Mit diesen vorgestellten Beziehungen zwischen Dampf- und Flüssigphase wird das Mischungs- bzw. Lösungsverhalten zwischen Kältemittel und Lösungsmittel, z.B. mit dem  $\gamma$ - $\varphi$ -Konzept beschrieben. Entsprechend des  $\gamma$ - $\varphi$ -Konzepts wird das Phasengleichgewicht in den späteren Untersuchungen von Absorptionswärmepumpen von Wasser in der Mischung mit einem weiteren Stoff durch Gleichung (2-33) ausgedrückt. Mit den Betriebsbedingungen (Temperatur und Druck) ändern sich die Flüssig- und Dampfphasenzusammensetzungen. In der vorliegenden Arbeit sind die Betriebspunkte durch die Temperaturen festgelegt. Die Lage der Dampfdruckkurve ergibt sich durch das ausgewählte Kältemittel (z.B. Wasser). Über der Flüssigkeit bildet sich eine Dampfphase. Im Fall einer Mischung zwischen einem beliebigen flüchtigen Stoff und einem Salz, besteht die Dampfphase näherungsweise nur aus dem Kältemittel. Dies führt dazu, dass in Gleichung (2-33) lediglich der Stoffmengenanteil und der Aktivitätskoeffizient als Variablen des Phasenverhältnisses verbleiben. Das Produkt beider Größen wird Aktivität  $a$  genannt und führt zu Gleichung (2-34).

$$x_{\text{Wasser}} \gamma_{\text{Wasser}} P_{0,\text{Wasser}}^{LV} = y_{\text{Wasser}} P \quad (2-33)$$

$$a_{\text{Wasser}} P_{0,\text{Wasser}}^{LV} = y_{\text{Wasser}} P = P \quad (2-34)$$

## 2.4 Prädiktive Berechnungsmodelle

Die Bestimmung der chemischen und thermophysikalischen Eigenschaften von Stoffen wird in dieser Arbeit prädiktiv durchgeführt, um eine große Zahl von Ionischen Flüssigkeiten untersuchen zu können. Zusätzlich werden experimentelle Untersuchungen zur Validierung der Vorhersagen durchgeführt. Prädiktive Methoden werden eingesetzt, wenn der experimentelle Aufwand sowie die Kosten geringgehalten werden sollen. Solche Methoden sind beispielsweise Gruppenbeitragsmethoden oder vollständig prädiktive Methoden wie das COSMO-RS Modell. Prädiktive Berechnungsmodelle finden in dieser Arbeit im Wesentlichen Anwendung zur Bestimmung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts und der Wärmekapazität, sodass eine breite Datenbasis vorhanden ist.

### 2.4.1 COSMO-RS

Das Modell COSMO-RS (**C**onductor-like screening **m**odel for **r**eal **s**olvents [48, 49]) wird genutzt um die Wechselwirkungen von Stoffen in einem Mehrkomponentengemisch zu bestimmen. COSMO-RS basiert auf dem Kontinuumsmodell COSMO. Mit dem COSMO-Modell wird das chemische Potential beim Lösungsvorgang einer Komponente berechnet.

Zur Bestimmung des chemischen Potentials wird mittels der Dichtefunktionaltheorie die Änderung der freien Enthalpie beim Lösungsvorgang  $\Delta G^{*sol}$  dieses Moleküls in einem Lösungsmittel berechnet. Die Änderung der freien Enthalpie setzt sich dabei aus mehreren Anteilen zusammen.

$$\Delta G^{*sol} = \Delta G^{*cav} + \Delta G^{*rep} + \Delta G^{*disp} + \Delta G^{*el} \quad (2-35)$$

Beim Lösen des Moleküls entsteht zunächst ein Hohlraum (Kavität) im Lösungsmittel für die gelöste Substanz: die Änderung der freien Enthalpie durch  $\Delta G^{*cav}$ . Darüber hinaus ergeben sich repulsive, dispersive und elektrostatische Wechselwirkungen durch die Einlagerung des Moleküls im Lösungsmittel. Diese werden mit  $\Delta G^{*rep}$ ,  $\Delta G^{*disp}$  und  $\Delta G^{*el}$  beschrieben.

Zur Berechnung der Änderung der freien Enthalpie des Lösungsvorganges wird die Oberflächenladungsdichte des gelösten Moleküls und dem umgebenden Lösungsmittel, welches als unendlich ausgedehnter Leiter mit ideal leitenden Eigenschaften ausgedrückt wird, ermittelt. Die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  ist in diesem Fall unendlich groß ( $\varepsilon = \infty$ ). Das Ergebnis der Berechnung ergibt sich aus der Bestimmung der Abschirmungsladungsdichte. Das Molekül wird dabei als Ansammlung von paarweise wechselwirkenden Oberflächensegmenten verstanden. Die ermittelte Oberflächenladungsdichte ist spezifisch für ein Segment der Oberfläche. Über die Häufigkeitsverteilung der Oberflächenladungsdichte  $p(\sigma)$  auf der Moleküloberfläche kann jede Komponente  $i$  eindeutig charakterisiert werden. Das sogenannte  $\sigma$ -Profil wird für jede Komponente  $i$ , die an der Mischung beteiligt ist, bestimmt. In COSMO-RS wird der Anteil der Komponente in der Mischung, das heißt die Mischungszusammensetzung, berücksichtigt. Entsprechend dieser werden die Verteilungsfunktionen der Ladungsdichten gewichtet [50]. Es entsteht so der Ausdruck für das normalisierte  $\sigma$ -Profil beliebig vieler Komponenten S:

$$p_S(\sigma) = \sum_{i \in S} x_i p^i(\sigma) \quad (2-36)$$

In Gleichung (2-36) beschreibt  $x_i$  die Molmenge der Komponente  $i$  in der Mischung und  $p^i(\sigma)$  das  $\sigma$ -Profil der Komponente  $i$ . Zudem wird das reale Verhalten durch die Skalierung nach

Kirkwood berücksichtigt (Gleichung (2-37)) [51]. Die Skalierung fungiert zur Korrektur der Annahme eines idealen Leiters.

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 0,5} \quad (2-37)$$

Das chemische Potential  $\mu_S(\sigma)$  des Systems S wird mittels statistischer Thermodynamik aus den mikroskopischen molekularen Oberflächenladungswechselwirkungen ermittelt. Das  $\sigma$ -Potential ist spezifisch für jedes System und gibt die Affinität wieder, die ein System S bezüglich einer Oberfläche der Polarität  $\sigma$  zeigt [52]. Unter Berücksichtigung der Beiträge dieser Wechselwirkungsenergien je Komponente  $i$ , den Beiträgen von Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals Wechselwirkungen wird durch Integration über die Komponentenoberfläche sowie die Addition eines kombinatorischen Anteils  $\mu_{C,S}^i$  das chemische Potential  $\mu_S^i$  der Komponente  $i$  im System S bestimmt (Gleichung (2-38)).

$$\mu_S^i = \mu_{C,S}^i + \int p^i(\sigma) \cdot \mu_S(\sigma) d\sigma \quad (2-38)$$

Wird  $\mu_S^i$  auf die reine Komponente  $i$  ( $\mu_i^i$ ) bezogen ergibt sich der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_S^i$  der Mischung (Gleichung (2-39)).

$$\gamma_S^i = \exp\left(\frac{\mu_S^i - \mu_i^i}{RT}\right) \quad (2-39)$$

Details des COSMO-RS-Modells sowie weiterführende Informationen können unter anderem den Veröffentlichungen von Eckert und Klamt [49, 50, 53] entnommen werden.

### 2.4.2 Gruppenbeitragsmethoden

Gruppenbeitragsmethoden sind Modelle, die das reale Verhalten von Reinstoffen oder Mischungen abschätzen. Um eine Komponente zum Beispiel hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften zu charakterisieren, wird das Gesamtmolekül gedanklich in kleinere Abschnitte, das heißt Gruppen bzw. Fragmente, getrennt. Die Gruppenbeiträge werden auf experimentelle Daten durch multilineare oder nichtlineare Regression angepasst.

Mit der Größe der Abschnitte hängt die Genauigkeit und Flexibilität der Vorhersage zusammen. Es werden Methoden nullter, erster, zweiter und dritter Ordnung unterschieden. Die Ordnung steht für die Größe des Fragmentes und den Einfluss der umgebenden Atome auf das Fragment. Gruppenbeitragsmethoden nullter Ordnung betrachten alle im Molekül befindlichen Atome als

einzelne Gruppen. Die Methode erster und zweiter Ordnung berücksichtigt die Bindungen (Einfachbindung, Doppelbindung, etc.) bzw. die chemische Umgebung des Zentralatoms. Gruppenbeitragsmethoden dritter Ordnung beziehen ebenso die Wechselwirkungen der Gruppen mit anderen Molekülen ein. Bezüglich Reinstoffgrößen sind Gruppenbeitragsmethoden in der Regel additiv und setzen sich aus der Summe die einzelnen Gruppenbeiträge zusammen.

Gruppenbeitragsmethoden können zur Beschreibung des Phasenverhaltens (Schmelzpunkt [54], VLE und Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (*engl.* liquid-liquid-equilibrium, LLE): z.B. Modified UNIFAC (Dortmund) [55]) sowie Stofftransportgrößen [56-58] genutzt werden. In Zhang [59] sind einige dieser Methoden für Ionischen Flüssigkeiten gesammelt. Die Wärmekapazität sowie die Wärmeleitfähigkeit können z.B. mit den Beiträgen von Müller und Albert [60-62] für Ionische Flüssigkeiten bestimmt werden.

#### 2.4.3 Viskosität von Stoffpaaren auf Basis von Ionischen Flüssigkeiten

Die Viskosität eines Fluids steht für dessen inneren Fließwiderstand. Viele technische Prozesse hängen von der Viskosität ab, so dass Prozesse wie Mischen, Trennen bzw. allgemein das Design von Wärme- und Stoffüberträgern daraufhin angepasst werden. Nach Seiler und Schneider [26] ist die Viskosität eine wesentliche Größe über die Einsatzfähigkeit der Stoffpaarungen Kältemittel / Absorptionsmittel in der Absorptionswärmepumpe. Kenntnis über die Größe der Viskosität ist somit ein entscheidender Punkt in der Stoffpaarauswahl. Üblicherweise werden Stoffdaten durch experimentelle Messungen gewonnen. Aufgrund der großen Anzahl an möglichen Stoffpaarungen sind prädiktive Methoden, ähnlich wie im Falle des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts, von Vorteil. Als prädiktive Ansätze stehen Methoden basierend auf dem Corresponding-States-Prinzip und Vorhersagemethoden beruhend auf experimentellen Daten zur Verfügung.

Für organische und anorganische Lösungsmittel sind in der Literatur Ansätze zur Vorhersage der Viskosität von Gasen und Gasmischungen bekannt. Für die Viskosität von Flüssigkeiten existiert keine vergleichbare theoretische Basis für die Abschätzung. Die Vorhersage der Flüssigviskosität beruht daher vorzugsweise auf experimentellen Daten, solange diese vorliegen. [63]

Aus den experimentellen Daten werden struktur-sensitive Konstanten, sogenannte Gruppenbeiträge, abgeleitet. Die Übertragbarkeit ist häufig auf strukturell ähnliche Stoffe mit ähnlicher Größenordnung der Viskosität begrenzt und in der Regel auf einen Temperaturbereich  $< 0,75 T_r$  limitiert. Zudem basieren die Ansätze meist auf der Kenntnis von zusätzlichen experimentellen

Daten wie der Dichte (Methode nach Orrick und Erbar, 1974), dem flüssig molaren Volumen und kritischen Größen (Methode nach Przedziecki und Sridhar, 1985) oder dem temperaturabhängigen Dampfdruck (Methode nach Sastri-Rao, 1992) wodurch ein Bedarf an experimentellen Daten verbleibt. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität  $\eta$  gesättigter Flüssigkeiten wird in diesen Methoden häufig mit dem Ansatz nach Gleichung (2-40) bzw. Variationen dieses Ansatzes beschrieben [63].

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad (2-40)$$

Die Qualität der Vorhersage und damit die Einsetzbarkeit variiert dabei stark mit dem Lösungsmittel (Alkohole, Kohlenwasserstoffe, ...), zum Teil liegt der Fehler bei bis zu 50 % [63] und zeigt somit Schwächen in der Abschätzung der Reinstoffviskosität von Lösungsmitteln. Um Viskositätswerte in Mischungen zu bestimmen, werden Mischungsregeln angewandt, die die Reinstoffviskosität der beteiligten Komponenten erfordern. Die Güte der Vorhersage der Mischungviskosität schwankt stark mit der jeweiligen Kombination an Lösungsmitteln und ist besonders für Mischungen mit Wasser ungenau. Dies wird durch die große Sensitivität der Viskosität bezüglich der Struktur der einzelnen Moleküle begründet [63]. Die Viskosität von Flüssigkeiten ist charakterisiert durch die Kollisionen der Moleküle und die verschiedenen molekularen Wechselwirkungen, wie van der Waals Wechselwirkung und elektrostatische Kräfte. So verändern bereits schwache Assoziationseffekten maßgeblich die Viskosität [63].

Die aufgeführten Phänomene weisen auf die Komplexität und damit die Schwierigkeit der Viskositätsabschätzung im Allgemeinen hin. Das Abschätzen der Flüssigviskosität von Ionischen Flüssigkeiten ist damit eine Herausforderung der unter anderem Paduszyński und Domańska [56], Gardas und Coutinho [57] und Fröba et al. [64] nachgehen. Eine Übersicht über verschiedene Ansätze findet sich beispielsweise in Coutinho et al. [65]. Studien zeigen, dass sich die Temperatur deutlich auf die Reinstoffviskosität auswirkt [22, 66]. Darüber hinaus besteht eine große Sensitivität gegenüber bereits kleinen Anteilen an Kontaminationen [22], wodurch die Reinheit der Stoffe als Einflussgröße auf die Genauigkeit experimenteller Daten und daraus abgeleiteter Gruppenbeiträge zu berücksichtigen ist. Mögliche Kontaminationen können Chloride aus der Synthese oder auch Wasser sein. Neben der Abschätzung der Reinstoffviskosität rückt ebenso die Viskosität in Abhängigkeit von der Mischungszusammensetzung in den Fokus. Die Zusammensetzung der Mischung wird als weitere Variable auf die Viskosität in Merkel et al. [13] und Römich et al. [14] diskutiert.

### 3. Material und Methoden

Im folgenden Abschnitt wird die verwendete Software vorgestellt. Weitergehend sind die Grundlagen der Modellierung der Absorptionswärmepumpe und der Stoffdaten erläutert. Ein Überblick über die experimentellen Messmethoden findet sich im Anhang A.8. Abschließend wird eine Übersicht über die angenommenen Randbedingungen (unter anderem die Betriebsbedingungen) der Berechnungen gegeben.

#### 3.1 Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten mittels COSMOtherm

In dieser Arbeit wird das Löslichkeitsverhalten mittels COSMO-RS bestimmt. Dazu werden die Komponenten Kältemittel, Kationen und Anionen mit dem Programm HyperChem<sup>TM</sup> (Release 7.51, Hypercube Inc., USA) in zweidimensionaler Form gezeichnet. Aus der zweidimensionalen Form wird die dreidimensionale Positionierung der Atome im Molekül zueinander abgeleitet, sodass die molekulare Struktur des Ions definiert ist. Die Positionierung der Atome zueinander wird mittels Geometrieoptimierung ermittelt. Zu jedem Molekül existieren geometrische Isomere die Konformere genannt werden. Aus der Konformeranalyse gehen in dieser Arbeit bis zu 30 unterschiedliche Konformere je Molekül hervor. Die Konformeranalyse zur Ermittlung energetisch günstiger Konformere basiert auf einem Energiekriterium von maximal 5 kcal mol<sup>-1</sup> über dem besten, das heißt günstigsten, Fall. Konformere werden als Duplikate verstanden, wenn sich die Energien um maximal 0,1 kcal mol<sup>-1</sup> unterscheiden. Das kleinste Fehlerquadrat (RMS-Fehler) der Berechnung liegt zwischen 0,05 Å, wobei Wasserstoffatome im *RMS fit* ignoriert werden. Die Geometrieoptimierung erfolgt unter der Randbedingung einen RMS-Gradienten von 0,01 kcal Å<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> nach dem Polak-Ribiere Algorithmus.

Aus den Konformeren werden anschließend mit dem Programm TURBOMOLE<sup>®</sup> (Version 6.3 2011, TURBOMOLE GmbH, Karlsruhe, Deutschland, [67]) über die DFT-Berechnung die Oberflächenladungsdichte der Moleküle unter COSMO-Randbedingungen bestimmt. Die DFT-Berechnung wurde mit dem Becke-Perdew (BP) Korrelationsfunktional [68, 69] auf dem quantenmechanischen Niveau „Triple Zeta Valenz Potential“ (TZVP) [70-72] durchgeführt. Es wurde eine Gittergröße von *m3* [73] genutzt sowie die *resolution-of-the-identity* (RI) Näherung aktiviert [71]. Aus der TURBOMOLE<sup>®</sup>-Rechnung resultiert die Oberflächenladungsdichteverteilung der jeweiligen Komponente. Die Komponente wird anschließend in Segmente geteilt, sodass Bruchstücke mit unterschiedlicher Oberflächenladungsdichte entstehen. Durch Aufsummieren der Oberflächenladungsdichten aller Segmente wird diese Information zum  $\sigma$ -Profil

zusammengefasst. Das chemischen Potential  $\mu_{0,i}$  der reinen Komponente  $i$  wird daraus bestimmt. Mittels statistischer Thermodynamik wird das Wechselwirkungspotential der Komponente  $i$  in der Mischung in Form des  $\sigma$ -Potentials berechnet. Aus diesem wird das chemische Potential der Stoffe  $\mu_i$  und daraus folgend die Nichtidealität des Moleküls über den Aktivitätskoeffizienten in der Mischung  $\gamma_i$  abgeleitet (siehe Gleichung (2-39)). In dieser Arbeit wird dafür COSMO $thermX$  (Version C30\_1201, COSMO $logic$ , Leverkusen, Deutschland) genutzt. [48, 74-77]

Detaillierte Informationen zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten können dem Anhang A.5 entnommen werden.

### 3.2 Modellierung der Absorptionswärmepumpe

Die thermodynamische Modellierung der Absorptionswärmepumpe erfolgt mit der Simulationssoftware Aspen Plus® (Process Modeling V7.3 (25.0.4987), AspenTech). In einem Ersatzschaltbild werden Prozesseinheiten mittels Material-, Wärme- und Arbeitsströme zu einem Fließbild verknüpft. Die Software löst Massen- und Energiebilanzen in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung im Gleichgewichtszustand. Das Gleichgewichtsmodell entspricht dem thermodynamischen Grenzfall. Reale Wärmepumpen arbeiten auf Basis treibender Gefälle, sodass dies einer Näherung entspricht und ein Experiment nicht ersetzt. Die Leistungsfähigkeit der Stoffpaarung – und damit deren Potential – wird anhand des Gleichgewichtsmodells abgeschätzt.

In der Abbildung des Absorptionswärmepumpenprozesses in Aspen Plus® werden zusätzliche Anforderungen an den Prozess, wie der Wirkungsgrad des Lösungswärmeübertragers und der Pumpe(n) sowie die minimale Temperaturdifferenz vorgeben. Über eine Sensitivitätsanalyse wird der Einfluss von Prozessgrößen auf eine Zielgröße untersucht. Eine Prozessgröße wird dazu variiert, während alle anderen Parameter konstant bleiben. So wird beispielsweise die Antriebstemperatur verändert um das Optimum der Leistungszahl in Abhängigkeit der Antriebstemperatur zu ermitteln. Details hierzu können der Arbeit von Beck [78] entnommen werden. Weiterführende Informationen zur Modellierung der Absorptionswärmepumpe sind im Anhang A.6 beigefügt.

Die in dieser Arbeit zu Grunde gelegten Betriebsbedingungen sind in nachfolgenden Tabellen aufgeführt. Die Betriebsbedingungen orientieren sich exemplarisch an gebräuchlichen Temperaturen zur Beheizung bzw. Kühlung von Räumen. Die Ergebnisse entstanden unter anderem in von der Autorin betreuten Bachelor- [79, 80] und Masterarbeiten [78, 81]. Weitere Details zu den Randbedingungen der Simulationen können diesen Arbeiten entnommen werden.

Tabelle 3-1: Untersuchte Betriebsbedingungen der Absorptionswärmepumpe (AWP Typ I)

Untersuchung	Verdampfer	Absorber	Kondensator	Desorber	$\epsilon_{SHX}$	
Literatur vs. Experiment	5 °C	30 °C	40 °C	60 - 160 °C	0,64	T2
Pareto studie	10 °C	30 °C	40 °C	110 °C (65 - 140 °C)	0,64	T2
Parameter studie	5 °C	30 °C	40 °C	110 °C (65 - 180 °C)	0,64	T2
Kältemittel Auswahl	10 °C	30 °C	40 °C	90 °C	0,64	T2
Systematik Druckerniedrigung Anionen	15 °C	40 °C	45 °C	60 - 160 °C	0,64	T2
Systematik Druckerniedrigung Kationen	10 °C	30 °C	40 °C	55 - 140 °C	0,64	T2
Klassifizierung über Löslichkeit	15 °C	40 °C	45 °C	60 - 160 °C	0,64	T2
Systematik Wärmekapazität	15 °C	40 °C	45 °C	60 - 160 °C	0,64	T2
Systematik Molekulargewicht	15 °C	40 °C	45 °C	60 - 160 °C	0,64	T2
Top-Kandidaten	10 °C	30 °C	40 °C	65 - 140 °C	0,64	T2

Tabelle 3-2: Untersuchte Betriebsbedingungen des Absorptionswärmeförderers (AWP Typ II)

Untersuchung	Kondensator	Verdampfer	Desorber	Absorber	$\epsilon_{SHX}$	
Literatur vs. Experiment	5 - 25 °C	40 °C	40 °C	55 °C	0,8	T2
Pareto studie	20 °C (25 - 50 °C)	80 °C	90 °C	120 °C	0,8	T4
Parameter studie	25 °C (25 - 50 °C)	80 °C	90 °C	120 °C	0,8	T4
Systematik Druckerniedrigung Anionen	5 - 25 °C	40 °C	40 °C	55 °C	0,8	T2
Systematik Druckerniedrigung Kationen	5 - 40 °C	80 °C	80 °C	120 °C	0,8	T2
Klassifizierung über Löslichkeit	25 - 50 °C	80 °C	90 °C	120 °C	0,8	T2
Systematik Wärmekapazität	25 - 50 °C	80 °C	90 °C	120 °C	0,8	T2
Systematik Molekulargewicht	5 - 25 °C	40 °C	40 °C	55 °C	0,8	T2
Top-Kandidaten	5 - 25 °C	40 °C	40 °C	55 °C	0,8	T2

Tabelle 3-3: Randbedingungen der Pareto studie für die AWP Typ I und AWP Typ II

	Basisfall	Technische Änderungen		Absorptionsmitteleigenschaften		Kältemittelleigenschaften	
		$\eta_{Pumpe}$	$\Delta T_{SHX}$	$c_{P,AM}^L$	VLE	$c_{P,KM}^L$	$\Delta h_{KM}^{LV}$
IL	[EMIM][Ac]	[EMIM][Ac]	[EMIM][Ac]	[EMIM][Ac]	[EMIM][dmp]	[EMIM][Ac]	[EMIM][Ac]
$\eta_{Pumpe}$	0,9	0,95	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
$\Delta T_{SHX}$	10 K	10 K	5 K	10 K	10 K	10 K	10 K
$c_{P,IL}^L$	[EMIM][Ac]	[EMIM][Ac]	[EMIM][Ac]	[MMIM][dmp]	[EMIM][Ac]	[EMIM][Ac]	[EMIM][Ac]
$c_{P,KM}^L$	Wasser	Wasser	Wasser	Wasser	Wasser	Wasser	Methanol
$c_{P,KM}^V$	Wasser	Wasser	Wasser	Wasser	Wasser	Wasser	Methanol
$\Delta h_{KM}^{LV}$	Wasser	Wasser	Wasser	Wasser	Wasser	Methanol	Wasser

Die Modellierung der Stoffdaten in Aspen Plus® kann dem Abschnitt A.7 im Anhang entnommen werden.

Ergänzend zu der Modellierung der Stoffdaten anhand prädiktiver Methoden wurden eigene Messungen zur Viskosität und Dichte durchgeführt. Die Methodik zum experimentellen Vorgehen ist dem Anhang A.8 zu entnehmen.

### **3.3 Vorgehen zur Ermittlung alternativer Stoffpaare für Absorptionswärmepumpen**

Das Ziel dieser Arbeit ist die Ermittlung einer Methodik, um die Suche nach alternativen Stoffpaaren für Absorptionswärmepumpen effizient durchzuführen und potentiell dem konventionellen Stoffpaar Wasser / LiBr überlegene Stoffpaare aufzufinden. Hierfür werden die Schritte von der Erstellung einer Datenbank bis hin zum Vergleich von Potentialkandidaten mit dem konventionellen Stoffpaar realisiert. Der Fokus der Arbeit liegt darauf, Entscheidungskriterien zwischen den Teilschritten zu entwickeln, die eine Vorselektion aussichtsreicher Stoffpaare ermöglicht. Ein Ziel ist es, den zeit- und kostenintensiven experimentellen Aufwand einzuschränken. Außerdem soll durch die Nutzung prädiktiver Modelle eine Erweiterung der Datenbasis auf hypothetische Stoffe ermöglicht werden. Das Ziel aussichtsreiche Stoffpaare aufzufinden wird erreicht, indem ein grundlegendes Verständnis für die Zusammenhänge zwischen Stoffeigenschaften und Leistungsparameter geschaffen wird. Der Prozess von der Erstellung einer Datenbasis von potentiellen Stoffpaaren bis hin zur praktischen Umsetzung, dem Vergleich mit dem konventionellen Stoffpaar Wasser / LiBr, wird in Abbildung 3-1 skizziert.

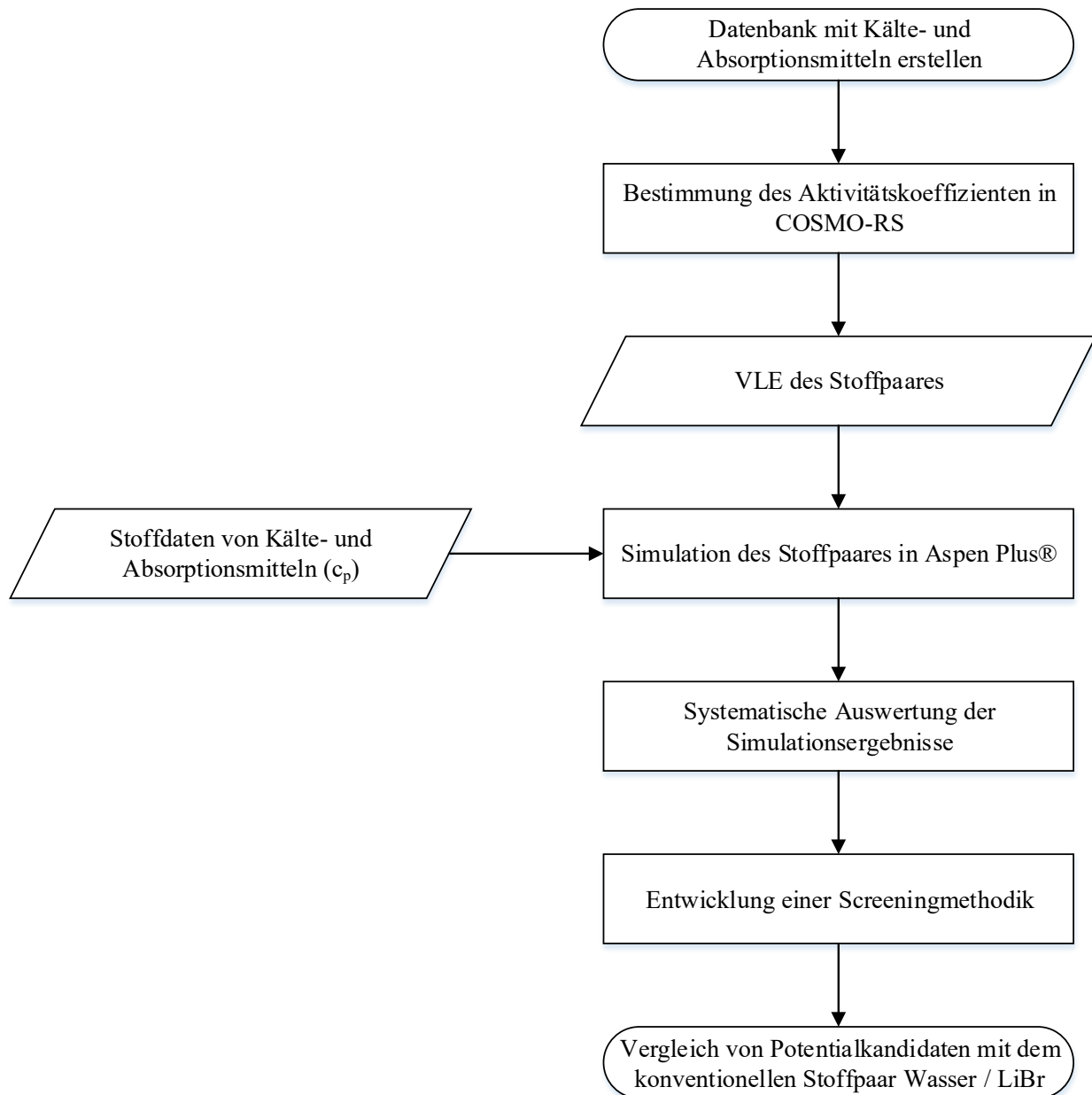


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise

Die Blöcke in Abbildung 3-1 stellen Kernelemente im Vorgehen dar. Ein Block beinhaltet jeweils eine Teilaufgabe, z.B. die Auswahl eines Stoffpaares aus einer Datenbank vorhandener Kälte- und Absorptionsmittel. In dieser Arbeit wird eine Datenbank mit potentiellen Kälte- und Absorptionsmitteln (Ionische Flüssigkeiten) als Datenbasis genutzt. Die Datenbank enthält die zur simulativen Bestimmung von Leistungszahlen benötigten Stoffparameter. Zu diesen zählen das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, die Wärmekapazitäten von Kälte- und Absorptionsmittel, die Molekulargewichte sowie die Verdampfungsenthalpie. Die Stoffdaten der beteiligten Stoffe basieren auf prädiktiven Methoden (COSMO $_{therm}$ -Berechnungen sowie Gruppenbeitragsmethoden). Als charakteristische Kenngrößen zur Beschreibung von Wärmepumpen und Kältemaschinen werden im Screening der COP, das Umlaufverhältnis  $f$  sowie die spezifischen

Massenströme an Kältemittel und IL herangezogen. Die mittels Simulation bestimmten Leistungskennzahlen (COP und Umlaufverhältnis) werden zur Bewertung der Stoffpaare verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Zuverlässigkeit der Stoffdatengrundlage anhand einiger Beispielstoffpaare geprüft (Kapitel 4.1). Hierzu werden zunächst prädiktiv mit COSMO-RS bestimmte Dampf-Flüssig-Gleichgewichte mit Literaturdaten verglichen. Daraufhin werden diese Stoffe in der Aspen Plus® Simulation angewandt. Die Simulationsdaten auf Basis von prädiktiven Stoffdaten werden hierbei mit Simulationsdaten auf Basis experimentell bestimmter Stoffdaten verglichen und der Fehler bzw. die Unsicherheit der Ergebnisse abgeleitet.

Die Stoff- und Anlagenparameter, die das größte Potential zur Verbesserung bieten, werden in Kapitel 5.2.1 identifiziert. Hierfür wird eine Paretostudie durchgeführt. Zu den untersuchten Stoffgrößen zählen das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE) sowie die spezifische Wärmekapazität und die Verdampfungsenthalpie. Neben diesen Parametern wurden anlagenspezifische Parameter, wie der Wärmeübertragerwirkungsgrad, Pumpenwirkungsgrad, etc. berücksichtigt. Anhand einer Parameterstudie (Kapitel 5.2.2) wird der Einfluss der Stoffeigenschaften von Kälte- und Absorptionsmittel auf die Leistungszahlen der Absorptionswärmepumpe durch gezielte Variation von Stoffeigenschaften ermittelt. Aufgrund der Ergebnisse erfolgt eine erste Priorisierung des Einflusses der Stoffgrößen.

Nachfolgend werden die Leistungszahlen einer größeren Menge an Stoffpaaren in Absorptionswärmepumpen unter vorab definierten Betriebsbedingungen bestimmt. Diese Simulationsergebnisse werden zur Entwicklung der Entscheidungskriterien für aussichtsreiche Stoffpaare genutzt. Neben Methoden zur Vorgruppierung von Stoffpaaren in Kategorien (Kapitel 5.3.1 und 5.3.2) werden auch einzelnen Stoffgrößen (Kapitel 5.3.3 und 5.3.4) als Selektionskriterien untersucht. Die Entscheidungskriterien werden in Kapitel 5.3.5 zusammengefasst. Anhand der Methodik zur Auswahl von Stoffpaaren werden Potentialkandidaten ermittelt und mit dem konventionellen Stoffpaar Wasser / LiBr verglichen (Kapitel 5.4).

Den Einsatz von Potentialkandidaten in einer realen Apparatur wird im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt. Dieser Schritt sollte in der Praxis der nächste Schritt eines erfolgreichen Kälte- und Absorptionsmittelscreenings darstellen.

Sekundäre Bedeutung wird im Rahmen dieser Arbeit Stoffgrößen, welche vor allem die Wärmeübertragung beeinflussen (z.B. Wärmeleitfähigkeit, Viskosität und Oberflächenspannung) zugeordnet. Lediglich für ausgewählte Stoffpaare wurden die Parameter Viskosität (Kapitel 4.2) und Dichte (Kapitel 4.3) prädiktiv bzw. experimentell bestimmt. Der Fokus liegt darauf, das

Mischungsverhalten Kältemittel / Absorptionsmittel zu charakterisieren und zu prüfen, ob eine vereinfachte Darstellung des Mischungsverhaltens mittels prädiktiver Modelle möglich ist.

## 4. Vergleich der Stoffdaten aus Modell und Experiment

Zunächst wird die Sensitivität der Kenngrößen Leistungskennzahl und Umlaufverhältnis vom Ursprung der Stoffdaten untersucht. Es wird dazu die Leistungskennzahl COP und das Umlaufverhältnis anhand prädiktiv ermittelter Stoffdaten sowie anhand experimentell ermittelter Stoffdaten bestimmt und verglichen.

Zur Auswahl neuer Stoffpaare sollten neben den Leistungseigenschaften ebenso Stoffeigenschaften, die die Dimensionierung der Apparatur oder die Auslegung der Wärmeübertragungseinheiten festlegen, berücksichtigt werden. In diesem Zusammenhang werden mehrere Wasser / IL-Mischungen hinsichtlich Viskosität und Dichte untersucht. Die Ergebnisse entstanden unter anderem im Rahmen einer von der Autorin betreuten Bachelorarbeit von Deinhard [82].

### 4.1 Dampf-Flüssig-Gleichgewicht der Stoffpaarung Wasser / IL

Im Folgenden werden prädiktiv mit COSMO-RS ermittelte Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE's) ausgewählter Wasser / IL-Mischungen mit experimentell vermessenen Dampf-Flüssig-Gleichgewichten aus der Literatur verglichen. Die Daten bilden die Grundlage für die darauffolgende Validierung und Bewertung des vollständig prädiktiven Ansatzes zur Bestimmung des COP's und des Umlaufverhältnisses. Es soll dadurch gezeigt werden, wie gut die Vorhersage des COP's und des Umlaufverhältnisses mit den experimentell abgeleiteten Aussagen übereinstimmt.

Folgende Stoffpaare wurden für die Anwendung in Absorptionswärmepumpen untersucht:

- Wasser / 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfat [EMIM][C2SO4]
- Wasser / 1,3-Dimethylimidazolium Dimethylphosphat [MMIM][2C1PO4]
- Wasser / Diethylmethylammonium Methylsulfonat [DEMA][C1SO3]

Die experimentellen Daten des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts (VLE) entstammen der Literatur [14, 83, 84]. In Abbildung 4-1 werden zunächst die experimentell ermittelten Dampf-Flüssig-Gleichgewichte mit den prädiktiv mit COSMO-RS bestimmten Dampf-Flüssig-Gleichgewichten verglichen.

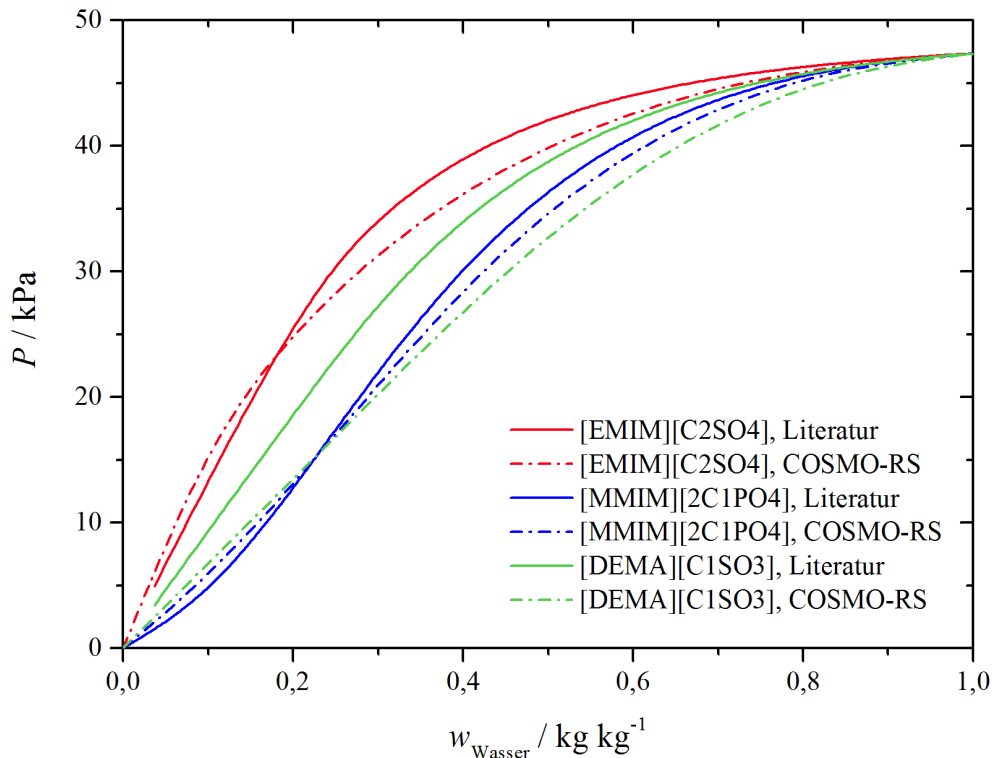


Abbildung 4-1: Druck  $P$  in Abhängigkeit des Mengenanteils Wasser  $w_{\text{Wasser}}$  verschiedener IL-Wasser-Mischungen aus Literatur und COSMO-RS bei 80 °C

Der Vergleich mit Literaturdaten zeigt, dass das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht der Stoffpaare Wasser / [EMIM][C2SO4] und Wasser / [MMIM][2C1PO4] qualitativ gut beschrieben wird. Tendenziell wird die Dampfdruckerniedrigung durch COSMO-RS bei großen Anteilen an Wasser in der Mischung überschätzt. Die mittlere relative Abweichung liegt bei 3 bzw. 7 %. Die größten Abweichungen zwischen rein prädiktiv bestimmtem und aus experimentellen Daten abgeleitetem Druck ergeben sich bei kleinen Anteilen an Wasser in der Mischung. Die Stoffpaarung Wasser / [DEMA][C1SO3] wird im Vergleich zu den beiden anderen Stoffpaaren schlechter mittels COSMO-RS beschrieben. Es ergibt sich eine mittlere Abweichung von 9 % bei einem Unterschied von bis zu maximal 28 % ( $w_{\text{Wasser}} = 0,2$ ). Die Auswirkung dieser Unterschiede auf die Leistungszahl COP und das Umlaufverhältnis werden nachfolgend für die AWP Typ I und AWP Typ II untersucht.

Anhand der aus den experimentellen Daten und prädiktiven Daten bestimmten NRTL-Parametern wurde die Leistungszahl COP und das Umlaufverhältnis  $f$  für AWP's Typ I (Abbildung 4-2) und Typ II (Abbildung 4-3) bestimmt. Die experimentell abgeleiteten Leistungszahlen werden den prädiktiv bestimmten Leistungszahlen und Umlaufverhältnissen gegenübergestellt.

Ziel ist die Bewertung des prädiktiven Ansatzes der VLE-Bestimmung mittels COSMO-RS im Hinblick auf dessen Vorhersagegenauigkeit.

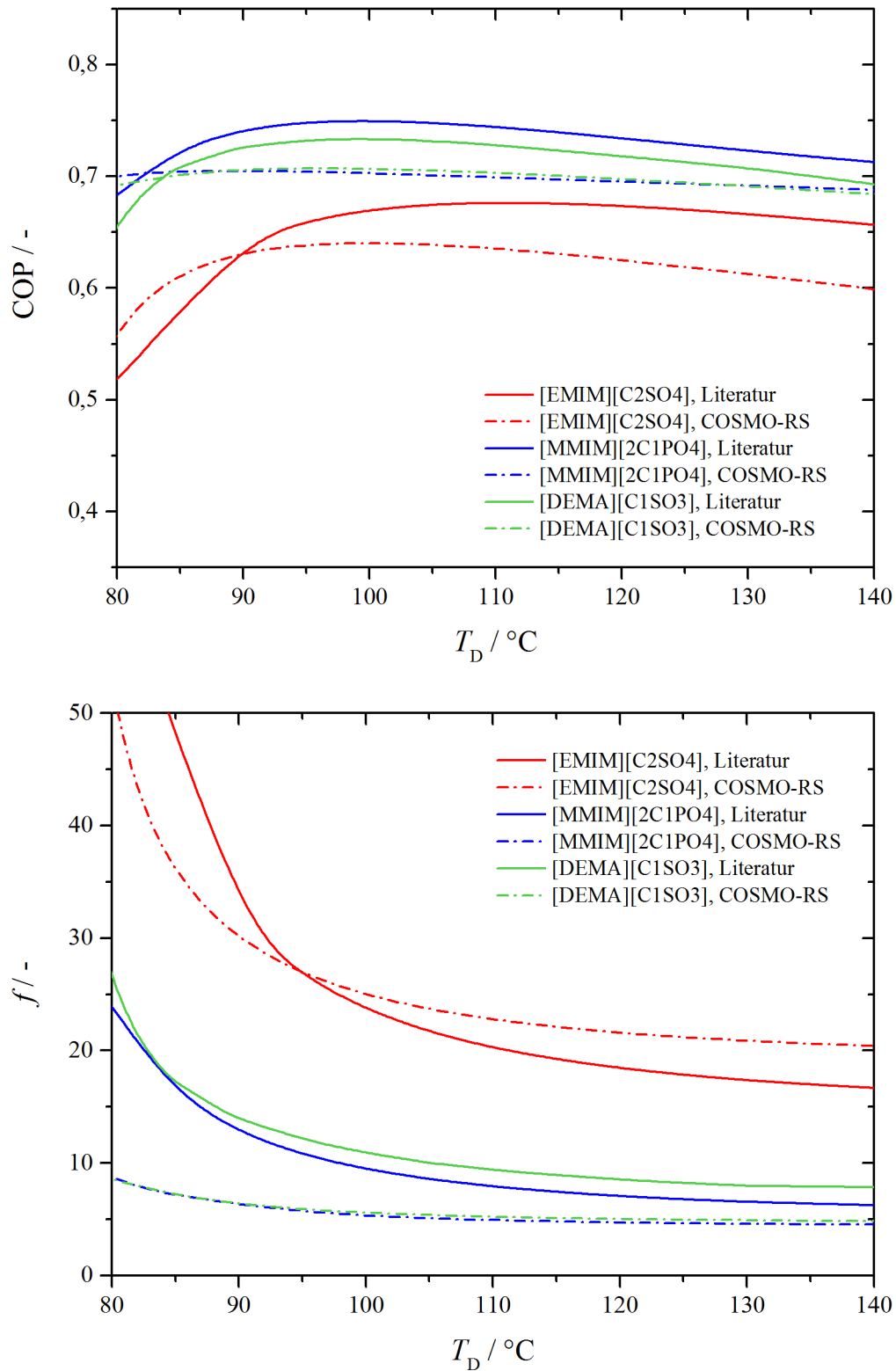


Abbildung 4-2: Vergleich zwischen Literatur und Vorhersage für den COP (oben) und das Umlaufverhältnis  $f$  (unten) in Abhängigkeit der Desorbertemperatur  $T_D$  für ausgewählte Stoffpaare (AWP Typ I)

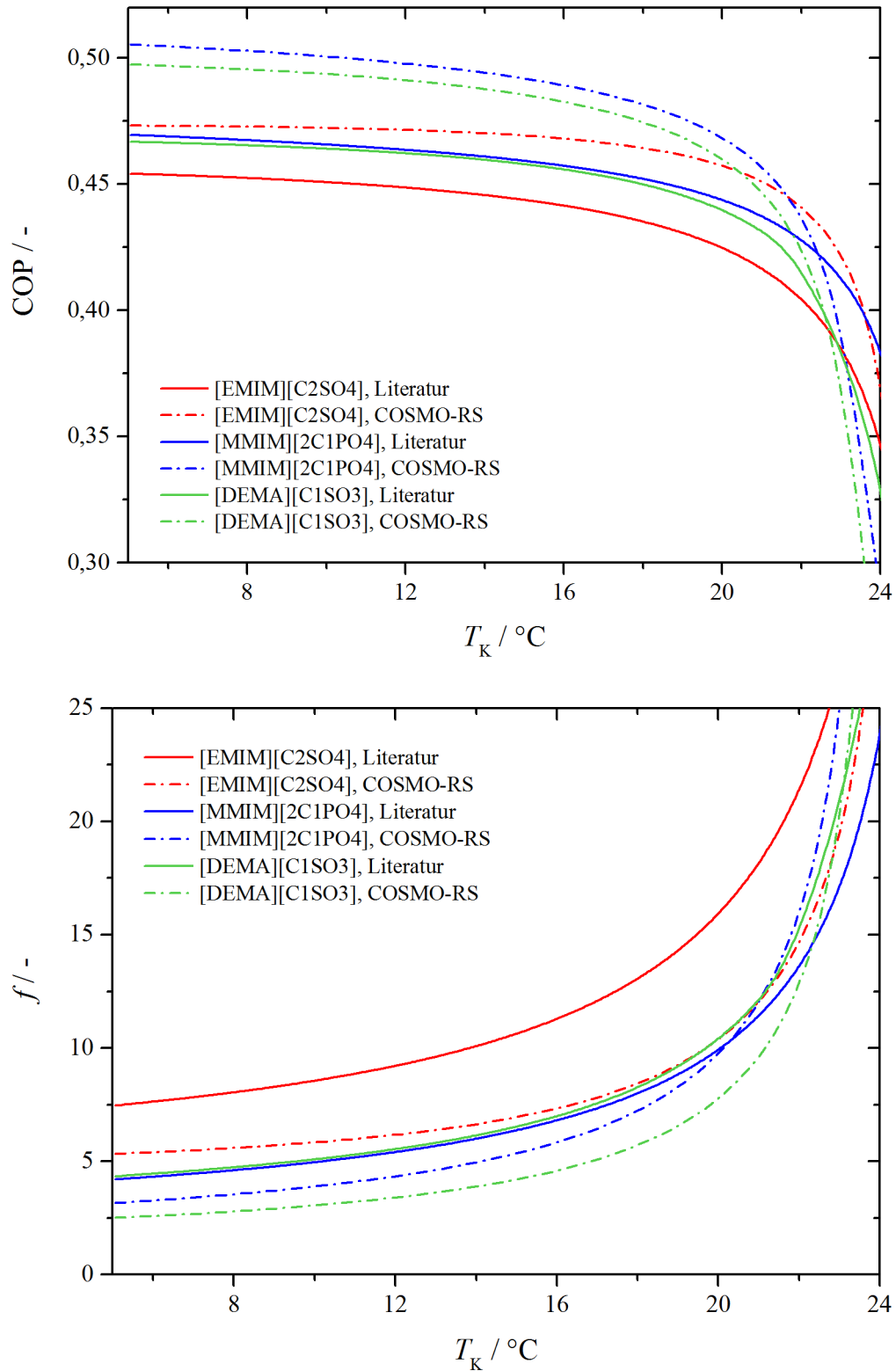


Abbildung 4-3: Vergleich zwischen Literatur und Vorhersage für den COP (oben) und das Umlaufverhältnis  $f$  (unten) in Abhängigkeit der Kondensatortemperatur  $T_K$  für ausgewählte Stoffpaare (AWP Typ II)

Aus den Abbildungen (Abbildung 4-2, Abbildung 4-3) gehen Unterschiede zwischen den Kurven experimentellen und prädiktiven Ursprungs im COP und Umlaufverhältnis hervor. Im Anhang A.1 sind diese Abweichungen außerdem für exemplarische Betriebsbedingungen zusammengefasst. Für die ausgewählten Stoffpaare liegt die Standardabweichung zwischen prädiktiv und experimentell abgeleiteten Simulationsdaten bezüglich des COP's bei 0,04 (AWP Typ I) bzw. 0,03 (AWP Typ II). Die Abweichung zwischen der Größe der maximalen COP's liegt im Bereich von maximal 6 % (AWP Typ I) bzw. 7 % (Typ II). Die experimentellen Daten führen in der AWP Typ I jeweils zu größeren COP's als die Vorhersage über prädiktiv ermittelte Aktivitätskoeffizienten. In der AWP Typ II wird die Leistung der Stoffpaare tendenziell überschätzt. Es soll an dieser Stelle jedoch angemerkt werden, dass die Reihung der Stoffpaare untereinander, die Relation der Stoffe zueinander und die Größenordnung des COP's insgesamt gut wiedergegeben werden. Darüber hinaus wird die Desorbtemperatur am maximalen COP  $T_D(\text{COP}_{\max})$  gut abgebildet. Wird jeweils die Desorbtemperatur am maximalen COP verglichen zeigt sich, dass die experimentell abgeleiteten Werte dabei für die AWP Typ I bei ca. 10 °C größeren Antriebstemperaturen als die prädiktiv abgeleiteten Werte liegen. Der maximale COP der AWP Typ II wird dagegen sehr gut wiedergegeben. Er liegt unabhängig vom Stoffpaar am Rand des Betrachtungsraums bei der Kondensatortemperatur von 5 °C. Bezüglich des Umlaufverhältnisses weicht die Vorhersage (prädiktiv) in der Regel deutlich von experimentellen abgeleiteten Simulationen ab. Dies fällt insbesondere für die AWP Typ I auf, allerdings nimmt der Fehler mit zunehmender Antriebstemperatur ab. In der AWP Typ II wird das Umlaufverhältnis in allen drei Fällen mit den prädiktiv vorhergesagten Daten überschätzt.

Wird die Genauigkeit der VLE-Datenvorhersage mit der Genauigkeit der Leistungskennzahlen verglichen, zeigt sich, dass der Fehler bezüglich des maximalen COP's der AWP Typ I in ähnlicher Größenordnung liegt. Das Umlaufverhältnis der AWP Typ I wird dagegen nur ungenau wiedergegeben, sodass eine experimentelle Überprüfung der tatsächlichen Umlaufverhältnisse erfolgen sollte. Gleiche Aussagen gelten für die AWP Typ II.

Zusammenfassend ist eine gute Abschätzung der Leistung und der Lage des Betriebsoptimums mittels prädiktiver Daten von COSMO-RS möglich. Insbesondere das Screening von Stoffpaaren ist möglich, da die Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Stoffpaare zwar nicht quantitativ, jedoch die für die Arbeitsstoffauswahl wichtige Reihung gut wiedergegeben wird.

## 4.2 Viskosität von Arbeitsstoffpaaren

Die Reinstoffviskosität einiger Ionischer Flüssigkeiten ist bekannt und unter anderem in Wasserscheid und Welton [46] publiziert. Die Gruppenbeitragsmethode erster Ordnung nach Padászyński und Domańska [56] hat Gruppenbeiträge für 901 Ionen (722 Kationen-, 179 Anionenstrukturen) abgeleitet. Hierfür wurden über 13000 Datenpunkten temperatur- und druckabhängige Viskositätswerte von 1484 Ionischen Flüssigkeiten ausgewertet. Deren Anwendbarkeit wird für ausgewählte Ionische Flüssigkeiten überprüft. Die relative Abweichung der Vorhersagemethode liegt nach eigenen Angaben bei  $\pm 10\%$ . Imidazoliumkationen, die in diesem Kapitel im Fokus stehen, werden mit einer mittleren absoluten Abweichung von 10,1 % vorhergesagt [56].

Nachstehend werden die im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Viskositäten in Abhängigkeit von der Temperatur diskutiert. Es wird untersucht, ob diese Daten mit der Gruppenbeitragsmethode erster Ordnung nach Padászyński und Domańska [56] dargestellt werden können. Abbildung 4-4 gibt den Parity Plot der Viskosität ausgewählter Ionischer Flüssigkeiten für 40 und 80 °C wieder. Die Daten sind außerdem unter Angabe der prozentualen Abweichung im Anhang A.1 für die Temperaturen 20, 40, 60 und 80 °C tabellarisch aufgeführt.

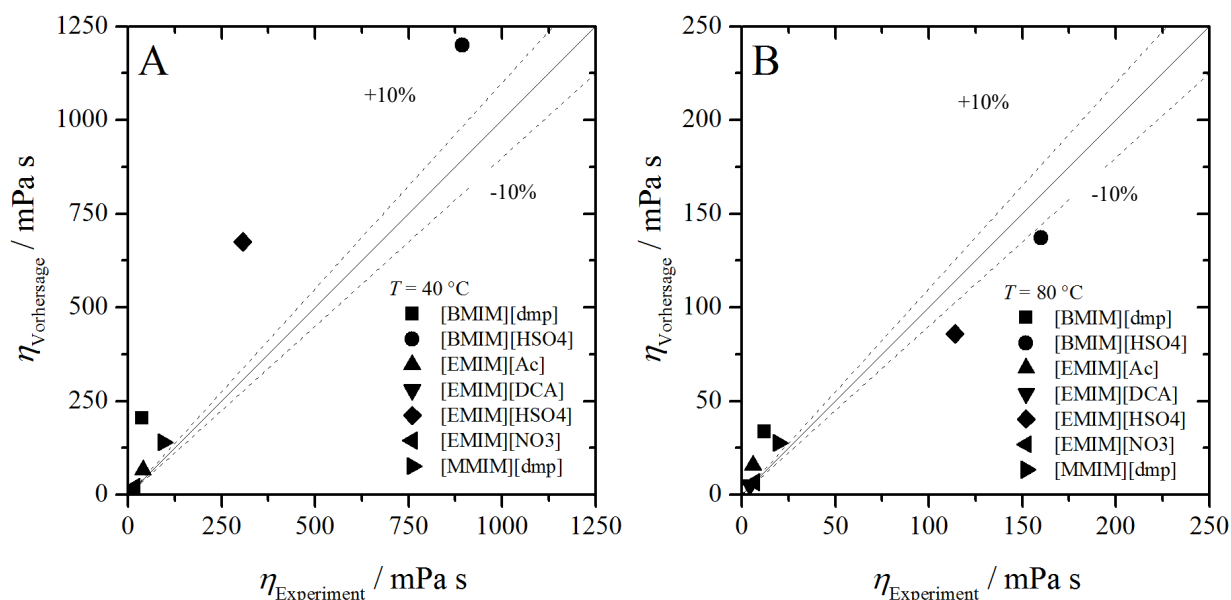


Abbildung 4-4: Parity Plot der Viskosität  $\eta$  ausgewählter Ionischer Flüssigkeiten für 40 °C (A) und 80 °C (B)

In Abbildung 4-4 zeigt sich, dass Vorhersage und Experiment häufig nicht übereinstimmen. Vorhersage und Experiment weichen beispielsweise im Fall [BMIM][dmp] um bis zu 445 % bei 40 °C ab. In den wenigsten Fällen kann die Vorhersagegenauigkeit von 10,1 % bestätigt werden. Tendenziell wird die Vorhersage bei niedrigen Temperaturen überschätzt. Bei hohen Tempera-

turen (60 und 80 °C) nimmt die relative Vorhersagegenauigkeit vergleichsweise zu. Für diese Abweichung lassen sich folgende Erklärungen anführen: Die experimentellen Ergebnisse weisen geringere Viskositätswerte auf, da ein Restwassergehalt von bis zu 5 Gew.-% in der Ionischen Flüssigkeit vorhanden war. Die vermessene Viskosität sinkt, wenn Wasser der Ionischen Flüssigkeit beigemischt ist. Trotzdem wird die Viskosität selbst bei sehr geringem Wasseranteil (Beispiel: [BMIM][HSO<sub>4</sub>] mit einem Wassergehalt von 0,6 Gew.-%) um über 50 % bei 20 °C unterschätzt. Bei hoher Temperatur wird die Viskosität zum Beispiel für [HSO<sub>4</sub>]-Anionen mit der Gruppenbeitragsmethode überschätzt. Wird davon ausgegangen, dass der Wasseranteil die Viskosität erniedrigt, sollten die Werte stets unterhalb der Vorhersage liegen, unabhängig von der Temperatur. Verunreinigungen können die Messung jedoch immer verändern. In den Reihungen bezüglich der Kettenlänge der Kationen stimmen Vorhersage und Experiment zur Bestimmung der Viskosität in der Regel überein. Eine Ausnahme bildet allerdings [BMIM][dmp] und [MMIM][dmp]. Trotzdem kann zusammengefasst werden: Eine qualitative Aussage über die Viskosität der Ionischen Flüssigkeiten relativ zueinander ist mittels der Gruppenbeitragsmethode nach Padászyński und Domańska [56] möglich, jedoch weichen die Absolutwerte deutlich von der Realität ab. Daher sind experimentelle Untersuchungen des Viskositätsverhaltens im konkreten Anwendungsfall unumgänglich.

Um den Aufwand experimenteller Messungen gering zu halten werden im Weiteren Auswahlregeln zum Auffinden von Ionischen Flüssigkeiten mit niedriger Viskosität anhand der Kationen und Anionen bzw. deren funktionellen Gruppen untersucht. Zunächst wird das Viskositätsverhalten von Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von Stoffpaar und Temperatur bewertet. Der Fokus liegt dabei ausschließlich auf der Viskosität der Flüssigkeit. Die in Kapitel 2.4.3 vorgestellten Aussagen zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Lösungsmitteln werden auf die Anwendbarkeit für Ionische Flüssigkeiten geprüft.

Der Einfluss der Ionen auf die Viskosität ist auf deren Größe und die Delokalisierung der Ionen, welche die attraktiven intramolekularen Kräfte begrenzen, zurückzuführen [22]. In der Praxis bedeutet dies, dass unter anderem symmetrisch aufgebaute Ionen höhere Viskositäten mit sich bringen als unsymmetrische. Für Imidazolium-Kationen wäre demnach die Viskosität von 1-Methyl-3-Ethylimidazolium [EMIM]<sup>+</sup> und 1-Methyl-3-Butylimidazolium [BMIM]<sup>+</sup> kleiner als die von 1,3-Dimethylimidazolium [MMIM]<sup>+</sup>. Darüber hinaus ist die Funktionalisierung der Seitenketten des Anions ein wichtiger Einflussfaktor auf die Viskosität. Nach [46] reduzieren Ether-, Hydroxyethyl- und Nitril-Gruppen häufig die Viskosität signifikant im Vergleich zu nichtderivatisierten Ionen. Dicyanamid-Anionen [DCA]<sup>-</sup>, die Nitril-Gruppen enthalten, sollten demnach eine geringere Viskosität aufweisen als ein Amid-Anion mit zwei Methylgruppen

anstelle der Nitril-Gruppe. Selbiges gilt für 2-Hydroxyethylammonium-Kationen  $[2\text{-OH-EtNH}_3]^+$  im Vergleich zu Ethylammonium-Kationen  $[\text{EtNH}_3]^+$ . Abbildung 4-5 zeigt die experimentell vermessene dynamische Viskosität verschiedener Ionischer Flüssigkeiten bei 40 °C und 80 °C im Vergleich. Die Datenpunkte werden aufsteigend nach der Viskosität bei 40 °C gereiht.

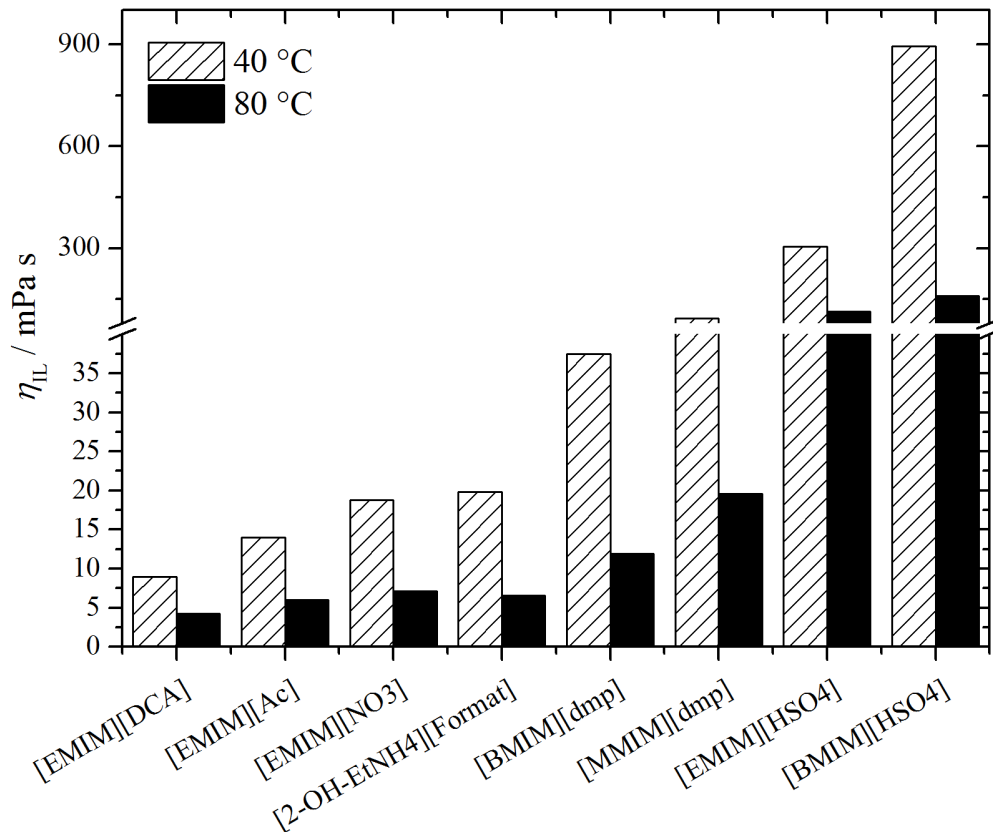
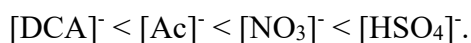


Abbildung 4-5: Dynamische Viskosität  $\eta$  verschiedener Ionischer Flüssigkeiten bei 40 °C und 80 °C

Bezüglich des Kations  $[\text{EMIM}]^+$  reihen sich die Anionen hinsichtlich der Größe der Viskosität folgendermaßen:



Im Fall der Kationen ist die Reihung der Viskosität anhand der Kationenstruktur eindeutig, wenn Ionische Flüssigkeiten mit gleichem Anion verglichen werden. So ist die Viskosität von  $[\text{MMIM}][\text{dmp}]$  größer als die von  $[\text{BMIM}][\text{dmp}]$  und die von  $[\text{EMIM}][\text{HSO}_4]$  kleiner als die von  $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$ . Dies deutet darauf hin, dass symmetrische Ionen größere Viskositäten besitzen. Die Reihung der Kationen hinsichtlich der Viskosität ist somit:



Es zeigt sich außerdem, dass die Viskosität stark mit steigender Temperatur sinkt. Es ergeben sich 50 bis 85 % niedrigere Viskositäten bei einer Temperaturerhöhung von 40 °C. Die Auswirkungen auf den Betrieb der Absorptionswärmepumpe sind damit enorm. Wird in Abbildung 4-5 der Einfluss des Kations auf die Viskosität mit dem des Anions verglichen, zeigt sich, dass die Viskosität vor allem vom Anion bestimmt wird. Allerdings ist anzumerken, dass sich die Anionen deutlicher in ihrer Polarität voneinander unterscheiden, als die Kationen. Die untersuchten Kationen basieren alle auf dem Imidazoliumkation.

Somit können die Aussagen von Wasserscheid und Welton [46] anhand der eigenen Messungen bestätigt werden. Zur Erzielung niedrigerer Viskositäten für den Einsatz in Absorptionswärmepumpen sollte folgende Reihung hinsichtlich der Anionen berücksichtigt werden:



Im Fall der Kationen gilt folgende Reihung:



In Absorptionswärmepumpen kommen stets Stoffpaare bestehend aus Kälte- und Absorptionsmittel zum Einsatz. Dementsprechend kommt die Ionische Flüssigkeit nicht als Reinstoff, sondern stets in einer Mischung mit dem Kältemittel vor. Die Zusammensetzung der Mischung verändert sich hier durch die Absorption bzw. Desorption. Darüber hinaus ändert sich ebenso die Betriebstemperatur. Nachfolgend wird am Beispiel der Ionischen Flüssigkeiten [EMIM][HSO<sub>4</sub>], [BMIM][HSO<sub>4</sub>] sowie [EMIM][Ac] der Einfluss des Kältemittelgehalts in der Mischung auf die Viskosität untersucht. Exemplarisch wird Wasser als Kältemittel eingesetzt. Außerdem wird die Temperatur als weiterer Einflussparameter auf die Mischungsviskosität berücksichtigt. Abbildung 4-6 zeigt die Viskosität in Abhängigkeit der Mischungszusammensetzung bei 40 °C. Die Reinstoff-Viskositätswerte von Wasser wurden dem VDI-Wärmeatlas [85] entnommen.

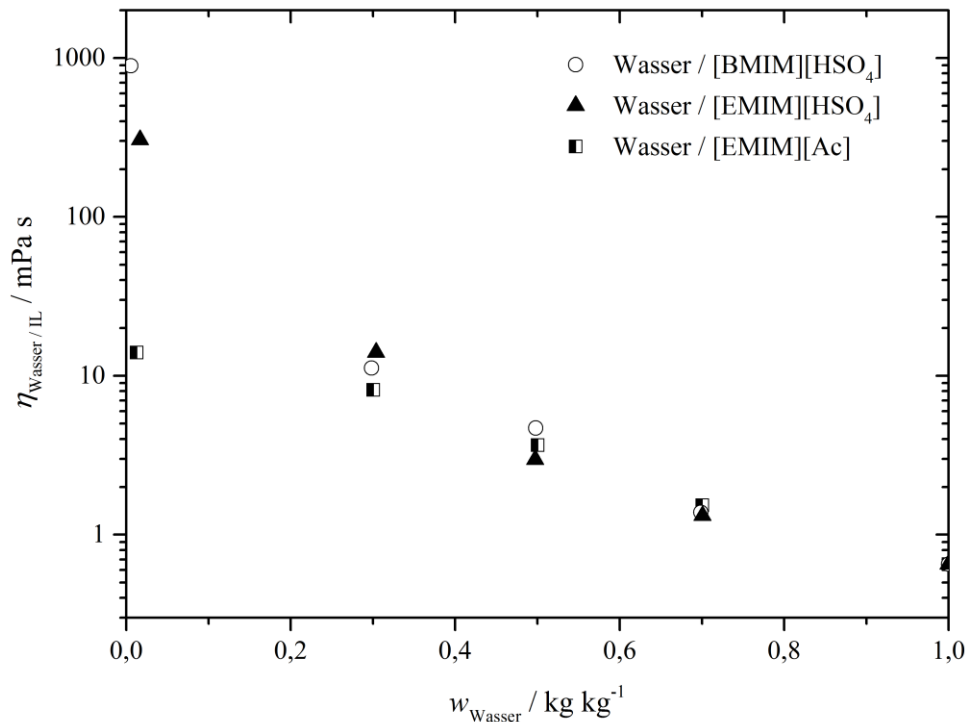


Abbildung 4-6: Dynamische Viskosität  $\eta$  verschiedener Ionischer Flüssigkeiten in Abhängigkeit des Wassergehaltes  $w_{\text{Wasser}}$  bei 40 °C

Aus Abbildung 4-6 geht ein starker Zusammenhang zwischen Viskosität und dem Gehalt an Wasser hervor. Selbiges gilt für die Temperaturen 60 °C und 80 °C (siehe Anhang A.1) und 20 °C (siehe Deinhard [82]). Der Zusammenhang zwischen der Menge an Kältemittel und der Viskosität kann am besten mit einem Exponentialansatz beschrieben werden. Hierüber kann zwar keine exakte Beschreibung der Viskosität erfolgen, es ist aber eine gute Abschätzung über die Viskositätsänderung möglich.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wird in Abhängigkeit von der Zusammensetzung nachfolgend untersucht. Tabelle A-9 im Anhang gibt die angepassten Parameter nach Gleichung (2-40) für verschiedene Konzentrationen an IL in der Mischung Wasser / IL wieder.

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad (2-40)$$

Die Ergebnisse in Tabelle A-9 zeigen, dass der Ansatz nach Gleichung (2-40) gut auf Mischungen an Wasser und IL übertragen werden kann.

Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass die Wasserkonzentration einen maßgeblichen Einfluss auf die Viskosität und damit die Qualität des Betriebes von Absorptionswärmepumpen hat. Es leitet sich die Schlussfolgerung ab, dass in der Praxis hochkonzentrierte, kältemittelarme

Lösungen zu vermeiden sind. Andernfalls resultieren hohe Druckverluste und schlechte Wärmeübergänge.

### 4.3 Dichte von Arbeitsstoffpaaren

Aus den Dampf-Flüssig-Gleichgewichts-Messungen bzw. Vorhersagen geht hervor, dass der Anteil an IL in der Mischung mit dem Kältemittel Wasser unter Absorptions- und Desorptionsbedingungen meist groß ist. Häufig liegen unter Absorptionsbedingungen große Massenanteile von mehr als 70 Gew.-% IL vor. Die Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeit sind daher im Hinblick auf die Auslegung der Absorptionswärmepumpe bedeutend. Nachfolgend steht die Eigenschaft Dichte im Fokus. Die Dichte beeinflusst die Größe des Absorbers bzw. des Desorbers [86]. In diesem Kapitel wird die Dichte verschiedener Ionischer Flüssigkeiten in Abhängigkeit von Temperatur und Mischungsverhältnis mit dem Kältemittel Wasser untersucht. Die Dichte der Wasser-IL-Mischungen wurde experimentell mittels Biegeschwinger (Density Meter Apparatus, DMA 5000, Anton Paar) bestimmt. Aus den Messungen soll die Temperaturabhängigkeit und der Einfluss des Mischungsverhältnisses auf die Dichte abgeleitet werden.

Nach Holbrey et al. [87] wird die Sensitivität von Ionischen Flüssigkeiten gegenüber Änderungen der Dichte mit der Temperatur als gering beschrieben. Allerdings sind häufig nur wenige Daten zur Dichte bei Raumtemperatur verfügbar. Messungen im Temperaturbereich von 0 bis 90 °C wurden in Fröba et al. [64] berücksichtigt. Dabei lag die Dichteänderung bei 5 % für [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]. In Fröba et al. [64] wird ein Polynom 2. Ordnung (Gleichung (4-1)) zur Beschreibung der Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur vorgeschlagen.

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 T + \rho_2 T^2 \quad (4-1)$$

Die Dichte der reinen IL ergibt sich aus den Beiträgen der Parameter  $\rho_0$ ,  $\rho_1$  und  $\rho_2$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  in K. In den meisten Fällen kann bereits eine sehr gute Genauigkeit unter Vernachlässigung von  $\rho_2$  erreicht werden.

Nachfolgend wird die Temperaturabhängigkeit der Dichte von Wasser / IL-Mischungen untersucht. Auf die Messung der Reinstoffdichten wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Stattdessen wurden praxisnahe Wasser / IL-Mischungen unter definierten Konzentrationen vermessen. Zunächst wird auf die Temperaturabhängigkeit von Ionischen Flüssigkeiten mit einem Wasseranteil von 30 Gew.-% (Abbildung 4-7) eingegangen.

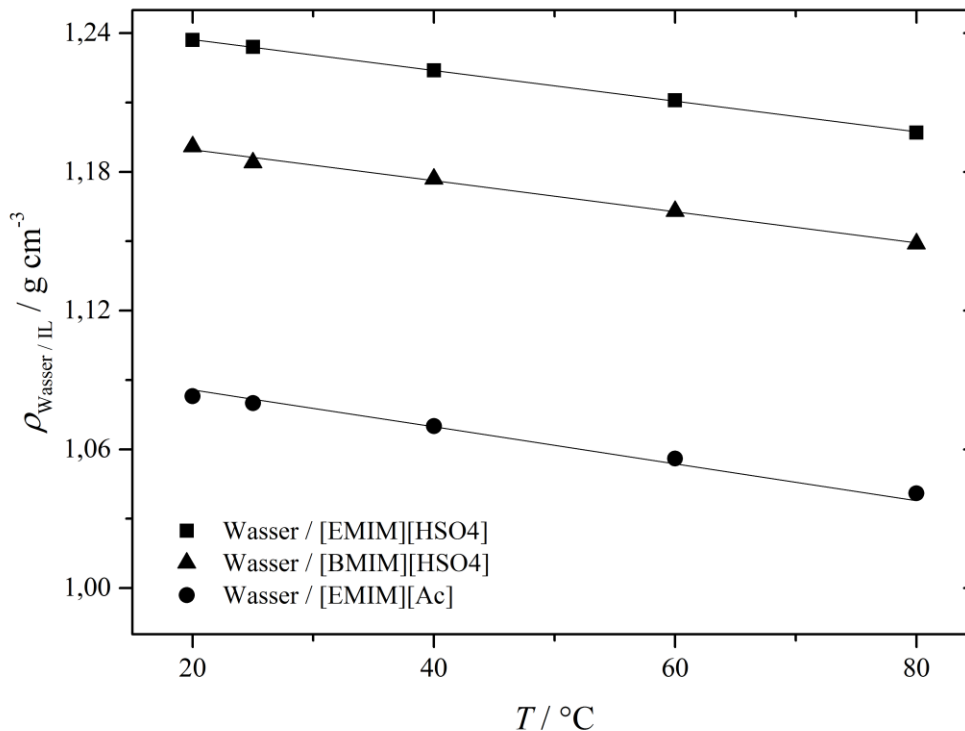


Abbildung 4-7: Dichte  $\rho$  ausgewählter Ionischer Flüssigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  bei  $w_{\text{Wasser}} = 0,3$

Abbildung 4-7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dichte für drei Stoffpaarungen. Es ergeben sich unabhängig vom Stoffpaar geringe Änderungen der Dichte mit der Temperatur. Die Dichte des Stoffpaars Wasser / [EMIM][Ac] nimmt im Mittel um 3,9 % bei einer Temperaturerhöhung von 20 auf 80 °C ab. Auch bei höheren Wasseranteilen (50 und 70 Gew.-% Wasser) in der Mischung kann dies bestätigt werden. Die Dichteänderung der Mischungen liegt dabei in ähnlicher Größenordnung wie die des Reinstoffs (vergleiche [64]: [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] 5 %). IL-spezifische Unterschiede sind jedoch zu berücksichtigen. Die Dichte von Wasser ändert sich im gleichen Temperaturbereich um 2,6 %. Werden die Stoffpaare untereinander verglichen ergibt sich: Die Dichteänderung aufgrund der Temperatur (bis zu 4 % bei Erhöhung der Temperatur von 20 auf 80 °C) ist im Verhältnis zur Änderung der Dichte aufgrund eines anderen Stoffpaars (bis zu 12 %) vergleichsweise gering.

Die angepassten Parameter nach Gleichung (4-1) werden in im Anhang A.1 aufgeführt und sind in Abbildung 4-7 als Linien eingezeichnet. Der in Gleichung (4-1) vorgeschlagene Zusammenhang der Dichteänderung mit der Temperatur ist somit nicht nur für Reinstoffe anwendbar, sondern kann auf Mischungen erweitert werden. Vereinfacht ist ein linearer Ansatz möglich.

Der Einfluss des Mischungsverhältnisses auf die Dichteänderung wird im Folgenden untersucht. In Abbildung 4-8 sind die drei Stoffpaare Wasser / [EMIM][Ac], Wasser / [BMIM][HSO<sub>4</sub>] und

Wasser / [EMIM][HSO<sub>4</sub>] in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei 20 °C dargestellt. Die Reinstoffdichte von Wasser wurde aus Literaturwerten [88] ergänzt.

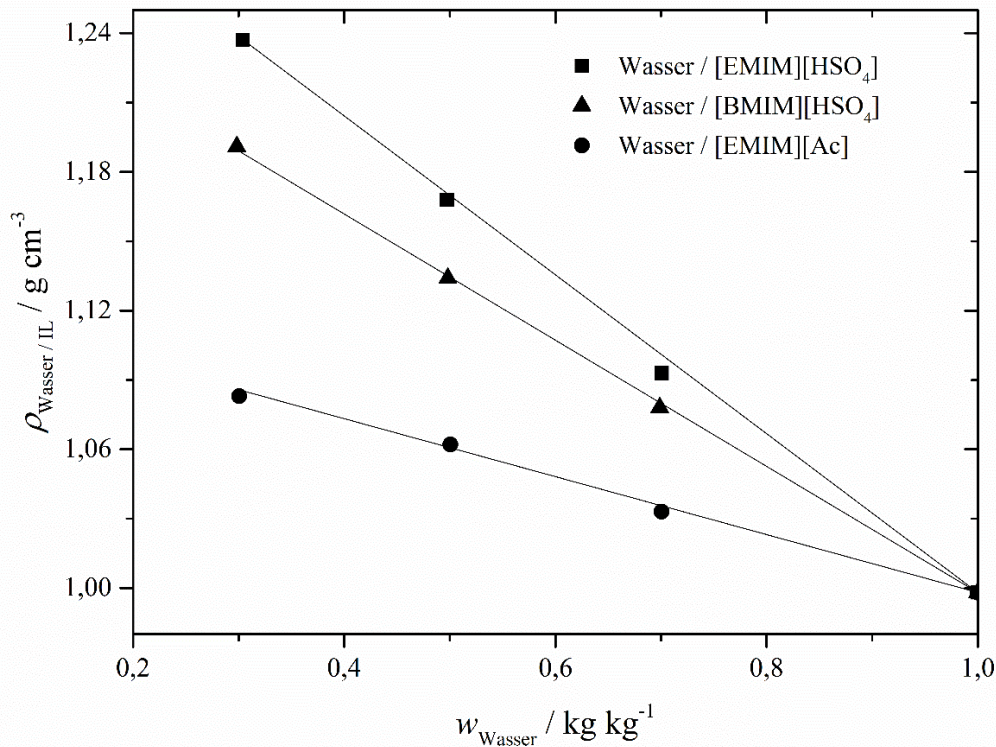


Abbildung 4-8: Dichte  $\rho$  in Abhängigkeit des Wassergehaltes  $w_{\text{Wasser}}$  für ausgewählte Stoffpaare bei 20 °C nach Deinhard [82]

Die Dichte fällt in Abbildung 4-8 linear mit zunehmendem Wassergehalt ab. Dies ist unabhängig von der Stoffpaarung und der Temperatur (siehe Anhang A.1). Es kann folglich von einem annähernd idealen Mischungsverhalten ausgegangen werden. Die Exzessdichte ist im Fall der Stoffpaare vernachlässigbar klein. Eine gute Abschätzung kann deshalb bereits mit Reinstoffdaten erfolgen. Die eingezeichneten Linien geben die Korrelation nach Gleichung (4-1) wieder. Es wird hier der lineare Ansatz verwendet.

Aus den Untersuchungen kann eine Methode zur Beschreibung der Dichteänderung mit der Temperatur sowie dem Anteil an Wasser abgeleitet werden. Ein linearer Zusammenhang der Dichte zur Temperatur konnte anhand der eigenen Messungen bestätigt werden. Der lineare Ansatz ist im betrachteten Temperaturbereich von 20 bis 80 °C anwendbar. Die Dichteänderung aufgrund der Mischungszusammensetzung kann ebenfalls anhand eines linearen Gleichungsansatzes beschrieben werden. Die Dichteänderung mit dem Wasseranteil verhält sich näherungsweise ideal. Zur Auslegung von Absorptionswärmepumpen ist die Kenntnis der Dichte ein wichtiger Faktor. Aufgrund der Ergebnisse sind Änderungen mit der Zusammensetzung sowie der Temperatur mit wenigen Messpunkten zugänglich.

## 5. Prädiktives Screening von Stoffpaaren für Absorptionswärmepumpen

Mithilfe eines in dieser Arbeit entwickelten Screenings werden mögliche Stoffpaare für Absorptionswärmepumpen (AWP's) untersucht. Das Screening ist eine Vorgehensweise, mit der die Gesamtmenge der möglichen Stoffe auf eine übersichtliche Menge an Stoffen mit aussichtsreichen Eigenschaften reduziert wird. Die Stoffpaare werden anhand von Kennzahlen geprüft, bewertet und daraufhin gefiltert. Zunächst werden Kennzahlen festgelegt, die bei der Untersuchung von Stoffpaaren als Selektionskriterium dienen. Die Randbedingungen des Betriebs sind dabei durch die Temperaturen festgesetzt.

Basierend auf den charakteristischen Kennzahlen, werden in diesem Kapitel Methoden entwickelt, welche die rein prädiktive Auswahl von Potentialkandidaten für die AWP Typ I und AWP Typ II ermöglicht. Es wird dazu die Abhängigkeit der charakteristischen Kennzahlen von den Eigenschaften der Stoffpaare unter den gegebenen äußeren Randbedingungen (Betriebspunkte) untersucht.

Die Ergebnisse entstanden zum Teil in Bachelorarbeiten von Gaim [80] und Jess [79] sowie den Masterarbeiten von Beck [78] und Ullmann [81]. Diese Arbeiten wurden von der Autorin betreut.

### 5.1 Analyse des konventionellen Stoffpaars Wasser / LiBr

Da neben den ökologisch motivierten Gründen ebenso die Wettbewerbsfähigkeit der Stoffpaarung im Vergleich zum konventionellen Stoffpaar bewertet werden soll, muss zunächst das Stoffpaar Wasser / Lithiumbromid LiBr als Referenz ausgewertet werden. Anschließend wird dieses Wissen angewandt um die Frage zu klären, welche Stoffeigenschaften die neue Stoffpaarung mitbringen sollte und wo Unterschiede unter Umständen von Vorteil sein können. Im Folgenden werden die stofflichen Eigenschaften als Kernelemente des Designs alternativer Stoffpaarungen untersucht.

Das Kältemittel wird unter Berücksichtigung des Dampfdrucks, der Verdampfungsenthalpie und der spezifischen Wärmekapazität ausgewählt. Die hohe Verdampfungsenthalpie von Wasser ( $2440 \text{ kJ kg}^{-1}$  bei  $20 \text{ °C}$ ) ermöglicht ein kompaktes Design der Absorptionswärmepumpe aufgrund geringer benötigter Kältemittelmengen bei zuvor festgelegter Kälteleistung. Die Dimensionierung des Apparates ist in vielen Fällen ein kritischer Parameter. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser ist im Vergleich zu anderen Kältemitteln hoch ( $4,2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $20 \text{ °C}$ ), das Aufheizen der kältemittelreichen Lösung auf die Desorbtemperatur ist daher energieintensiv. Trotzdem überwiegen die Vorteile einer hohen Verdampfungsenthalpie und der Lage der Dampfdruckkurve. Durch die Lage der Dampfdruckkurve erfolgt der Betrieb der einstufigen Absorptionswärme-

pumpe bei Unterdruck (Verdampfen von Wasser bei 5 °C benötigt einem Dampfdruck von 0,6 kPa). Der Anwendungsbereich zu niedrigen Temperaturen (< 5 °C) hin wird durch die Kristallisation des Kältemittels limitiert. In Industrie und Privathaushalten ist die Einschränkung auf Temperaturen größer 5 °C in der Regel unproblematisch hinsichtlich des Anwendungsgebietes. Wasser als Kältemittel ist somit eine vielversprechende Option. Darüber hinaus spricht Ungiftigkeit, Flammwidrigkeit und Verfügbarkeit für die Wahl von Wasser als Kältemittel.

LiBr hingegen besitzt einen vernachlässigbaren Dampfdruck. Dadurch wird Absorptionsmittelschlupf vermieden und die Stofftrennung im Desorber vereinfacht. Nachteilig ist allerdings die starke Korrosivität von LiBr [28], die den Zusatz von Korrosionsschutzinhibitoren erfordert. Es wird außerdem ein großer Anspruch an die Dichtheit gestellt, um Sauerstoffaufnahme, die die Korrosion begünstigt, zu vermeiden und um die Druckstufen, die Verdampfer- und Kondensatortemperatur bestimmen, konstant zu halten. Unter hohen Salzkonzentrationen bilden sich Salzhydrate, wodurch der Arbeitsbereich der Wasser / LiBr-Absorptionswärmepumpe limitiert ist (Abbildung 5-1) [4]. Die Gefahr der Kristallbildung und damit der Verstopfung von Leitungen, die unter Umständen den Betrieb zum Erliegen kommen lässt, ist somit gegeben.

Die internen Vorgänge in den Wärmeübertragern einer Wärmepumpe werden durch die Drücke und Konzentrationen der Arbeitsfluide bestimmt [84]. Demnach verhält sich jede Stoffpaarung, ihren individuellen Eigenschaften entsprechend, im vorgegebenen Arbeitsbereich einzigartig. In Kapitel 5.1.1 werden zunächst die Lösungseigenschaften betrachtet. Nachfolgend stehen in Kapitel 5.1.2 die thermophysikalischen Größen im Fokus.

### 5.1.1 Lösungseigenschaften von Wasser / LiBr

Nach Herold et al. [4] liegt es unter anderem an den vorteilhaften Lösungseigenschaften zwischen Wasser und LiBr, dass es wenige Stoffpaarungen gibt, die im Vergleich zu diesen beiden Komponenten kompetitiv sind. Dabei hängt die Performance der Absorptionswärmepumpe insbesondere von den Temperaturen aller Stufen (Typ I: Verdampfung, Absorption und Kondensation sowie Desorption, Typ II: Kondensation, Verdampfung und Desorption sowie Absorption), d.h. von den Betriebsbedingungen, ab [4].

Abbildung 5-1 zeigt den sogenannten Dühring Plot von Wasser / LiBr. Dazu ist der Druck logarithmisch gegen den Kehrwert der Temperatur ( $-1/T$ ) aufgetragen. Die Dampfdruckkurve von Wasser ergibt in diesem Fall nahezu eine Gerade. Die Isosteren kennzeichnen Dampfdruckkurven der Mischung für konstante Zusammensetzungen (z.B.  $w = 50$  Gew.-% LiBr). Die Lage der

Dampfdruckkurve des Kältemittels sowie der Isosteren zu dieser weisen auf mögliche Betriebsbedingungen der Stoffpaarungen hin. Wie in Herold et al. [4] beschrieben liegen die Dampfdruckkurve von Wasser und die Isosteren der Lithiumbromidlösung näherungsweise parallel zueinander im Dühring Plot (siehe Abbildung 5-1).

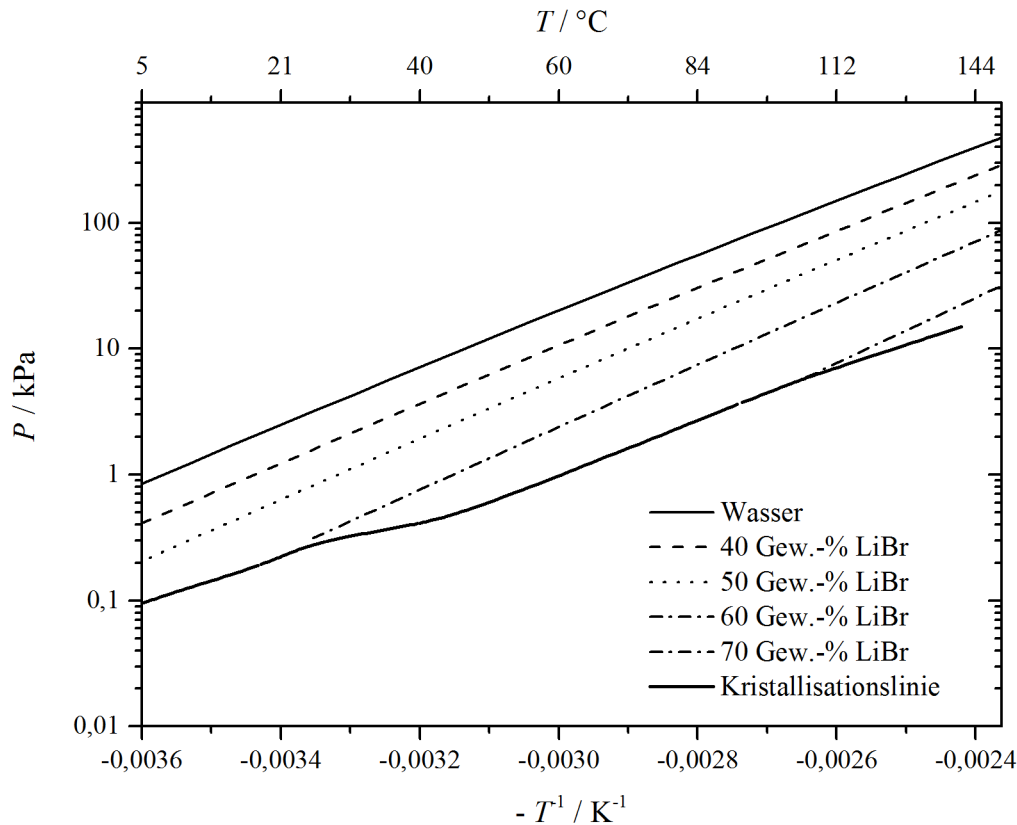


Abbildung 5-1: Dühring Plot von Wasser / LiBr nach Herold et al. [4]

Im Folgenden wird untersucht, welche Eigenschaften zu der parallelen Lage der Isosteren zueinander und zur Dampfdruckkurve führen. Unter anderem soll geklärt werden, welche Bedeutung dem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht in der Stoffpaarauswahl zukommt. In dieser Arbeit werden Dampf-Flüssig-Gleichgewichte entsprechend der temperatur- und konzentrationsabhängigen Wechselwirkungen voneinander unterschieden. Im Weiteren (Kapitel 5.2.2) werden die Stoffpaare über das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht in Lösungstypen gruppiert.

Das VLE des Stoffpaars Wasser / LiBr wird in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Aktivität beschrieben. Wären die Wechselwirkungen unabhängig von der Zusammensetzung, ergäbe die Aktivität aufgetragen über den Molenbruch eine Winkelhalbierende ( $a = x \cdot \gamma$ , das heißt  $\gamma = 1$ ). Je größer die Abweichungen der Aktivität von der Winkelhalbierenden sind, desto stärker ist die Nichtidealität der Mischung. Nach Geng [89] ist eine möglichst hohe Dampfdruckerniedrigung präferiert. Diese negative Abweichung von der Raoult'schen Näherung ergibt sich,

wenn die Aktivität der Mischung möglichst kleine Werte bildet. Im Fall von Wasser / LiBr liegt die Aktivität von Wasser stets unterhalb der Winkelhalbierenden, unabhängig von Temperatur und Mischungsverhältnis. Die Mischung zeigt somit durchgehend starke attraktive Wechselwirkungen. Dies steht für eine hohe Löslichkeit der beteiligten Stoffe miteinander. In Abbildung 5-2 wird die Aktivität außerdem in Abhängigkeit des Massenanteils Wasser  $w_{\text{Wasser}}$  und der Temperatur  $T$  aufgetragen. Die Auftragung über den Massenanteil erfolgt, da für Absorptionswärmepumpen die Darstellung über Massenanteile praktikabler ist, als die Auftragung über Stoffmengenanteile.

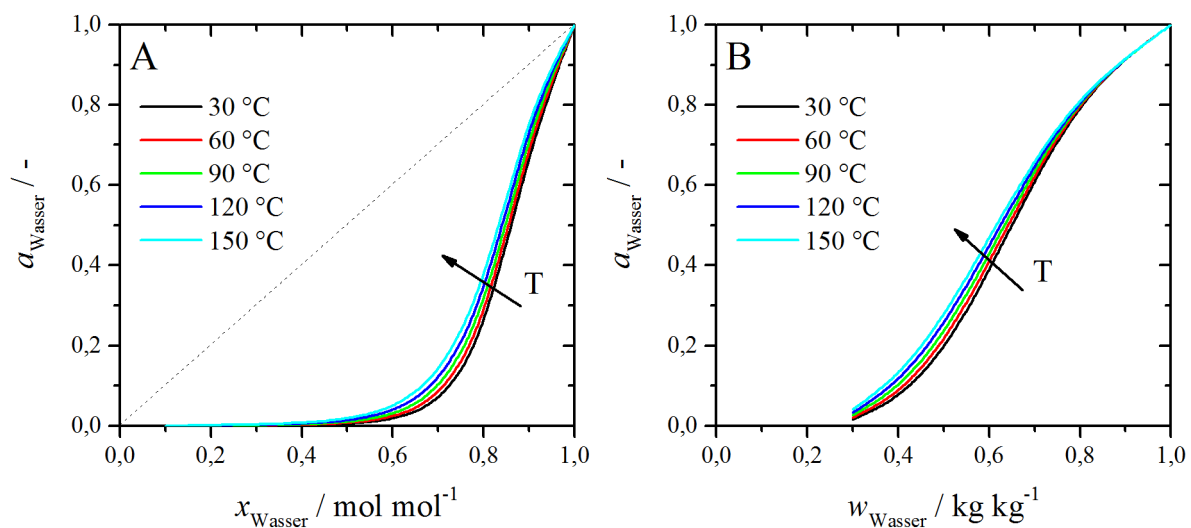


Abbildung 5-2: Aktivität  $a$  in Abhängigkeit des Mengenanteils Wasser  $x_{\text{Wasser}}$  (A) sowie  $w_{\text{Wasser}}$  (B) und der Temperatur in der Mischung Wasser / LiBr

In Abbildung 5-2 werden die Kurven vereinfacht bis zu einer minimalen Konzentration von 30 Gew.-% LiBr dargestellt. Dies resultiert daher, dass unter höheren Anteilen an LiBr in der Mischung Kristallisation auftritt (vergleiche Abbildung 5-1). Auffällig ist in Abbildung 5-2, dass die Aktivität relativ unabhängig von der Temperatur scheint. Die Kurven unterscheiden sich kaum voneinander. Dabei verschiebt sich die Kurve bei gleichem Mischungsverhältnis an Wasser / LiBr zu etwas höheren Aktivitäten, je größer die Temperatur ist. Um diese Aussage zu überprüfen wird der Einfluss der Zusammensetzung auf das Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten erneut in Abbildung 5-3 dargestellt. Hierzu wird die Aktivität in den Aktivitätskoeffizienten übersetzt. Der logarithmierte Aktivitätskoeffizient von Wasser  $\ln \gamma_{\text{Wasser}}$  wird in Abhängigkeit von der Konzentration ( $w_{\text{Wasser}} = 0,3 - 1$ ) und der Temperatur untersucht.

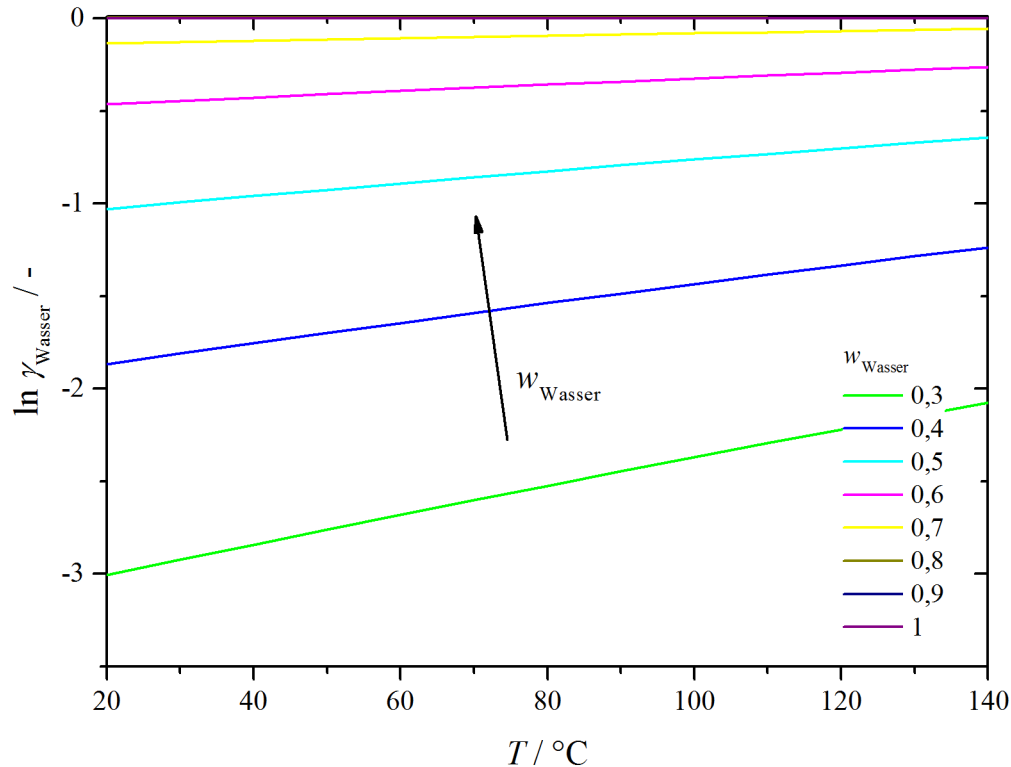


Abbildung 5-3:  $\ln \gamma_{\text{Wasser}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und Konzentration ( $w_{\text{Wasser}} = 0,3$  bis 1 in Schritten von  $\Delta w_{\text{Wasser}} = 0,1$ )

Es zeigt sich in Abbildung 5-3, dass die logarithmierten Aktivitätskoeffizienten im dargestellten Konzentrationsbereich kleiner Null sind, wobei  $\ln \gamma_{\text{Wasser}}$  umso kleiner ist, je geringer der Anteil an Wasser in der Mischung ist.  $\ln \gamma_{\text{Wasser}}$  beträgt -3 bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  und  $w_{\text{Wasser}} = 0,3$ . Der Temperatureinfluss nimmt ab, je größer der Anteil an Wasser in der Mischung ist. Im Vergleich zur Änderung aufgrund der Mischungszusammensetzung ist die Änderung von  $\ln \gamma_{\text{Wasser}}$  mit der Temperatur geringer. Aus Abbildung 5-3 leitet sich folglich ab, dass der Haupteinfluss auf den Aktivitätskoeffizienten und damit die Aktivität über die Zusammensetzung der Mischung Wasser / LiBr entsteht, während der Einfluss der Temperatur gering ist. Entsprechend dieser Erkenntnisse erklärt sich die näherungsweise parallele Lage der Isosteren und der Dampfdruckkurve zueinander (Abbildung 5-1). Bezogen auf den Einsatz der Stoffpaarung Wasser / LiBr in Absorptionswärmepumpen spricht dieses Verhalten für einen breiten Anwendungsbereich der Stoffpaarung (im Rahmen der limitierenden Grenzen  $> 5\text{ }^\circ\text{C}$  und  $< 65\text{ Gew.-% LiBr}$ ).

Aus den Beobachtungen lassen sich folgende Thesen ableiten. Charakteristisch für Wasser / LiBr sind erstens eine geringe Zunahme der Aktivität mit der Temperatur und zweitens Aktivitätskoeffizienten kleiner 1, das heißt große attraktive Wechselwirkungen zwischen Kältemittel und Absorptionsmittel. Um ein gleichwertiges oder höherwertiges Stoffpaar aufzufinden, sollte, der

These folgend, ein neues Stoffpaar gleiche oder niedrigere Aktivität  $a$  besitzen, um eine gleiche bzw. höhere Dampfdruckerniedrigung zu erzeugen.

### 5.1.2 Spezifische Wärmekapazität von Wasser / LiBr-Mischungen

Für Wärmepumpen ist die Wärmekapazität der flüssigen Lösung von Interesse. Die Wärmekapazitäten des kalten und warmen Stromes von Wasser / LiBr ergeben sich aus dem Mischungsverhältnis der beiden Komponenten. Anders als bei Flüssigkeiten wird die spezifische Wärmekapazität von LiBr immer in Mischung mit Wasser angegeben, da LiBr als Reinstoff unter atmosphärischen Bedingungen ( $T = 25\text{ °C}$ ,  $P = 1,013\text{ bar}$ ) fest vorliegt. Im Arbeitsbereich für Sorptionswärmepumpen liegt die Konzentration zwischen 55 – 65 Gew.-% LiBr. Nachfolgende Abbildung (Abbildung 5-4) gibt die Wärmekapazität in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung nach Kaita [90] wieder.

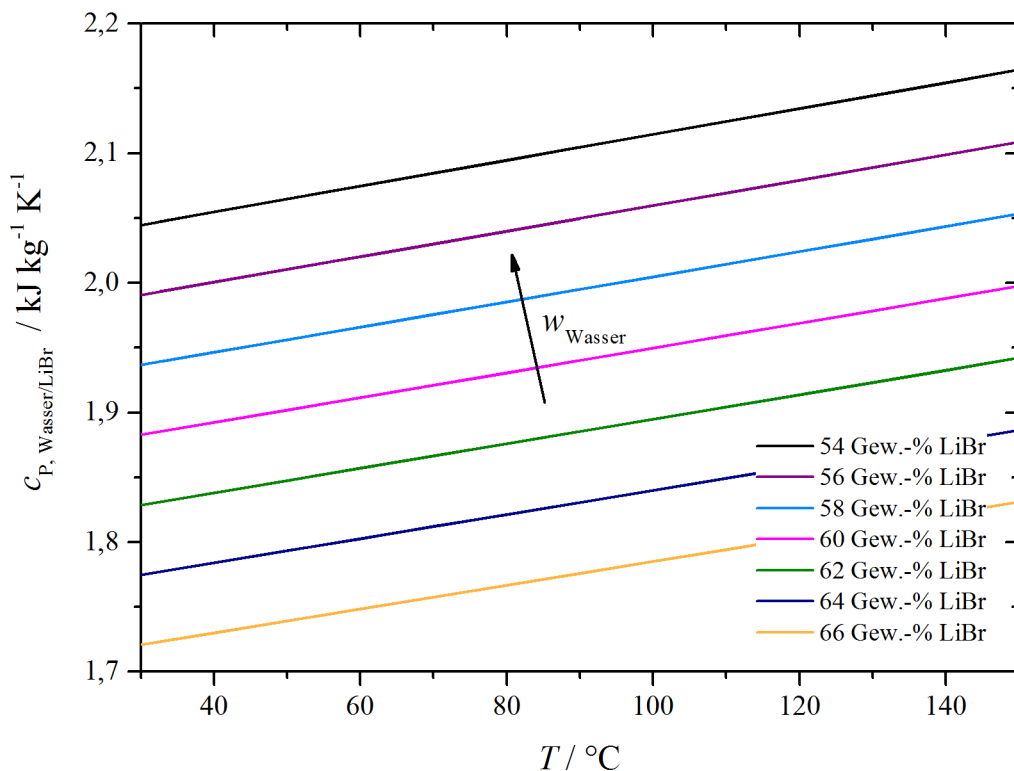


Abbildung 5-4: Spezifische Wärmekapazität  $c_p$  von Wasser / LiBr unter Variation des LiBr-Anteils (Gew.-%) aufgetragen über die Temperatur  $T$  nach Kaita [90]

Die Wärmekapazität der Mischung von Wasser / LiBr liegt im Bereich von 1,8 - 2,2 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Im typischen Konzentrations- und Temperaturbereich von Wasser / LiBr-Absorptionswärmepumpen verändert sich die Wärmekapazität der Mischung kaum mit der Temperatur aber deutlich mit dem Massenanteil an LiBr in der Mischung. Die Wärmekapazität wird dabei kleiner mit

zunehmendem Anteil an LiBr und steigt mit steigender Temperatur. Aufgrund der gegenläufigen Phänomene sind die Betriebspunkte der Absorptionswärmepumpe entscheidend für die Auslegung des bestmöglichen bzw. maximalen Wärmeübergangs  $\dot{Q}_{\max}$  am Lösungswärmeübertrager.

## 5.2 Analyse der Einflussparameter auf Absorptionswärmepumpen

In Kapitel 5.2 werden die wesentlichen Einflussparameter auf Absorptionswärmepumpen der Typen I und II ermittelt. Dazu werden Sensitivitätsanalysen durchgeführt.

Die Wärmeübertrager (Absorber, Desorber, Lösungswärmeübertrager SHX) werden im Anhang A.9 untersucht. Die Betrachtung erfolgt um das Verständnis für die Vorgänge in den Wärmeübertragern der Absorptionswärmepumpe zu erhöhen. Dazu werden alle Wärmeübertrager bilanziert und vereinfachte Gleichungen, die den Einfluss thermophysikalischer Eigenschaften aufzeigen, abgeleitet. Die übertragenen Wärmemengen werden hier auf die enthalpischen Zustände des Kälte- und Absorptionsmittels zurückgeführt und die Sensitivität gegenüber Änderungen der Stoffeigenschaften des Stoffpaares herausgestellt. Der Fokus liegt hier auf der Sensitivität der Wärmeübertragung gegenüber den thermophysikalischen Eigenschaften von Kälte- und Absorptionsmittel, die den energetischen Zustand der Dampf- und Flüssigphase bestimmen.

Die Absorptionswärmepumpe als Gesamtheit wird im Folgenden betrachtet. Es werden Änderungen der Stoff- und Apparateeigenschaften anhand eines konkreten Beispiels gegeneinander gewichtet, sodass das Potential zur Leistungssteigerung der Absorptionswärmepumpe durch die jeweiligen Beiträge der Stoff- und Apparateeigenschaften abgeschätzt wird (Kapitel 5.2.1). In einer Parameterstudie (Kapitel 5.2.2 und Anhang A.10) werden die Stoffeigenschaften von Kälte- und Absorptionsmittel gezielt verändert und die Auswirkung auf den Betrieb der Absorptionswärmepumpe bewertet.

### 5.2.1 Pareto-Analyse von Stoff- und Apparateeigenschaften

Kompressionswärmepumpen sind vor allem aus Gründen der Effizienz oft gegenüber Absorptionswärmepumpen bevorzugt. Diese Lücke kann durch eine Effizienzsteigerung der Absorptionswärmepumpe verkleinert werden. Im Folgenden werden Möglichkeiten zur Effizienzsteigerung von Absorptionswärmepumpen diskutiert. Eine Effizienzsteigerung der Absorptionswärmepumpe könnte zum einen durch die bauliche Veränderung der Apparatur oder

durch den Austausch der beteiligten Stoffe (das heißt das Stoffpaar) erreicht werden. Durch eine Pareto-Analyse werden die Einflussgrößen (technische Veränderungen und Stoffgrößen) als Möglichkeit zur Leistungssteigerung untersucht. In der Pareto-Analyse werden die Einflussgrößen gezielt variiert. Je Durchlauf wird eine andere Einflussgröße verändert, während die übrigen Einflussgrößen konstant bleiben. Als Einflussgrößen werden Prozessgrößen, z.B. höherer Pumpenwirkungsgrad, kleinere minimale Temperaturunterschiede in Wärmeübertragern, geringere Wärmeverluste, sowie Stoffgrößen, wie Verdampfungsenthalpie, spezifische Wärmekapazität, Löslichkeit und Verdampfungsenthalpie, gegenübergestellt. Die Einflussgröße wird im Rahmen sinnvoller realistischer Grenzen (z.B. im Fall des Wirkungsgrades einer Pumpe: maximaler Wirkungsgrad und technisch üblicher Wirkungsgrad) variiert. Der Einfluss der Parameter auf die Gesamtleistung wird durch den direkten Vergleich mit den übrigen Variationen herausgestellt. Je höher und je deutlicher die Auswirkung der Einflussgröße prozentual bezogen auf den ursprünglichen Prozess (Standardprozess), desto wichtiger erscheint diese Größe in der Prozessoptimierung.

Die Substitution von LiBr im konventionellen Stoffpaar Wasser / LiBr durch Ionische Flüssigkeiten wurde in der Literatur bereits mehrfach diskutiert. Die vorliegende Pareto-Analyse untersucht das Potential von optimierten Ionischen Flüssigkeiten als Absorptionsmittlersatz und den Ersatz des Gesamtstoffpaares aus Kältemittel und einer optimierten IL sowie die bautechnische Verbesserung der Absorptionswärmepumpe. In Tabelle 5-1 sind die Einflussgrößen des Standardprozesses und des optimierten Prozesses angegeben. Die Effizienzsteigerung wird unter den in Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2 angegebenen Randbedingungen anhand des Arbeitsstoffpaares Wasser / [EMIM][Ac] betrachtet. Die nachfolgende Diskussion bezieht sich zunächst auf Absorptionswärmepumpen mit dem Ziel des Anhebens einer Niedertemperaturwärme (AWP Typ I). Anschließend erfolgt die Betrachtung der Absorptionswärmemetransformation mit dem Ziel des Aufspaltens einer Mitteltemperaturwärme (AWP Typ II).

Tabelle 5-1: Verwendete Randbedingungen der Pareto-Analyse

Parameter	Standardprozess	Optimierter Prozess
Stoffsystem	Wasser / [EMIM][Ac]	Wasser / [EMIM][dmp]
Minimale Temperaturdifferenz im WÜ	10 K	5 K
Verdampfungsenthalpie	Wasser (2444 kJ kg <sup>-1</sup> bei 20 °C)	Methanol (1176 kJ kg <sup>-1</sup> bei 20 °C)
Wärmekapazität der IL	[EMIM][Ac] (1,87 kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> bei 20 °C)	[MMIM][dmp] (1,64 kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> bei 20 °C)
Wärmekapazität des Kältemittels	Wasser (4,19 kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> bei 20 °C)	Methanol (2,50 kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> bei 20 °C)
Pumpeneffizienz	90 %	95 %

Die Substitution des Kältemittels Wasser durch einen Alkohol ist ein in der Literatur diskutierter Schritt. Methanol ist das kleinste Molekül in der Reihe der Alkohole.

Die Bewertung der Änderung erfolgt über die relative Effizienzsteigerung, welche in Gleichung (5-1) definiert ist. Die Effizienzsteigerung wird in Abhängigkeit der jeweils variierten Größe aufgeführt. Es wird dazu der COP des optimierten Prozesses auf den COP des Standardprozesses bezogen. Die Darstellung erfolgt prozentual.

$$\text{relative Effizienzsteigerung} = \frac{\text{COP}_{\text{Optimierter Prozess}}}{\text{COP}_{\text{Standardprozess}}} \cdot 100 \% \quad (5-1)$$

### AWP Typ I

Die nachstehenden Ergebnisse wurden bereits in Auszügen in einer separaten Veröffentlichung [91] publiziert. Abbildung 5-5 zeigt den Einfluss der folgenden Größen im Vergleich: Löslichkeit, Verdampfungsenthalpie des Kältemittels, Wärmekapazität des Kältemittels, Wärmekapazität der Ionischen Flüssigkeit, Pumpenwirkungsgrad und minimale Temperaturdifferenz des rekuperativen Wärmeübertragers. Die Betriebsbedingungen sind in Tabelle 3-1 und Tabelle 5-1 aufgeführt.

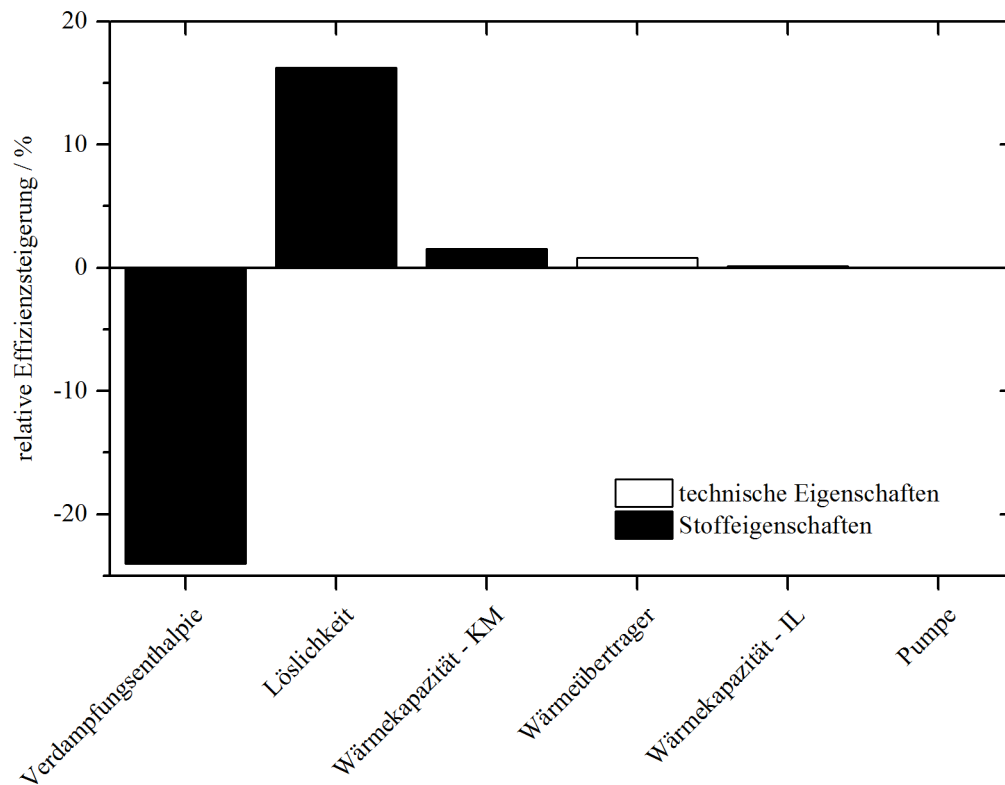


Abbildung 5-5: Einflussfaktoren auf die Effizienz von Absorptionswärmepumpen (AWP Typ I)

Im Hinblick auf die Änderungen der Stoffeigenschaften erfolgt die größte Effizienzsteigerung von 16 % durch den Ersatz des Acetatanions [Ac] durch ein Dimethylphosphatanion [dmp] zur Verbesserung der Ab- und Desorptionseigenschaften. Hinter der Substitution des Anions steht eine erhöhte Löslichkeit zwischen Wasser und der IL. Gleichzeitig wirkt sich die Temperatur auf die Löslichkeit geringer aus. Dies ermöglicht das Nutzen einer Wärmequelle niedrigerer Temperatur. Wird die spezifische Wärmekapazität der Stoffe verringert, ergibt sich eine Effizienzsteigerung zum Vergleichsprozess von 2 % beim Kältemittel. Der Einfluss beim Absorptionsmittel ist vernachlässigbar (0,1 %). Das Potential liegt hier kältemittelseitig und ist durch die relativ große Änderung der Wärmekapazität zu erklären: die spezifische Wärmekapazität von Methanol ist fast halb so groß wie die spezifische Wärmekapazität von Wasser. Die Steigerung der Effizienz über die Variation der spezifischen Wärmekapazität fällt deutlich geringer aus als die Steigerungsmöglichkeit durch die oben beschriebene Variation der Löslichkeit. Effizienzsteigerung durch Veränderungen der Wärmekapazität wird eher durch den Austausch des Kältemittels mit deutlich geringerer Wärmekapazität, als durch den Austausch der Ionischen Flüssigkeit mit einer IL geringerer Wärmekapazität realisiert. Den größten Einfluss bringt die Variation der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels mit sich. Da Wasser bereits die höchste Verdampfungsenthalpie unter allen berücksichtigten Stoffen in Absorptionswärmepumpen besitzt kann letztere innerhalb der logischen Grenzen für dieses Beispiel nicht gesteigert werden. Folglich

gibt es kein nennenswertes Potential für Kältemittel mit einer höheren Verdampfungsenthalpie. Die Verdampfungsenthalpie ist jedoch im Fall der Auswahl neuer Arbeitsstoffpaare zu berücksichtigen, da eine geringe Verdampfungsenthalpie einen stark negativen Effekt auf die Gesamtleistung besitzen kann. Im gezeigten Beispiel, in dem Wasser mit Methanol bezüglich der Verdampfungsenthalpie ersetzt wird, liegt eine relative Effizienzsteigerung von -24 % vor. Aufgrund der großen Bedeutung der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels liegt der Fokus der Betrachtungen zur Absorptionsmittelauswahl in Kapitel 5.3 auf Stoffsystemen mit dem Kältemittel Wasser. Alternative Kältemittel bieten sich an, wenn die Temperaturen der Wärme- bzw. Kältebereitstellung Wasser als Kältemittel ausschließen.

Technische Veränderungen werden vor allem durch Verbesserung des Wärmeübergangs zwischen heißer und kalter Lösung, das heißt durch Verringerung des minimalen Temperaturunterschiedes des Gegenstromwärmeübertragers von 10 K auf 5 K, erzielt. Dies kann technisch z.B. durch eine Vergrößerung der Wärmeübertragerflächen erzielt werden. Diese Änderung führt zu einer Effizienzsteigerung der AWP Typ I von 1 % und ist damit nur von geringer Bedeutung. Das Potential einer verbesserten mechanischen Pumpe ist ebenfalls vernachlässigbar, da der Energiebedarf der Pumpe ohnehin vernachlässigbar gering im Vergleich zum Gesamtenergiebedarf ausfällt ( $\ll 0,1$  % des Gesamtenergiebedarfs [4, 25]). Anders wäre dies im Fall einer Kompressionskältemaschine, die hier nicht Gegenstand der Betrachtung ist. Für eine solche erscheint die Optimierung des Kompressors als zielführendster Ansatz zur Effizienzsteigerung.

Für die AWP Typ I stehen folglich Änderungen der Stoffeigenschaften zur Steigerung der Effizienz im Vordergrund. Insbesondere die Verdampfungsenthalpie des Kältemittels sowie die Löslichkeit sind als maßgebende Einflussgrößen zu nennen.

## **AWP Typ II**

Die nachfolgende Abbildung gibt die Ergebnisse der Pareto-Studie für Absorptionswärmereformatoren (AWP Typ II) wieder. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird zur Diskussion dasselbe Ausgangsstoffpaar wie im zuvor dargestellten Fall der Absorptionskältemaschine (AWP Typ I) verwendet. Die Betriebsbedingungen sind in Tabelle 3-2 aufgeführt. Die relative Effizienzsteigerung wird ebenso nach Gleichung (5-1) ermittelt.

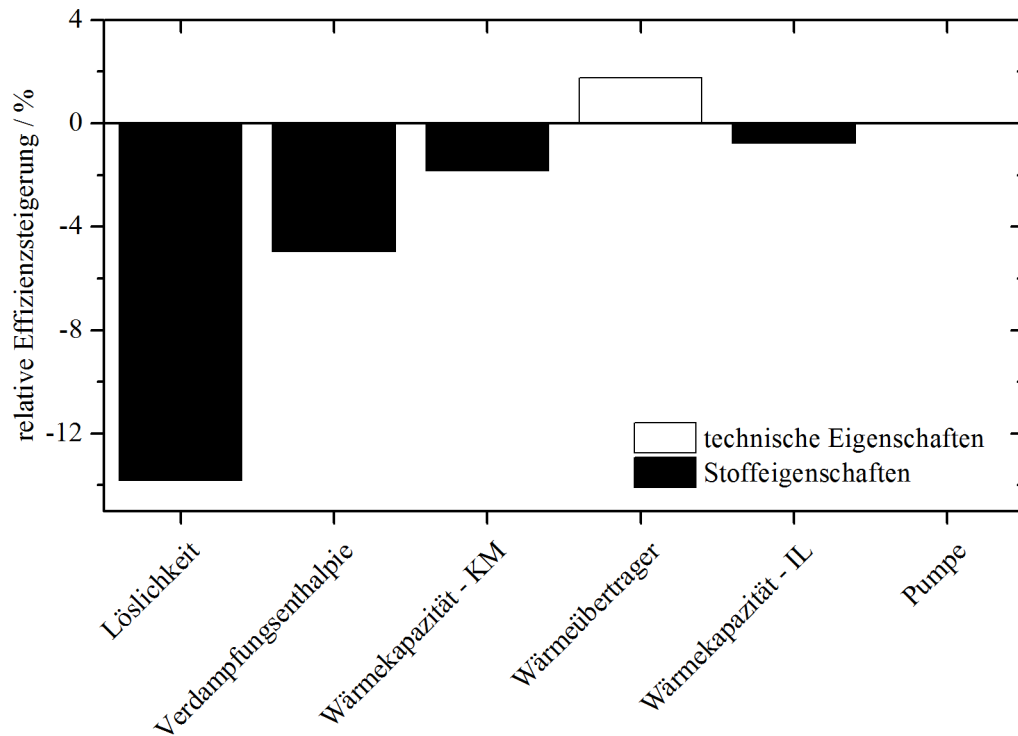


Abbildung 5-6: Einflussfaktoren auf die Effizienz von Absorptionswärmepumpen (AWP Typ II)

Zunächst wird der Fokus auf die Änderungen der Stoffeigenschaften gelegt. Aus Abbildung 5-6 geht hervor, dass das größte Potential der Effizienzsteigerung in der Variation der Lösungseigenschaften besteht. Durch den Ersatz des Acetatanions  $[Ac]^-$  durch ein Dimethylphosphatanion  $[dmp]^-$  verringert sich die Effizienz um -13 %. Darauf folgen mit abnehmendem Einfluss die Verdampfungsenthalpie des Kältemittels (-5 %), die Wärmekapazität des Kältemittels (-2 %) und zuletzt mit nahezu vernachlässigbarem Einfluss die Wärmekapazität des Absorptionsmittels (-1 %). Die Verdampfungsenthalpie des Kältemittels hat bei der AWP Typ II geringeren Einfluss auf die Effizienz als bei der AWP Typ I. Dennoch bleibt die Verdampfungsenthalpie die Eigenschaft des Kältemittels mit dem größten Einfluss auf die Effizienz. Da wie bereits bei der AWP Typ I erwähnt, Wasser eine extrem hohe Verdampfungsenthalpie hat und auch weitere Eigenschaften (Toxizität, Verfügbarkeit, Preis...) für den Einsatz von Wasser als Kältemittel sprechen, konzentrieren sich die Untersuchungen im weiteren Verlauf dieser Arbeit im Wesentlichen auf Wasser als Kältemittel.

Ebenfalls geringen Einfluss auf die Effizienz hat die technische Änderung des Lösungswärmeübertragers SHX zur Reduktion der minimalen Temperaturdifferenz zwischen den beiden Lösungsströmen von 10 K auf 5 K (2 %). Es ist allerdings anzumerken, dass der Einfluss des Lösungswärmeübertragers zunimmt, je höher die Kondensatortemperatur ist (für  $T_K = 30\text{ °C}$  liegt die Effizienzsteigerung durch den Lösungswärmeübertrager bereits bei 4 % und stünde unter

diesen Betriebsbedingungen an zweiter Stelle nach dem Einfluss der Löslichkeit (-13 %)). Die Steigerung der Effizienz durch Erhöhung des Wirkungsgrads der Pumpen ist aufgrund des geringen Anteils der Pumpenleistung am Gesamtwirkungsgrad vernachlässigbar (0,1 %).

Zusammenfassend zeigt sich das Stoffpaar Wasser / [EMIM][dmp] in der beispielhaft analysierten Anwendung als weniger geeignet als das ursprüngliche Stoffpaar Wasser / [EMIM][Ac]. Der Einfluss des Stoffpaares zeigt sich nichtsdestotrotz deutlich. Nach der Änderung der Löslichkeit hat die Wahl des Kältemittels den nächstgrößten Einfluss auf die Effizienzsteigerung der AWP Typ II. Im Vergleich zur Löslichkeit ist diese jedoch klein. Wie auch für die AWP Typ I, ist die Verdampfungsenthalpie des Kältemittels trotzdem ein wesentlicher Einflussfaktor auf die Effizienz. Wasser ist in dieser Hinsicht ebenso das Kältemittel der Wahl. Der Einfluss des Wärmeübertragers ist ähnlich groß wie der Einfluss der Wärmekapazität des Kältemittels. Es wird jedoch angemerkt, dass der Einfluss des Wärmeübertragers stark mit den Betriebsbedingungen variiert. Im Vergleich zur AWP Typ I wirkt sich die Wahl des Stoffpaares auf den Typ II ebenso deutlich aus.

### 5.2.2 Parameterstudie zum Einfluss von verschiedenen Stoffeigenschaften

Die Pareto-Analyse zeigte die Potentiale der stofflichen und technischen Eigenschaften bezüglich der Effizienzsteigerung von Absorptionskältemaschinen (AWP Typ I) und Absorptionswärmetransformatoren (AWP Typ II). Der Einfluss der Stoffgrößen auf die Prozessparameter (z.B. Umlaufverhältnis, Arbeitsbereich) geht aus der Studie nicht hervor. Hierfür wird eine Parameterstudie herangezogen, die den Zusammenhang zwischen den Stoffgrößen und Prozessparametern untersucht. Das Ziel ist es durch die Variation der Stoff(paarungs)eigenschaften die Wechselwirkungen mit den Prozessparametern herauszustellen. Die Ergebnisse zum Typ I entstanden unter anderem im Rahmen einer von der Autorin betreuten Masterarbeit von Beck [78].

Zur Analyse des Einflusses der Stoffeigenschaften auf die Prozessparameter werden hypothetische Stoffe genutzt, deren Stoffdaten (Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, spezifische Wärmekapazität, Verdampfungsenthalpie) gezielt vorgegeben werden. Durch Variation der Stoffeigenschaften wird die Sensitivität charakteristischer Bewertungskriterien der Absorptionswärmepumpe hinsichtlich der jeweiligen Stoffgröße abgeleitet. Analog zum Vorgehen der Pareto-Analyse wird stets eine Eigenschaft variiert, während die übrigen Stoffeigenschaften unverändert bleiben. Die Temperaturabhängigkeit der Stoffeigenschaft wird ebenso berücksichtigt wie der Absolutwert. Die Untersuchungen beziehen sich auf gebräuchliche Betriebstemperaturen typischer kommerzieller Absorptionswärmepumpen für die Gebäudeklimatisierung (AWP Typ I). Für die

Absorptionswärmepumpe des Typs II gelten auf mittlerem Temperaturniveau freiwerdende Absorptions- und Kondensationswärmern als Nutzwärme, die Kälteleistung wird nahe der Umgebungstemperatur bereitgestellt. Es werden für den Typ II Betriebstemperaturen angewandt, die beispielsweise einer Solarthermie-Quelle als Antriebswärme ( $\sim 80 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) entsprechen. Die Wärmeabgabe erfolgt bei Temperaturen, die eine weitere Nutzung der Energie, z.B. für Trocknungsprozesse, ermöglicht. Die Ergebnisse werden mit den vorab (siehe Kapitel 3.2 und Anhang A.6) beschriebenen Simulationsmodellen der Absorptionswärmepumpe ermittelt und sind im Detail dem Anhang A.10 zu entnehmen. Als Ausgangsstoffsystem wird das Stoffpaar Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] festgelegt, welches bereits in Heinz [92] erfolgreich als Stoffpaar eingesetzt wurde. Außerdem wird Wasser / [MMIM][dmp] als zweites Stoffpaar untersucht um die Abhängigkeit zum Stoffpaar zusätzlich aufzuzeigen. Vergleichskriterien zur Bewertung der Unterschiede zwischen den Simulationen sind Massen- und Wärmeströme, die in den COP und das Umlaufverhältnis übersetzt werden. Außerdem wird ein Arbeitsbereich zusätzlich eingeführt. Der Arbeitsbereich stellt ein Temperaturfenster dar in dem kaum Unterschiede im COP vorliegen. Die Simulationen werden unter den in Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2 beschriebenen Betriebsbedingungen durchgeführt.

Folgende kältemittelseitigen und absorptionsmittelseitigen Stoffeigenschaften werden zur Diskussion herangezogen: die Verdampfungsenthalpie des Kältemittels  $\Delta h^{LV}$ , die spezifische Wärmekapazität  $c_{p,i}$  und das Phasenverhalten (VLE). Das Phasenverhalten hängt, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, von Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ab. Im Rahmen der Parameterstudie wird das Phasenverhalten vereinfacht durch zwei verschiedene, temperaturabhängige Lösungstypen<sup>1</sup> ausgedrückt. Diese Typen werden in Tabelle 5-2 vorgestellt. Beispiele der Lösungstypen werden im Anhang A.10 in der Abbildung A-32 dargestellt.

---

<sup>1</sup> Die Begriffe Lösungstyp und Löslichkeit werden im Rahmen dieser Arbeit verwendet, da die Dampfphase im Wesentlichen aus dem reinen Kältemittel besteht. Der Anteil des Kältemittels im Absorptionsmittel hängt somit vom Lösungsvermögen der IL für das Kältemittel ab.

Tabelle 5-2: Definition der Lösungstypen

<b>Lösungstyp</b>	<b>Definition</b>
Typ A	Isosteren verlaufen im Dühring Plot parallel zur Dampfdruckkurve von Wasser und unterscheiden sich im Abstand der Isosteren zur Dampfdruckkurve
Typ B	Stoffsysteme dieses Typs unterscheiden sich aufgrund veränderter Abhängigkeit der Löslichkeit des Kältemittels im Absorptionsmittel von der Temperatur; progressive bzw. degressive Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur.

Im Folgenden werden die im Anhang A.10 detailliert aufgeführten Ergebnisse der Parameterstudie zur AWP Typ I und II zusammengefasst.

In der Parameterstudie wurden die kältemittelseitigen und absorptionsmittelseitigen Stoffeigenschaften variiert. Neben den Reinstoffeigenschaften spezifische Wärmekapazität und Verdampfungsenthalpie des Kältemittels wurde ebenso das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht als Mischgröße untersucht.

Insbesondere die Verdampfungsenthalpie des Kältemittels ist von Bedeutung für einen hohen COP. Allerdings ist das Referenzkältemittel Wasser hier bereits von herausragender Eigenschaft und schwer durch ein Kältemittel mit höherer Verdampfungsenthalpie zu ersetzen. Die Bedeutung der Verdampfungsenthalpie ist somit vor allem dann groß, wenn das präferierte Kältemittel Wasser nicht genutzt werden kann. Das Löslichkeitsverhalten (Dampf-Flüssig-Gleichgewicht) der Stoffpaarung steht an zweiter Stelle. Durch die Wahl des Stoffpaares lassen sich in den Beispielen Steigerungen im COP von bis zu 14 % für die AWP Typ I und 11 % für die AWP Typ II erzielen. Der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität liegt an dritter Stelle. Die spezifische Wärmekapazität des Kältemittels kann eine Verminderung des COP um bis zu 13 % (AWP Typ I) bewirken. Je nach Anwendungstyp und vorliegendem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht unterscheidet sich, welcher der beiden Parameter, spezifische Wärmekapazität des Kältemittels oder des Absorptionsmittels, von größerer Bedeutung ist. So ist die spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels nur im Fall der AWP Typ I von Relevanz. Der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität ist eng mit der Zusammensetzung des kältemittelarmen und -reichen Stromes verknüpft. Je nachdem wie groß der Anteil an Kältemittel bzw. Absorptionsmittel in diesen ist, desto stärker wirken sich Änderungen auf den COP und die Lage des COP-Maximums aus. Unabhängig vom Dampf-Flüssig-Gleichgewicht ist der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels in der AWP Typ II klein.

Um große COP's zu erreichen sind in der Stoffpaarauswahl Kältemittel mit hohen Verdampfungsenthalpien zu bevorzugen. Das Kältemittel wird entsprechend der benötigten Betriebstemperaturen ausgewählt. Erfordern die Betriebsbedingungen ein Kältemittel mit kleinerer Verdampfungsenthalpie als zum Beispiel Wasser, können sich deutliche Nachteile im COP ergeben. Das Arbeitsstoffpaar ist in diesem Fall von größter Wichtigkeit. Durch die Wahl eines günstigen Dampf-Flüssig-Gleichgewichts kann eine Vergrößerung des COP ermöglicht werden. Zudem sind kleine spezifische Wärmekapazitäten in beiden Anwendungen der AWP Typ I und II von Vorteil für einen großen COP.

Im Hinblick auf die außerdem diskutierte Betrachtungsgröße Arbeitsbereich zeigt sich, dass der Arbeitsbereich in der AWP Typ I im Wesentlichen durch das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht beeinflusst wird. In der AWP Typ II ist diese Kenngröße aufgrund der Wahl des Betrachtungsbereiches nur eingeschränkt zu beurteilen. Nachstehend zum Einfluss des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts zeigen sich die größten Unterschiede im Arbeitsbereich in der AWP Typ I und II bei Variation der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels.

Das Umlaufverhältnis wird in beiden Absorptionswärmepumpentypen ausschließlich durch das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht verändert. In der AWP Typ I sinkt das Umlaufverhältnis mit steigender Desorbtemperatur. Anders herum steigt das Umlaufverhältnis in der AWP Typ II je größer die Kondensatortemperatur ist. Trotz des unveränderten Umlaufverhältnisses bei Variation der Wärmekapazitäten oder Verdampfungsenthalpie des Kältemittels können Änderungen dieser Parameter Einfluss auf die Dimensionierung der Absorptionswärmepumpen besitzen. So ergeben sich kleinere Massenströme an Kältemittel und Absorptionsmittel je größer die Verdampfungsenthalpie des Kältemittels ist. Dies bringt den zusätzlichen Vorteil, dass auch die Absorptionswärmepumpe kompakter gebaut werden kann. Genauso wirkt sich eine größere spezifische Wärmekapazität des Kältemittels in einem kleineren Kältemittelstrom zur Bereitstellung einer spezifischen Kälteleistung aus.

Damit ist das Stoffpaar vor allem in Hinblick auf das resultierende Dampf-Flüssig-Gleichgewicht auszuwählen. Die mit dem Absorptionsmittel verbundenen thermophysikalischen Eigenschaften spielen eine sekundäre Rolle bezüglich des Erreichens eines günstigen COP's. Allerdings kann durch diese Parameter eine Optimierung des COP's hinsichtlich dessen Maximums erfolgen.

### 5.3 Entwicklung einer Auswahlmethodik für Absorptionswärmepumpen

Aus Pareto- und Parameterstudie geht hervor, dass ein großes Potential im anwendungsspezifisch gewählten Stoffpaar steckt. Dabei sind das Kältemittel durch Verdampfungsenthalpie und spezifische Wärmekapazität, sowie das Stoffpaar aufgrund der wechselseitigen Lösungseigenschaften ausschlaggebend. In diesem Kapitel wird die Entwicklung einer Methodik vorgestellt, welche eine große Menge an potentiellen Stoffpaaren anhand verschiedener Kriterien auf einige wenige eingrenzt. Zunächst wird die Kältemittelauswahl anhand der AWP Typ I behandelt. Die Ergebnisse entstanden im Rahmen einer von der Autorin betreuten Arbeit von Gaim [80].

Im Fokus dieser Arbeit steht die Suche nach einem alternativen Stoffpaar zu Wasser / LiBr zum Beispiel für die Gebäudeklimatisierung. Dazu wird ein Screening verschiedener Lösungsmittel für den Einsatz als Kältemittel durchgeführt (Anwendung AWP Typ I). Die Selektion des Kältemittels sollte wie vorab erläutert unter Berücksichtigung der Dampfdruckkurve, der Verdampfungsenthalpie und der Wärmekapazität erfolgen. Nachfolgendes Schema (Abbildung 5-7) zeigt die Schritte zur Vorauswahl der Kältemittel auf.

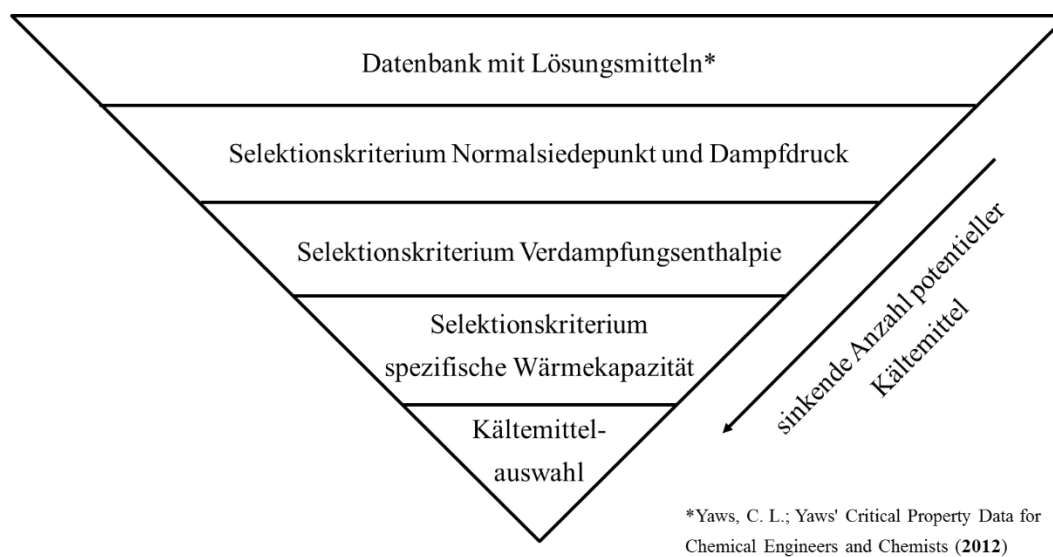


Abbildung 5-7: Entscheidungspyramide zur Auswahl der untersuchten Kältemittel

Zunächst werden Kältemittel über ihren Normalsiedepunkt vorausgewählt. Die Eingrenzung erfolgt um ähnliche Betriebsdrücke nutzen zu können wie in bestehenden Apparaturen mit Wasser / LiBr, sodass diese mit geringem Entwicklungsaufwand genutzt werden können. Als unteres Ende des Siedepunktbereichs wird das Kältemittel Aceton geprüft. Hierzu wird in Karno und Ajib [93] erfolgreich ein Arbeitsstoffpaar von Aceton mit Zinkbromid  $\text{ZnBr}_2$  für Niedertemperaturanwendungen untersucht ( $\text{COP} = 0,6$  für  $T_V = 10 \text{ °C}$  und  $T_D = 57 \text{ °C}$ ). Als obere

Grenze werden Kältemittel mit einem Normsiedepunkt bis zu 120 °C betrachtet. Anschließend werden die Kältemittel über die Verdampfungsenthalpie ausgewählt. Das Kältemittel soll eine hohe spezifische Verdampfungsenthalpie aufweisen. Die spezifische Verdampfungsenthalpie soll hierzu mindestens  $500 \text{ kJ kg}^{-1}$  betragen um benötigte Kältemittelmassenströme nicht zu hoch werden zu lassen. Nachfolgend werden die Kältemittel anhand der spezifischen Wärmekapazität ausgesucht. In der Parameterstudie (Kapitel 5.2.2 und Anhang A.10) zeigte sich, dass Kältemittel mit niedrigerer spezifischer Wärmekapazität vorzuziehen sind. Weitere Eingrenzungen werden vorgenommen um praktischen Anforderungen an Absorptionswärmepumpen gerecht zu werden. So wird der unter Absorptions- und Kondensatortemperaturen vorliegende Dampfdruck auf Werte zwischen 1 mbar bis zu 1 bar begrenzt. Die untere Grenze berücksichtigt dabei die Tatsache, dass das Aufrechterhalten eines Vakuums technisch anspruchsvoll ist. Die obere Grenze wird gewählt um gleichzeitiges Vorliegen von Unter- und Überdruck in einem geschlossenen System zu vermeiden. Die Untersuchung umfasst letztlich eine Datenbasis von 19 Kältemitteln und 57 Ionischen Flüssigkeiten<sup>2</sup>. Damit ergibt sich eine Datenbasis von 1083 Stoffpaarungen. Unter den Betriebsbedingungen in Tabelle 3-1 wird für die AWP Typ I der COP sowie das Umlaufverhältnis für Stoffpaare mit großer Dampfdruckerniedrigung bestimmt. Das Vorgehen kann Gaim [80] entnommen werden.

Es ergeben sich im Vergleich mit dem Referenzstoffpaar Wasser / LiBr durchwegs kleinere COP's. Allerdings werden COP's zwischen 0,44 und 0,78 erreicht. Neben Wasser führen die Kältemittel Hydrazin, Nitromethan, Propargylalkohol, Methanol, Acetonitril, Propionitril und 1,2-Diaminopropan zu hohen COP's ( $> 0,65$ ). Als vielversprechende Alternative bezüglich des Massenstroms sind Hydrazin und Methanol zu nennen. Hydrazin wird jedoch üblicherweise als Raketentreibstoff eingesetzt und ist unter anderem als hochtoxisch, explosiv und wassergefährdend [94] eingestuft, sodass eine Verwendung als Kältemittel für Absorptionswärmepumpen, die in Haushalten aufgestellt werden, undenkbar ist. Nitromethan wird ebenso als wassergefährdend eingestuft. Es wird außerdem davon ausgegangen, dass der Stoff akute oder chronische Gesundheitsgefahr birgt [95]. Auch die weiteren gelisteten Kältemittel werden als ungeeignet für den Einsatz in Haushalten bewertet. Dies ist im Wesentlichen durch die niedrigen Flammpunkte bzw. Explosionsgrenzen begründet. Leichte Leckagen könnten bereits zu einer großen Gefährdung führen. Darüber hinaus bildet ein größerer Teil der genannten Stoffe gesundheitsgefährdende Stoffe bei Zersetzung unter erhöhten Temperaturen. Der Einsatz als

---

<sup>2</sup> Es wurden ausschließlich Ionische Flüssigkeiten der IUPAC Ionic Liquid Database (IL Thermo) verwendet, deren spezifische Wärmekapazität experimentell vermessen wurde.

Kältemittel in Haushalten ist demnach nicht unbedenklich. Neben diesen Faktoren ergeben sich für die meisten der genannten Kältemittel zusätzlich große Massenströme aufgrund der zu Wasser vergleichsweise geringen spezifischen Verdampfungsenthalpie. Wird der Gesamtmassenstrom als Kriterium betrachtet, so führt Wasser / [BMIM][Ac] zu den kleinsten Werten. Tabelle 5-3 führt eine Zusammenfassung der vielversprechendsten Stoffpaare unter Berücksichtigung der Kenngrößen COP, Umlaufverhältnis und Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  auf. Darüber hinaus wird ebenso das Ergebnis mit dem niedrigsten ermittelten COP ergänzt. Für weitere Informationen wird auf die von der Autorin betreuten Arbeit von Gaim [80] verwiesen.

Tabelle 5-3: Ergebnisse zur Kältemittelauswahl siehe auch Gaim [80]

Kältemittel	IL	COP	$f$	$\dot{m}_1$
		-	-	kg s <sup>-1</sup>
Hydrazin	[BMMIM][BF <sub>4</sub> ]	0,78	5,9	20,2
Hydrazin	[BMIM][MeSO <sub>4</sub> ]	0,78	5,6	19,2
Hydrazin	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	0,77	5,0	17,2
Hydrazin	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	0,77	5,4	18,5
Wasser	[BMIM][NO <sub>3</sub> ]	0,75	9,5	20,2
Propargylalkohol	[EMPy][EtSO <sub>4</sub> ]	0,72	2,9	20,5
Wasser	[BMIM][TFA]	0,71	10,2	21,8
Methanol	[BMIM][Ac]	0,71	2,7	12,1
Propargylalkohol	[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	0,71	2,9	20,4
Propargylalkohol	[BMIM][DCA]	0,70	2,8	19,8
Wasser	[BMIM][Ac]	0,69	4,2	8,8
1,2-Propylendiamin	[EMIM][PF <sub>6</sub> ]	0,69	3,6	32,6
1,2-Propylendiamin	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	0,67	3,6	32,6
1,2-Propylendiamin	[OMIM][TFO]	0,66	3,5	31,2
2-Butanol	[BMIM][Ac]	0,63	2,3	20,0
Aceton	[N4444][doc]	0,44	13,2	137

Unter den potentiellen Kältemitteln ist Wasser das Lösungsmittel, mit den vielversprechendsten Eigenschaften, vor allem aufgrund seiner hohen spezifischen Verdampfungsenthalpie. Durch eine große Verdampfungsenthalpie kann die Kältemittelmenge pro Watt Kälteleistung klein gehalten werden und dadurch ein kompakteres Apparatedesign realisiert werden. Die Apparategröße ist in vielen Anwendungen ein entscheidender Parameter (z.B. in bestehenden Gebäuden). Die Wärmekapazität von Wasser ist vergleichsweise hoch (4,2 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> bei 20 °C). Das Aufheizen der kältemittelreichen Lösung auf die Desorbtemperatur ist damit energieintensiv. Nichtsdestotrotz überwiegen die Vorteile der hohen Verdampfungsenthalpie und die Lage der

Dampfdruckkurve im Druck-Temperatur-Diagramm. Da die meisten Anwendungen in industriellen Prozessen und Haushalten Temperaturen größer  $0\text{ °C}$  benötigen, ist Wasser ein geeignetes Kältemittel. Darüber hinaus spricht Ungiftigkeit, Nichtflammbarkeit, geringer Preis und Verfügbarkeit für die Verwendung von Wasser als Kältemittel. Aufgrund der ermittelten Erkenntnisse wird in den weiteren Analysen Wasser als Kältemittel verwendet.

Der Fokus der weiteren Untersuchungen wird auf die Auswahl eines Absorptionsmittels für die AWP Typ I und die AWP Typ II gerichtet. In der nachfolgenden Absorptionsmittelauswahl werden Strategien zur Gruppierung und Untersuchung von Zusammenhängen erfolgversprechender Stoffpaare entwickelt. Dazu werden verschiedene Ansätze verfolgt. Neben der Druckerniedrigung aufgrund der Kation- und Anion-Typen werden das Lösungsvermögen der IL für das Kältemittel anhand des Aktivitätskoeffizienten, die spezifische Wärmekapazität der IL-Ionen sowie das Molekulargewicht der ILs als Einflussfaktoren auf die Absorptionsmittelauswahl für die AWP Typ I und die AWP Typ II diskutiert.

Dazu werden die Parameter im Hinblick auf ihren Einfluss auf die Leistungszahl (COP) untersucht und bewertet. Der COP, das Umlaufverhältnis sowie zugehörige Massenströme und Wärmemengen wurden unter den in Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2 aufgeführten Randbedingungen ermittelt. Davon ausgehend, dass Wasser das Kältemittel der Wahl ist, bezieht sich die Diskussion ausschließlich auf die Wechselwirkungen des Absorptionsmittels Ionische Flüssigkeit mit Wasser. Die Ionischen Flüssigkeiten sollten daraus resultierend hydrophil sein.

Die Betriebsbedingungen der AWP Typ I (Tabelle 3-1) beziehen sich auf die Anwendung der Absorptionswärmepumpe in Haushalten bzw. im industriellen Gewerbe. Die Desorbtemperatur wird im Bereich  $50\text{ – }140\text{ °C}$  variiert um verschiedene potentielle Wärmequellen (z.B. Solarthermie:  $80\text{ °C}$ , industrielle Abwärme:  $120\text{ °C}$ ) zu evaluieren.

Die Betriebsbedingungen zur AWP Typ II (Tabelle 3-2) werden u.a. so gewählt, dass der Einsatz von Solarenergie als Energiequelle für die Verdampfung bzw. Desorption möglich ist. Hochtemperaturwärme von  $120\text{ °C}$  wird unter anderem für Trocknungsprozesse genutzt. Die Kondensatortemperatur wird im Bereich von  $10$  bis  $50\text{ °C}$  variiert um unterschiedliche Temperatursenken zu evaluieren.

### 5.3.1 Systematik anhand der Druckerniedrigung

Durch die Sensitivitätsanalyse ist bekannt, dass COP und VLE miteinander korrelieren. Dieser Zusammenhang wird nachfolgend weitergehend untersucht. Geng [89] schreibt, dass das Ausmaß

der Druckerniedrigung ausschlaggebend für die Leistung von Absorptionswärmepumpen ist. Es wird vermutet, dass die Stoffpaarung in der Anwendung AWP Typ I umso besser abschneiden je stärker die Abweichung des Partialdrucks zum Satttdampfdruck des Reinstoffs, das heißt je kleiner der Aktivitätskoeffizient ist und je größer die negative Abweichung von der Raoult'schen Näherung ist [89]. Dabei ist nach Jork et al. [45] und Seiler et al. [33] im Wesentlichen das Anion verantwortlich für die Erniedrigung des Aktivitätskoeffizienten. Die Dampfdruckerniedrigung wird bei Geng im P-w-Diagramm dargestellt. Das P-w-Diagramm ergibt sich aus dem Phasengleichgewicht bei gegebener Temperatur und in dieser Arbeit aus den prädiktiv mit COSMO-RS bestimmten Aktivitätskoeffizienten.

Nachstehend werden verschiedene Anionen und Kationen in Verbindung mit dem Kältemittel Wasser betrachtet. Zur Strukturierung der Ionischen Flüssigkeiten erfolgt eine Untergliederung nach Anion-Typen (Phosphate, Carbonate, Sulfate,...) und Kation-Typen (Imidazolium, Ammonium,...).

#### a) Einfluss des Anions

Zunächst wird der Einfluss des Anions in Verbindung mit dem Beispielkation 1-Methyl-3-methylimidazolium  $[\text{MMIM}]^+$  untersucht. Als alternative Schreibweise wird  $[\text{C1C1Im}]^+$  eingeführt, um die Seitenkettenlänge und -art  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$   $[\text{R}_1\text{R}_2\text{Im}]^+$ , „C1C1“ entspricht zwei am Zentralion Imidazolium (Im) angehängten Methylgruppen (C1), deutlicher hervorzuheben. Es werden folgende Anion-Typen betrachtet:

- phosphorbasierte Anionen (Phosphinate  $[\text{R}_1\text{PO}_2]^-$ , Phosphonate  $[\text{R}_1\text{R}_2\text{PO}_3]^-$ , Phosphate  $[\text{R}_1\text{R}_2\text{PO}_4]^-$ ),
- kohlenstoffbasierte Anionen (Carboxylate  $[\text{R}_1\text{CO}_2]^-$ , Carbonate  $[\text{R}_1\text{CO}_3]^-$ ),
- schwefelbasierte Anionen (Sulfonate  $[\text{R}_1\text{SO}_3]^-$ , Sulfate  $[\text{R}_1\text{SO}_4]^-$ ),
- stickstoffbasierte Anionen (Nitrate  $[\text{NO}_3]^-$ , Amide  $[\text{N}_2\text{CN}]^-$ ),
- Hydroxidionen  $[\text{OH}]^-$  und
- Halogenide ( $[\text{Cl}]^-$ ,  $[\text{Br}]^-$ ).

Der Einfluss des Anions wird untersucht indem das P-w-Diagramm mit dem in der AWP Typ I und AWP Typ II erreichten COP's verglichen wird. Die P-w-Diagramme der Stoffpaare werden zunächst in Abbildung 5-8 vorgestellt. Im P-w-Diagramm wird der Druck als Funktion der Zusammensetzung aufgetragen. Der Druck bei 0 bzw. 100 Gew.-% entspricht dem jeweiligen Dampfdruck der Reinstoffkomponente bei gegebener Temperatur (hier: 30 °C). Das

Absorptionsmittel ist in der vorliegenden Arbeit ein Salz mit vernachlässigbarem Dampfdruck; sein resultierender Satttdampfdruck ist daher vernachlässigbar. Als Kältemittel wird Wasser verwendet. Unter Zumischung des Absorptionsmittels verändert sich der Partialdruck, entsprechend der Wechselwirkungen zwischen den beiden Stoffen. Der Reinstoffdampfdruck des Kältemittels sollte in Absorptionswärmepumpen deutlich durch die Zumischung des Absorptionsmittels erniedrigt werden (negative Abweichung von der Raoult'schen Näherung). Die Druckerniedrigung entspricht der Triebkraft für die Absorption, welche umso größer ist, je größer die Druckdifferenz  $\Delta P$  zwischen Partialdruck und Satttdampfdruck ist. Je kleiner die Druckdifferenz ausfällt, desto größer muss eine reale Apparatur bei vergleichbarer Leistung dimensioniert werden. Die Steigung gibt im P-w-Diagramm in erster Näherung die Ausgasungsbreite wieder, d.h. den Konzentrationsunterschied zwischen der kältemittelarmen und -reichen Lösung. In Abbildung 5-8 wird der Druck in Abhängigkeit des Massenbruchs für Wasser / LiBr und ausgewählte Wasser / Ionenpaare<sup>3</sup> gezeigt. Ergänzend kann dem Anhang A.3 das P-w-Diagramm für 120 °C entnommen werden.

---

<sup>3</sup> Nach Geng [89] wird das Lösungsfeld von Stoffsystemen mit Ionischen Flüssigkeiten zu hohen IL-Anteilen hin möglicherweise durch Kristallisation oder auch die Viskosität begrenzt. Ab Konzentrationen kleiner 40 Gew.-% Wasser in der Mischung ist nach experimentellen Messungen von Merkaj [96] die Viskosität stark erhöht. Auf eine Eingrenzung des Arbeitsbereichs zu niedrigen Wasserkonzentration hin wird aufgrund fehlender experimenteller Daten verzichtet. Die Viskosität wird gesondert in Kapitel 4.2 betrachtet.

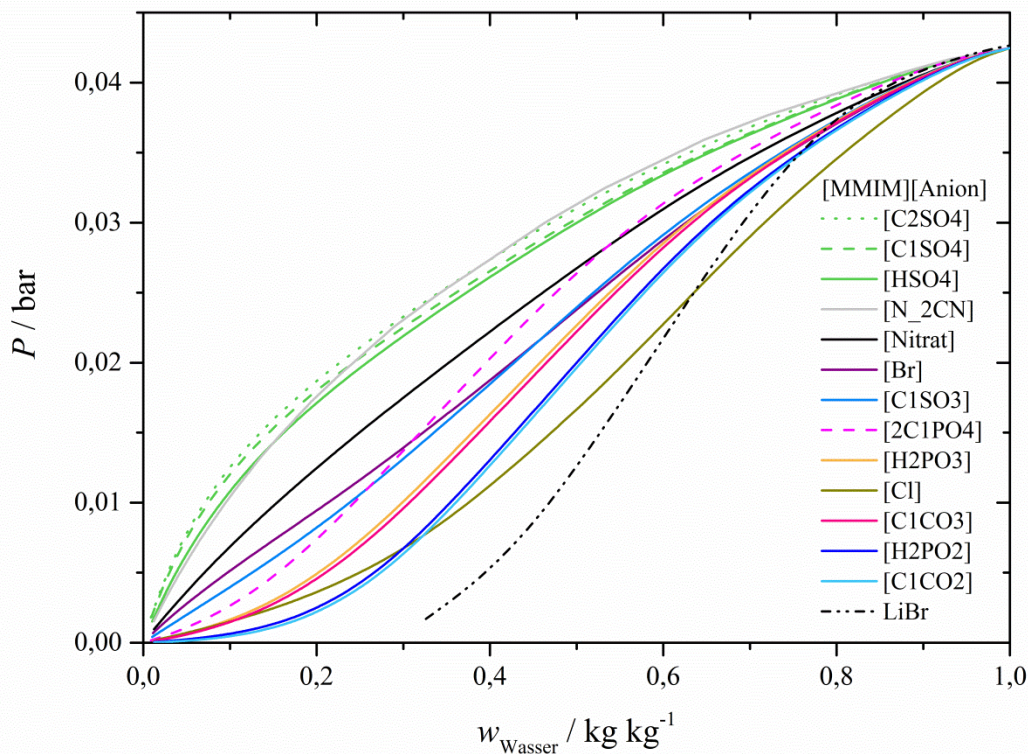


Abbildung 5-8: Druck  $P$  in Abhängigkeit des Mengenanteils Wasser  $w_{\text{Wasser}}$  für verschiedene Anion-Typen ( $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Das Referenzstoffpaar Wasser / LiBr weist eine S-förmig gekrümmte Druckkurve auf. Zu höheren LiBr-Anteilen hin ist das Lösungsfeld durch die Kristallisationsgrenze limitiert ( $\sim 65$  Gew.-% LiBr bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ). In realen Anwendungen liegt der Arbeitsbereich des Referenzstoffpaares, abhängig von den Absorber- und Desorbtemperatures, zwischen 56 und 63 Gew.-% LiBr. Die Form der Wasser / IL-Druckkurven variiert mit dem Stoffpaar zwischen annähernd linear, stark S-förmig gekrümmt und konvex. Die massenspezifische Abbildung des P-w-Diagramms zeigt aufgrund des Einflusses der molaren Masse eine deutlichere Abhängigkeit der Druckkurve vom Ionentyp. Änderungen durch längere Seitenketten fallen dagegen kaum auf. Anionen vom gleichen Typ ähneln sich demzufolge stark in der Lage der P-w-Kurve (siehe Abbildung A-8 im Anhang). Alle untersuchten Wasser / [MMIM][Anion]-Stoffpaare weisen eine deutliche negative Abweichung von der Raoult'schen Näherung auf, sodass im gesamten Konzentrationsfenster eine Druckdifferenz  $\Delta P < 0$  erfüllt wird (siehe P-x-Diagramm im Anhang A.3). Die meisten Kombinationen der Ionischen Flüssigkeiten führen zu etwas geringeren Druckerniedrigungen (0 bis zu 75 Gew.-% Wasser) und flacheren Druckkurven als Wasser / LiBr. Im Bereich hoher Wasseranteile ( $> 75$  Gew.-%) ist die Druckerniedrigung zum Teil für Stoffpaare basierend auf Ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu Wasser / LiBr geringfügig erhöht. Bereits geringe Mengen IL in der Mischung könnten somit zum potentiellen Lösungsfeld für alternative Stoffpaare zählen. Da sich einige Kurven überschneiden, wird in der folgenden Diskussion die Drucker-

niedrigung bei  $w_{\text{Wasser}} = 0,1$  betrachtet. Die Konzentration stellt sich als typisch für Wasser / IL-Mischungen unter Absorptionsbedingungen heraus. Für diese Konzentration ergeben sich folgende Aussagen bezüglich der Intensität der Druckerniedrigung im P-w-Diagramm: Je mehr Sauerstoffatome das Anion enthält, desto weniger ausgeprägt ist die Druckerniedrigung. Diese Aussage wird auch von Geng [89] bestätigt und anhand der  $\sigma$ -Profile der Ionischen Flüssigkeiten erklärt. Bei genauerer Betrachtung des Moleküls hinsichtlich des Zentralatoms des Anions zeigt sich zudem folgende Reihung bezüglich der Abnahme des Sättigungsdampfdrucks: Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff. Dabei ist die Druckerniedrigung für phosphorbasierte Anionen am größten.

Diese Reihung entspricht der gleichen Reihung, die sich ergibt, wenn die Pauling-Skala bezüglich der Elektronegativität EN von Atomen angewandt wird. Phosphor ist dabei das Atom mit dem kleinsten Wert der Elektronegativität ( $EN = 2,19$ ), Stickstoff das Atom mit der höchsten ( $EN = 3,04$ ). Sauerstoff besitzt mit 3,44 eine nochmals höhere Elektronegativität. Die Elektronegativität der Atome beeinflusst das Dipolmoment des Gesamtmoleküls stark. Je größer das Dipolmoment des Gesamtmoleküls ist, desto stärkere Interaktionen sind mit dem polaren Molekül Wasser zu erwarten. Anders als das  $\sigma$ -Profil enthält die Pauling-Skala keine Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungen zwischen den Kälte- und Absorptionsmitteln. In erster Näherung genügt scheinbar bereits die Kenntnis der Pauling-Skala zur Reihung der Stoffpaare bezüglich ihrer Druckerniedrigung. Ob Druckerniedrigung und Pauling-Skala Rückschlüsse auf den COP erlauben wird im Weiteren geprüft.

Es wird der Zusammenhang zwischen der Druckerniedrigung und dem COP (Typ I und II) in Abhängigkeit des Anion-Typs untersucht. In Abbildung 5-9 findet sich der COP in Abhängigkeit von der Desorbtemperatur (AWP Typ I) wieder. Der COP in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur (AWP Typ II) wird in Abbildung 5-10 gezeigt. Den Beobachtungen von Geng folgend sollten sich insbesondere die Hydroxid-  $[\text{OH}]^-$ <sup>4</sup>, Halogenid-  $[\text{Halogenid}]^-$ , Alkylphosphat-  $[\text{R}_1\text{R}_2\text{PO}_x]^-$  (mit  $x = 2, 3, 4$ ) und Alkylcarbonat-Anionen  $[\text{R}_1\text{R}_2\text{CO}_x]^-$  (mit  $x = 2, 3$ ) positiv auf den COP auswirken. Diese Anion-Typen weisen eine stark ausgeprägte Druckerniedrigung im P-w-Diagramm auf. In der Praxis zeigt sich, dass Halogenide in der Anwendung häufig zu Korrosionsproblemen führen [26], sie werden daher nicht für den Einsatz in Absorptionswärmepumpen empfohlen und im weiteren Verlauf der Arbeit vernachlässigt.

---

<sup>4</sup> Im relevanten Temperaturbereich, ergibt sich für Hydroxid-Ionen  $[\text{OH}]^-$  keine Konvergenz zur Bestimmung von NRTL-Parametern. Ionische Flüssigkeiten basierend auf Hydroxid-Anionen werden daher in den weiteren Untersuchungen vernachlässigt.

### AWP Typ I

Der COP wird in Abhängigkeit von der Desorbtemperatur in Abbildung 5-9 dargestellt. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit wird die Auswahl auf je ein Beispiel des jeweiligen Anion-Typs eingeschränkt. Die vollständige Übersicht der Ergebnisse ist dem Anhang A.3 zu entnehmen.

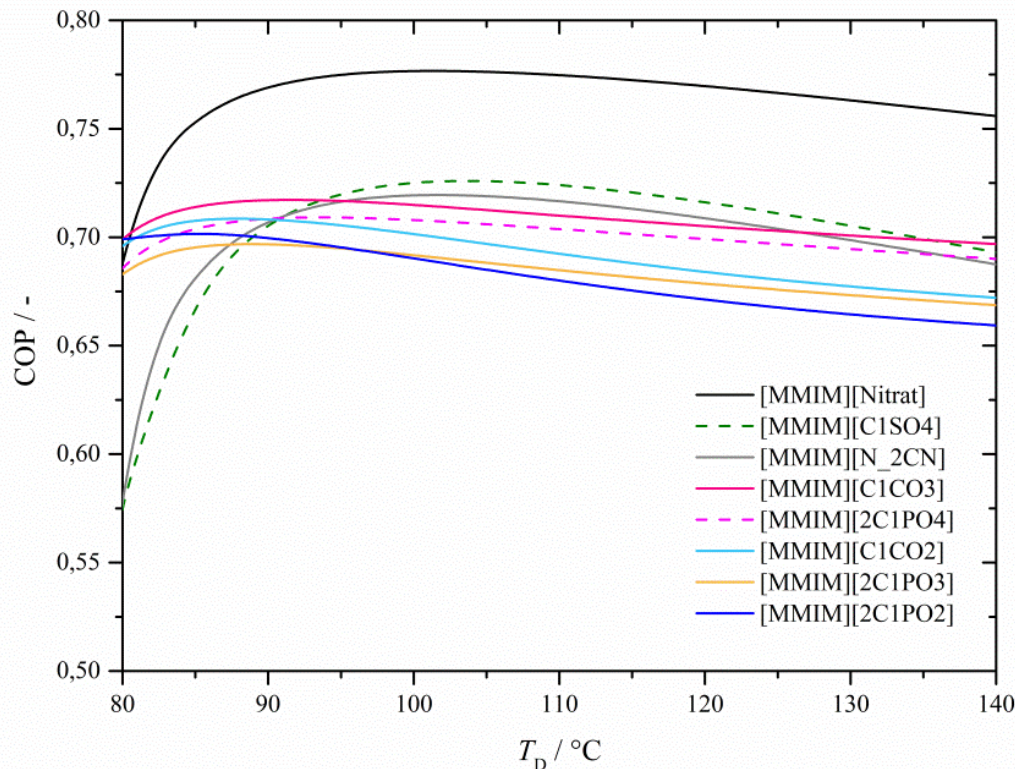


Abbildung 5-9: COP in Abhängigkeit von der Desorbtemperatur  $T_D$  für verschiedene Anion-Typen (AWP Typ I)

Zunächst kann festgestellt werden, dass sich die COP-Kurven der Stoffpaare stark unterscheiden. Werden die Stoffpaare hinsichtlich der Höhe des COP's bei einer Desorbtemperatur von 120 °C sortiert, ergeben sich Unterschiede gegenüber der Sortierung nach der Höhe der Druckerniedrigung (Abbildung 5-8 für  $w_{\text{Wasser}} = 0,1$ ). Die größten COP's ergeben sich für das Stoffpaar Wasser / 1-3-Dimethylimidazolium Nitrat [MMIM][Nitrat], welches eine vergleichsweise geringe Druckerniedrigung zeigt. Mit deutlichem Abstand im COP reihen sich die übrigen Anionen-Kombinationen wie z.B. die Sulfatanion-Kombination 1-3-Dimethylimidazolium 1-Methylsulfat [MMIM][C1SO4]. Das Stoffpaar mit dem stickstoffbasierten Anion Dicyanamid [N\_2CN]<sup>-</sup> erreicht einen ebenso guten COP wie die IL 1-3-Dimethylimidazolium 1-Methylsulfat [MMIM][C1SO4]. Anschließend folgen kohlenstoff- [R<sub>1</sub>CO<sub>x</sub>]<sup>-</sup> und phosphorbasierte [R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>PO<sub>x</sub>]<sup>-</sup> Anion-Kombinationen. Die Reihung entspricht dabei nahezu der umgedrehten Pauling-Skala: Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Kohlenstoff, Phosphor. Außerdem scheinen sich mehrere Sauerstoffatome im Anion positiv auf den erreichten COP auszuwirken. Die besten

Leistungszahlen erzielen Nitrat-  $[\text{Nitrat}]^-$  und Sulfat-Anionen  $[\text{R}_1\text{R}_2\text{SO}_4]^-$ . Im P-w-Diagramm fallen diese Anion-Typen durch einen konvexen Kurvenverlauf der Druckkurve auf. In diesem Fall wird die von Geng aufgestellte Vermutung, dass der COP umso höher ist, je größer die Druckerniedrigung ausfällt, nicht bestätigt.

Werden anstatt der bei der Desorbtemperatur von 120 °C exemplarisch ermittelten COP's, die maximalen COP's der Stoffpaare verglichen, ergeben sich Änderungen in der Reihung. So erreicht zum Beispiel Wasser / 1-3-Dimethylimidazolium Dimethylphosphinat  $[\text{MMIM}][2\text{C1PO}_2]$  einen höheren maximalen COP als Wasser / 1-3-Dimethylimidazolium Dimethylphosphonat  $[\text{MMIM}][2\text{C1PO}_3]$ . Werden die Stoffpaare nach den maximalen COP's gereiht, sind trotzdem Unterschiede zur Reihung nach der Druckerniedrigung vorhanden.

Im Vergleich der Druckkurven des P-w-Diagramms mit den COP-Kurven fällt auf, dass mit zunehmender Ausprägung der S-Form eine stärkere Temperaturabhängigkeit des COP's zur Desorbtemperatur vorliegt. Neben dieser ergibt sich eine Verschiebung des maximalen COP's  $\text{COP}_{\text{max}}$  hin zu niedrigeren Antriebstemperaturen. Die Stoffpaare können bezüglich ihrer Desorbtemperatur am COP-Maximum, anders als der quantitative Wert des COP's, gut anhand der Elektronegativität des Anions bzw. der Druckerniedrigung gereiht werden. So liegt der maximale COP bei umso niedrigeren Desorbtemperaturen, je größer die Druckerniedrigung im P-w-Diagramm (Abbildung 5-8) ausfällt. Die Kurven mit stark S-förmigem Verlauf und großen Druckerniedrigungen erreichen ihr COP-Maximum bei niedrigeren Temperaturen. Kurven mit konvexem Verlauf und geringer Druckerniedrigung erreichen ihr COP-Maximum bei höheren Desorbtemperaturen, wie der Vergleich der Stoffpaarkombinationen mit den Absorptionmitteln  $[\text{MMIM}][2\text{C1PO}_2]$  und  $[\text{MMIM}][\text{C1SO}_4]$  zeigt. Mit zunehmender Anzahl an Sauerstoffatomen im Molekül wird das COP-Maximum zu höheren Desorbtemperaturen hin verschoben. Das COP-Maximum der Stoffpaare mit  $[\text{R}_1\text{CO}_2]^-$ -Anionen liegt bei niedrigeren Temperaturen als die der Stoffpaare basierend auf  $[\text{R}_1\text{CO}_3]^-$ -Anionen. Gleiches ist in der Reihe der phosphorbasierten Anionen zu beobachten. Mit einer größeren Anzahl an Sauerstoffatomen im Molekül verändert sich also die Lage des Temperaturoptimums und ist umso niedriger je kleiner die Anzahl an Sauerstoffatomen im Molekül ist. Es ist anzumerken, dass das P-w-Diagramm isotherme Bedingungen wiedergibt und anhand des einzelnen Diagramms keine vollständige Abbildung der Abhängigkeit von der Temperatur erfolgen kann. Eine erste Abschätzung scheint aber bereits mit dem einzelnen P-w-Diagramm möglich zu sein. Diese These wird auch dadurch gestützt, dass das bei 120 °C ermittelte Diagramm zur Druckerniedrigung (siehe Abbildung A-7) die gleiche Reihung der Stoffpaare widerspiegelt.

Nachfolgend werden die Auswirkungen der Kettenlänge verschiedener Anion-Typen diskutiert. Die tabellarische und graphische Darstellung sind dem Anhang A.3 zu entnehmen. In der AWP Typ I zeigt sich am Beispiel der Sulfat-Anionen die stärkste Partialdruckerniedrigung für das Hydrogensulfat-Anion  $[\text{HSO}_4]^-$ . Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Partialdruckerniedrigung ab, sodass sich eine Reihung der Druckerniedrigung der Ionischen Flüssigkeiten entsprechend der Kettenlänge ergibt. Die gleiche Reihung entsprechend der Kettenlänge des angehängten Moleküls an der Anionengruppe ergibt sich bei Betrachtung der COP-Maxima:  $[\text{C}_2\text{SO}_4]^- < [\text{C}_1\text{SO}_4]^- < [\text{HSO}_4]^-$ . Die längste Kohlenwasserstoffkette führt zur kleinsten Partialdruckerniedrigung und zum kleinsten COP. Für die Carbonyl-Anionen zeigt sich, dass mit zunehmender Länge und Anzahl an unpolaren Alkylseitenketten ebenso ein kleinerer COP erreicht wird. Im P-w-Diagramm (Abbildung 5-8) spiegelt sich dies durch eine abnehmende Druckerniedrigung wider. Mit zunehmender Länge der Alkylseitenkette nimmt die Löslichkeit der IL in Wasser, gemeint ist hier die Mischbarkeit der IL mit Wasser, ab. Dies deckt sich mit den Erwartungen eines Zusammenhangs zwischen dem Ausmaß der Druckerniedrigung und der Größe und dem Verlauf des COP's. Im Vergleich hat eine Änderung der Kettenlänge bei Sulfat-Anionen eine deutlich größere Auswirkung auf den COP als bei Carbonyl-Anionen. Das Temperatur-optimum wird von der Kettenlänge hingegen kaum beeinflusst.

Zusammenfassend zeigt sich, dass der Unterschied im maximalen COP in der AWP Typ I bei bis zu 10 %, je nach Wahl des Anions, liegt. Die Länge der Alkylseitenketten wirkt sich auf den COP vor allem bei Sulfat-Anionen aus. Hier liegt der Unterschied bei bis zu 7 %. Das Anion wirkt sich außerdem auf die Desorbtemperatur am COP-Optimum aus. Die Pauling-Skala kann als Näherungslösung angewandt werden. Diese, genauso wie die Druckerniedrigung, kann keine Aussage darüber geben, wie groß der COP eines Stoffpaares ist. Eine Abschätzung darüber, ob die Desorbtemperatur des COP-Optimums der verschiedenen Anion-Typen höher oder niedriger ausfällt, ist anhand der P-w-Kurven möglich. Das Anion hat nicht nur einen wesentlichen Einfluss auf die Druckerniedrigung, sondern, wie eingangs vermutet, auch auf den COP der AWP Typ I. Dieser sollte konsequenterweise in der Stoffpaarauswahl für den AWP Typ I besonders berücksichtigt werden. Genauso wie die Druckkurven (P-w-Kurven) jedes Anion-Typs Ähnlichkeiten aufweisen, so sind auch die COP-Kurven ähnlich. Anhand des Anion-Typs können folglich Stoffpaare, zum Beispiel für das Anwendungsziel eines hohen COP's, vorgruppiert werden.

## AWP Typ II

Im Folgenden wird der Einfluss des Anions, in Kombination mit dem Kation 1-3-Dimethylimidazolium  $[\text{MMIM}]^+$ , in der AWP Typ II betrachtet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Ergebnisse je eines Beispiels des jeweiligen Anion-Typs in Abbildung 5-10 dargestellt. Die vollständige Übersicht der Ergebnisse ist dem Anhang A.3 zu entnehmen.

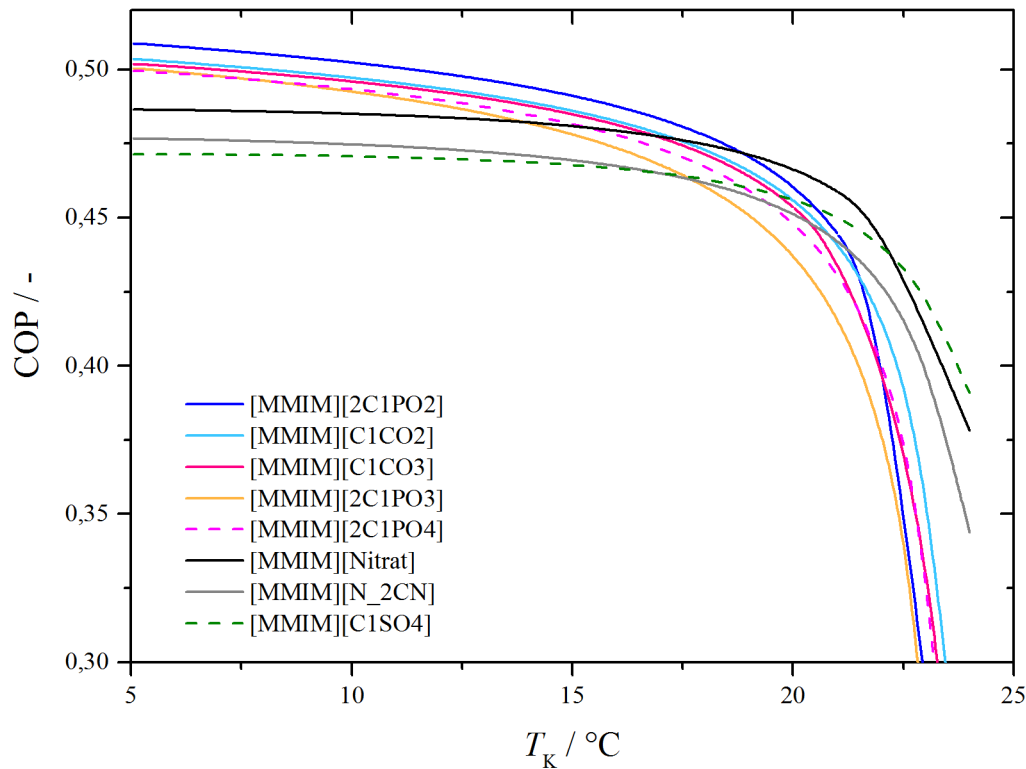


Abbildung 5-10: COP in Abhängigkeit der Kondensatortemperatur  $T_K$  für verschiedene Anion-Typen (AWP Typ II)

In Abbildung 5-10 sind die COP-Maxima durch den Arbeitsbereich limitiert, der sich durch die Wahl von Wasser als Kältemittel ergibt. Mit der zu Beginn des Kapitels vorgestellten Reihung nach dem Ausmaß der Druckerniedrigung (Abbildung 5-8) und der Pauling-Skala korreliert der erreichte maximale COP gut. So führen Stoffpaarungen mit phosphorbasierten Anionen, die die größte Druckerniedrigung und gleichzeitig kleinste Elektronegativität besitzen, zu den größten COP's und Sulfat-Anionen mit der geringsten Druckerniedrigung und gleichzeitig größten Elektronegativität zu den kleinsten maximalen COP's. Darüber hinaus sind Anionen mit gleichem Zentralatom und gleichzeitig weniger Sauerstoffatomen günstiger im Hinblick auf die Höhe des maximalen COP's (Dimethylphosphinat  $[2\text{C1PO}_2]^-$  > Dimethylphosphonat  $[2\text{C1PO}_3]^-$  > Dimethylphosphat  $[2\text{C1PO}_4]^-$ ). In diesem Fall ist die von Geng vorgeschlagene Reihung nach der Druckerniedrigung genauso wie die Reihung nach der Elektronegativität geeignet um das Verhalten der Stoffpaare vorherzusagen.

Darüber hinaus unterscheiden sich die COP's der Stoffpaare hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur. Insbesondere Stoffpaare mit den Anionen Nitrat [Nitrat]<sup>-</sup>, Dicyanamid [N<sub>2</sub>CN]<sup>-</sup> und Methylsulfat [CISO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ändern in einem vergleichsweise großen Temperaturbereich kaum den COP. Diese Stoffpaare besitzen im P-w-Diagramm geringe Druckerniedrigungen und weisen zum Teil einen konvexen Kurvenverlauf auf. Währenddessen zeigen phosphorbasierte und kohlenstoffbasierte Anion-Typen stärkere Änderung des COP's mit zunehmender Kondensatortemperatur. Die Temperaturabhängigkeit des COP's von der Kondensatortemperatur ist geringfügig größer für Anion-Typen, die sich voneinander durch mehr Sauerstoffatome um das Zentralmoleküle unterscheiden (z.B. [R<sub>1</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> und [R<sub>1</sub>CO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>). Bezüglich der Temperaturabhängigkeit des COP's scheint die Reihung nach der Druckerniedrigung eine erste Abschätzung zuzulassen. Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass aus dem einzelnen P-w-Diagramm keine Temperaturabhängigkeit hervorgeht. So schneiden sich beispielsweise die COP-Ergebnisse des Nitrat-Anions [Nitrat]<sup>-</sup> und Methylcarbonat-Anions [CICO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> bei einer Kondensatortemperatur von 16 °C, sodass bei 20 °C das [Nitrat]<sup>-</sup>-Anion zu größeren COP's führt.

Wie auch für die AWP Typ I wirkt sich die Länge der Seitenketten auf den COP aus. Mit zunehmender Kettenlänge sinkt der maximale COP. Der COP von Sulfat-Anionen liegt zum Beispiel im Maximum bei 0,475 und ist für Hydrogensulfat-Anionen [HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> am größten. Innerhalb der kohlenstoffbasierten Anion-Typen (das heißt [R<sub>1</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> bzw. [R<sub>1</sub>CO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>) schneiden kurzkettige Anionen besser hinsichtlich des maximalen COP's ab. Zudem ist die Sensitivität gegenüber der Kondensatortemperatur geringer für Stoffpaare basierend auf kurzkettigen Anionen. Die Unterschiede zwischen den COP-Ergebnissen sind allerdings sehr gering, sodass die Auswirkung der Kettenlängenänderung kleiner als der Einfluss durch Veränderung des Anion-Typs erscheint.

Abschließend kann festgehalten werden, dass kurzkettige Anionen von Vorteil in Bezug auf einen hohen COP sind. Der größte Unterschied im COP aufgrund der Kettenlänge des Anions zeigt sich für die AWP Typ II, wie auch in AWP Typ I, für Sulfat-Anionen (-2 %). Dagegen ist die Wahl des Anion-Typs ein wesentlicher Parameter bei der Stoffpaarauswahl von Absorptionswärmetransformatoren. Wird statt eines phosphorbasierten Anions beispielsweise ein Sulfat-Anion eingesetzt, ergeben sich COP-Minderungen von bis zu -8 %. Die Druckerniedrigung und die Elektronegativität nach Pauling ermöglichen eine erste Abschätzung wie sich die Stoffpaare im Vergleich zueinander verhalten. Absolutwerte sind, wie auch für den Typ I, nicht vorhersagbar.

### b) Einfluss des Kations

Der Einfluss des Kations auf die Löslichkeit, Druckerniedrigung und die daraus resultierende Leistungszahl wird im folgenden Abschnitt diskutiert. Als Kationen werden Imidazolium-  $[R_1R_2Im]^+$ , Phosphonium-  $[PR_1R_2R_3R_4]^+$ , Ammonium-  $[NR_1R_2R_3R_4]^+$ , Pyridinium-  $[PY]^+$  und Piperidinium-Kationen  $[R_1pip]^+$  in Kombination mit dem Anion Methylsulfat  $[C1SO4]^-$  betrachtet. Von jeder Gruppe wurde ein repräsentatives Kation ausgewählt. Ergänzend werden langkettige Varianten der Imidazolium- und Pyridinium-Kationen untersucht, sodass der Einfluss der Kettenlänge ebenso hervorgeht. Die Darstellung erfolgt in Abbildung 5-11 für 40 °C.

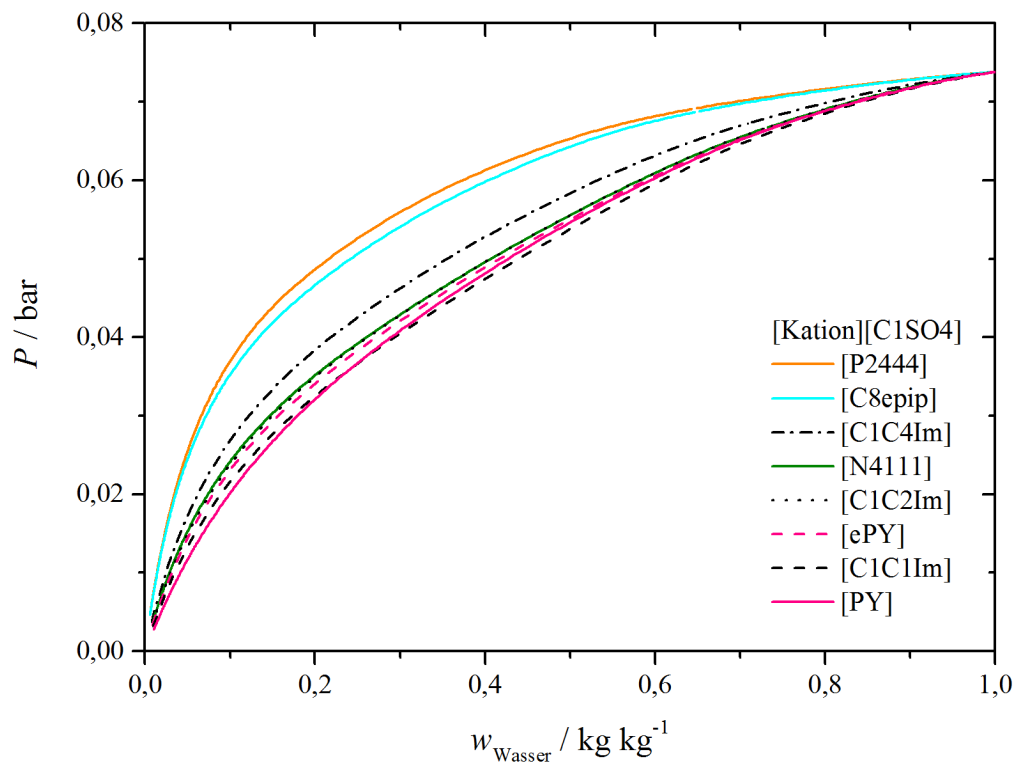


Abbildung 5-11: Druck  $P$  in Abhängigkeit des Mengenanteils Wasser  $w_{\text{Wasser}}$  in der Mischung Wasser / [Kation][C1SO4] bei 40 °C

Das P-w-Diagramm in Abbildung 5-11 zeigt konvex verlaufende Druckkurven. Bei allen untersuchten Stoffpaaren tritt eine Druckerniedrigung im gesamten Konzentrationsbereich auf. Die Löslichkeit der Ionischen Flüssigkeiten in Wasser ist folglich gut, jedoch fallen die Wechselwirkungen nicht stark hygroskopisch aus. Die Kurven besitzen jeweils eine ähnliche Druckerniedrigung und einen zum Teil stark konvexen Kurvenverlauf. Der konvexe Kurvenverlauf könnte durch das Anion  $[C1SO4]^-$  bedingt sein (siehe vorheriges Kapitel zum Einfluss der Anionen). Dadurch dass der Kurvenverlauf aller Kation-Beispiele ähnlich ist, kann angenommen werden, dass der Einfluss des Anions 1-Methylsulfat  $[C1SO4]^-$  größer als der der Kationen ist und die Intensität der Druckerniedrigung bestimmt. In Abbildung 5-11 fällt auf, dass die Kurven in zwei

Gruppen aufgeteilt sind. Die erste Gruppe der untersuchten Kationen bilden die Phosphonium- und Piperidinium-Kationen ( $[P2444]^+$  und  $[C8epip]^+$ ). Die zweite Gruppe besteht aus den Ammonium-, Pyridinium- und Imidazolium-Kationen ( $[N4111]^+$ ,  $[PY]^+$  sowie  $[R_1R_2Im]^+$ ). Letztere Gruppe zeigt eine stärkere Druckerniedrigung als die erste Gruppe mit leicht konvexem Kurvenverlauf. Werden die Kation-Typen nach dem Ausmaß der Druckerniedrigung gereiht, dann ergibt sich eine Abfolge von Pyridinium zu Phosphonium entsprechend der Legende in Abbildung 5-11. Der Vermutung von Geng [89] folgend sollten die Stoffpaare basierend auf den Kationen Pyridinium  $[PY]^+$ , 1-Butyl-1,1,1-Trimethylammonium  $[N4111]^+$  sowie 1-3-Dimethylimidazolium  $[C1C1Im]^+$ , mit hoher Druckerniedrigung, gut abschneiden. Nachfolgend wird der Einfluss der Kationen auf die Leistungszahl in der AWP Typ I und AWP Typ II untersucht.

### AWP Typ I

Die Leistungszahl in Abhängigkeit der Desorbtemperatur wird in Abbildung 5-12 dargestellt. Die Leistungszahlen werden ergänzend im Anhang A.3 tabellarisch aufgeführt.

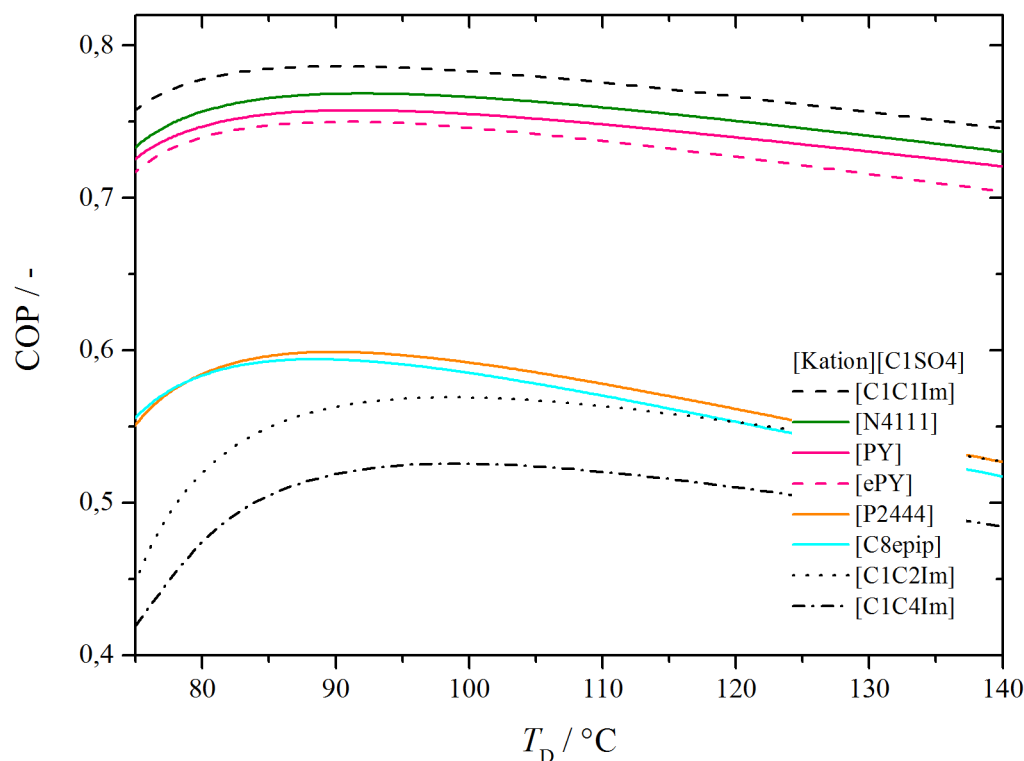


Abbildung 5-12: COP in Abhängigkeit der Desorbtemperatur  $T_D$  für verschiedene Kation-Typen (AWP Typ I)

In Abbildung 5-12 differiert der COP auffallend stark trotz der vergleichsweise kleinen Unterschiede im P-w-Diagramm. Innerhalb eines Kation-Typs (hier: Imidazolium Kationen) trifft die von Geng getroffene Vermutung zu, dass der COP umso größer ist, je höher die Druck-

erniedrigung ausfällt: Mit zunehmender Alkylkettenlänge der Kationen werden kleinere COP's ermittelt. Der Vergleich aller Kationenbeispiele zeigt, dass eine Zweiteilung der Ergebnisse vorliegt, welche mit der Zweiteilung im P-w-Diagramm (Abbildung 5-11) übereinstimmt. Die größten Leistungszahlen erzielen Imidazolium-, Ammonium- und Pyridinium-Kationen. Wesentlich geringere COP's werden mit Piperidinium- sowie Phosphonium-Kationen ermittelt. Bei genauerer Betrachtung unterscheiden sich die Ergebnisse zwischen der Reihung nach der Größe des COP's (z.B. bei 110 °C) und der Reihung zur Druckerniedrigung aus Abbildung 5-11. So erzielt z.B. das Stoffpaar Wasser / [C1C4Im][C1SO4] deutlich kleinere COP's als Wasser / [P2444][C1SO4] trotz größerer Druckerniedrigung. Dies lässt schließen, dass neben der Druckerniedrigung weitere, noch nicht berücksichtigte, Einflussfaktoren existieren. Ein möglicher Einflussfaktor sind die verschiedenen spezifischen Mischungswärmekapazitäten der Stoffpaare, die sich im Fall der AWP Typ I (siehe Erkenntnisse Sensitivitätsanalyse) stark auf den COP auswirken können. Werden die Kationen genauer hinsichtlich ihrer Struktur betrachtet, zeigt sich, dass sowohl Imidazolium- als auch Pyridinium-Kationen ungesättigte Bindungen besitzen. Sie sind aufgrund der Delokalisierung der Doppelbindungen polarer als z.B. Piperidinium-Kationen. Bezüglich der Anionen ergibt sich, dass bessere Leistungszahlen erreicht werden, wenn das Zentralatom eine größere Elektronegativität besitzt. Ammonium-Kationen haben ebenso bessere COP's als Phosphonium-Kationen. Ammonium-, Imidazolium- und Pyridinium-Kationen erscheinen daher als potentialreichste Kandidaten in dem AWP Typ I in Verbindung mit dem Kältemittel Wasser.

Die Temperatur, bei der der maximale COP erreicht wird liegt für alle Kurven, außer [C1C2Im]<sup>+</sup> und [C1C4Im]<sup>+</sup>, bei ca. 90 °C. Aufgrund der vernachlässigbar kleinen Unterschiede der optimalen Desorbtemperaturen, kann die in den Untersuchungen zum Anion geschlossene Annahme, dass die Lage des maximalen COP's anhand der P-w-Diagramme abschätzbar ist, weder bestätigt noch widerlegt werden. Die optimale Desorbtemperatur wird für Stoffpaare basierend auf Wasser / [Kation][C1SO4] kaum durch das Kation bestimmt. Diese These wird dadurch gestützt, dass die Kurven zur Druckerniedrigung ähnlich aussehen.

Über das Diagramm zur Druckerniedrigung kann der COP von Stoffpaaren, die sich nur durch das Kation unterscheiden (hier: Wasser / [Kation][C1SO4]) in der AWP Typ I nicht abgeschätzt werden. Das Diagramm erlaubt lediglich Rückschlüsse innerhalb eines Kation-Typs.

## AWP Typ II

Der COP wird in Abhängigkeit der Kondensatortemperatur in Abbildung 5-13 gezeigt. Die Leistungszahlen werden ergänzend im Anhang A.3 tabellarisch aufgeführt.

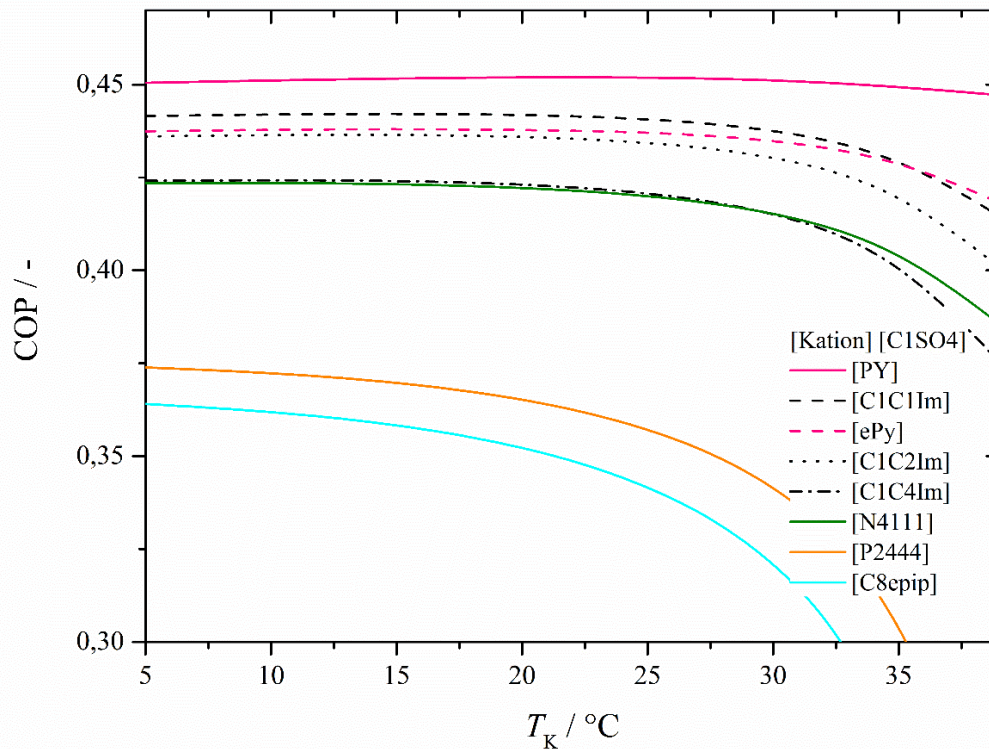


Abbildung 5-13: COP in Abhängigkeit der Kondensatortemperatur  $T_K$  für verschiedene Kation-Typen (AWP Typ II)

Die Kationenvariation wirkt sich in dem AWP Typ II sowohl auf den COP als auch auf die Temperaturabhängigkeit des COP's aus. Nach Abbildung 5-13 werden die größten COP's von der Stoffpaarung Wasser / [PY][C1SO4] erreicht. Die schlechteste Performance ergibt sich für die IL mit dem Piperidinium-Kation [C8epip]<sup>+</sup>. Wie auch im P-w-Diagramm (Abbildung 5-11) zeigen sich zwei Gruppen in Abbildung 5-13. Die erste Gruppe umfasst Ammonium-, Pyridinium- und Imidazolium-Kationen. Die zweite Gruppe bildet sich aus den Piperidinium- sowie Phosphonium-Kationen. Im Vergleich zur Druckerniedrigung im P-w-Diagramm (Abbildung 5-11) lässt sich eine gute Übereinstimmung zur Größe des COP's in Abbildung 5-13 erkennen. Darüber hinaus ergeben sich für langkettige Kationen kleinere Leistungszahlen. Die Molekülgröße und die Polarität des Ions scheinen einen entscheidenden Einfluss auf den COP zu haben. Die Vermutung von Geng zur Abschätzung der Ergebnisse zum COP anhand der Kurve zur Druckerniedrigung scheint in diesem Fall zulässig.

Es zeigt sich, dass Kationen mit einer stark konvexen Druckerniedrigung im P-w-Diagramm eine stärkere Abhängigkeit des COP's von der Kondensatortemperatur aufweisen. Es sei angemerkt,

dass das einzelne P-w-Diagramm keine Information über die Temperaturabhängigkeit gibt, da die Daten isotherm aufgetragen werden. Hierfür werden weitere Diagramme zur Druckerniedrigung, z.B. unter Absorber- und Desorberbedingungen, benötigt.

Zusammenfassend folgt, dass der Kation-Typ den COP in der AWP Typ II beeinflusst. Hierbei ist eine Abschätzung anhand der Druckerniedrigung möglich. Insgesamt sind kleine Kationen (z.B. [PY]<sup>+</sup>) von Vorteil. Dies gilt ebenso in Bezug auf die Kettenlänge der Kationen.

Da sich andeutet, dass die Leistungszahlen beider Absorptionswärmepumpentypen einen direkten Zusammenhang zur Molekülgröße zeigen, werden die Abhängigkeiten von der Kettenlänge und dem Molekulargewicht in Kapitel 5.3.4 detaillierter betrachtet.

### 5.3.2 Klassifizierung von Absorptionsmitteln anhand des Löslichkeitsverhaltens

Im vorherigen Kapitel wurde der Zusammenhang zwischen Dampfdruckerniedrigung und COP gezeigt. Nachfolgend wird eine Klassifizierung von Ionischen Flüssigkeiten anhand der Löslichkeit von Wasser untersucht. Der Aktivitätskoeffizient ist maßgebend bei der Dampfdruckerniedrigung. Anstelle der Berechnung der Dampfdruckerniedrigung soll der Aktivitätskoeffizienten als Ergebnis der COSMO-RS Berechnungen zur Abschätzung untersucht werden.

Der Partialdruck einer Stoffpaarung ergibt sich aus den Einflüssen der Aktivitätskoeffizienten, der Stoffmengenkonzentration und des Reinstoffdampfdrucks. Unter vorab festgelegten Betriebsbedingungen ergibt sich ein konstanter Druck ( $P = \text{const.}$ ) sowie ein konstanter Dampfdruck des Kältemittels ( $P_{KM}^{LV} = \text{const.}$ ). Der Partialdruck unterscheidet sich daher ausschließlich aufgrund der verschiedenen Löslichkeit der Stoffpaare voneinander. Diese Löslichkeiten, das heißt Aktivitäten, ergeben sich aus dem Produkt des Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Stoffmengenkonzentration und der Temperatur.

Zur prädiktiven Berechnung des Leistungspotentials wird der gut zugängliche Grenzaktivitätskoeffizient als Selektionskriterium untersucht. Der Grenzaktivitätskoeffizient beschreibt die Wechselwirkungen zwischen Kälte- und Absorptionsmittel in unendlicher Verdünnung und wird in der Literatur unter anderem als Hilfsmittel zur Lösung von Trennproblemen eingesetzt. So wird der Grenzaktivitätskoeffizient unter anderem für die Vorhersage von Trennfaktoren für Rektifikationskolonnen oder die physikalische Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in Ionischen Flüssigkeiten [97] verwendet. Ziel dieser Untersuchung ist die möglichst einfache Abschätzung potentiell geeigneter Kandidaten anhand des gut zugänglichen Grenzaktivitätskoeffizienten von Wasser in der Ionischen Flüssigkeit. Kleine Grenzaktivitätskoeffizienten deuten auf starke attraktive

Wechselwirkungen zwischen Kältemittel und Absorptionsmittel hin. Stark attraktive Wechselwirkungen wiederum korrespondieren mit starken Dampfdruckerniedrigungen und sind daher von Vorteil.

Abbildung 5-14 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des Grenzaktivitätskoeffizienten der untersuchten Stoffpaare. Grundsätzlich zeigt sich, dass wie zu erwarten alle Kurven eine Abhängigkeit von der Temperatur besitzen. Nichtsdestotrotz unterscheidet sich das Ausmaß der Abhängigkeit von der Temperatur stoffpaarspezifisch. In Abbildung 5-14 zeigen wenige Arbeitsstoffpaare sehr kleine Werte des Grenzaktivitätskoeffizienten und somit eine starke Hygroskopizität. Der Hauptteil der betrachteten Stoffpaare bündelt sich im mittleren bis kleinen Wertebereich. Darüber hinaus existiert auch eine Reihe an Stoffpaarkombinationen mit einem Wert größer 0. Diese zeigen abstoßende Wechselwirkungen, die zu einer Entmischung der Stoffe und einer Dampfdruckerhöhung führen können.

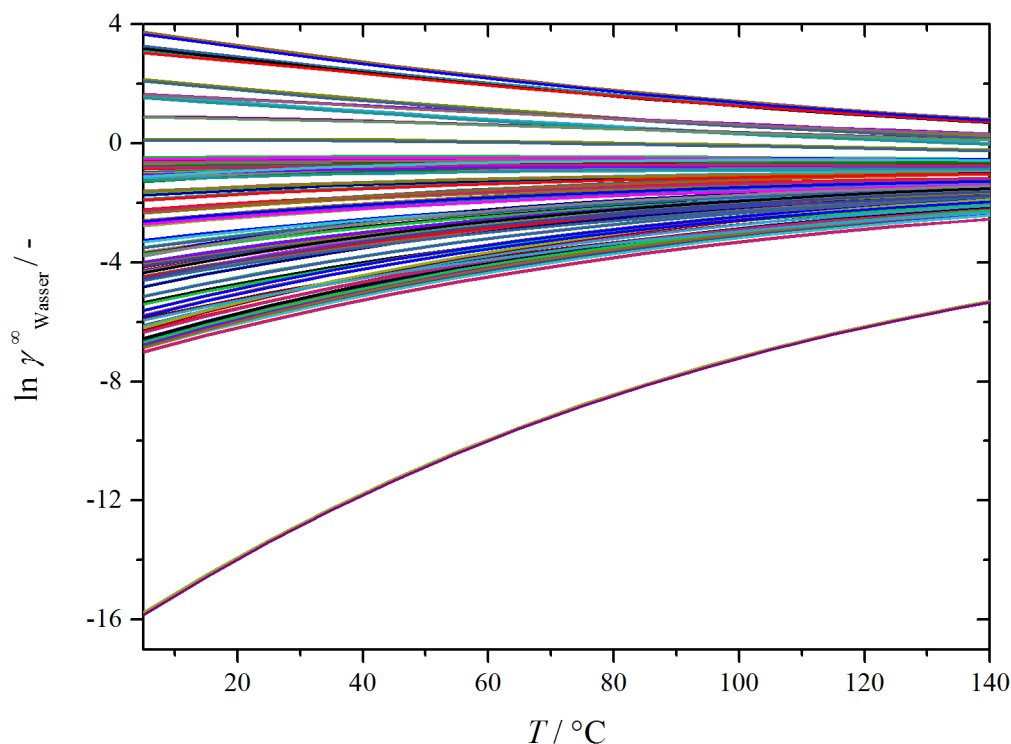


Abbildung 5-14: Grenzaktivitätskoeffizienten  $\gamma^{\infty}$  von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten

Als nächstes wird der P-w-Kurvenverlauf im Vergleich zum Grenzaktivitätskoeffizienten betrachtet. Hierfür werden Stoffpaarungen von Wasser / [MMIM][Anion] ausgewählt (Abbildung 5-15). Nun werden die Stoffpaare mittels des Aktivitätskoeffizienten in unendlicher Verdünnung nach dessen Größe gereiht. Wird diese Reihung mit der Reihung nach der Dampfdruckerniedrigungen (Abbildung 5-8) verglichen, zeigen sich sehr ähnliche Abfolgen. Dabei gilt:

Je kleiner der Grenzaktivitätskoeffizient, desto ausgeprägter ist die Druckerniedrigung. Allerdings ist eine stärkere Gewichtung der Druckkurven im P-w-Diagramm aufgrund des Molekulargewichts zu sehen. So liegen Anionen mit ähnlichen molaren Massen (z.B.  $[\text{C1CO}_2]^-$  und  $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$ ) im P-w-Diagramm näher beieinander als in Abbildung 5-15. Dennoch wird die Reihenfolge nicht in jedem Fall identisch wiedergegeben. Die Änderung mancher Reihenfolgen zeigt, dass es sich bei der Abschätzung der Löslichkeit anhand des Grenzaktivitätskoeffizienten um eine Näherung handelt. Die Abhängigkeit der aus der Aktivität resultierenden Druckerniedrigung ist anhand  $\ln \gamma^\infty$  nicht exakt darstellbar, aufgrund des nicht berücksichtigten Einflusses der Konzentration. Der Vergleich zwischen  $\ln \gamma^\infty$  und den P-w-Diagrammen zeigt jedoch, dass eine erste Abschätzung der Dampfdruckerniedrigung anhand des Grenzaktivitätskoeffizienten gut funktioniert. Darüber hinaus kann über den Grenzaktivitätskoeffizienten der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit dargestellt werden. Im Fall der Absorptionswärmepumpen können so Ab- und Desorptionsbedingungen abgeschätzt werden.

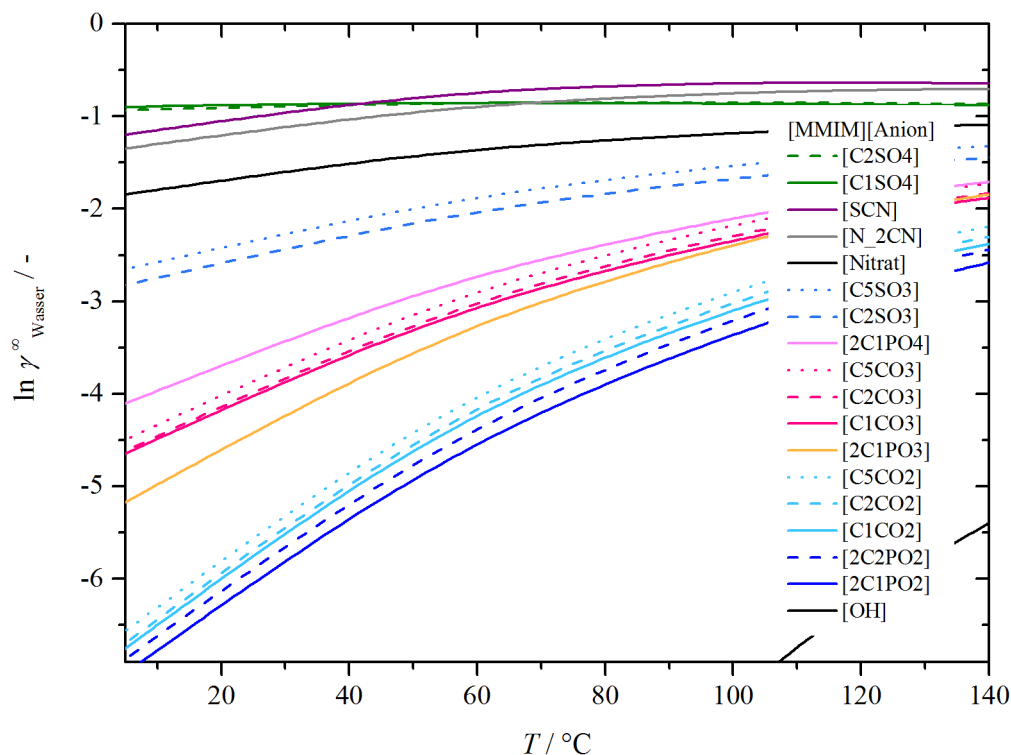


Abbildung 5-15: Grenzaktivitätskoeffizient  $\gamma^\infty$  von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  in den Mischungen Wasser / [MMIM][Anion]

Im Weiteren wird der Grenzaktivitätskoeffizient als Selektionskriterium untersucht. Abbildung 5-14 zeigt, dass geringe Löslichkeit häufig mit einer schwachen Temperaturabhängigkeit des Grenzaktivitätskoeffizienten verknüpft ist, während starke Wechselwirkungen, das heißt hohe Hygroskopizität, häufig mit stark temperaturabhängigen Änderungen von  $\ln \gamma_{\text{Wasser}}^\infty$  zusammen-

hängen. Um den Einfluss des Löslichkeitsverhaltens auf den COP herauszustellen, werden die Stoffpaare entsprechend ihres Löslichkeitsverhaltens in drei Klassen geteilt. Anhand des Aktivitätskoeffizienten in unendlicher Verdünnung werden die Ionischen Flüssigkeiten in drei Klassen untergliedert. Die Klassen sind:

- „niedrige Löslichkeit“,
- „hohe Löslichkeit“ (bzw. Hygroskopizität) und
- „sehr hohe und stark temperatursensitive Löslichkeit“.

Beim Grenzaktivitätskoeffizienten entscheiden sowohl Absolutwert als auch die Temperaturabhängigkeit über die Zuordnung zur jeweiligen Klasse. Die drei Klassen werden unter Berücksichtigung der Steigung und der Absolutwerte der  $\ln\gamma_{\text{Wasser}}^{\infty}$  gebildet. Stoffe mit starker Hydrophilizität, die sich mit zunehmender Temperatur stark verändert, werden als Klasse I benannt. Der  $\ln\gamma_{\text{Wasser}}^{\infty}$  dieser Klasse ist kleiner -3 bei 5 °C. Zur Diskussion der Stoffklasse I werden die Ionischen Flüssigkeiten 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetat ([EMIM][Acetat]) und 1-Butyl-3-Methylimidazolium Dimethylphosphonat ([BMIM][2C1PO3]) herangezogen. Es wird eine zweite Klasse (Klasse II) eingeführt, die schwache Temperaturabhängigkeit zeigt und hygroskopisch ist und somit den mittleren Bereich in Abbildung 5-16 repräsentiert. Der  $\ln\gamma_{\text{Wasser}}^{\infty}$  dieser Klasse ist größer als -3 und kleiner -1,5 bei 5 °C. Beispiele für Klasse II sind 1-Butyl-3-Methylimidazolium Pentylsulfonat [BMIM][C5SO3] und 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Methoxyethylsulfonat [EMIM][C1OC2SO3]. Der Klasse III werden Stoffpaare mit  $\ln\gamma_{\text{Wasser}}^{\infty}$  größer -1,5 bei einer Temperatur von 5 °C zugeordnet. Die Löslichkeitskurven der Stoffpaare der Klasse III sind nahezu temperaturunabhängig. Sie besitzen eine geringe Löslichkeit und damit Aktivitätskoeffizienten nahe Null. Beispiele dieser Klasse sind 1-Butyl-3-Methylimidazolium Butylsulfat ([BMIM][C4SO4]) und 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexylsulfat ([BMIM][C6SO4]). Es erfolgt anhand der vorgestellten Vorgehensweise eine Untergliederung der verbleibenden 81 Stoffpaare (Bedingung:  $\ln\gamma_{\text{Wasser}}^{\infty} < 0$ ) in 31 Ionische Flüssigkeiten in Klasse I, 12 Stoffpaare in Klasse II und 38 Stoffe in Klasse III. In Abbildung 5-16 werden die sechs exemplarischen Stoffpaare mit bunten Linien dargestellt. Die ausgewählten Stoffpaare liegen im mittleren Bereich jeder „Lösungsklasse“, wodurch sie als charakteristische Beispiele jeder Klasse bezeichnet werden können. Diese Beispiele werden in der folgenden Diskussion herangezogen, um die Argumente der vorgestellten Auswahlmethodik zu veranschaulichen. Es erfolgt nachgehend die Überprüfung der Aussage anhand der gesamten Datenmenge. Die Eingrenzung der Stoffpaarungen erfolgt um Zusammenhänge und Regeln an einer überschaubaren Datenmenge erlernen zu können. Zur Veranschaulichung der Auswahlmethodik wird die Anzahl der Kationen reduziert. Im Folgenden werden die drei Kationen 1,3-Dimethylimidazolium [MMIM]<sup>+</sup>,

1-Ethyl-3-Methylimidazolium [EMIM]<sup>+</sup> und 1-Butyl-3-Methylimidazolium [BMIM]<sup>+</sup> in Kombination mit Anionen verschiedener Polaritäten und funktioneller Gruppen betrachtet. Stoffe mit Grenzaktivitätskoeffizienten größer Null werden von der Analyse ausgeschlossen. Des Weiteren wurden auf Hydroxidationen basierende Ionische Flüssigkeiten von der Analyse ausgenommen, da für diese keine Daten zur spezifischen Wärmekapazität abgeschätzt werden können.

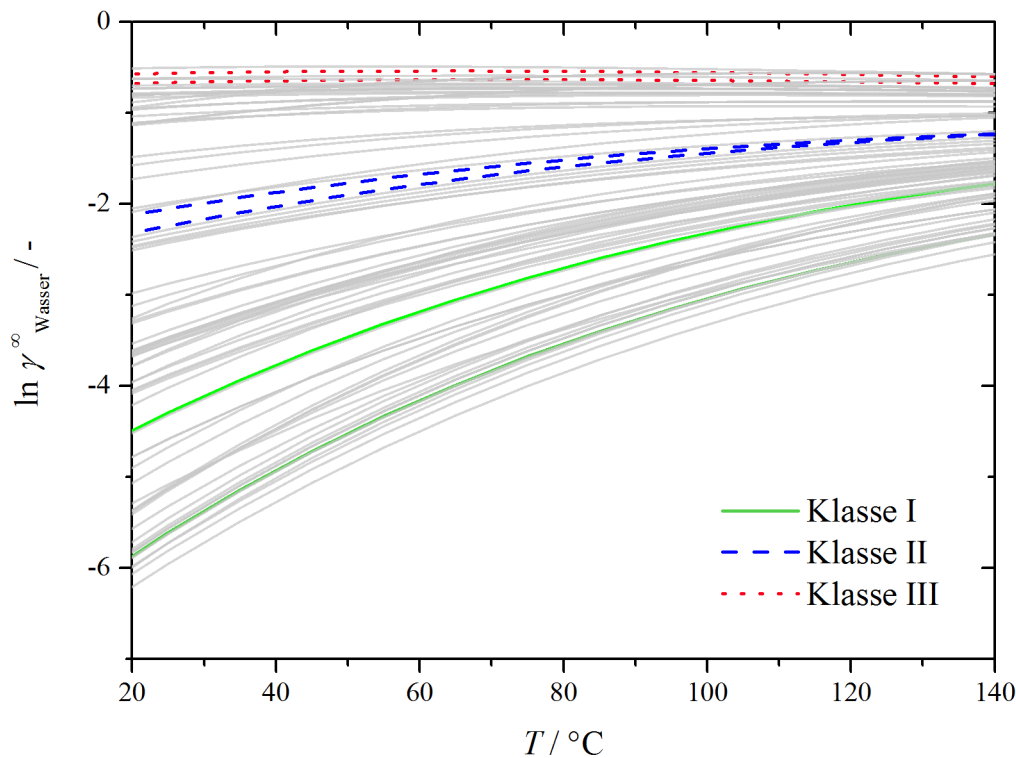


Abbildung 5-16: Darstellung der sechs Beispielstoffpaare zur Unterteilung der Ionischen Flüssigkeiten in drei Klassen anhand des Grenzaktivitätskoeffizienten  $\gamma^\infty$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  siehe auch Jess [79]

### AWP Typ I

Abbildung 5-17 zeigt den Verlauf des COP's als Funktion der Desorbtemperatur für die sechs vorausgewählten Beispiele. Die Ergebnisse aller 81 Stoffpaarbeispiele befinden sich im Anhang A.3. Die Randbedingungen können Tabelle 3-1 entnommen werden.

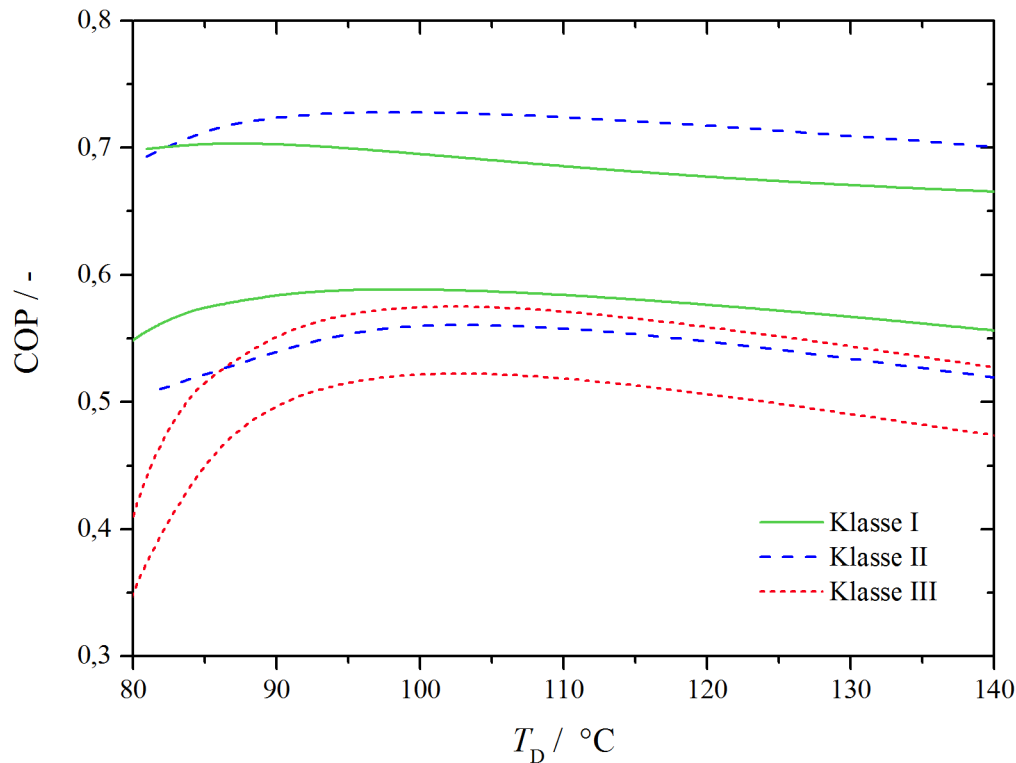


Abbildung 5-17: COP in Abhängigkeit von der Desorbtemperatur  $T_D$  für die sechs Stoffpaarungen (AWP Typ I)

Es wird für alle Stoffpaarungen festgestellt, dass der COP von der Desorbtemperatur abhängt und eine Kurve mit einem COP-Maximum darstellt. Diese Art des Kurvenverlaufs ist charakteristisch für AWP's Typ I. Das Maximum wird einer spezifischen Desorbtemperatur zugeordnet und bezeichnet den optimalen Betriebspunkt der Stoffpaarung im Hinblick auf den COP. Links des optimalen Betriebspunkts, das heißt zu niedrigeren Desorbtemperaturen hin, fällt der COP schnell stark ab. In Richtung erhöhter Desorbtemperaturen ist die Änderung des COP's vergleichsweise schwach. Die Temperaturabhängigkeit ist zudem stoffpaarspezifisch. Die vorausgewählten Stoffpaare zeigen deutliche Unterschiede im COP. Die sich ergebenden Unterschiede betragen bis zu 45 %. Es zeigt sich, dass die Zuordnung Ionischer Flüssigkeiten zur Klasse I - III keine Aussage über die Höhe des COP's zulässt. So liegt der beste COP für die IL [EMIM][C1OC2SO3] aus Klasse II vor. Allerdings ist ein Trend zu besseren COP's bei höherer Löslichkeit (Klasse I) zu erkennen. Ebenso liegen die Ergebnisse der Klasse II im mittleren bis oberen Leistungsfeld. Die geringsten Leistungszahlen werden in Klasse III erreicht. Die Lage des maximalen COP's zeigt eine Reihung: dabei ergeben sich unter den gewählten Randbedingungen für Stoffpaare der Klasse I die niedrigsten optimalen Antriebstemperaturen (90 – 95 °C) und für Klasse III die höchsten (100 – 105 °C).

In Abbildung 5-18 ist der maximale COP aller Stoffpaare gegen den Grenzaktivitätskoeffizienten aufgetragen. Dieser wurde unter Absorptionsbedingungen (bei 40 °C) bestimmt. Anders als die variable Desorbtemperatur, ist die Absorptionstemperatur aller Stoffpaare bekannt und gleich. Als Eingangsgröße einer auf prädiktiven Ergebnissen aufbauenden Strategie ist sie daher gegenüber der Desorbtemperatur zu bevorzugen. Ergänzend ist im Anhang A.3 der maximale COP in Abhängigkeit des Grenzaktivitätskoeffizienten der sechs Beispiele gezeigt. Da zwischen beiden Abbildungen allerdings größere Unterschiede zwischen den Klassen vorliegen, erfolgt die Diskussion anhand der größeren Menge.

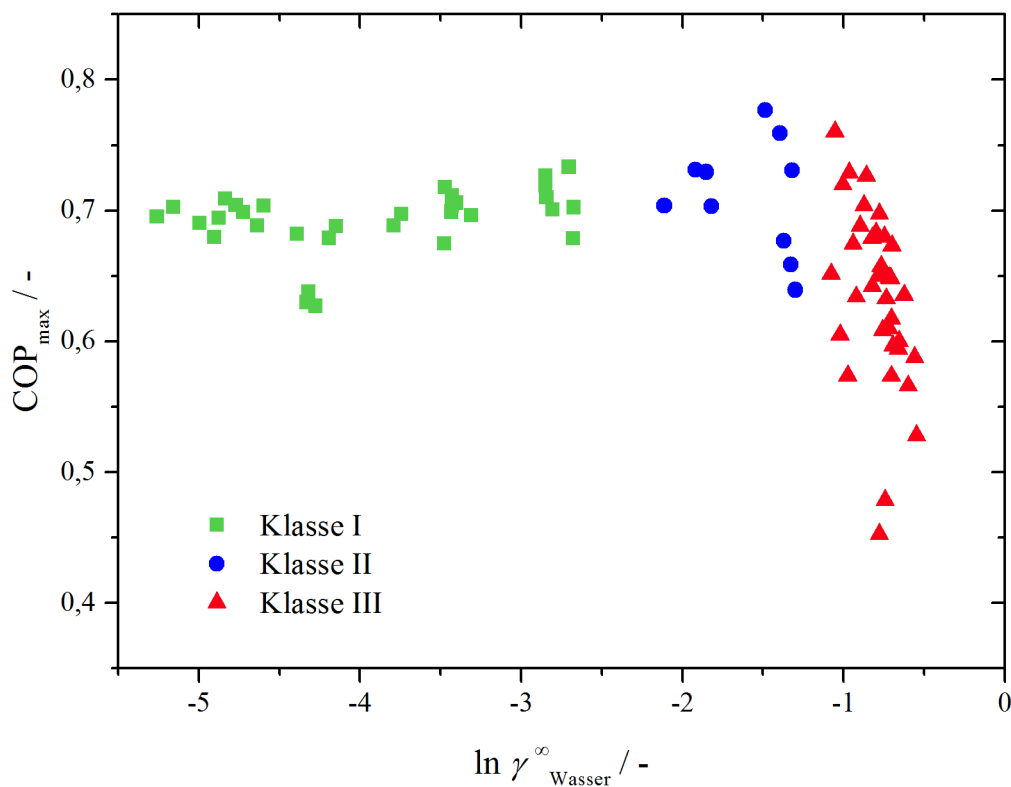


Abbildung 5-18: Maximaler COP  $COP_{max}$  in Abhängigkeit des Grenzaktivitätskoeffizienten  $\gamma^{\infty}$  bei 40 °C für die drei Löslichkeitstypen (AWP Typ I)

Im Hinblick auf das COP-Maximum zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Löslichkeitstypen in Abbildung 5-18. Klasse I und II weisen maximale COP in ähnlicher Größenordnung auf, die sich trotz zunehmenden Grenzaktivitätskoeffizienten wenig unterscheiden. Klasse I und II scheinen damit allgemein zu hohen Leistungszahlen zu führen. In Lösungstyp I und II bündelt sich ein Großteil der Stoffpaarungen bei sehr guten maximalen COP (0,7 - 0,8). Im Gegensatz dazu deckt Klasse III ein breites Spektrum an maximalen COP's ab (0,45 – 0,76). Wird anstelle des maximalen COP der COP bei der exemplarischen Desorbtemperatur von 130 °C betrachtet, ergeben sich kaum unterschiedliche Ergebnisse zu Abbildung 5-18 (Abbildung A-18). Der Einfluss des Grenzaktivitätskoeffizienten nimmt in diesem

Fall sogar ab. Tatsächlich scheinen die besten Ergebnisse unter mittleren Grenzaktivitätskoeffizienten ( $-2,5 < \ln \gamma_{\text{Wasser}}^{\infty} < 0,5$ ) erzielt zu werden. Allerdings ergeben sich insbesondere in Klasse III auch sehr niedrige Leistungszahlen (Wasser / [MMIM][doc]: 0,45) trotz ähnlichem Grenzaktivitätskoeffizienten. Auf die Ursache dieses Unterschieds wird in Kapiteln 5.3.3 und 5.3.4 genauer eingegangen.

Damit ist kein alleiniger Zusammenhang zwischen dem COP und dem Grenzaktivitätskoeffizienten in der AWP Typ I zu bestätigen. Trotzdem ist eine Vorklassifizierung, insbesondere bezüglich Klasse III, sinnvoll. Die COP's dieser Klasse scheinen besonders stark zu variieren, während Klassen I und II allgemein gute Leistungszahlen bilden.

In Abbildung 5-19 wird die Lage des COP-Maximums  $\text{COP}_{\text{max}}$  detaillierter geprüft. Es wurde dazu der maximale COP bei entsprechender Desorbtemperatur  $T_{\text{D}}(\text{COP}_{\text{max}})$  ermittelt. Dieses Maximum dient in nachfolgender Abbildung als Referenzpunkt auf den normiert wurde. Dazu wird der COP auf den maximalen COP bezogen und als normierter COP  $\text{COP}_{\text{norm}}$  in Abhängigkeit von der Desorbtemperatur dargestellt. Es soll geprüft werden, ob der maximale COP je nach Klasse einer Desorbtemperatur zugeordnet werden kann, wie die Ergebnisse in Abbildung 5-17 vermuten lassen. Darüber hinaus wird die Temperaturabhängigkeit des COP's untersucht.

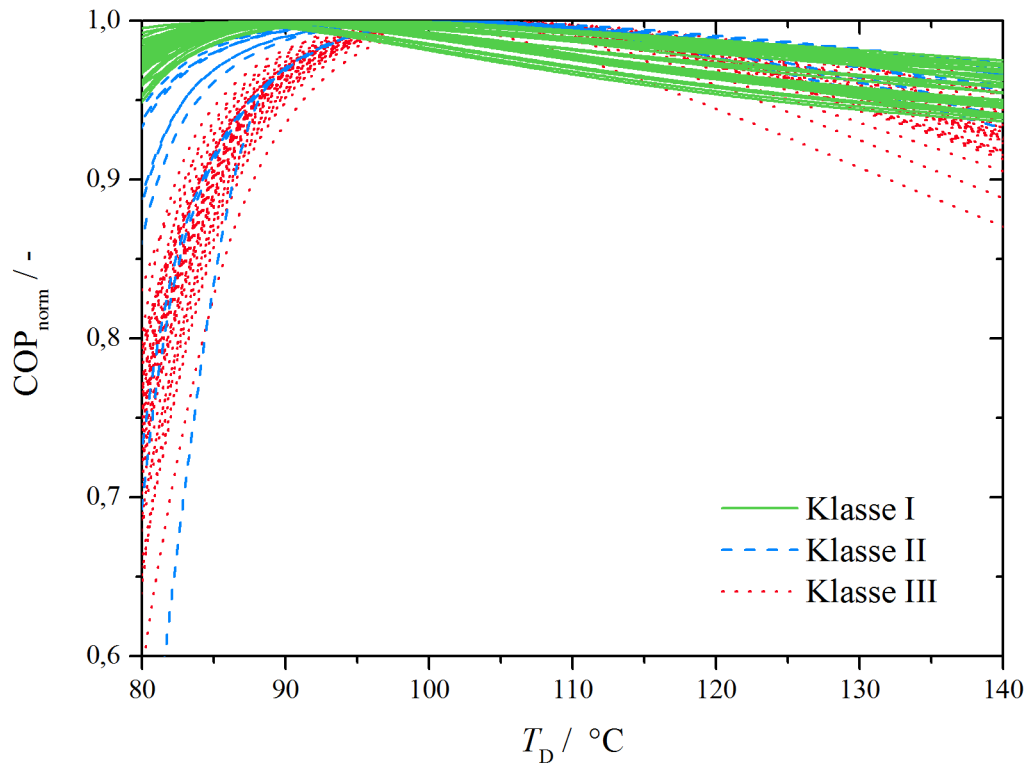


Abbildung 5-19: Normierter COP  $COP_{norm}$  in Abhängigkeit der Desorbtemperatur  $T_D$  der Beispielstoffpaare für die drei Löslichkeitstypen (AWP Typ I)

In Abbildung 5-19 verändert sich der normierte COP links des COP-Maximums stark. Werte von 1 markieren die Lage des  $COP_{max}$ . Rechts der COP-Maxima zeigt sich ein Unterschied zwischen den vorab auf Basis der Grenzaktivitätskoeffizienten festgelegten Klassen. Klasse I und II halten den COP über einen breiten Temperaturbereich konstant. Klasse III weist bei 140 °C normierte COP's zwischen 0,87 und 0,96 auf. Die Temperaturabhängigkeit des normierten COP's nimmt somit für Stoffpaarungen der Klasse III tendenziell zu.

Ein Zusammenhang zwischen COP und Löslichkeitsklassen liegt nicht vor. Zudem weisen die Variationen der normierten COP's auf die Existenz weiterer Einflussgrößen hin. Die Lage von  $COP_{norm} = 1$  hingegen scheint durch die Zuordnung der Stoffpaare in Löslichkeitsklassen gut abgebildet werden zu können. Der maximale COP der Klasse I liegt bei 85 bis 95 °C, Klasse II bei 100 °C und Klasse III bei 95 bis 105 °C. Mit abnehmender ermittelter Löslichkeit (das heißt  $\ln \gamma^\infty$ ) liegt das COP-Maximum bei höheren Antriebstemperaturen.

Schlussfolgernd ist die Löslichkeitsklasse in Verbindung mit der Lage des COP-Maximums im Hinblick auf die Desorbtemperatur aussagekräftig. Die Breite des Arbeitsbereichs bei hohen COP's, das heißt die Unempfindlichkeit gegenüber der Desorbtemperatur, ist für Stoffpaare aus Klasse I tendenziell hoch. Damit wird das Stoffpaar im Hinblick auf potentielle Schwankungen der Desorbtemperatur durch veränderte Randbedingungen unempfindlicher reagieren, was

insbesondere bei Wärmequellen mit schwankender Leistung oder Temperatur von Vorteil ist. Insgesamt ist die Klassifizierung anhand der Löslichkeit für die AWP Typ I nicht ausreichend. Eine erste Abschätzung, bezüglich des optimalen Betriebspunktes des jeweiligen Arbeitsstoffpaars ist jedoch möglich. Ist das Ziel Stoffpaare für spezifische Betriebsbedingungen aufzufinden, ist der Grenzaktivitätskoeffizient ein geeignetes Kriterium. Dies gilt vor allem für Stoffpaare aus Klassen I und II. Klasse III sollte zusätzlich weitere Parameter berücksichtigen, da der Grenzaktivitätskoeffizient für diese Klasse kaum Aussagekraft besitzt.

## AWP Typ II

Anhand der sechs gewählten Stoffpaarungen wird der Einfluss des Grenzaktivitätskoeffizienten auf das Leistungspotential der Wärmetransformation untersucht (Abbildung 5-20).

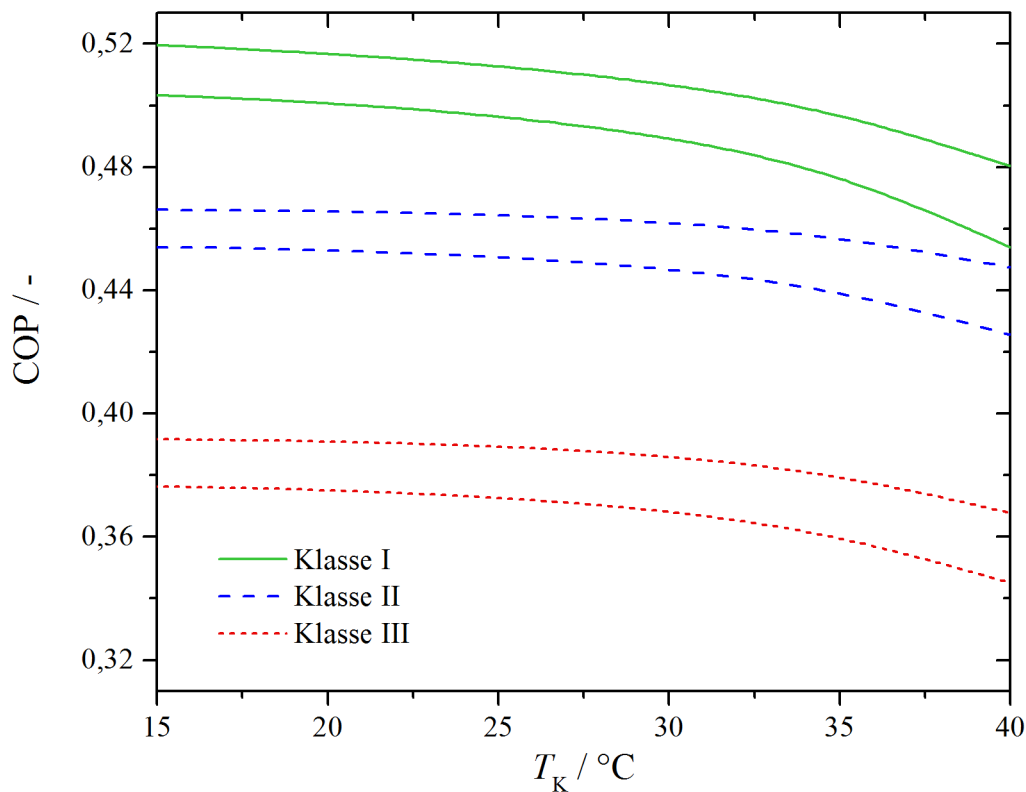


Abbildung 5-20: COP in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur  $T_K$  für die sechs Stoffpaarungen (AWP Typ II) siehe auch Jess [79]

Der COP wird in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur untersucht. Der COP ist am höchsten für niedrige Kondensatortemperaturen. Ein Abfall des COP's erfolgt bei Temperaturen ab 35 °C und begrenzt damit den möglichen Arbeitsbereich der Stoffpaarung. Der Leistungsabfall ist für die dargestellten Beispiele nur schwach abhängig vom jeweiligen Arbeitsstoffpaar und kann im Wesentlichen auf die Änderung im Umlaufverhältnis zurückgeführt werden. Werden die COP-

Absolutwerte in Abbildung 5-20 miteinander verglichen, so liegt ein direkter Zusammenhang zur Abfolge der Kurven in Abbildung 5-16 vor. Der COP der Klasse I liegt über dem der Klasse II und dieser über Klasse III. Die Klasse mit den schwächsten Grenzaktivitätskoeffizienten, weist die geringsten COP's auf. Demnach sind attraktive Wechselwirkungen mit einem hohen COP korrelierend. Im Beispiel mit Wasser als Kältemittel erzielen die stark hygroskopischen Ionischen Flüssigkeiten der Klasse I die höchsten COP's von 0,46 – 0,53, während für Klasse III mit den größten Grenzaktivitätskoeffizienten für Wasser kleine COP's (0,28 – 0,44) errechnet werden. Mittlere Leistungszahlen von 0,42 – 0,47 werden für die Beispielstoffpaare der Klasse II simuliert. Weiterhin geht aus dem Vergleich der Lösungsklassen untereinander hervor, dass die jeweiligen Stoffpaare einer Klasse ähnliche Ergebnisse hinsichtlich des COP's erzielen (siehe Anhang Abbildung A-19).

Weiterhin wird in Abbildung 5-21 der Grenzaktivitätskoeffizient nahe Desorptionsbedingungen mit dem maximalen COP aufgetragen.

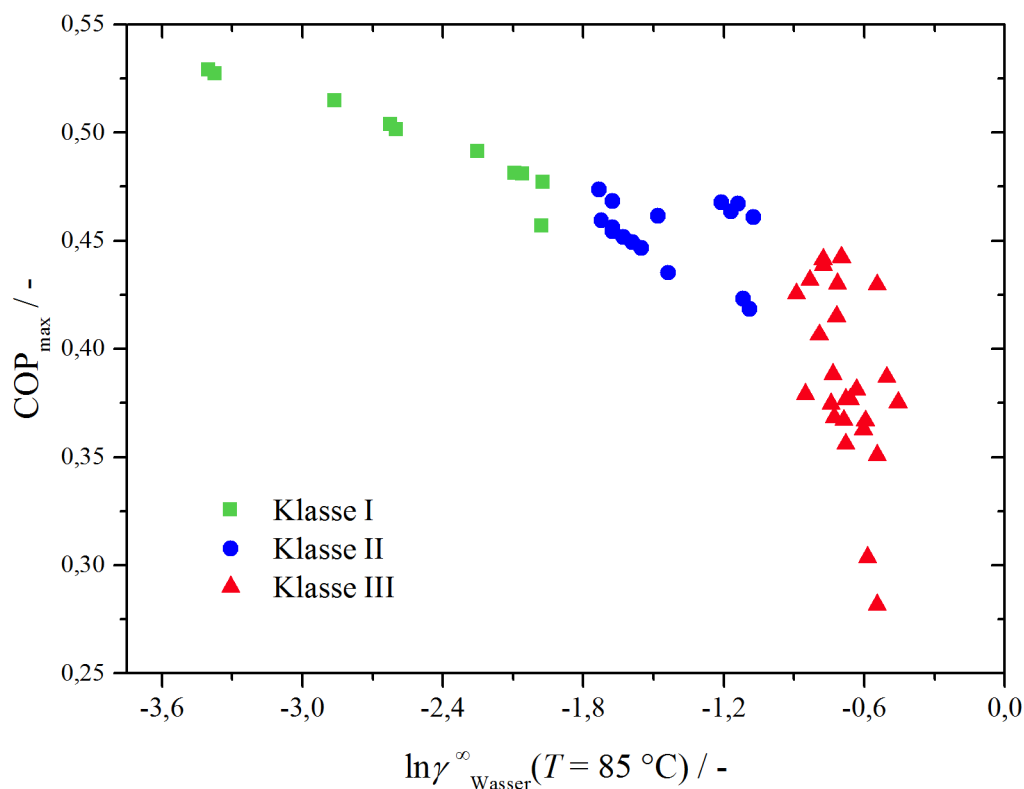


Abbildung 5-21: Maximaler COP  $\text{COP}_{\text{max}}$  in Abhängigkeit des Grenzaktivitätskoeffizienten  $\gamma^{\infty}$  bei 85 °C für die drei Löslichkeitstypen (AWP Typ II)

Es zeigt sich in Abbildung 5-21, dass ein deutlicher Zusammenhang zwischen beiden Größen besteht. Die Korrelation ist für Klasse I am strengsten. Der maximale COP der Klasse III variiert trotz sehr ähnlicher Grenzaktivitätskoeffizienten stark. Hier liegen weitere Einflussfaktoren vor.

Die Ergebnisse zur AWP Typ II stimmen folglich mit der eingehenden Vermutung einer Korrelation zwischen hohen COP's und stark hygroskopischem Verhalten der Ionischen Flüssigkeiten bei Wasser als Kältemittel überein. Die Bewertung anhand des Grenzaktivitätskoeffizienten erscheint somit begründet. Es soll hervorgehoben werden, dass ein Screening der Stoffpaare für die AWP Typ II in erster Näherung bereits mit diesem Wissen über die Aktivitätskoeffizienten in unendlicher Verdünnung erfolgen kann. Die Abschätzung der Güte einer Stoffpaarung anhand des Löslichkeitstyps ist möglich, obwohl sich die Wärmekapazitäten der Ionischen Flüssigkeiten deutlich voneinander unterscheiden. Unter den gegebenen Randbedingungen ist der Unterschied hinsichtlich der spezifischen Wärmekapazität, der durch die verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten vorgegeben ist, vor allem in den Klassen I und II unerheblich. Hier überwiegt der Einfluss der Löslichkeit auf den COP. Anders verhält sich dies in Klasse III. Die Abhängigkeit der Löslichkeit dieser Klasse von der Temperatur ist bei insgesamt niedriger Löslichkeit gering. Unterschiede im COP liegen jedoch vor. Die Reihung der Ionischen Flüssigkeiten dieser Klasse kann über die spezifische Wärmekapazität ermittelt unter Desorptionsbedingungen am besten erläutert werden (siehe Kapitel 5.3.3).

### 5.3.3 Systematik anhand der Wärmekapazität des Absorptionsmittels

Als direkte Einflussgröße auf die Wärmeübertragung wird im Folgenden die Wärmekapazität als Einflussparameter diskutiert. Aus der Parameterstudie (Kapitel 5.2.2) ging für AWP Typ I ein Beitrag (Beispiel: Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]) der spezifischen Wärmekapazität der IL auf den COP hervor. Dieser ist im Vergleich zum Einfluss der Kältemiteleigenschaften gering, jedoch vorhanden. Der Einfluss soll untersucht werden um eine genauere Reihung zu ermöglichen, wenn das Kältemittel (hier: Wasser) bekannt ist.

Die sechs ausgewählten Ionischen Flüssigkeiten (siehe Kapitel 5.3.2) zeigen bei Absorptionstemperatur (30 °C) spezifische Wärmekapazitäten von 1,7 bis 2,0 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Unter Erwärmung auf Desorbtemperatur (120 °C) erhöht sich die jeweilige spezifische Wärmekapazität auf 1,9 bis 2,5 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Es zeigen sich somit bei Absorptionstemperatur Unterschiede von mehr als 10 %. Die Unterschiede nehmen bei höheren Temperaturen weiter zu. Die Änderungen sind deutlich kleiner als in der Parameterstudie (Kapitel 5.2.2 und Anhang A.10), sodass ein geringerer Einfluss der Wärmekapazität auf den COP zu erwarten ist. Die spezifische Wärmekapazität ist stark von der gewählten Ionenpaarung abhängig.

Nachfolgende Abbildungen (Abbildung 5-22 und Abbildung 5-23) geben zunächst einen Überblick über die in dieser Arbeit betrachteten Ionentypen und deren molare Masse. Dabei zeigt

Abbildung 5-22 die molare Masse der Anionen und Abbildung 5-23 die molare Masse der Kationen. Die Ionen wurden darüber hinaus nach ihrer Ionengruppe, z.B. Imidazolium-Ion, gegliedert.

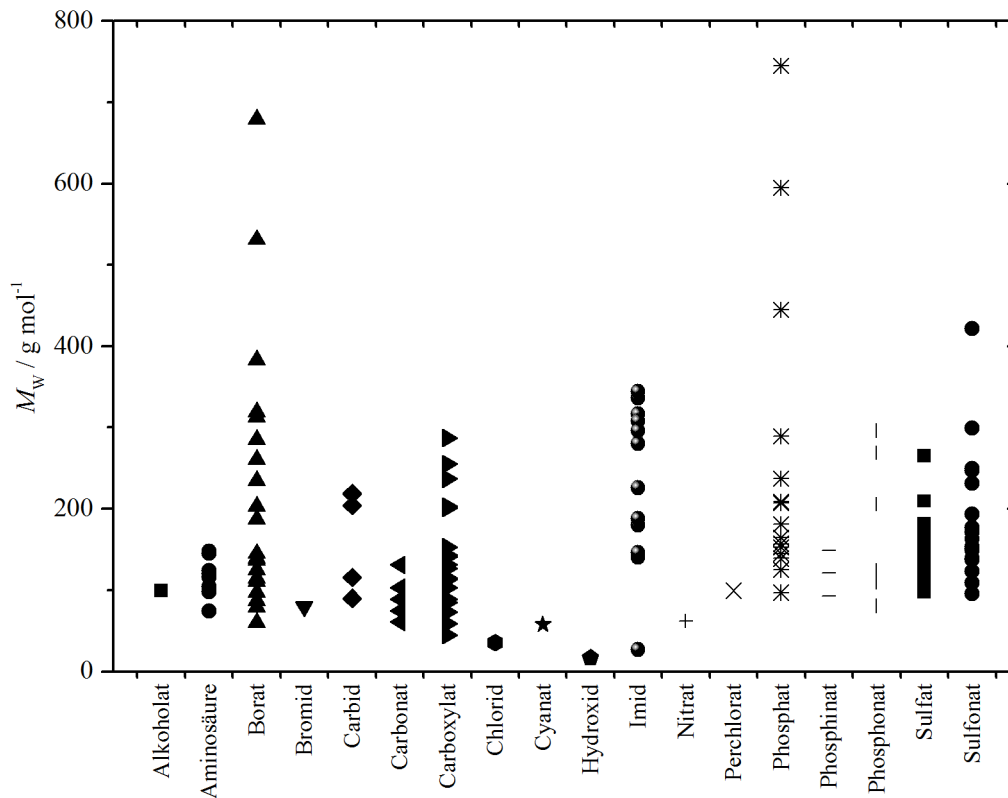


Abbildung 5-22: Molare Masse  $M_W$  der Anionen gegliedert nach Ionen-Typ

Die molare Masse der Anionen liegt zwischen  $25 \text{ g mol}^{-1}$  und  $750 \text{ g mol}^{-1}$ . Die Mehrheit der untersuchten Anionen besitzt ein Molekulargewicht zwischen  $75$  und  $300 \text{ g mol}^{-1}$ . Änderungen des Molekulargewichts einer Ionengruppe entsprechen in den meisten Fällen einer Verlängerung von Kohlenwasserstoff-Seitenketten. Im Vergleich zu den IL-Anionen besitzt das Bromidanion des konventionellen Stoffpaars Wasser / LiBr ein Molekulargewicht von  $79,9 \text{ g mol}^{-1}$ . Anionen-Alternativen mit ähnlichem Molekulargewicht sind folglich verfügbar.

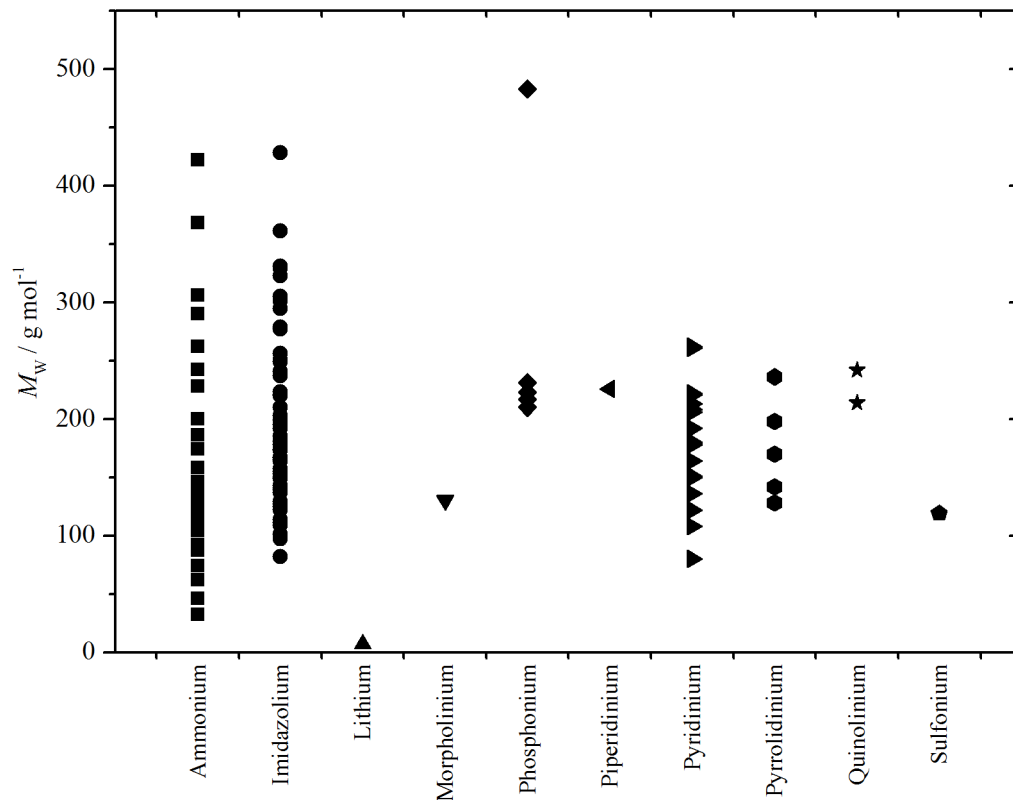


Abbildung 5-23: Molare Masse  $M_w$  der Kationen gegliedert nach Ionen-Typ

Die molare Masse der Kationen liegt zwischen  $40 \text{ g mol}^{-1}$  und  $480 \text{ g mol}^{-1}$ . Die Mehrheit der untersuchten Kationen besitzt ein Molekulargewicht zwischen  $75$  und  $300 \text{ g mol}^{-1}$ . Im Vergleich zu den IL-Kationen ist das Lithiumkation des konventionellen Stoffpaars Wasser / LiBr mit  $6,9 \text{ g mol}^{-1}$  deutlich leichter. Vergleichbar leichte Kationen sind im Bereich der Ionischen Flüssigkeiten nicht verfügbar. Der Unterschied entsteht durch die Zentralionengruppen (z.B. Imidazolium  $M_w = 67 \text{ g mol}^{-1}$ ) und Vergrößerung der Moleküle durch Seitenketten (oft: Alkylseitenketten). Bereits die Anbindung einer einzelnen Methylgruppe vergrößert das Molekulargewicht um  $14 \text{ g mol}^{-1}$ .

Für diese Arbeit wird die molare Wärmekapazität der Anionen und Kationen über die Methodik von Müller und Albert [60, 98] abgeschätzt. Die molaren Wärmekapazitäten der Anionen liegen zwischen  $90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $800 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $30 \text{ °C}$ <sup>5</sup>. Die molaren Wärmekapazitäten der Kationen liegen zwischen  $100 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und  $850 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei  $30 \text{ °C}$ . Würde die molare

<sup>5</sup> Mit der strukturbasierten Methode werden zum Teil negative Wärmekapazitäten erzeugt. IL-Anionen bzw. Kationen, deren Wärmekapazität zu offensichtlich unrealen Werten führen werden in den Simulationen nicht weiter berücksichtigt. Wenn vorhanden ist die ionenbasiert errechnete Wärmekapazität zu bevorzugen. Kombinationen aus beiden Methoden werden nicht verwendet. Für Details zu beiden Methoden wird auf Albert und Müller [60, 98] verwiesen.

Wärmekapazität auf das Molekulargewicht des jeweiligen Anions bzw. Kations bezogen, ergeben sich spezifische Wärmekapazitäten bei 30 °C zwischen 1 und 7,3 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (Anionen) und 0,9 und 2,1 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (Kationen). Die spezifische Wärmekapazität der IL liegt demnach zwischen 1 und 3,2 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

### **AWP Typ I**

Der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität auf den maximalen COP wird nachfolgend am Beispiel der im vorherigen Abschnitt (Kapitel 5.3.2) eingeführten Stoffpaare untersucht. Abbildung 5-24 zeigt die Abhängigkeit des COP's von der Wärmekapazität der IL bei 40 °C. Dies entspricht den Absorptionsbedingungen. Die Wärmekapazität bewegt sich dabei zwischen 1,4 und 2,9 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Der Großteil der Ionischen Flüssigkeiten liegt bei Wärmekapazitäten zwischen 1,4 und 2,2 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Die Abbildung enthält zusätzlich die Zuordnung zur jeweiligen Löslichkeitsklasse um Unterschiede zur Klasse zu analysieren.

Auf den ersten Blick zeigt sich kein Zusammenhang zwischen der Wärmekapazität und dem COP. Die Stoffpaare der Klasse I liegen alle bei ähnlich großen COP's, der Einfluss der Wärmekapazität ist für diese vernachlässigbar. In Klasse II streuen die maximalen COP stärker. Die größte Abhängigkeit von der Wärmekapazität hinsichtlich des maximalen COP liegt für Klasse III vor. Trotzdem gibt es einige Ausnahmen, wie z.B. bei 2,4 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> für welche COP's von bis zu 0,74 vorliegen. Folglich ist zwischen Wärmekapazität bei 40 °C und dem COP kein direkter Zusammenhang erkennbar. Weiterhin wird der maximale COP in Abhängigkeit von der Wärmekapazität unter Desorptionsbedingungen (130 °C) betrachtet. Unter Desorptionsbedingungen zeigt sich, dass Klassen I und II trotz verschiedener Wärmekapazitäten ähnliche COP's erreichen. Die Streuung ist nach wie vor für Klasse III deutlicher. Allerdings fällt auf, dass einige Stoffpaare der Klassen II und III in Clustern zu finden sind. Dies deutet an, dass der Einfluss der Wärmekapazität vermutlich von anderen Effekten, wie dem Ionen-Typ, überlagert wird. Es kann außerdem festgehalten werden, dass weder die unter Absorptionsbedingungen ermittelte Wärmekapazität noch die unter Desorptionsbedingungen ermittelte Wärmekapazität zu aussagekräftigen Zusammenhängen zwischen COP und Wärmekapazität führt.

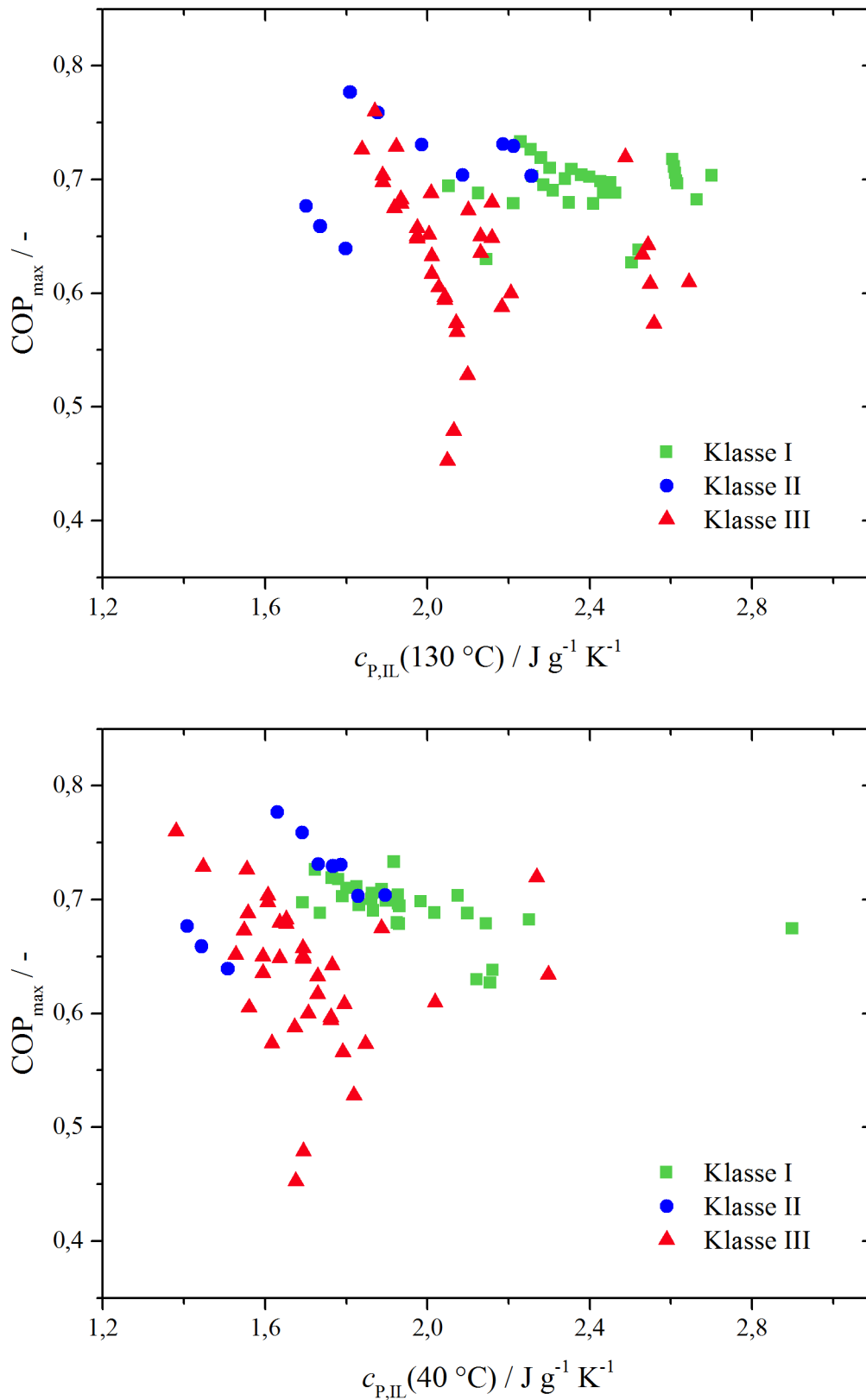


Abbildung 5-24: Einfluss der spezifischen Wärmekapazität  $c_{p,IL}$  der IL (oben: 130 °C, unten 40 °C) auf den COP der AWP Typ I

## AWP Typ II

Der Einfluss der Wärmekapazität auf die Leistungszahl wird nachfolgend an je einem Beispiel der drei Löslichkeitsklassen diskutiert. In Abbildung 5-25 ist die Abhängigkeit der Leistungszahl von der Wärmekapazität dargestellt. Es wird dazu die spezifische Wärmekapazität der Ionischen Flüssigkeit zwischen 0,8 und 4,6 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (bei 25 °C) bei sonst gleichen Stoffdaten und festen Randbedingungen (Tabelle 3-2) variiert. Abbildung 5-25 zeigt den COP in Abhängigkeit von der Wärmekapazität. Dabei wurde je ein Beispiel aus den Klassen I bis III ausgewählt und die Wärmekapazität der IL unter sonst konstanten Randbedingungen verändert. Es soll so der Zusammenhang zwischen der Löslichkeitsklasse und der Wärmekapazität genauer analysiert werden.

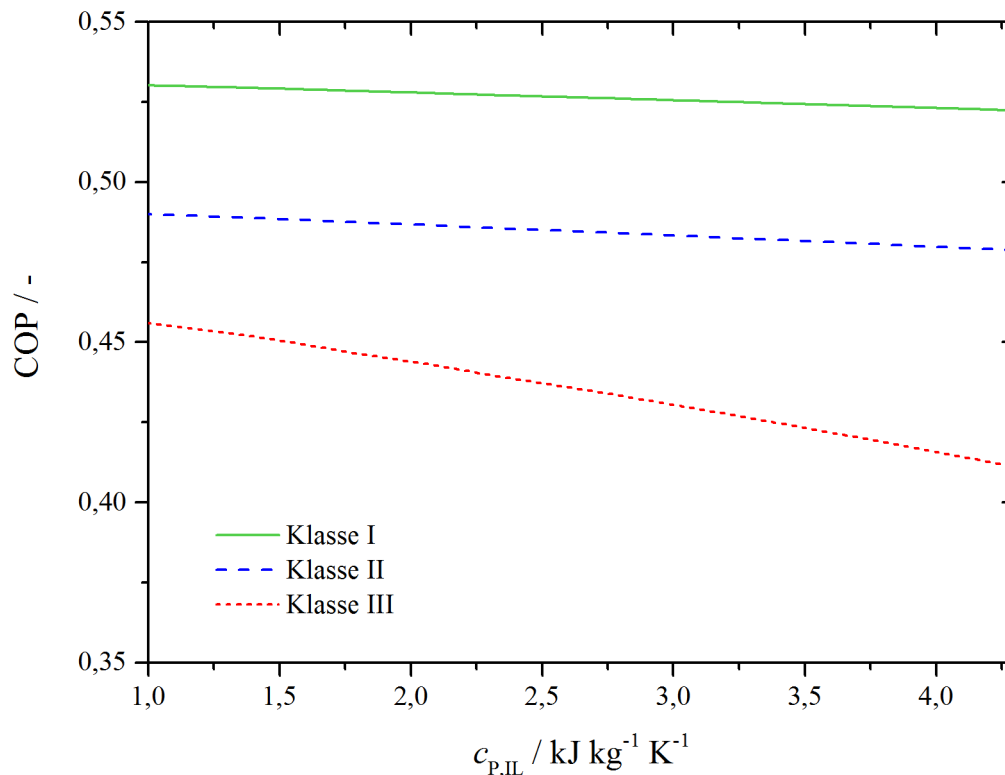


Abbildung 5-25: Einfluss der spezifischen Wärmekapazität  $c_{P,IL}$  der IL auf den COP der AWP Typ II siehe auch Jess [79]

Abbildung 5-25 zeigt, dass bei Erhöhung der Wärmekapazität der COP aller Löslichkeitsklassen sinkt. Dabei scheint der Einfluss annähernd linear auszufallen. Es besteht eine zunehmende Sensitivität von Löslichkeitsklasse I hin zu Klasse III. Ein Vervierfachen der Wärmekapazität wirkt sich auf Klasse I durch eine Reduktion des COP von -1,7 % aus, während Klasse III um -11,3 % sinkt. Damit ist insbesondere der COP der Klasse III von der Wärmekapazität abhängig. Für Klasse I und II (-2,6 %) ist dieser Einfluss insgesamt eher gering. Insgesamt ist der COP daher deutlicher von der Löslichkeitsklasse abhängig als von der Änderung der

Wärmekapazität. Es zeigt sich, dass Ionenpaare der Löslichkeitsklasse I unabhängig von der Wärmekapazität die größten und Ionenpaare der Löslichkeitsklasse III die kleinsten Leistungen zeigen. Die Reihung folgt demnach zuerst der Löslichkeitsklasse, sodass kleine Löslichkeit mit niedrigem COP korreliert. Das Vorliegen niedriger Wärmekapazitätswerte ist jedoch als vorteilig mit Blick auf den COP zu bewerten. Dies gilt insbesondere für Stoffpaare, die der Löslichkeitsklasse III angehören.

Analog zu obigem Vorgehen des Typs I wird in Abbildung 5-26 ebenso der maximale COP aller Stoffpaare gegen die bei 40 °C (Desorptionsbedingungen) bestimmte Wärmekapazität der IL aufgetragen. Die Abbildung enthält außerdem die Zuordnung in die Löslichkeitsklassen I bis III, sodass Zusammenhänge untersucht werden können.

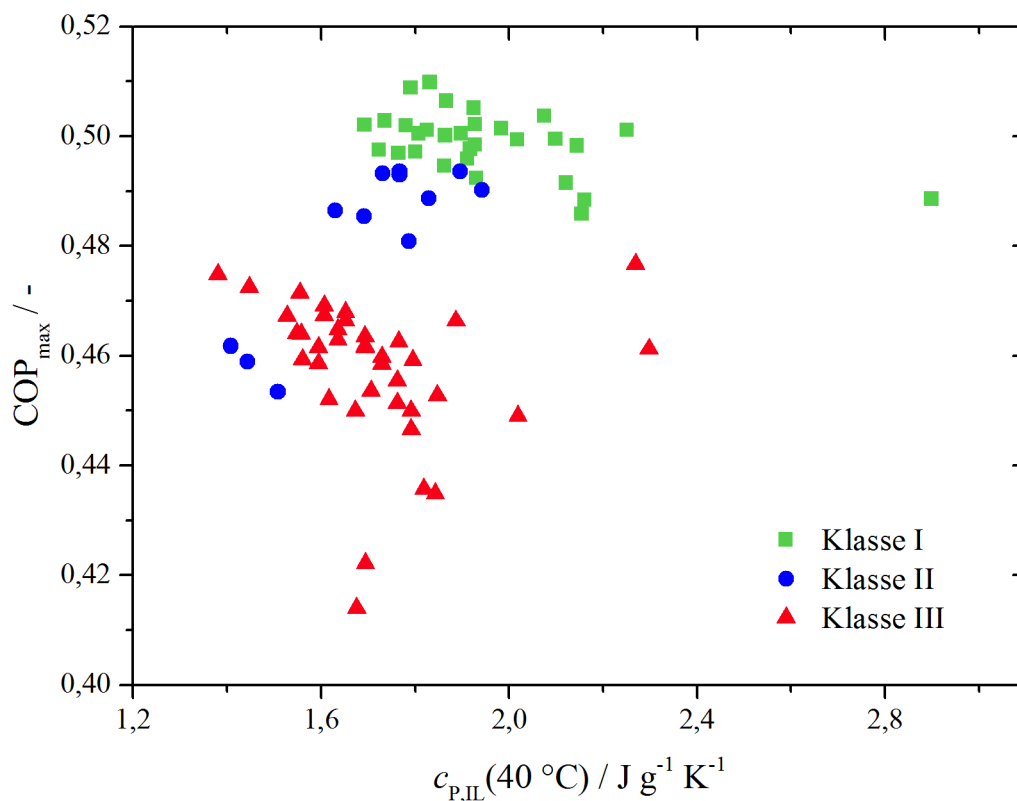


Abbildung 5-26: Einfluss der spezifischen Wärmekapazität  $c_{p,IL}$  der IL auf den COP in der AWP Typ II

Wie in Abbildung 5-26 zu sehen, ergibt sich für die AWP Typ II ein ähnliches Bild, wie für den AWP Typ I. Löslichkeitsklasse I ist kaum abhängig von der spezifischen Wärmekapazität, während die Stoffpaare der Klassen II und III größere Unterschiede im maximalen COP zeigen. Für Klasse II scheint sogar der COP mit steigender Wärmekapazität zu steigen. Im Bulkbereich der Klasse III scheint ein leichter Trend vorzuliegen, dass mit steigender Wärmekapazität der COP sinkt. Allerdings sind auch einige Ausreiser zu sehen. Diese Beobachtungen decken sich folglich

nur zum Teil mit den Beobachtungen aus Abbildung 5-25, hier liegen andere Ursachen, wie z.B. die Änderung des Ionentyps, vor. So werden in Abbildung 5-26 neben der Wärmekapazität der IL auch alle übrigen Eigenschaften der Stoffpaarung, wie das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, das Molekulargewicht etc. verändert. Diese zusätzlichen Änderungen wirken sich im Vergleich zur Wärmekapazität entscheidender auf den maximalen COP aus.

Es lässt sich schlussfolgern, dass die Vorhersage eines guten Stoffpaares weder für Typ I noch für Typ II basierend auf der spezifischen Wärmekapazität erfolgen sollte, da der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität nicht signifikant ist. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Sensitivitätsanalyse (Kapitel 5.2 sowie auch dem Anhang A.10). Trotzdem ist die Wärmekapazität insbesondere für Stoffpaare des Löslichkeitstyps III zu beachten. Für Stoffpaare dieses Typs nimmt die Bedeutung der Wärmekapazität zu. Allerdings wiegen auch hier andere Einflussfaktoren stärker.

#### **5.3.4 Systematik nach Molekulargewicht**

In diesem Kapitel wird die Änderung des COP's in Abhängigkeit des Molekulargewichts des Absorptionsmittels untersucht. Das Molekulargewicht wird als Parameter zur Charakterisierung der Größe des Ions verstanden, wenn der Ionentyp gleich ist. Es wird zudem geprüft, ob ein direkter Zusammenhang zwischen der Länge und Form der Seitenketten von Ionen und der Leistungszahl besteht. Es werden auch in dieser Untersuchung die Kationen und Anionen separiert, sodass der Einfluss des jeweiligen Ions auf die IL als Teil des Stoffpaares hervorgehoben wird.

#### **AWP Typ I**

In Abbildung 5-27 ist der Zusammenhang zwischen dem maximalen COP und dem Molekulargewicht in der AWP Typ I dargestellt. Aus Kapitel 5.3.1 ging hervor, dass ein deutlicher Zusammenhang zwischen Ionen-Typ und dem COP besteht. Die Stoffpaare werden daher in Abbildung 5-27 nach den Ionen-Typen untergliedert. Die Untersuchung erfolgt am Beispiel des Kations 1-3-Dimethylimidazolium  $[\text{MMIM}]^+$ , sodass sich die Stoffpaare Wasser /  $[\text{MMIM}][\text{Anion}]$  ergeben. Die Randbedingungen können Tabelle 3-1 entnommen werden.



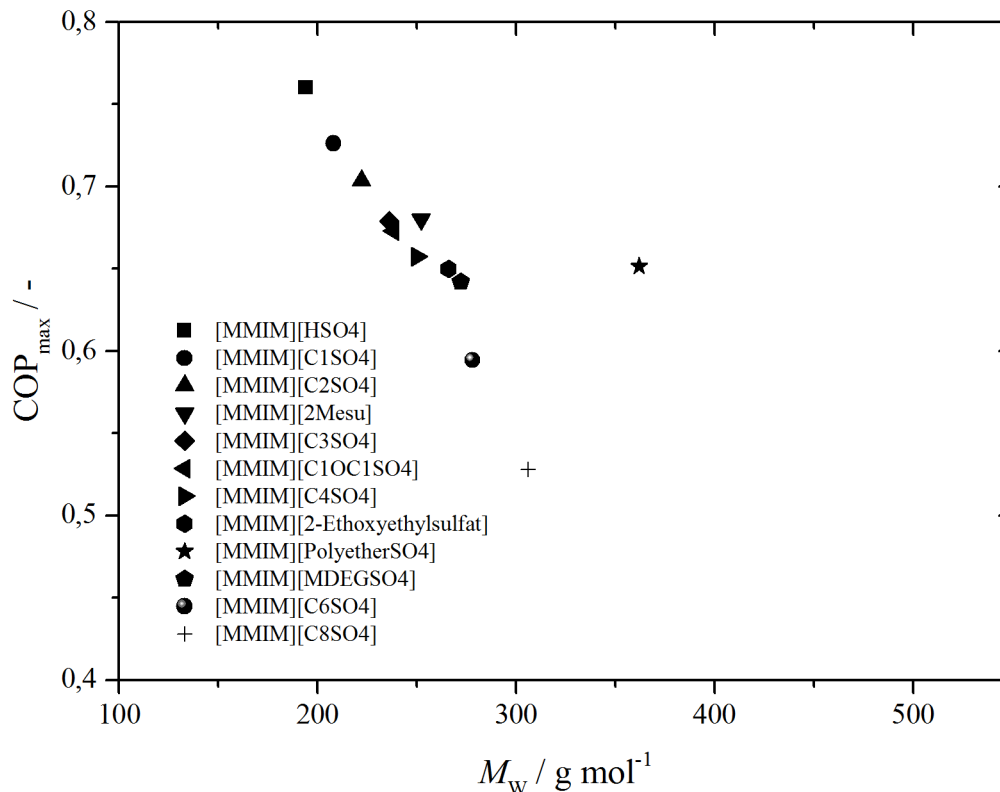


Abbildung 5-28: Zusammenhang zwischen maximalen COP  $\text{COP}_{\text{max}}$  und Molekulargewicht  $M_W$  der IL am Beispiel Wasser / [MMIM][ $\text{R}_1\text{SO}_4$ ] in der AWP Typ I

In Abbildung 5-28 werden die COP's ausgewählter Sulfat-Anionen als Funktion ihres Molekulargewichts dargestellt. Es zeigt sich, dass der COP nahezu linear mit steigendem Molekulargewicht fällt. Im Fall der Sulfat-Anionen  $[\text{R}_1\text{SO}_4]^-$  gibt es ein Stoffpaar, das von der Linearität zwischen dem ermittelten maximalen COP und dem Molekulargewicht der IL abweicht: 1-3-Dimethylimidazolium Polyethersulfat [MMIM][PolyetherSO4]. Zum Verständnis werden die Unterschiede der Sulfat-Anionen erläutert. In der Ionengruppe werden in der Regel die Seitenketten des Zentralmoleküls verändert. Dabei werden von einem einzelnen Wasserstoffatom, Hydrogensulfat  $[\text{HSO}_4]^-$ , bis hin zu einer Oktylgruppe, Oktylsulfat  $[\text{C}_8\text{SO}_4]^-$ , die Seitenketten ersetzt, sodass die Molekülgröße der IL durch die Verlängerung der Seitenketten wächst. Das Molekulargewicht nimmt in diesen Fällen anteilig zu. Die unpolaren Anteile des Gesamtmoleküls nehmen damit zu, umso mehr und umso längere Seitenketten aus Kohlenwasserstoffen zur Ionengruppe hinzugefügt werden. Da im Beispiel das Kältemittel Wasser verwendet wird, geht eine Abschwächung der Löslichkeit mit einer Verlängerung der Seitenkette bzw. Verringerung der Gesamtpolarität einher. Zudem steigt mit steigender Molmasse ebenso die molare Wärmekapazität, sodass der COP sinkt. Das Molekulargewicht korreliert mit beiden Größen, Löslichkeit und Wärmekapazität. Der lineare Abfall des COP innerhalb der Reihe der Sulfat-Anionen kann somit erklärt werden. Im Fall der IL 1-3-Dimethylimidazolium Polyethersulfat

[MMIM][PolyetherSO<sub>4</sub>] ( $M_W = 360 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\text{COP}_{\text{max}} = 0,65$ ) unterscheidet sich das Anion von den übrigen Anionen durch eine Kohlenwasserstoffkette und durch drei in die Kette eingefügte Sauerstoffatome. Das Anion ist damit wesentlich polarer, als eine reine Kohlenwasserstoffkette gleicher Länge. Durch Funktionalisierung der Seitenkette verändert sich also der maximale COP, sodass von der linearen Abhängigkeit zum Molekulargewicht abgewichen wird, die im Fall der reinen Kohlenwasserstoffketten vorliegt.

Im Folgenden wird in Abbildung 5-29 der Zusammenhang des Molekulargewichts zum maximalen COP für die Kationen überprüft. Die IL wird hierbei allein über das Kation variiert. Das Anion der IL ist 1-Methylsulfat [C1SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Es wird das Beispiel Wasser / [Kation][C1SO<sub>4</sub>] herangezogen.

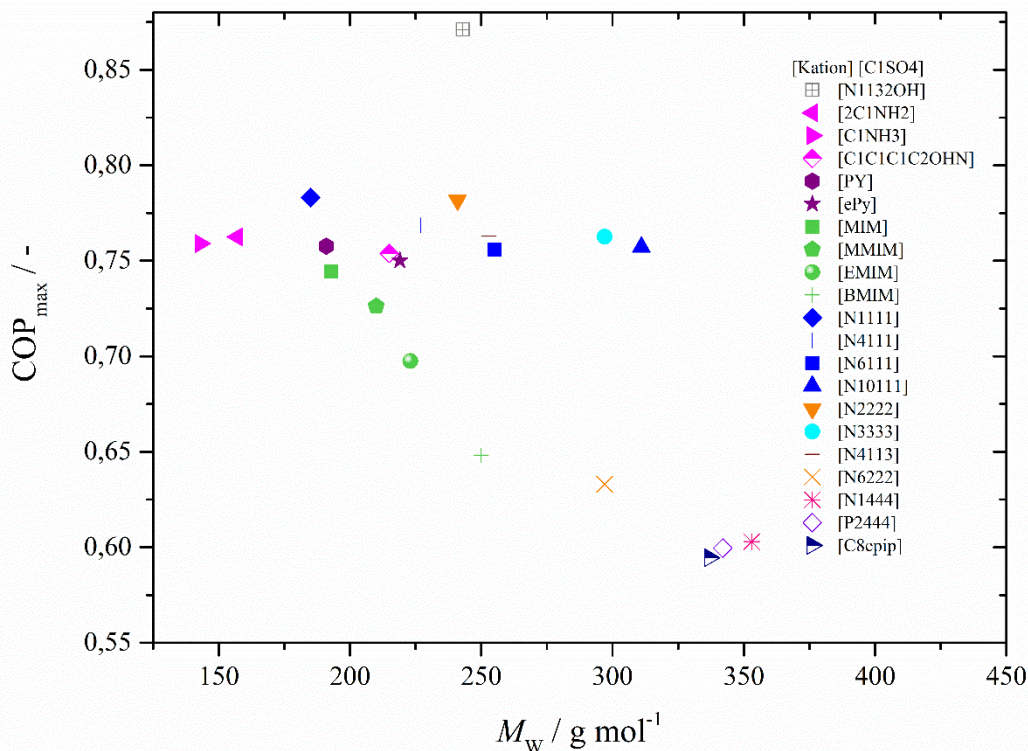


Abbildung 5-29: Zusammenhang zwischen maximalen COP  $\text{COP}_{\text{max}}$  und Molekulargewicht  $M_W$  der IL am Beispiel Wasser / [Kation][C1SO<sub>4</sub>] in der AWP Typ I

Die zuvor für Anionen abgeleitete Aussage, dass ein Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht der IL und dem maximalen COP besteht, kann in Abbildung 5-29 nicht eindeutig bestätigt werden. Die Imidazolium-Kationen  $[\text{R}_1\text{R}_2\text{IM}]^+$  zeigen jedoch mit zunehmendem Molekulargewicht geringere maximale COP. Es kann hierbei ebenso wie im Fall der Sulfat-Anionen  $[\text{R}_1\text{SO}_4]^-$  von einem linearen Zusammenhang zwischen COP und Molekulargewicht gesprochen werden. Andererseits ist der Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht des Kations und dem maximalen COP, wie im Fall der Ammonium-Kationen

$[\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4]^+$ , kaum vorhanden. Im Weiteren werden die Anzahl der Seitenketten und die Länge der angehängten Kohlenwasserstoffseitenketten betrachtet. Der Vergleich der Kationen 1,1,1,1-Tetramethylammonium  $[\text{N3333}]^+$  und 1,1,1-Triethyl-1-hexylammonium  $[\text{N6222}]^+$  zeigt, dass trotz annähernd gleichen Molekulargewichts beider Kationen, die Stoffpaarung Wasser /  $[\text{N3333}][\text{C1SO4}]$  eine deutlich bessere Leistung als Wasser /  $[\text{N6222}][\text{C1SO4}]$  zeigt. Die Form der Seitenketten am Kation spielt folglich ebenso eine Rolle. So führt das symmetrisch aufgebaute 1-3-Dimethylimidazolium  $[\text{MMIM}]^+$  ebenso zu höheren COP wie 1-Methyl-3-Butylimidazolium  $[\text{BMIM}]^+$ . Erfolgt eine Funktionalisierung der Seitenkette durch eine Hydroxylgruppe, wie im Fall des Kations 1,1-Dimethyl-1-Ethoxy-1-Propylammonium  $[\text{N1132OH}]^+$ , ist eine deutliche Verbesserung des maximalen COP zu sehen.

Im Vergleich zum Einfluss des Molekulargewichts des Anions auf den maximalen COP, erscheint der Einfluss des Kations auf den maximalen COP geringer. Bei gleicher Änderung des Molekulargewichts bewirkt diese Änderung beim Kation eine geringere Absenkung des maximalen COP's. Die These, dass das Kation einen geringeren Einfluss als das Anion in Bezug auf den COP besitzt (Kapitel 5.3.1), lässt sich dadurch stützen. Allerdings ist der Einfluss von Kation und Anion auf den COP stark vom Ionentyp und den Betriebsbedingungen abhängig.

Zusammenfassend ergibt sich, dass allein anhand des Molekulargewichts der IL keine Abschätzung über die Güte des Stoffpaares erfolgen kann. Innerhalb eines Ionentyps ist allerdings eine Reihung sehr gut möglich. Im Fall des Kältemittels Wasser sind Ionen mit größerer Polarität von Vorteil für einen größeren maximalen COP. Die Polarität kann z.B. durch die Kettenlänge oder die Anzahl der Seitenketten oder funktionelle Gruppen verändert werden. In vielen Fällen zeigen Ionenpaare mit kleinerem Gesamtmolekulargewicht allerdings bessere Leistungen hinsichtlich des maximalen COP's.

## **AWP Typ II**

In Abbildung 5-30 ist die Abhängigkeit des maximalen COP vom Molekulargewicht des Anions im Fall der AWP Typ II dargestellt. Der maximalen COP wurde unter den in Tabelle 3-2 aufgeführten Betriebsbedingungen ermittelt. Die Kondensatortemperatur  $T_K$  variiert dabei. Dies ergibt sich aufgrund der Betrachtung des maximalen COP, der abhängig vom Stoffpaar bei verschiedenen Kondensatortemperaturen liegt.

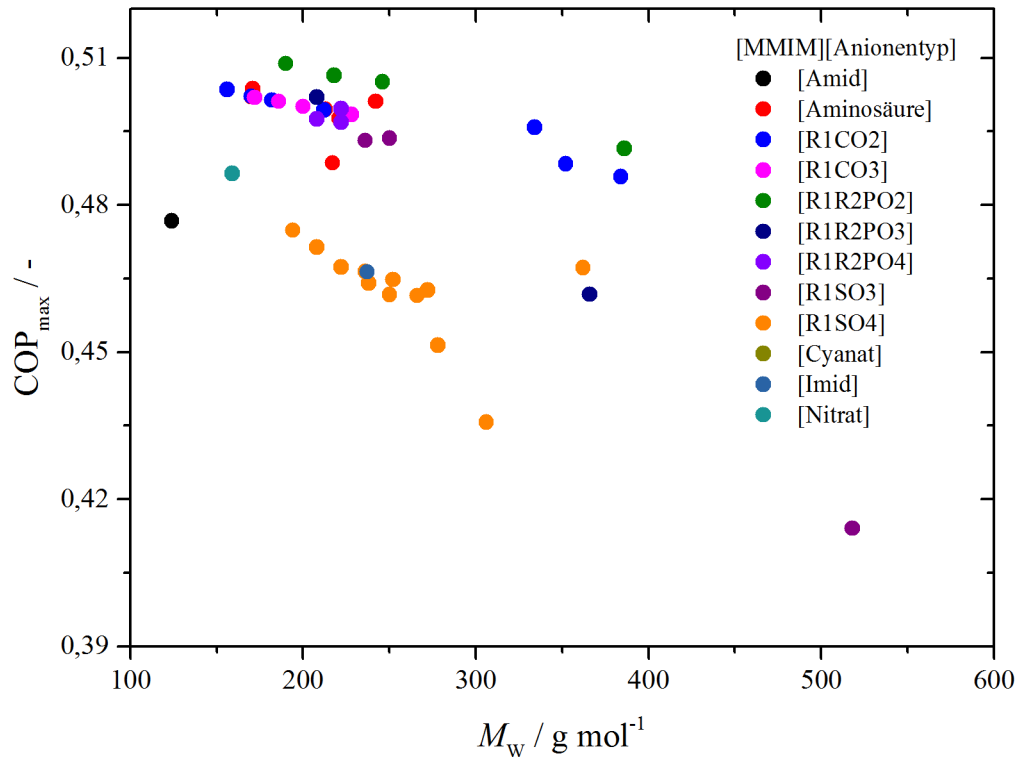


Abbildung 5-30: Zusammenhang zwischen maximalen COP  $COP_{max}$  und Molekulargewicht  $M_w$  der IL am Beispiel Wasser / [MMIM][Anion-Typ]

In Abbildung 5-30 zeigt sich, dass kein linearer Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht der IL und dem maximalen COP besteht. Dennoch kann ein klarer Trend angegeben werden, wenn die Ergebnisse des COP's eines Anion-Typs betrachtet werden. Dies ist beispielsweise für Carbonat-Anionen  $[R_1CO_3]^-$  und Phosphinat-Anionen  $[R_1R_2PO_2]^-$  zu sehen. Im Fall der Sulfonat-Anionen  $[R_1SO_3]^-$  ist der Zusammenhang zwischen maximalen COP und Molekulargewicht jedoch undeutlich. Dennoch kann in den meisten Fällen eine Anion-typspezifische Abschätzung des maximalen COP's allein anhand des Molekulargewichts erfolgen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass sich die Kettenlänge auf schwefelbasierte Anionen (z.B.  $[R_1SO_4]^-$ ) stärker auswirkt als beispielsweise auf Carbonyl-Anionen  $[R_1CO_2]^-$ . Im untersuchten Anwendungsbeispiel (Abbildung 5-30) werden die besten Leistungszahlen mit Phosphinat-Anionen  $[R_1R_2PO_2]^-$  erzielt. Es gilt grundsätzlich, dass in Verbindung mit dem Kältemittel Wasser und dem Kation 1-3-Dimethylimidazolium  $[MMIM]^+$ , Stoffpaare mit Anionen geringen Molekulargewichts zu bevorzugen sind.

In Abbildung 5-31 wird exemplarisch der maximale COP von Sulfat-Anionen  $[R_1SO_4]^-$  in Abhängigkeit des Molekulargewichts dargestellt. Anhand der Sulfat-Anionen  $[R_1SO_4]^-$  werden die Zusammenhänge zwischen dem maximalen COP und dem Molekulargewicht genauer betrachtet.

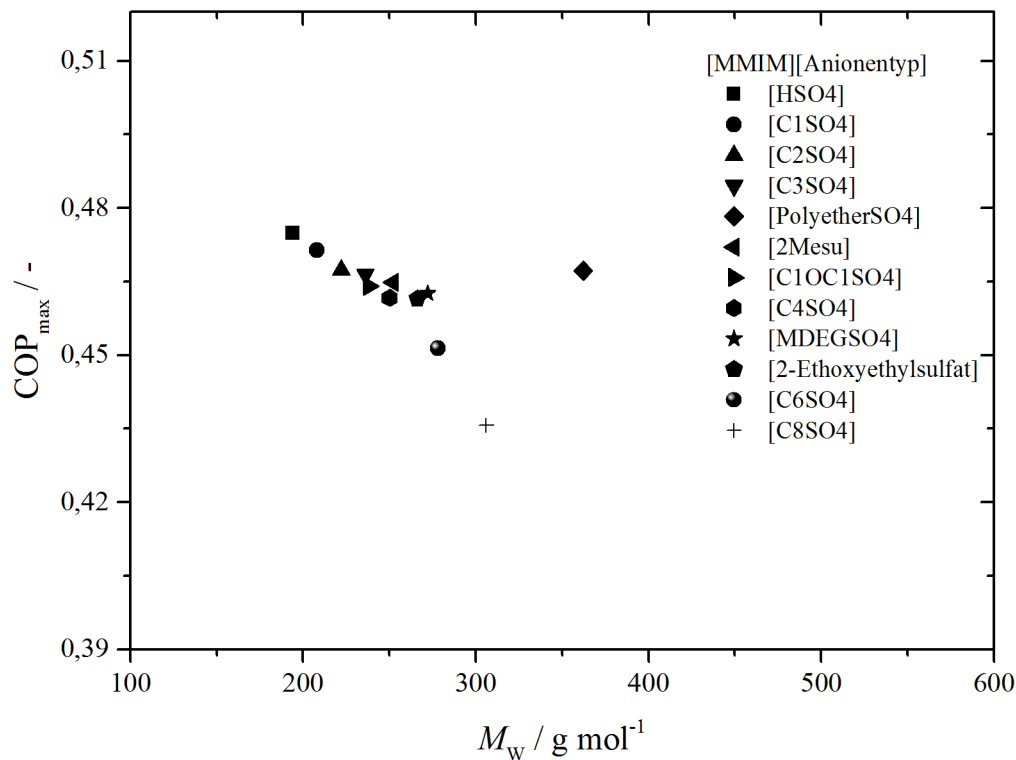


Abbildung 5-31: Zusammenhang zwischen maximalen COP  $\text{COP}_{\text{max}}$  und Molekulargewicht  $M_W$  der IL am Beispiel Wasser / [MMIM][R<sub>1</sub>SO<sub>4</sub>] (AWP Typ II)

In Abbildung 5-31 zeigt sich, dass ein guter Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht und dem maximalen COP besteht. Allerdings führen Anionen mit verzweigten Ketten (z.B. [PolyetherSO<sub>4</sub>]) zu deutlichen Abweichungen der Vorhersage. Dies deckt sich mit den Beobachtungen zur AWP Typ I. Bei dieser führen ebenso die Funktionalisierungen der Seitenkette zu einer Abweichung vom linearen Zusammenhang zwischen COP und Molekulargewicht, wie im Fall des Polyethersulfat-Anions [PolyetherSO<sub>4</sub>].

In Abbildung 5-32 wird nun auf den Zusammenhang des maximalen COP's zum Molekulargewicht des Kations eingegangen. Der maximale COP wurde unter den Betriebsbedingungen aus Tabelle 3-2 ermittelt.

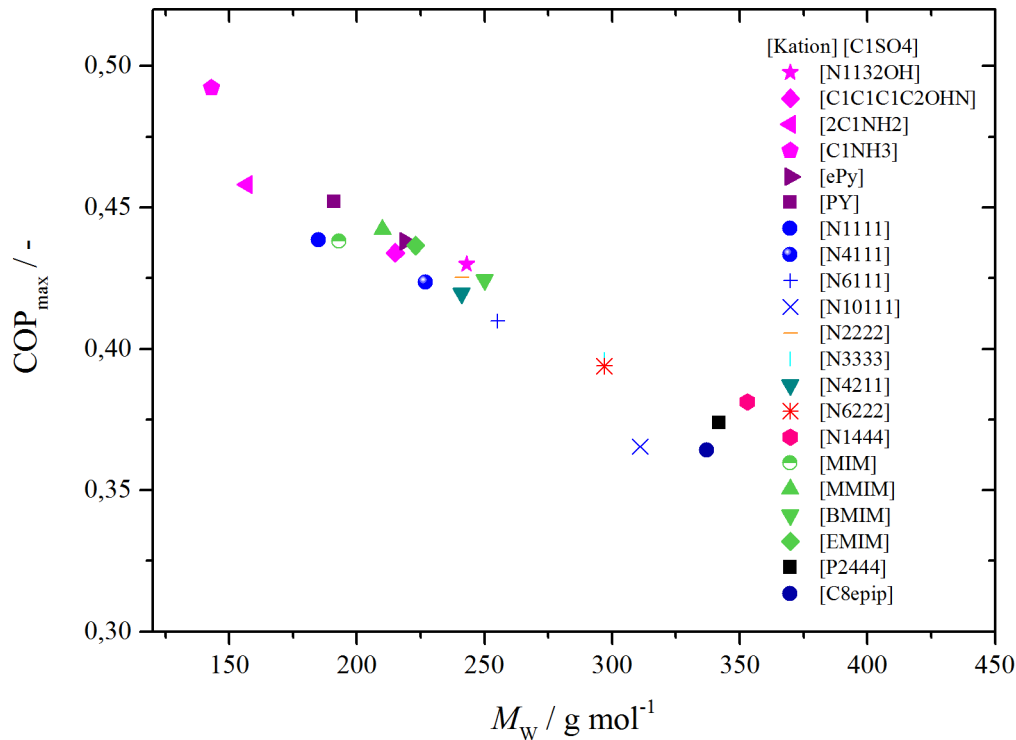


Abbildung 5-32: Zusammenhang zwischen maximalen COP  $\text{COP}_{\text{max}}$  und Molekulargewicht  $M_w$  der IL am Beispiel Wasser / [Kation][C1SO4] (AWP Typ II)

Aus der Auftragung des maximalen COP's gegen das Gesamtmolekulargewicht der IL in Abbildung 5-32 geht hervor, dass ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen diesem und dem resultierenden maximalen COP besteht. Trotz des sichtbaren Einflusses des jeweiligen Kation-Typs auf die Gesamtleistung der Stoffpaarung, wirkt sich der Kation-Typ, bzw. die Kation-Gruppe nicht in erster Linie auf den maximalen COP aus. Die Größe des Kations und gleichzeitig dessen Gesamtpolarität hat eine stärkere Wirkung. Es gilt grundsätzlich, dass in Verbindung mit dem Kältemittel Wasser und dem Anion Methylsulfat  $[\text{C1SO4}]^-$ , Kationen mit geringem Molekulargewicht zu bevorzugen sind. Im obigen Beispiel ist die beste Stoffpaarung Wasser /  $[\text{C1NH3}][\text{C1SO4}]$ .

Zusammenfassend zeigt sich, dass das Molekulargewicht der IL eine gute Möglichkeit bietet, Ionische Flüssigkeiten untereinander bezüglich der Leistungszahl zu reihen. Insbesondere bezüglich des Kations lässt sich ein annähernd linearer Zusammenhang beobachten. Während beim Kation dieser Zusammenhang Ionentyp übergreifend gilt, so zeigt das Anion in der Regel nur innerhalb eines Anion-Typs lineare Abhängigkeiten. Hintergrund der Korrelation zwischen COP und Molekulargewicht ist die Proportionalität des Gesamtgewichts zu der Anzahl und Länge der, in der Regel unpolaren, Kohlenwasserstoffketten am Zentralladungsträger und der damit abnehmenden Gesamtpolarität der IL. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Löslichkeit im polaren Kältemittel Wasser ab. Funktionalisierte Seitenketten verhalten sich dazu verschieden,

da sie, z.B. in Form einer Etherbindung, Sauerstoffatome in der Kohlenwasserstoffkette führen. Die Löslichkeit dieser funktionalisierten Kette ist im polaren Kältemittel größer als eine reine Kohlenwasserstoffkette vergleichbarer Länge. Das Molekulargewicht korreliert darüber hinaus mit der molaren Wärmekapazität. Letztere steigt mit zunehmender Kettenlänge. Das Molekulargewicht steht hier also stellvertretend für die schwerer zugänglichen Größen Löslichkeit und Wärmekapazität und hat somit nur indirekten Einfluss auf die Leistungszahl.

### 5.3.5 Schlussbetrachtung der Auswahlmethodik

Nachfolgend werden die zuvor gefundenen Einflüsse (Kapitel 5.3.1 bis Kapitel 5.3.4) auf die Leistungsfähigkeit von Absorptionswärmepumpen zusammengefasst. Neben den in diesem Kapitel diskutierten Eigenschaften eines Stoffpaars sollten bei der finalen Auswahl auch Stoffeigenschaften berücksichtigt werden, die den praktischen Betrieb der Absorptionswärmepumpe beeinflussen. Zu diesen Eigenschaften zählen beispielsweise Viskosität und Dichte. Auf die Auswirkungen dieser beiden Größen wurde in Kapitel 4.2 und 4.3 genauer eingegangen. Aufgrund der geringen verfügbaren Menge an Daten in diesen Bereichen wird in der prädiktiven Abschätzung des besten Stoffpaares auf die Berücksichtigung der beiden Parameter verzichtet. In der Praxis müssen diese für die aus der Methodik bestimmten Potentialkandidaten noch separat betrachtet werden. Weitere für die Potentialkandidaten zu berücksichtigenden Eigenschaften sind die thermische und chemische Stabilität [26, 46, 99-105] und die Kristallisationsgrenzen [26, 106].

### AWP Typ I

Die Arbeitsstoffpaarauswahl für AWP's Typ I basiert im Wesentlichen auf den Betriebsanforderungen. Entsprechend den gewünschten Betriebstemperaturen ist die Entscheidung über das eingesetzte Kältemittel vorab zu treffen. Bezüglich des Absorptionsmittels gilt: Werden Stoffpaare für niedrige Antriebstemperaturen gesucht, sollte zunächst der Löslichkeitstyp anhand des Grenzaktivitätskoeffizienten unter Absorptions- und Desorptionsbedingungen bestimmt werden. Die Zuordnung zum jeweiligen Löslichkeitstyp zeigt, inwiefern die spezifische Wärmekapazität in der Auswahl zu berücksichtigen ist. Generell ist eine niedrige spezifische Wärmekapazität zu bevorzugen. Die Auswahl an Stoffpaaren kann weiterhin eingegrenzt werden indem das Anion festgelegt wird, da insbesondere die Anionengruppe einen deutlichen Zusammenhang zur Leistung aufweist. Dabei ist das Molekulargewicht des Anions möglichst gering zu halten. Das Kation ist im Vergleich zum Anion von geringerer Bedeutung.

Somit sind insbesondere Ionische Flüssigkeiten der Löslichkeitsklasse I für niedrige Antriebstemperaturen bei gleichzeitig großen Leistungszahlen vielversprechend. Breite Arbeitsbereiche, das heißt eine geringe Sensitivität hinsichtlich der Antriebstemperatur liegt ebenso für Stoffe dieser Klasse vor. Stoffe der Klassen II und III liefern teilweise besser Leistungsmaxima, sind allerdings eher zu bevorzugen, wenn schwankende Antriebstemperaturen ausgeschlossen werden können.

Aus den in diesem Kapitel genannten Stoffpaaren lässt sich entsprechend der Methodik ableiten, dass die größten Leistungszahlen für Kationen des Typs [Ammonium]<sup>+</sup> sowie Anionen der Gruppen [Nitrat]<sup>-</sup> oder [R<sub>1</sub>SO<sub>x</sub>]<sup>-</sup> (mit x = 2, 3, 4) in Verbindung mit dem Kältemittel Wasser zu erwarten sind.

## **AWP Typ II**

Arbeitsstoffpaare, die in AWP's Typ II eingesetzt werden, werden entsprechend der anvisierten Betriebsbedingungen nach Löslichkeitsverhalten, Molekulargewicht der IL und Wärmekapazität ausgewählt. Es hängt von der Anwendung ab, ob die Löslichkeitscharakteristika oder die thermophysikalischen Eigenschaften (hier: spezifische Wärmekapazität) als wichtigster Parameter zur Vorauswahl in einem Screening-Prozess herangezogen werden. Wie schon beim AWP Typ I sollte aber die Entscheidung über das Kältemittel vorab separat getroffen werden.

In der Auswahl werden Löslichkeit und Wärmekapazität passend zu den Betriebsbedingungen für ein erfolgreiches Screening gegeneinander abgewogen. Zunächst wird dazu die Löslichkeitsklasse der Stoffpaarung über den Grenzaktivitätskoeffizienten bei Desorptionsbedingungen ermittelt. Die Auswahl erfolgt darüber hinaus nach dem Anion-Typ, wie auch für die AWP Typ I, da diese ionentypspezifische Leistungsunterschiede zeigen. Das Kation ist bei der Auswahl der IL von geringer Bedeutung. Bezüglich des Kations ist jedoch ein kleines Molekulargewicht zu bevorzugen. Das Molekulargewicht wird ebenso als weiteres Selektionskriterium für das Anion genutzt. Stoffpaare mit geringerem Molekulargewicht bei sonst gleichem Anion-Typ zeigen in der Regel ein höheres Leistungspotential. Die Wärmekapazität ist in den meisten Fällen kein entscheidender Parameter. Sollte das Stoffpaar jedoch der Lösungskategorie III zugeordnet werden, ist es außerdem sinnvoll die spezifische Wärmekapazität der IL zu berücksichtigen. Hierbei sind Ionische Flüssigkeiten mit kleinerer Wärmekapazität präferiert.

Basierend auf den Beobachtungen des Screenings wird geschlussfolgert, dass eine optimale Ionische Flüssigkeit für Absorptionswärmepumpen bei Betriebsbedingungen mit einem großen Temperaturabstand zwischen Absorption und Desorption aus Klasse I stammen. Für

Betriebsbedingungen mit einem kleinen Temperaturanstieg sind Arbeitsstoffpaare von Klasse I oder II vielversprechend. Jedoch muss hier die Wärmekapazität als weiteres Selektionskriterium berücksichtigt werden. Zusammenfassend weisen Ionische Flüssigkeiten mit Ammonium-Kationen [Ammonium]<sup>+</sup> und phosphor- bzw. kohlenstoffbasierte Anionen in Verbindung mit dem Kältemittel Wasser die höchsten COP's auf.

## **5.4 Anwendung der Auswahlmethodik und Vergleich zu Wasser / LiBr**

In diesem Kapitel wird die zuvor in Kapitel 5.3 vorgestellte Auswahlmethodik angewandt um Absorptionsmittel mit großem Potential für beide Typen der Absorptionswärmepumpen zu finden. Diese Topkandidaten werden dann mit dem Benchmark-Stoffpaar Wasser / LiBr verglichen. Die Stoffpaare werden unter Berücksichtigung zweier Parameter nebeneinandergestellt: dem COP und dem Umlaufverhältnis. Die Auswahl basiert auf der Vorauswahl von Wasser als Kältemittel.

### **5.4.1 Auswahl und Vergleich der Topkandidaten für AWP Typ I**

Aus den Sensitivitätsanalysen (Kapitel 5.2) und dem darauf folgenden Abschnitt der Methodenentwicklung (Kapitel 5.3) geht hervor, dass in erster Linie die Lösungseigenschaften zwischen Kältemittel und Absorptionsmittel zu berücksichtigen sind. Dies spiegelt sich darin wider, dass zur prädiktiven Stoffpaarauswahl für AWP's Typ I das Anion, das heißt der Anion-Typ, sowie das Molekulargewicht von entscheidender Bedeutung ist. Die Betriebsbedingungen eines typischen Kreislaufes zur Klimatisierung eines Einfamilienhauses werden für den Vergleich zugrunde gelegt (Tabelle 3-1). Den Empfehlungen folgend ergeben sich für AWP's Typ I folgende Stoffpaare in Verbindung mit dem Kältemittel Wasser als aussichtsreiche Kandidaten: Wasser / [N1132OH][C1SO4], Wasser / [N1111][C1SO3] und Wasser / [N1111][Nitrat]. Diese Stoffpaare werden nun in den Vergleich zum konventionellen Stoffpaar Wasser / LiBr gesetzt. In Abbildung 5-33 ist hierfür der COP über der Desorbtemperatur aufgetragen. Abbildung 5-34 zeigt hingegen die Abhängigkeit des Umlaufverhältnisses von der Desorbtemperatur. In beiden Abbildungen sind die Verläufe der Topkandidaten und des aktuelle Benchmark-Stoffpaars Wasser / LiBr dargestellt.

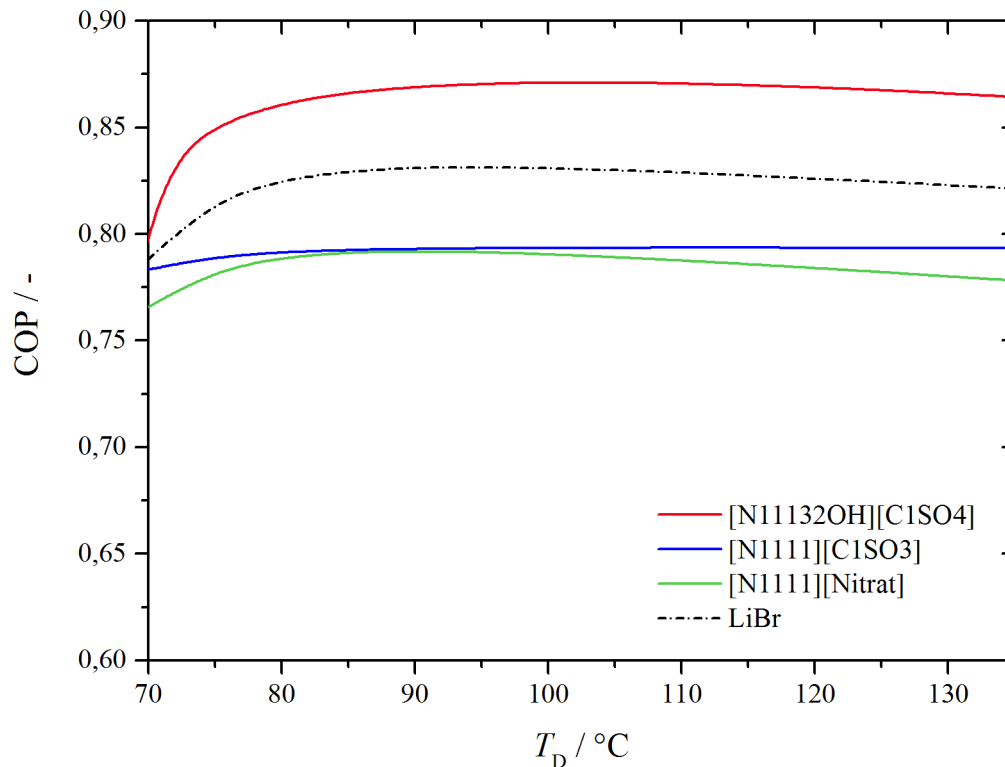


Abbildung 5-33: COP in Abhängigkeit von der Desorbentemperatur  $T_D$  für Wasser / LiBr im Vergleich zu den TOP 3 Wasser / IL-Paaren (AWP Typ I)

Nach Abbildung 5-33 ergeben sich für die IL-Stoffpaare folgende maximalen Leistungszahlen:

- Wasser / [N1132OH][C1SO4]  $\text{COP}_{\text{max}} = 0,871$ ,
- Wasser / [N1111][C1SO3]  $\text{COP}_{\text{max}} = 0,794$  und
- Wasser / [N1111][Nitrat]  $\text{COP}_{\text{max}} = 0,792$ .

Wasser / LiBr erreicht im Maximum Leistungszahlen nahe 0,83 und liegt damit 4,8 % unter dem besten erreichten COP der Wasser / IL-Paarungen. Wird die optimale Betriebstemperatur betrachtet, zeigt sich, dass diese bei ca. 95 °C für Wasser / LiBr zu finden ist. Etwas geringere optimale Antriebstemperaturen sind für die Wasser / [N1111][Nitrat]- und die Wasser / [N1111][C1SO4]-Stoffpaarungen möglich ( $T_D(\text{COP}_{\text{max}}) = 90$  °C). Die Abhängigkeit von der Desorbentemperatur ist dabei für diese beiden Wasser / IL-Paarungen ähnlich wie für Wasser / LiBr. Obwohl der maximale COP von Wasser / [N1111][C1SO3] bei der Desorbentemperatur 115 °C liegt, ist dieses Stoffpaar sehr interessant. Der Einfluss der Temperatur ist hier sehr gering, sodass es eine gute Alternative vor allem in Hinblick auf den COP und schwankende Antriebstemperaturen ist.

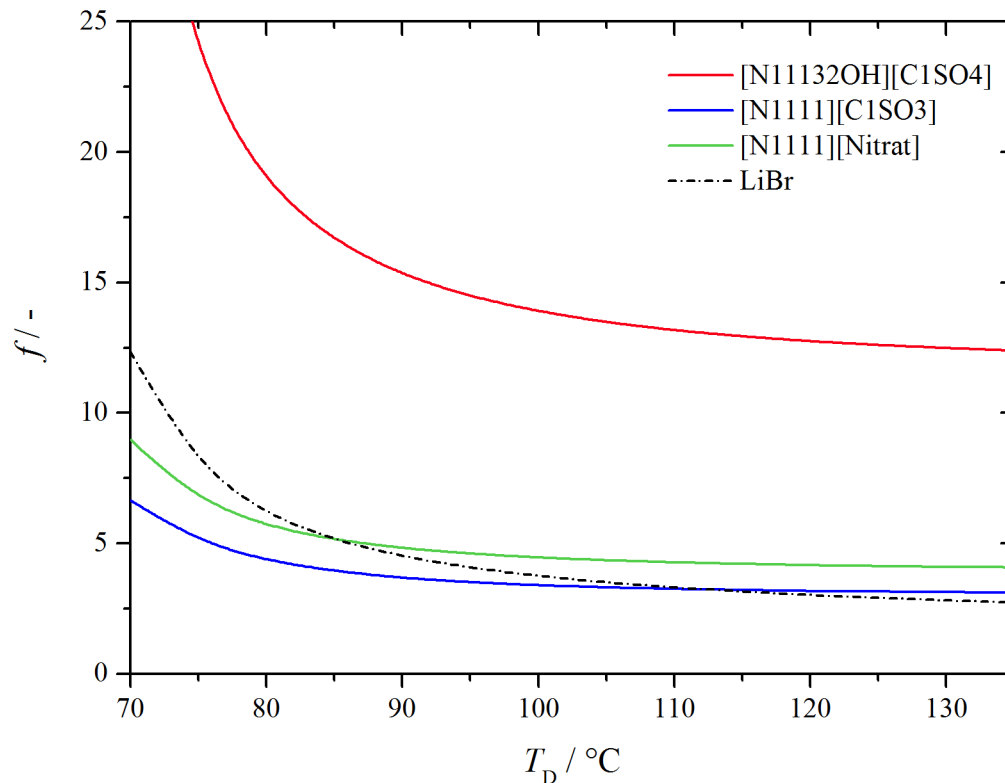


Abbildung 5-34: Umlaufverhältnis  $f$  in Abhängigkeit von der Desorbtemperatur  $T_D$  für Wasser / LiBr im Vergleich zu den TOP 3 Wasser / IL-Paaren (AWP Typ I)

Das Umlaufverhältnis als Parameter zur Abschätzung der Dimensionierung einer möglichen Apparatur wird in Abbildung 5-34 betrachtet. Hierbei zeigt sich, dass Wasser / [N1111][Nitrat] mit einem Umlaufverhältnis von 4,6 einen ähnlichen Wert wie das Stoffpaar Wasser / LiBr aufweist ( $f(T_D = 95 \text{ }^\circ\text{C}) = 4,1$ ). Das Umlaufverhältnis ist sogar bei niedrigen Antriebstemperaturen niedriger als für Wasser / LiBr (Abbildung 5-34). Wasser / [N1132OH][C1SO4] weist größere Umlaufverhältnisse als das Referenzstoffpaar auf ( $f(T_D = 90 \text{ }^\circ\text{C}) = 15,3$ ). Hier wäre also unter Umständen eine größere Apparatur möglich. Wasser / [N1111][C1SO3] kann in den Simulationen aufgrund der hohen Löslichkeit und der vorteiligen Ausgasungsbreite sogar niedrigere Umlaufverhältnisse als das konventionelle Stoffpaar erzielen ( $f(T_D = 115 \text{ }^\circ\text{C}) = 3,2$ ).

Es zeigt sich zusammenfassend, dass mit Hilfe der hier beschriebenen Methodik erfolgreich ein Stoffpaar identifiziert werden konnte mit dem sich höhere Leistungszahlen als mit Wasser / LiBr erreichen lassen. Allerdings werden für dieses wesentlich größere Umlaufverhältnisse erwartet. Darüber hinaus wurden weitere vielversprechende Kandidaten aufgefunden, die in anschließenden experimentellen Studien untersucht werden sollten.

### 5.4.2 Auswahl und Vergleich der Topkandidaten für AWP Typ II

Die entwickelte Auswahlmethodik für AWP Typ II zeigt, dass Ammoniumkationen  $[NR_1R_2R_3R_4]^+$  und phosphorbasierte  $[R_1R_2PO_x]^-$  sowie kohlenstoffbasierte Anionen  $[R_1CO_x]^-$  die größten Leistungen erwarten lassen. Die Betriebsbedingungen eines typischen Kreislaufes zur Erwärmung eines Einfamilienhauses werden für den Vergleich zugrunde gelegt (Tabelle 3-2). Den Regeln zum Screening folgend wurde das Ammoniumkation Tetramethylammonium  $[N1111]^+$  ausgewählt. Es ergeben sich folgende Stoffpaare: Wasser /  $[N1111][2C1PO2]$ , Wasser /  $[N1111][C1H1PO4]$ , Wasser /  $[N1111][HCO3]$ , Wasser /  $[N1111][Acetat]$ , Wasser /  $[N1111][Gly]$  sowie unter anderem auch Wasser /  $[N1111][Nitrat]$ . In der Simulation ergeben sich folgende Leistungsmaxima und Umlaufverhältnisse bei  $T_K = 10\text{ °C}$  (Tabelle 5-4).

Tabelle 5-4: Maximaler COP und Umlaufverhältnis der Top Wasser / IL-Paare (AWP Typ II)

Ionische Flüssigkeit	$COP_{max}$	$f$
$[N1111][2C1PO2]$	0,508	2,7
$[N1111][Acetat]$	0,505	2,5
$[N1111][Gly]$	0,500	2,6
$[N1111][C1H1PO4]$	0,499	3,1
$[N1111][HCO3]$	0,499	2,4
$[N1111][Nitrat]$	0,489	2,6

Das Referenzstoffpaar Wasser / LiBr erreicht unter den gleichen Bedingungen:  $COP_{max} = 0,485$  und  $f = 3,1$ . Durch das Screening konnten Stoffpaare identifiziert werden, die eine bessere Performance zeigen als das konventionelle Stoffpaar Wasser / LiBr. Im Folgenden werden drei Beispiele aus den Top-Kandidaten ausgewählt (Wasser /  $[N1111][2C1PO2]$ , Wasser /  $[N1111][HCO3]$  und Wasser /  $[N1111][Nitrat]$ ), welche genauer betrachtet werden. Die übrigen Kurven sind dem Anhang A.4 zu entnehmen. In Abbildung 5-35 sind die COP's und in der Abbildung 5-36 das Umlaufverhältnis als Funktion der Kondensatortemperatur und damit der Temperatur der Wärmeabgabe wiedergegeben.

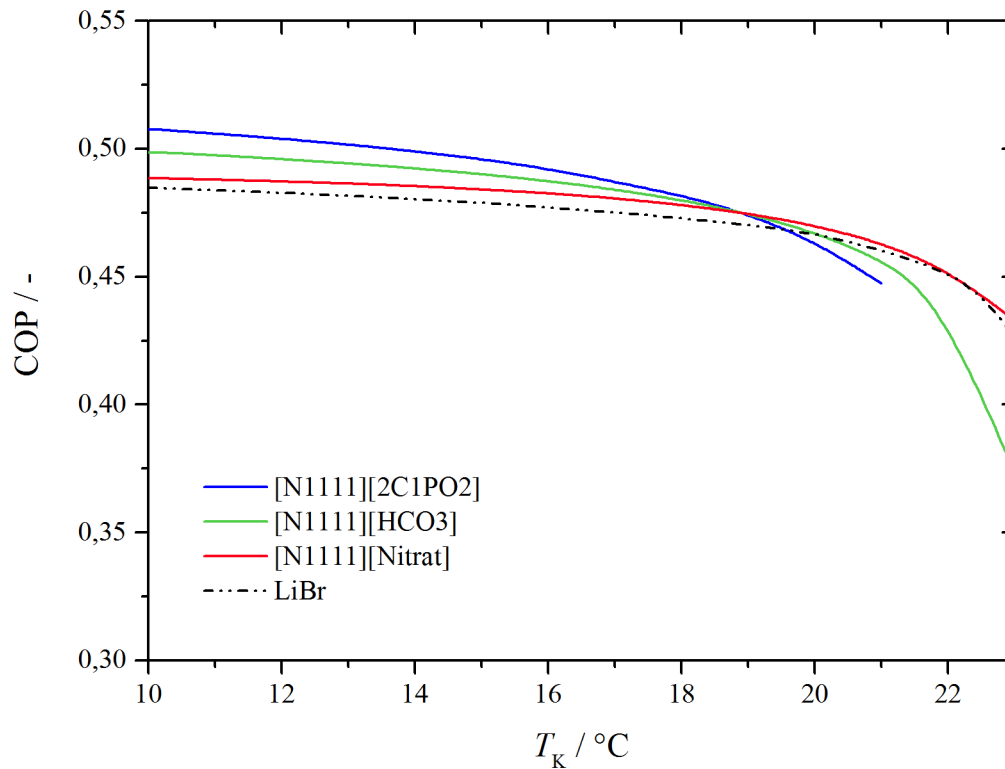


Abbildung 5-35: COP in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur  $T_K$  für Wasser / LiBr im Vergleich zu den TOP Wasser / IL-Paaren (AWP Typ II)

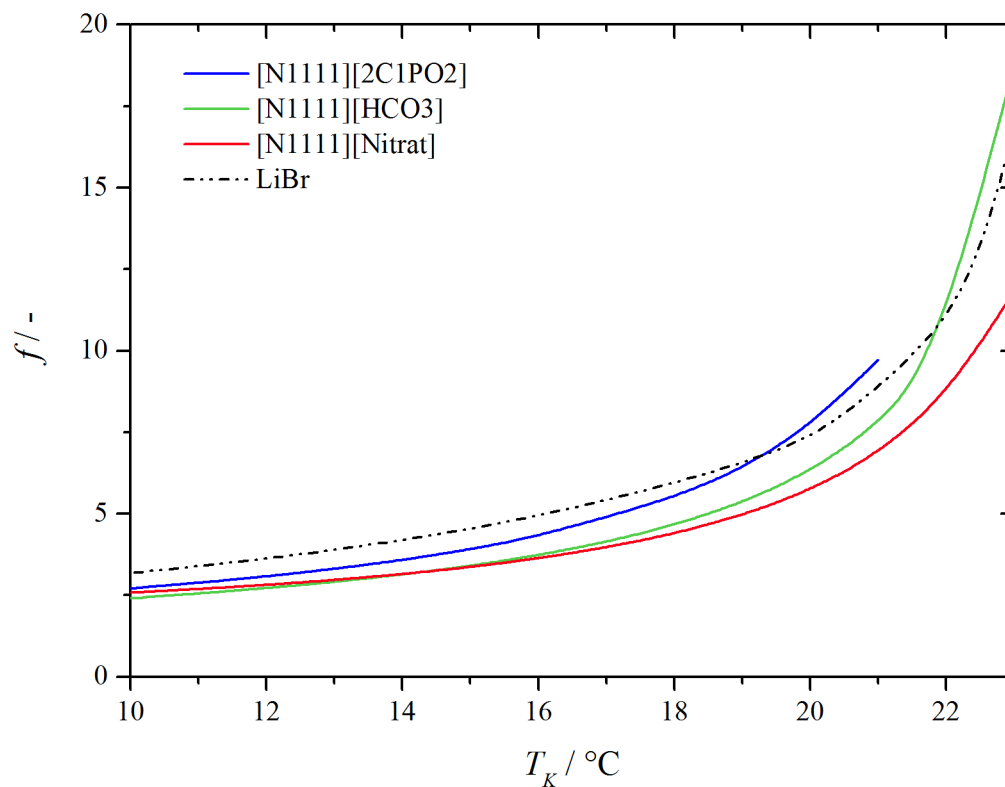


Abbildung 5-36: Umlaufverhältnis  $f$  in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur  $T_K$  für Wasser / LiBr im Vergleich zu den TOP Wasser / IL-Paaren (AWP Typ II)

Abbildung 5-35 zeigt den Verlauf des COP's in Abhängigkeit der Kondensatortemperatur für das konventionelle Stoffpaar Wasser / LiBr und den potentiellen Substituenten Wasser / [N1111][Anion]. Im Temperaturbereich von 10 bis 20 °C zeigen die IL-basierten Arbeitsstoffpaare höhere Leistungszahlen als das konventionelle Stoffpaar. Der Zugewinn liegt bei bis zu 4,7 % für Wasser / [N1111][2C1PO2] bei  $T_K = 10$  °C. Wärmeabgabe an die Umgebung ist bei dieser Temperatur allerdings nur im Winter oder in Regionen mit dauerhaft niedrigen Durchschnittstemperaturen wie Sibirien möglich. Im Temperaturbereich von 20 bis 24 °C erreicht nur Wasser / [N1111][Nitrat] höhere COP's als Wasser / LiBr. Nichtsdestotrotz soll hier hervorgehoben werden, dass der COP des konventionellen Stoffpaares über einen großen Betriebsbereich von den gefundenen Stoffpaaren übertroffen wird. Das Stoffsystem Wasser / [N1111][Nitrat] bleibt sogar im gesamten Temperaturbereich vergleichbar oder besser. Es sei angemerkt, dass sich unter Betriebsbedingungen mit größerem Abstand zwischen Kondensations- und Desorbtemperaturen der Vorteil der Ionischen Flüssigkeiten voraussichtlich verstärkt, da der Abstand zwischen den Temperaturen der Wärmeaufnahme und -abgabe vergrößert wird.

Das Umlaufverhältnis ist der Parameter, der die Größe der Apparatur charakterisiert. Er wird von der Ausgasungsbreite abgeleitet. Die Abbildung 5-36 stellt die Umlaufverhältnisse aller Topkandidaten und des konventionellen Stoffpaares nebeneinander. Aus Abbildung 5-36 geht hervor, dass die Umlaufverhältnisse von Wasser / LiBr und allen Wasser / IL-Paaren im gesamten Bereich der Kondensatortemperaturen ähnlich sind. Dabei liegt das Umlaufverhältnis der neu gefundenen Stoffpaare zumeist knapp unterhalb von Wasser / LiBr. Mit steigenden Temperaturen der Wärmeabgabe steigen die Umlaufverhältnisse aller Arbeitsstoffpaare. Dieser Anstieg hängt mit dem Massenstrom im Lösungskreislauf zusammen, der umso größer ausfällt, je höher die Kondensatortemperatur ist. Die Kondensatortemperatur wird als Randbedingung der Simulation über die Variation des Druckniveaus gesteuert. Diese Variation beeinflusst gleichzeitig die Einheiten Desorber und Kondensator, da beide Einheiten auf dem gleichen Druckniveau arbeiten. Mit steigender Kondensatortemperatur und steigendem Desorptionsdruck ist die Konzentration an Kältemittel der den Desorber verlassenden Mischung größer und damit die Ausgasungsbreite kleiner. Um also die gleiche Menge an Kältemittel im Absorptionsschritt aufzunehmen wird ein größerer Massenstrom an IL bzw. Absorptionsmittel benötigt. Hierdurch steigt das Umlaufverhältnis. Mit steigendem Massenstrom wird eine größere Wärmezufuhr im Regenerationsschritt (das heißt Desorption des Kältemittels) benötigt. Folglich sinkt der COP mit steigendem Anteil an Ionischer Flüssigkeit im System. Der Unterschied des Umlaufverhältnisses liegt maximal bei 29 % (bei  $T_K = 10$  °C zwischen Wasser / [N1111][Nitrat] und Wasser / LiBr).

Demzufolge würde eine Apparatur mit Wasser / IL als Arbeitsstoffpaar bei niedrigen Kondensatortemperaturen kleiner ausfallen. Dies kehrt sich zum Teil bei höheren Kondensatortemperaturen um (Ausnahmen: Wasser / [N1111][Nitrat] und Wasser / [N1111][HCO<sub>3</sub>]). Hinsichtlich des Betriebs ist also gegebenenfalls eine Optimierung zwischen COP, Apparategröße und Wärmeabgabetemperatur nötig. Es soll hervorgehoben werden, dass das Umlaufverhältnis von Wasser / IL vergleichbar mit dem des konventionellen Arbeitsstoffpaares sein kann. Es sind damit vielversprechende Alternativen zu Wasser / LiBr gefunden worden. Es kann geschlussfolgert werden, dass das vorgeschlagene alternative Stoffpaar Wasser / [N1111][2C1PO<sub>2</sub>] zum konventionellen Stoffpaar hinsichtlich COP, Umlaufverhältnis und Arbeitsbereich kompetitiv ist. Wasser / [N1111][Nitrat] zeigt ebenso erhöhte COP, das kleinere Umlaufverhältnis ist ein weiterer Vorteil dieses Arbeitsstoffpaares. Wasser / [N1111][C1H1PO<sub>4</sub>] erscheint in der Hinsicht eines echten Ersatzes, das heißt gleicher COP und gleiches Umlaufverhältnis, als ebenfalls vielversprechende Option.

## 6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Methodik entwickelt anhand derer für Absorptionswärmepumpen neue Stoffpaare basierend auf Ionischen Flüssigkeiten gesucht werden. Ziel war es Stoffpaare aufzufinden, die zur Klimatisierung von Haushalten geeignet sind. Es wurde dafür der Typ I der Absorptionswärmepumpe (AWP Typ I) betrachtet. Neben der Raumklimatisierung stand ebenso die energetische Aufwertung von Niedertemperaturwärmequellen im Fokus. Für diese wurde der Wärmetransformator, die Absorptionswärmepumpe Typ II (AWP Typ II) betrachtet. Als Referenzstoffpaar diente das kommerziell erfolgreiche Stoffpaar Wasser / LiBr. Die Ergebnisse der untersuchten Arbeitsstoffpaare basieren auf prädiktiven Berechnungen des Aktivitätskoeffizienten mit COSMO-RS. Die Untersuchungen der Stoffpaare auf den Einsatz in Absorptionswärmepumpen wurden zudem unter Zuhilfenahme des Simulationstools Aspen Plus® durchgeführt. Auf den Simulationsergebnissen aufbauend wurde eine Methodik entwickelt, die der Frage nachgeht, inwiefern die Stoffeigenschaften des Kältemittels und Absorptionsmittels die Leistungskennzahl beeinflussen. Die Ergebnisse wurden abschließend mit dem konventionellen Stoffpaar Wasser / LiBr verglichen.

Das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht kann gut mit COSMO-RS vorhergesagt werden. Dies wird zunächst durch den Vergleich von Literaturdaten und mit COSMO-RS bestimmten VLE-Daten gezeigt. Wird in der Simulation der Absorptionswärmepumpe ein COSMO-RS abgeleitetes Dampf-Flüssig-Gleichgewicht eingesetzt, liegt die Standardabweichung bei 0,04 (AWP Typ I) bzw. 0,03 (AWP Typ II) bezüglich des COP's bei Einsatz der prädiktiven Daten anstelle von Literaturdaten. Nichtsdestotrotz konnte für beide Anwendungen gezeigt werden, dass die Reihungen der Stoffpaar untereinander korrekt wiedergegeben werden. Das Auffinden potentialreicher Kandidaten ist somit anhand der prädiktiven Modelle gut möglich. Weiterhin wurden in dieser Arbeit experimentell ermittelte Daten zur Viskosität und der Dichte mit Literaturdaten verglichen. Durch experimentelle Messungen der Viskosität und der Dichte konnte gezeigt werden, dass das temperatur- und konzentrationsabhängige Verhalten beider Stoffgrößen bereits gut anhand logarithmierter bzw. linearer Gleichungen abgeleitet werden kann.

Aus den Sensitivitätsanalysen geht hervor, dass die Stoffeigenschaften den COP wesentlich beeinflussen im Vergleich zu den Apparateeigenschaften. In einer Parameterstudie wurden die Stoffeigenschaften detaillierter untersucht. Es ergibt sich, dass das Kältemittel in erster Linie basierend auf dessen spezifischer Verdampfungsenthalpie ausgewählt werden soll. Dies ermöglicht eine kompakte Bauweise der Absorptionswärmepumpe. Die spezifische Wärmekapazität des Kältemittels spielt im Auswahlprozess dagegen nur eine untergeordnete Rolle. Das Absorptions-

mittel wird aufgrund seiner Wechselwirkungen mit dem Kältemittel ausgesucht. Das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht ist von entscheidender Bedeutung. Stoffpaarungen mit einer starken Dampfdruckerniedrigung sind dabei zu bevorzugen. Ist das Kältemittel festgelegt, basiert die COP-Steigerung der Absorptionswärmepumpe alleine auf dem Absorptionsmittel.

Als bestgeeignetes Kältemittel wurde Wasser ausgewählt, dass aufgrund seiner hohen spezifischen Verdampfungsenthalpie, der guten Verfügbarkeit, des geringen Preises und seinen vorteilhaften Eigenschaften der Produktsicherheit in einem Screening verschiedener Kältemittel hervorsteht. Nachfolgend wurden die Simulationsergebnisse von AWP Typ I und Typ II auf den Zusammenhang zwischen Leistungszahl und der Druckerniedrigung untersucht. Dabei wurde der Parameter Ionen-Typ zusätzlich berücksichtigt. Weitergehende Untersuchungen diskutierten den (Grenz-)Aktivitätskoeffizient als Kriterium zur Vorselektionierung von Stoffpaaren. Darüber hinaus wurden die spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels und das Molekulargewicht der IL berücksichtigt. Ziel war es, geeignete Kriterien zu definieren anhand derer die verfügbaren Stoffpaare eingegrenzt werden können. Anhand des Aktivitätskoeffizienten in unendlicher Verdünnung erfolgt eine Vorgruppierung in drei Stoffpaarklassen. Die Stoffpaarklassen unterscheiden sich aufgrund ihres Grenzaktivitätskoeffizienten. Klasse I beinhaltet Stoffpaare mit sehr kleinen Grenzaktivitätskoeffizienten, welcher zudem eine starke Abhängigkeit von der Temperatur zeigt. Klasse II besitzt Grenzaktivitätskoeffizienten im mittleren Bereich zwischen  $\ln \gamma_{\text{Wasser}}^{\infty} = -3$  und  $-1,5$ . Stoffpaare mit einem kleinen und schwach temperaturabhängigen Grenzaktivitätskoeffizienten bilden Klasse III. Es zeigte sich für die AWP Typ I, dass die Temperatur des optimalen Betriebspunkts anhand der Klassifizierung nach dem Aktivitätskoeffizienten abgeschätzt werden kann. Stoffpaare der Klasse I, die sehr starke attraktive Wechselwirkungen besitzen, finden ihren optimalen Betriebspunkt bei niedrigeren Temperaturen als Stoffpaare der Klasse III. Stoffe der Klasse III zeigen schwach attraktive Wechselwirkungen. Die AWP Typ II wird am besten mit Stoffpaaren der Klasse I betrieben. Für diese sind hohe Leistungszahlen zu erwarten. Die spezifische Wärmekapazität dient für keine der beiden Absorptionswärmepumpen Typen als eindeutiges Auswahlkriterium. Die Bedeutung des Parameters nimmt allerdings im Fall geringer Druckerniedrigung zu. Letztlich wurde das Molekulargewicht der Absorptionsmittel auf ihren Einfluss hinsichtlich des COP untersucht. Das Molekulargewicht ist innerhalb einer Ionen-Gruppe, z.B. für Sulfat-Anionen, ein sehr gutes Auswahlkriterium. Ionen mit kleinem Molekulargewicht sind dabei zu bevorzugen. Insgesamt zeigte sich, dass vor allem der Anion-Typ die Dampfdruckerniedrigung und das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht beeinflusst. Insbesondere Anionen vom Typ  $[\text{Nitrat}]^-$  und  $[\text{R}_1\text{SO}_x]^-$  mit  $x = 2, 3$  oder  $4$  sind für Absorptionswärmepumpen des Typs I vielversprechend. Für die Absorptions-

wärmepumpe des Typs II sind vor allem Anionen auf Basis von Phosphor wie 1,1-Dimethylphosphat  $[2C1PO4]^-$  oder auf Basis von Kohlenstoff wie 1-Methylcarbonat  $[C1CO3]^-$  geeignet. Das Kation ist vergleichsweise von geringerer Bedeutung. Als vorteilhaft haben sich Kationen mit kleinem Molekulargewicht wie Tetramethylammonium  $[N1111]^+$  herausgestellt. Darüber hinaus sind Funktionalisierungen der Seitenketten wie 1,1-Dimethyl-1-Ethoxy-Propylammonium  $[N1132OH]^+$  vielversprechend.

Basierend auf den abgeleiteten Erkenntnissen wurden für die AWP Typ I die Stoffpaare Wasser /  $[N1111][C1SO3]$  ( $COP_{max} = 0,794$ ), Wasser /  $[N1111][Nitrat]$  ( $COP_{max} = 0,792$ ) und Wasser /  $[N1132OH][C1SO4]$  ( $COP_{max} = 0,871$ ) mit Wasser / LiBr verglichen. Die Stoffpaare weisen Leistungszahlen in ähnlicher Größenordnung wie das Referenzstoffpaar Wasser / LiBr ( $COP_{max} = 0,831$ ) auf. Es konnte sogar ein Stoffpaar mit größerem COP gefunden werden, allerdings weist dieses Stoffpaar deutlich größere Umlaufverhältnisse auf. Für die AWP Typ II wurden Wasser /  $[N1111][2C1PO2]$  ( $COP_{max} = 0,508$ ), Wasser /  $[N1111][HCO3]$  ( $COP_{max} = 0,499$ ) sowie Wasser /  $[N1111][Nitrat]$  ( $COP_{max} = 0,489$ ) als beste Kandidaten identifiziert. Das Referenzstoffpaar Wasser / LiBr erreichte unter den gleichen Bedingungen einen maximalen COP von 0,485. Im Screening konnten somit für beide Wärmepumpentypen Kandidaten mit vergleichbarer Leistung wie das Referenzstoffpaar ermittelt werden.

Zusammenfassend konnte eine Vorhersagemethodik entwickelt werden, anhand derer potentialreiche Kandidaten für Absorptionswärmepumpen der Typen I und II ermittelt wurden. Es ist mit der Methode somit möglich Stoffpaare untereinander bezüglich ihres Potentials zu gewichten, sodass der experimentelle Aufwand auf wenige Messungen reduziert werden kann.

Ausblickend wäre die Nutzung von Machine Learning von Potential. So untersucht z.B. eine Gruppe um Jirasek die Vorhersage des binären Grenzaktivitätskoeffizienten auf der Basis verfügbarer Stoffdaten in der DDB [107]. Mittels eines probabilistischen Modells werden anhand verfügbarer Stoffdaten zum Grenzaktivitätskoeffizienten, Grenzaktivitätskoeffizienten von beliebigen, nicht experimentell vermessenen, Stoffpaaren vorhergesagt. In Jirasek et al. [107] wurde diese Methode genutzt, sodass eine Matrix aus den in der DDB verfügbaren Stoffen erstellt werden konnte. Diese Matrix aus Stoff i und j konnte anhand der Methode weitgehend vervollständigt werden. Könnte diese Idee auf Stoffpaare für Elektrolytsysteme wie Ionische Flüssigkeiten erweitert werden, stünde eine wesentlich größere Datenbasis zur Verfügung, die für den Einsatz in Absorptionswärmepumpen untersucht werden kann. Diese Vorgehensweise wäre insbesondere für nicht bzw. begrenzt verfügbare Stoffdaten, wie Viskositäten, Wärmekapazitäten und Kristallisationsverhalten von Interesse.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] Secretariat, U. N. E. P. O.: *Handbook for the Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer*. UNEP/Earthprint, **2019**.
- [2] Oliver, J. E.: *Encyclopedia of World Climatology*. Springer Netherlands, Dordrecht, **2005**, S. 443-443.
- [3] Pons, M., Meunier, F., Cacciola, G., Critoph, R. E., Groll, M., Puigjaner, L., Spinner, B. und Ziegler, F.: Thermodynamic based comparison of sorption systems for cooling and heat pumping: Comparaison des performances thermodynamique des systèmes de pompes à chaleur à sorption dans des applications de refroidissement et de chauffage. *International Journal of Refrigeration*, **1999**, 22, S. 5-17.
- [4] Herold, K. E., Radermacher, R. und Klein, S. A.: *Absorption Chillers and Heat Pumps*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, **1996**.
- [5] Srihirin, P., Aphornratana, S. und Chungpaibulpatana, S.: A review of absorption refrigeration technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2001**, 5, S. 343-372.
- [6] Römich, C.: *Ionische Flüssigkeiten als Absorptionsmittel für Kältemaschinen*. Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation, **2014**.
- [7] Ziegler, F.: State of the art in sorption heat pumping and cooling technologies. *International Journal of Refrigeration*, **2002**, 25, S. 450-459.
- [8] Ziegler, F.: Recent developments and future prospects of sorption heat pump systems. *International Journal of Thermal Sciences*, **1999**, 38, S. 191-208.
- [9] Ji, L., Shukla, S. K., Zuo, Z., Lu, X., Ji, X. und Wang, C.: An overview of the progress of new working pairs in absorption heat pumps. *Energy Reports*, **2023**, 9, S. 703-729.
- [10] Parham, K., Atikol, U., Yari, M. und Agboola, O. P.: Evaluation and Optimization of Single Stage Absorption Chiller Using (LiCl + H<sub>2</sub>O) as the Working Pair. *Advances in Mechanical Engineering*, **2013**, 2013, S. 8.
- [11] Schneider, M.-C. und Seiler, M.: Nachhaltige Bereitstellung von Absorptionskälte und -wärme durch multifunktionale Arbeitsstoffpaare Sustainable Energy Supply by Absorption Chillers and Heat Pumps Using Multifunctional Working Pairs. *Chemie Ingenieur Technik*, **2011**, 83, S. 1502-1509.
- [12] Koch, M., Römich, C., Schaber, K., Sauer, S. und Schubert, T. J. S.: *Entwicklung einer Absorptionskältemaschine für den Betrieb mit einem Arbeitsstoffpaar Wasser-Ionische Flüssigkeit*. **2013**.
- [13] Merkel, N. C., Römich, C., Bernewitz, R., Künemund, H., Gleiß, M., Sauer, S., Schubert, T. J. S., Guthausen, G. und Schaber, K.: Thermophysical Properties of the Binary Mixture of Water + Diethylmethylammonium Trifluoromethanesulfonate and the Ternary Mixture of Water + Diethylmethylammonium Trifluoromethanesulfonate + Diethylmethylammonium Methanesulfonate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2014**, 59, S. 560-570.
- [14] Römich, C., Merkel, N. C., Valbonesi, A., Schaber, K., Sauer, S. und Schubert, T. J. S.: Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of Water and Room-Temperature Ionic Liquids: Vapor Pressures, Heat Capacities, Densities, and Viscosities of Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate and Water + Diethylmethylammonium Methane Sulfonate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2012**, 57, S. 2258-2264.
- [15] Weith, T., Preißinger, M., Pöllinger, S. und Brüggemann, D.: Multi-Effect Plants And Ionic Liquids For Improved Absorption Chillers. *Heat Transfer Engineering*, **2014**, 35, S. 1462-1472.
- [16] Yokozeki, A. und Shiflett, M. B.: Water Solubility in Ionic Liquids and Application to Absorption Cycles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2010**, 49, S. 9496-9503.

- [17] Wasserscheid, P. und Seiler, M.: Leveraging Gigawatt Potentials by Smart Heat-Pump Technologies Using Ionic Liquids. *ChemSusChem*, **2011**, 4, S. 459-463.
- [18] Zhang, X. und Hu, D.: Performance simulation of the absorption chiller using water and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate as the working pair. *Applied Thermal Engineering*, **2011**, 31, S. 3316-3321.
- [19] Zhang, X. und Hu, D.: Performance analysis of the single-stage absorption heat transformer using a new working pair composed of ionic liquid and water. *Applied Thermal Engineering*, **2012**, 37, S. 129-135.
- [20] He, Z., Zhao, Z., Zhang, X. und Feng, H.: Thermodynamic properties of new heat pump working pairs: 1,3-Dimethylimidazolium dimethylphosphate and water, ethanol and methanol. *Fluid Phase Equilibria*, **2010**, 298, S. 83-91.
- [21] Kim, K.-S., Shin, B.-K., Lee, H. und Ziegler, F.: 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*, **2004**, 218, S. 215-220.
- [22] Wasserscheid, P. und Stark, A.: *Green Solvents*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**.
- [23] Schneider, C., Lechtenböhmer, S., Bauer, T., Nitz, P., Hettesheimer, T., Wietschel, M., Meulenberg, W. und Gurtner, R.: *Innovationen für die Energiewende : Beiträge zur FVEE-Jahrestagung 2017*. Forschungsverbund Erneuerbare Energien, Berlin, **2018**, S. 38-48.
- [24] Hartmann, K.: Lithiumbromid/Wasser-Absorptions-kältemaschinen. *Die Kälte und Klimatechnik*, **1998**, 51, S. 780-790.
- [25] Somers, C., Mortazavi, A., Hwang, Y., Radermacher, R., Rodgers, P. und Al-Hashimi, S.: Modeling water/lithium bromide absorption chillers in ASPEN Plus. *Applied Energy*, **2011**, 88, S. 4197-4205.
- [26] Seiler, M. und Schwab, P.: *Handbook of Green Chemistry*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**, Vol. 6: Ionic Liquids, Kap. 9.
- [27] Kühn, A., Seiler, M., Radspieler, M., Kotenko, O., Moser, H. und Rieberer, R.: *Ionic liquids as new absorbents for absorption chillers and heat pumps*, **2013**.
- [28] Brandt, B.: Korrosionsverhalten ausgewählter Werkstoffe in Lithiumbromid-Lösung für den Anwendungsfall Absorptionskältemaschinen. *Materials and Corrosion*, **2004**, 55, S. 536-542.
- [29] Coronas, A.: Towards the next generation of absorption heat pumps. Proceedings of the International Workshop on Ionic Liquids ← Seeds for New Engineering Application, **2012**.
- [30] Radspieler, M. und Schweigler, C.: Experimental investigation of ionic liquid EMIM EtSO<sub>4</sub> as solvent in a single-effect cycle with adiabatic absorption and desorption. Proc. of the Int. Sorption Heat Pump Conf, **2011**.
- [31] Kotenko, O., Moser, H. und Rieberer, R.: Thermodynamic analysis of ammonia/ionic liquids absorption heat pumping processes. **2011**.
- [32] Popp, S., Bösmann, A., Wölfel, R. und Wasserscheid, P.: Screening of Ionic Liquid/H<sub>2</sub>O Working Pairs for Application in Low Temperature Driven Sorption Heat Pump Systems. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2015**, 3, S. 750-757.
- [33] Seiler, M., Schwab, P. und Ziegler, F.: Sorption systems using ionic liquids. International Sorption Heat Pump Conference, Seoul, Korea, **2008**.
- [34] Jork, C., Seiler, M. und Weyershausen, B.: Working media for refrigeration processes. WO2006134015, **2011**.
- [35] Zhai, C., Sui, Y., Sui, Z. und Wu, W.: Ionic liquids for microchannel membrane-based absorption heat pumps: Performance comparison and geometry optimization. *Energy Conversion and Management*, **2021**, 239, S. 114213.

- [36] Rogers, R. D. und Seddon, K. R.: Ionic Liquids--Solvents of the Future? *Science*, **2003**, 302, S. 792-793.
- [37] Seddon, K.: The international george papatheodorou symposium: proceedings. Boghosian, V. Dracopoulos, CG Kontoyannis and GA Voyiatzis (Ed.), **1999**.
- [38] Jork, C., Kristen, C., Pieraccini, D., Stark, A., Chiappe, C., Beste, Y. A. und Arlt, W.: Tailor-made ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **2005**, 37, S. 537-558.
- [39] Jameson, L. P.: *Ionic liquids: Designer solvents for controlling inter- and intramolecular interactions*. Texas Christian University, Dissertation, **2013**.
- [40] Waters, S. N. und Laali, K. K.: Synthesis of Imidazolium, Pyridinium, and Pyrazolium Ionic Liquids (ILs) Bearing Electron Withdrawing Substituents (NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, F) and Low Nucleophilicity Counter ions [N(OTf)<sub>2</sub>, OTf]; Application as Designer Solvents/Catalysts in Organic Synthesis. **2010**.
- [41] Werner, S., Haumann, M. und Wasserscheid, P.: Ionic Liquids in Chemical Engineering. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, **2010**, 1, S. 203-230.
- [42] Seiler, M., Groß, J., Bungert, B., Sadowski, G. und Arlt, W.: Berechnung von Fest/Fluid-Phasengleichgewichten bei erhöhten Drücken. *Chemie Ingenieur Technik*, **2000**, 72, S. 722-727.
- [43] Buchele, A.: *Modeling of the Supported Ionic Liquid Phase Catalysis*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, **2013**.
- [44] Valkenburg, M. E. V., Vaughn, R. L., Williams, M. und Wilkes, J. S.: Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. *Thermochimica Acta*, **2005**, 425, S. 181-188.
- [45] Jork, C., Seiler, M. und Weyershausen, B.: Working media for refrigeration processes. **2011**.
- [46] Wasserscheid, P. und Welton, T.: *Ionic liquids in synthesis*. Wiley Online Library, **2008**.
- [47] Heym, F.: *Dampfdruck und thermische Zersetzung reiner und geträgerter ionischer Flüssigkeiten*. Europäischer Hochschulverlag, Bremen, **2014**.
- [48] Klamt, A.: Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, **1995**, 99, S. 2224-2235.
- [49] Klamt, A. und Eckert, F.: COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids. *Fluid Phase Equilibria*, **2000**, 172, S. 43-72.
- [50] Eckert, F.: *COSMOtherm Users Manual*, Leverkusen, **2012**.
- [51] Kirkwood, J. G.: The dielectric polarization of polar liquids. *The Journal of Chemical Physics*, **1939**, 7, S. 911-919.
- [52] COSMOthermX: A Graphical User Interface to the COSMOtherm Program, Tutorial for version C30\_1201. **2011**.
- [53] Eckert, F. und Klamt, A.: Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach. *AIChE Journal*, **2002**, 48, S. 369-385.
- [54] Aguirre, C., Cisternas, L. und Valderrama, J.: Melting-Point Estimation of Ionic Liquids by a Group Contribution Method. *International Journal of Thermophysics*, **2012**, 33, S. 34-46.
- [55] Nebig, S.: *Erweiterung der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) zur Beschreibung und Vorhersage von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten*. Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Dissertation, **2010**.
- [56] Padászyński, K. und Domańska, U.: Viscosity of Ionic Liquids: An Extensive Database and a New Group Contribution Model Based on a Feed-Forward Artificial Neural Network. *Journal of Chemical Information and Modeling*, **2014**, 54, S. 1311-1324.
- [57] Gardas, R. L. und Coutinho, J. A. P.: A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, **2008**, 266, S. 195-201.

- [58] Mendonça, A. C., Dörr, N. und Pádua, A. A.: Predicting thermophysical properties of ionic liquids as a function of temperature and pressure. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, **2012**, 226, S. 965-976.
- [59] Zhang, S., Wang, J., ZHAO, Q. und Zhou, Q.: *Structures and Interactions of Ionic Liquids*. Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [60] Müller, K. und Albert, J.: Contribution of the Individual Ions to the Heat Capacity of Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2014**, 53, S. 10343-10346.
- [61] Albert, J. und Müller, K.: Thermal conductivity of Ionic Liquids: An estimation approach. *Chemical Engineering Science*, **2014**, 119, S. 109-113.
- [62] Müller, K.: *Zielführende Weiterentwicklung Von Energietechnologien*. Springer, **2018**.
- [63] Poling, B. E., Prausnitz, J. M. und O'connell, J. P.: *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill New York, **2001**.
- [64] Fröba, A. P., Kremer, H. und Leipertz, A.: Density, refractive index, interfacial tension, and viscosity of ionic liquids [EMIM][EtSO<sub>4</sub>],[EMIM][NTf<sub>2</sub>],[EMIM][N(CN)<sub>2</sub>], and [OMA][NTf<sub>2</sub>] in dependence on temperature at atmospheric pressure. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2008**, 112, S. 12420-12430.
- [65] Coutinho, J. A., Carvalho, P. J. und Oliveira, N. M.: Predictive methods for the estimation of thermophysical properties of ionic liquids. *Rsc Advances*, **2012**, 2, S. 7322-7346.
- [66] Wasserscheid, P., van Hal, R. und Bösmann, A.: 1-n-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate—an even 'greener' ionic liquid. *Green Chemistry*, **2002**, 4, S. 400-404.
- [67] Ahlrichs, R., Bar, M., Baron, H., Bauernschmitt, R., Bocker, S., Ehrig, M., Eichkorn, K., Elliot, S., Furche, F. und Haase, F.: TURBOMOLE V6. 3.1 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007. **2011**.
- [68] Perdew, J. P.: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, **1986**, 33, S. 8822-8824.
- [69] Perdew, J. P.: Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, **1986**, 34, S. 7406-7406.
- [70] Eichkorn, K., Weigend, F., Treutler, O. und Ahlrichs, R.: Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. *Theoretical Chemistry Accounts*, **1997**, 97, S. 119-124.
- [71] Eichkorn, K., Treutler, O., Öhm, H., Häser, M. und Ahlrichs, R.: Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. *Chemical Physics Letters*, **1995**, 240, S. 283-290.
- [72] Schäfer, A., Huber, C. und Ahlrichs, R.: Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*, **1994**, 100, S. 5829-5835.
- [73] Treutler, O. und Ahlrichs, R.: Efficient molecular numerical integration schemes. *The Journal of Chemical Physics*, **1995**, 102, S. 346-354.
- [74] Klamt, A.: The COSMO and COSMO-RS solvation models. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, **2011**, 1, S. 699-709.
- [75] Klamt, A. und Schüürmann, G.: COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1993**, S. 799-805.
- [76] Eckert, F. und Klamt, A.: Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach. *AIChE Journal*, **2002**, 48, S. 369-385.
- [77] Klamt, A., Jonas, V., Bürger, T. und Lohrenz, J. C. W.: Refinement and Parametrization of COSMO-RS. *The Journal of Physical Chemistry A*, **1998**, 102, S. 5074-5085.
- [78] Beck, M.: *Parameterstudie zur Beurteilung neuer Arbeitsstoffpaare auf Basis Ionischer Flüssigkeiten für Absorptionswärmepumpen*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Masterarbeit, **2013**.

- [79] Jess, S.: *Ionische Flüssigkeiten als Sorptionsmittel für Wärmetransformatoren*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Bachelorarbeit, **2014**.
- [80] Gaim, M.: *Konzept zur solaren Kühlung von PV-Modulen*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Bachelorarbeit, **2014**.
- [81] Ullmann, A.: *Prädiktive und experimentelle Ermittlung von Stoffpaaren für Absorptionskältemaschinen*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Masterarbeit, **2015**.
- [82] Deinhard, B.: *Experimentelle Bestimmung der Viskosität und Dichte von IL-haltigen Mischungen*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Bachelorarbeit, **2015**.
- [83] Sumartschenkowa, I., Verevkin, S., Vasiltsova, T., Bich, E. und Heintz, A.: Experimental Study of Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethyl Sulfate Using Gas-Liquid Chromatography and Transpiration Method. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2006**, 51, S. 2138-2144.
- [84] Wang, J., Wang, D., Li, Z. und Zhang, F.: Vapor pressure measurement and correlation or prediction for water, 1-propanol, 2-propanol, and their binary mixtures with [MMIM][DMP] ionic liquid. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2010**, 55, S. 4872-4877.
- [85] Gesellschaft, V.: *VDI-Wärmeatlas*. Springer Berlin Heidelberg, Wiesbaden, **2005**.
- [86] Mohammad, A.: *Green Solvents I: Properties and Applications in Chemistry*. Springer Netherlands, **2012**.
- [87] Holbrey, J. D., Rogers, R. D., Mantz, R. A., Trulove, P. C., Cocalia, V. A., Visser, A. E., Anderson, J. L., Anthony, J. L., Brennecke, J. F. und Maginn, E. J.: *Ionic liquids in synthesis*, **2008**, Vol. 2, Kap. 57, S. 57-174.
- [88] Freire, M. G., Teles, A. R. R., Rocha, M. A., Schröder, B., Neves, C. M., Carvalho, P. J., Evtuguin, D. V., Santos, L. M. und Coutinho, J. A.: Thermophysical characterization of ionic liquids able to dissolve biomass. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2011**, 56, S. 4813-4822.
- [89] Geng, J.: *Untersuchung der verfahrenstechnischen Potentiale von CO<sub>2</sub>-Minderungsoptionen*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, **2017**.
- [90] Kaita, Y.: Thermodynamic properties of lithium bromide-water solutions at high temperatures. *International Journal of Refrigeration*, **2001**, 24, S. 374-390.
- [91] Adametz, P., Baumgärtner, A., Kohler, T., Obermeier, J., Siebert, D. und Müller, K.: Analysis of the Potential for Improvement of Chemical-Energy Transformation Processes. *Chemical Engineering & Technology*, **2017**, 40, S. 1115-1123.
- [92] Heinz, M.: *Messung des Dampfdrucks von wässrigen Lösungen bei niedrigen Temperaturen*. Hochschule für angewandte Wissenschaften - FH München, Bachelorarbeit, **2011**.
- [93] Karno, A. und Ajib, S.: Thermodynamic analysis of an absorption refrigeration machine with new working fluid for solar applications. *Heat and mass transfer*, **2008**, 45, S. 71-81.
- [94] GESTIS-Stoffdatenbank: Stoffdatenblatt Hydrazin. Online verfügbar unter <https://gestis.dguv.de/data?name=002010>.
- [95] GESTIS-Stoffdatenbank: Stoffdatenblatt Nitromethan. Online verfügbar unter <https://gestis.dguv.de/data?name=038500>.
- [96] Merkaj, R.: *Untersuchung der Eignung von ionischen Flüssigkeiten zur Verwendung als Absorptionsmittel in Absorptionskältemaschinen*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen Nürnberg, Diplomarbeit, **2010**.
- [97] Völkl, J., Müller, K., Mokrushina, L. und Arlt, W.: A Priori Property Estimation of Physical and Reactive CO<sub>2</sub> Absorbents. *Chemical Engineering & Technology*, **2012**, 35, S. 579-583.

- [98] Albert, J. und Müller, K.: A Group Contribution Method for the Thermal Properties of Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2014**, 53, S. 17522-17526.
- [99] Keil, P., Kick, M. und König, A.: Long-Term Stability, Regeneration and Recycling of Imidazolium-based Ionic Liquids. *Chemie Ingenieur Technik*, **2012**, 84, S. 859-866.
- [100] Gharagheizi, F., Sattari, M., Ilani-Kashkouli, P., Mohammadi, A. H., Ramjugernath, D. und Richon, D.: Quantitative structure—property relationship for thermal decomposition temperature of ionic liquids. *Chemical Engineering Science*, **2012**, 84, S. 557-563.
- [101] Kroon, M., Buijs, W., Peters, C. und Witkamp, G.-J.: Quantum Chemical Aided Prediction of the Thermal Decomposition Mechanisms and Temperatures of Ionic Liquids. *Thermochimica Acta - THERMOCHIM ACTA*, **2007**, 465, S. 40-47.
- [102] Lazzús, J. A.: A group contribution method to predict the thermal decomposition temperature of ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*, **2012**, 168, S. 87-93.
- [103] Maton, C., De Vos, N. und Stevens, C.: ChemInform Abstract: Ionic Liquid Thermal Stabilities: Decomposition Mechanisms and Analysis Tools. *Chemical Society reviews*, **2013**, 42, S. 5963-5977.
- [104] Yan, F., Xia, S., Wang, Q. und Ma, P.: Predicting the Decomposition Temperature of Ionic Liquids by the Quantitative Structure–Property Relationship Method Using a New Topological Index. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2012**, 57, S. 805–810.
- [105] Sowmiah, S., Srinivasadesikan, V., Tseng, M.-C. und Chu, Y.-H.: On the chemical stabilities of ionic liquids. *Molecules*, **2009**, 14, S. 3780-3813.
- [106] Efimova, A., Hubrig, G. und Schmidt, P.: Thermal stability and crystallization behavior of imidazolium halide ionic liquids. *Thermochimica Acta*, **2013**, 573, S. 162-169.
- [107] Jirasek, F., Alves, R. A., Damay, J., Vandermeulen, R. A., Bamler, R., Bortz, M., Mandt, S., Kloft, M. und Hasse, H.: Machine Learning in Thermodynamics: Prediction of Activity Coefficients by Matrix Completion. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2020**, 11, S. 981-985.
- [108] Jork, C.: *Optimierung von ionischen Flüssigkeiten als selektive Zusatzstoffe in der thermischen Trenntechnik*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, **2006**.
- [109] Wille, S.: *Modellierung von Verteilungskoeffizienten in mizellaren Systemen und Mikroemulsionen zur Optimierung von Reaktionssystemen*. Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, **2013**.
- [110] Somers, C. M.: *Modeling absorption chillers in ASPEN*. University of Maryland, Masterarbeit, **2009**.
- [111] Kim, D. und Ferreira, C. I.: Analytic modelling of steady state single-effect absorption cycles. *International Journal of Refrigeration*, **2008**, 31, S. 1012-1020.
- [112] Kohlenbach, P. und Ziegler, F.: A dynamic simulation model for transient absorption chiller performance. Part II: Numerical results and experimental verification. *International journal of refrigeration*, **2008**, 31, S. 226-233.
- [113] Kohlenbach, P. und Ziegler, F.: A dynamic simulation model for transient absorption chiller performance. Part I: The model. *International journal of refrigeration*, **2008**, 31, S. 217-225.
- [114] Matsushima, H., Fujii, T., Komatsu, T. und Sekiguchi, K.: A Dynamic Simulation Program with Object-oriented Formulation for Absorption Chillers(Simulation of Pseudo-Fault Conditions in a Solution-Circulation Line). *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu B Hen(Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Part B)(Japan)*, **2004**, 16, S. 1784-1789.
- [115] Lazzarin, R. M., Gasparella, A. und Longo, G. A.: Ammonia-water absorption machines for refrigeration: theoretical and real performances. *International Journal of Refrigeration*, **1996**, 19, S. 239-246.

- [116] Grossman, G. und Zaltash, A.: ABSIM — modular simulation of advanced absorption systems. *International Journal of Refrigeration*, **2001**, 24, S. 531-543.
- [117] Grossman, G.: ABSIM-Modular simulation of absorption systems user's guide and reference. **1998**.
- [118] Beitelmal, M. H. und Patel, C. D.: Model-based approach for optimizing a data center centralized cooling system. **2006**.
- [119] Klein, S. A. und Alvarado, F. L.: Engineering Equation Solver, Academic Professional. **2009**.
- [120] Geng, J.: *Verfahrenstechnisches Potentials von CO2-Minderungsoptionen - CCS und ihre Alternative*. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Präsentation, **2011**.
- [121] Kazakov, A., Magee, J. W., Chirico, R. D., Paulechka, E., Diky, V., Muzny, C. D., Kroenlein, K. und Frenkel, M.: NIST Standard Reference Database 147: NIST Ionic Liquids Database - (ILThermo). Online verfügbar unter <http://ilthermo.boulder.nist.gov>.

## A. Anhang

### A.1 Vergleich der Stoffdaten aus Modell und Experiment

Tabelle A-1: Standardabweichung zwischen prädiktiv und experimentell abgeleiteten Simulationsdaten in der AWP Typ I und AWP Typ II

	COP		f	
	AWP Typ I	AWP Typ II	AWP Typ I	AWP Typ II
Wasser / [EMIM][C2SO4]	0,051	0,029	5,5	4,7
Wasser / [MMIM][2C1PO4]	0,034	0,039	5,3	5,3
Wasser / [DEMA][C1SO3]	0,038	0,037	11,0	3,3
Über alle 3 Stoffpaare	0,040	0,034	7,8	4,5

Tabelle A-2: Abweichung des maximalen COP  $COP_{max}$  zwischen prädiktiv und experimentell abgeleiteten Simulationsdaten (AWP Typ I)

IL	$COP_{max}$		Abweichung zur Literatur
	COSMO-RS	Literatur	COSMO-RS
[EMIM][C2SO4]	0,641	0,676	-5 %
[MMIM][2C1PO4]	0,705	0,750	-6 %
[DEMA][C1SO3]	0,707	0,734	-4 %

Tabelle A-3: Abweichung des Umlaufverhältnisses  $f$  zwischen prädiktiv und experimentell abgeleiteten Simulationsdaten (AWP Typ I)

IL	$f$ bei $COP_{max}$		Abweichung zur Literatur
	COSMO-RS	Literatur	COSMO-RS
[EMIM][C2SO4]	24,9	20,2	23 %
[MMIM][2C1PO4]	7,0	9,4	-26 %
[DEMA][C1SO3]	5,9	10,9	-46 %

Tabelle A-4: Abweichung der Desorbtemperatur  $T_D$  am COP-Maximum zwischen prädiktiv und experimentell abgeleiteten Simulationsdaten (AWP Typ I)

IL	$T_D(COP_{max})$		Abweichung zur Literatur
	COSMO-RS	Literatur	COSMO-RS
[EMIM][C2SO4]	100	110	-9 %
[MMIM][2C1PO4]	85	100	-15 %
[DEMA][C1SO3]	95	100	-5 %

Tabelle A-5: Abweichung des maximalen COP  $COP_{max}$  zwischen prädiktiv und experimentell abgeleiteten Simulationsdaten (AWP Typ II)

	$COP_{max}$		Abweichung zur Literatur
	COSMO-RS	Literatur	COSMO-RS
[EMIM][C2SO4]	0,473	0,454	4 %
[MMIM][2C1PO4]	0,505	0,470	7 %
[DEMA][C1SO3]	0,497	0,467	7 %

Tabelle A-6: Abweichung des Umlaufverhältnisses  $f$  zwischen prädiktiv und experimentell abgeleiteten Simulationsdaten (AWP Typ II)

	$f$ bei $COP_{max}$		Abweichung zur Literatur
	COSMO-RS	Literatur	COSMO-RS
[EMIM][C2SO4]	5,3	7,5	-29 %
[MMIM][2C1PO4]	3,3	4,2	-22 %
[DEMA][C1SO3]	2,5	4,3	-42 %

Tabelle A-7: Abweichung der Kondensatortemperatur  $T_K$  am COP-Maximum zwischen prädiktiv und experimentell abgeleiteten Simulationsdaten (AWP Typ II)

	$T_K(COP_{max})$		Abweichung zur Literatur
	COSMO-RS	Literatur	COSMO-RS
[EMIM][C2SO4]	5	5	0 %
[MMIM][2C1PO4]	6	5	19 %
[DEMA][C1SO3]	5	5	0 %

Tabelle A-8: Vergleich experimenteller Ergebnisse mit der Gruppenbeitragsmethode nach Padászyński und Domańska [56] siehe auch Deinhard [82]

T	20 °C			40 °C			60 °C			80 °C			Wasser- gehalt / Gew.-%
	Exp. / mPa s	Vorh. / mPa s	Abw. / %	Exp. / mPa s	Vorh. / mPa s	Abw. / %	Exp. / mPa s	Vorh. / mPa s	Abw. / %	Exp. / mPa s	Vorh. / mPa s	Abw. / %	
[BMIM][HSO <sub>4</sub> ]	3109	4813	54,8	893	1200	34,4	386	369	-4,4	160	137	-14,5	0,6
[EMIM][HSO <sub>4</sub> ]	986	2557	159	306	675	121	238	219	-7,8	114	85,9	-24,9	1,7
[BMIM][dmp]		608		37,5	204	445	17,3	77,0	344	12,0	33,5	180	2,7
[MMIM][dmp]		357		93,4	140	49,6		58,8		19,6	27,7	41,4	3,9
[EMIM][Ac]	48,0	161	235	39,5	65,1	64,8	8,5	29,9	250	6,0	15,7	162	1,3
[EMIM][NO <sub>3</sub> ]	fest	49,1		18,8	21,2	12,7	10,9	10,9	-0,1	7,1	6,6	-7,6	5,1
[EMIM][DCA]	15,4	17,6	14,7	9,0	10,2	13,9	7,2	6,8	-5,8	4,3	5,0	18,0	1,3

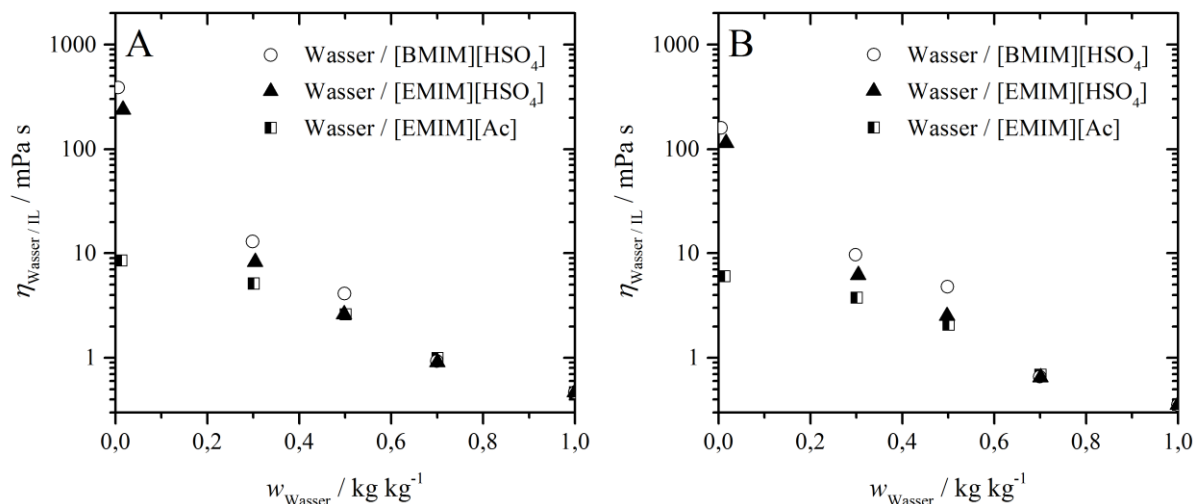


Abbildung A-1: Viskosität  $\eta$  in Abhängigkeit des Mengenanteils Wasser  $w_{\text{Wasser}}$  bei verschiedenen Temperaturen (A: 60 °C, B: 80 °C)

Tabelle A-9: Angepasste Parameter nach Gleichung (2-40) für die Viskosität der Mischungen Wasser / IL

	$w_{\text{Wasser}}$ Gew.-%	A	B	$\sigma$ mPa s
[EMIM][Ac]	0	-8,85	3697	0,18
	30	-5,90	2529	0,06
	50	-5,00	2001	0,07
	70	-6,99	2331	0,02
	100	-6,14	1796	0,02
[EMIM][HSO <sub>4</sub> ]	0	-5,22	3514	0,15
	30	-2,71	1618	0,10
	50	-1,55	852	0,06
	70	-6,17	2025	0,01
	100	-6,14	1796	0,02
[BMIM][HSO <sub>4</sub> ]	0	-9,42	5113	0,06
	30	0,15	760	0,11
	50	0,07	487	0,11
	70	-6,53	2155	0,02
	100	-6,14	1796	0,02

Tabelle A-10: Angepasste Parameter nach Gleichung (4-1) für die Dichte  $\rho$  der Mischungen Wasser / IL

	$w_{Wasser}$ Gew.-%	$\rho_0$ g cm <sup>-3</sup>	$\rho_1$ g cm <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup>	$\sigma$ g cm <sup>-3</sup>
[EMIM][Ac]	30	1,32028	-0,00080	0,0023
	50	1,30594	-0,00083	0,0020
	70	1,26434	-0,00078	0,0033
[EMIM][HSO4]	30	1,43236	-0,00067	0,0002
	50	1,35826	-0,00065	0,0005
	70	1,28846	-0,00066	0,0016
[BMIM][HSO4]	30	1,38643	-0,000671	0,0013
	50	1,33776	-0,000696	0,0002
	70	1,26744	-0,000644	0,0009

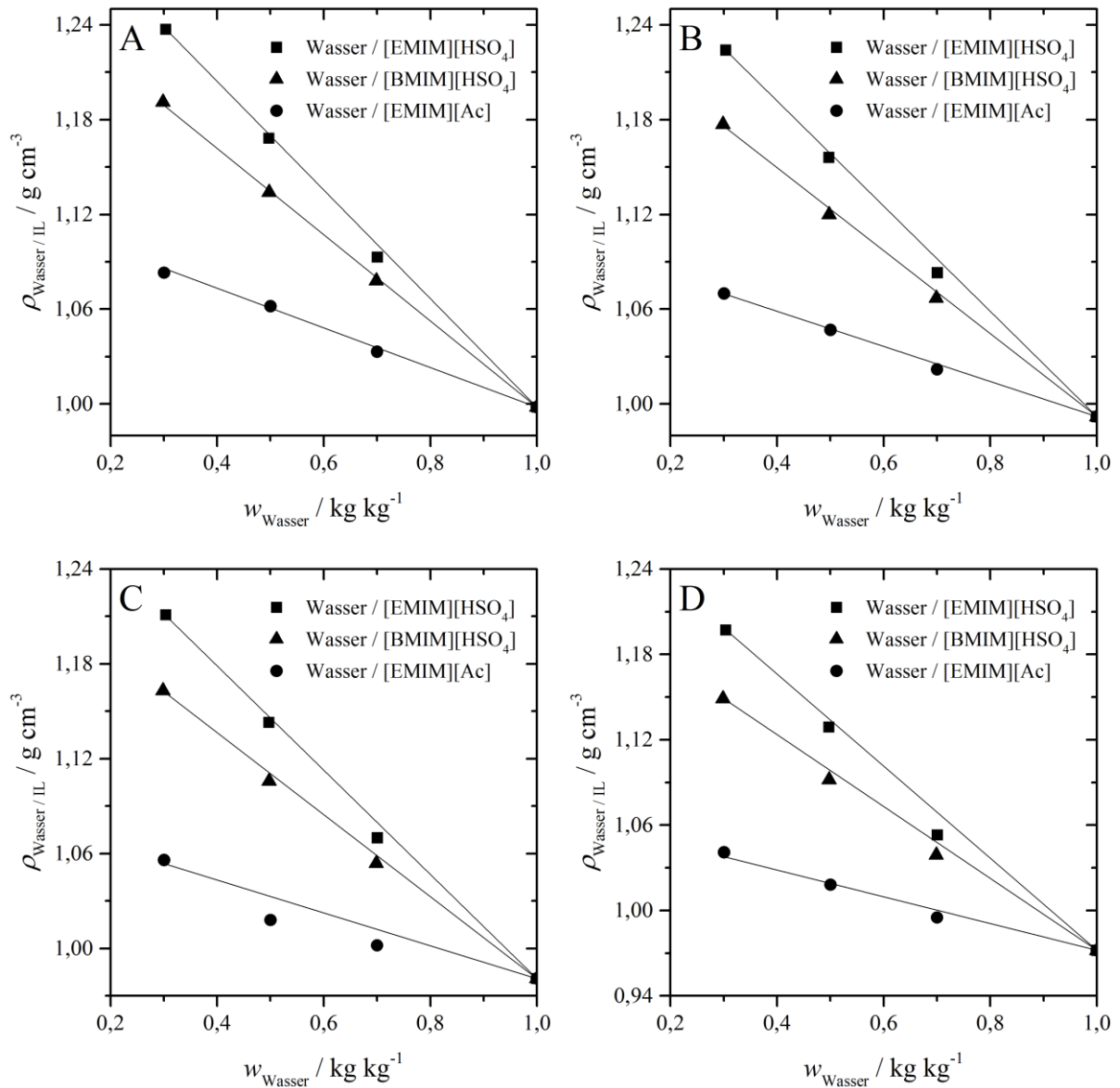


Abbildung A-2: Dichte  $\rho$  in Abhängigkeit des Mengenanteils Wasser  $w_{\text{Wasser}}$  für ausgewählte Stoffpaare bei verschiedenen Temperaturen (A: 20 °C, B: 40 °C, C: 60 °C, D: 80 °C) siehe auch Deinhard [82]

## A.2 Parameterstudie

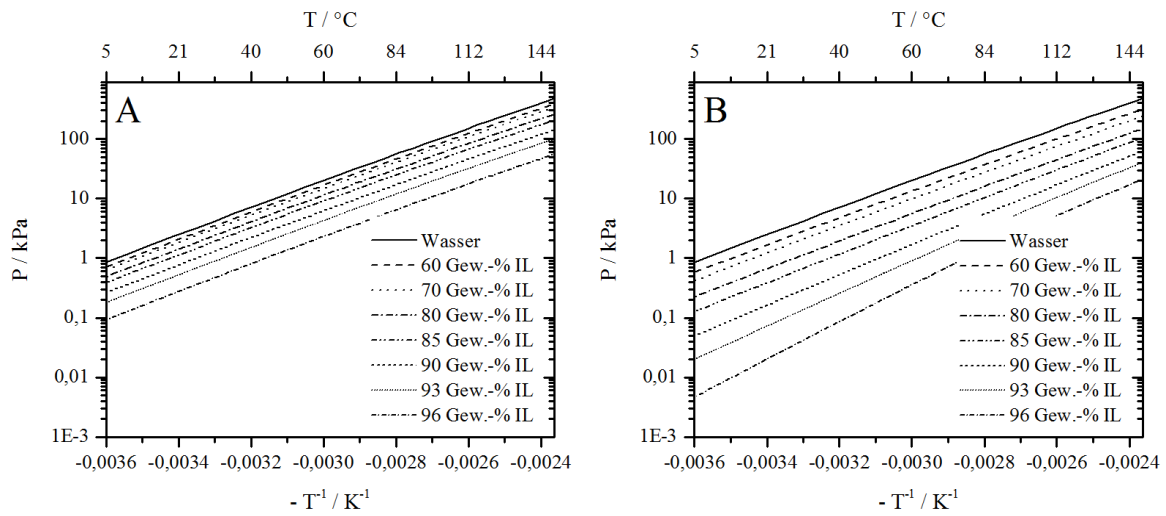


Abbildung A-3: Dühring Plots der Beispielstoffpaare aufgetragen über den Kehrwert der Temperatur  $T$  (A: Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>], B: Wasser / [MMIM][dmp])

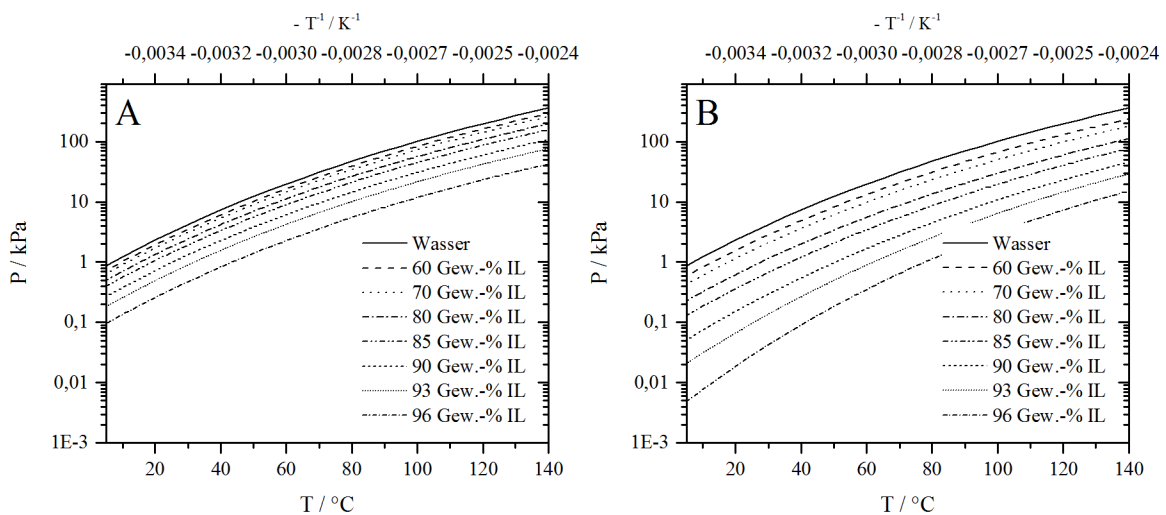


Abbildung A-4: Dühring Plots der Beispielstoffpaare aufgetragen über die Temperatur  $T$  (A: Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>], B: Wasser / [MMIM][dmp])

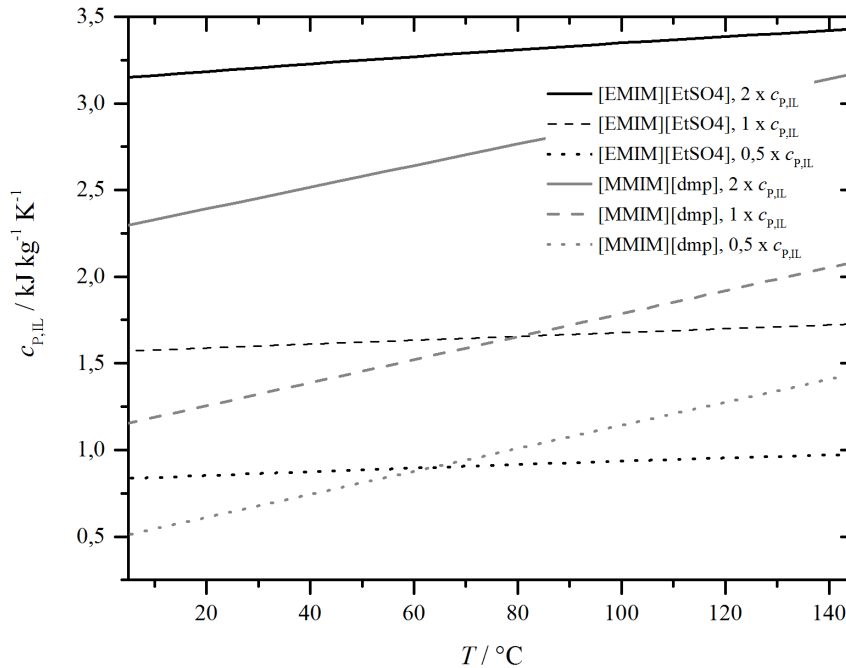


Abbildung A-5: Isobare spezifische Wärmekapazität  $c_p$  in Abhängigkeit von Temperatur  $T$  für die Parametervariation der Ionischen Flüssigkeiten [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und [MMIM][dmp]

Tabelle A-11: COP-Ergebnis der Einfach- und Doppelvariationen für Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] als Referenzstoffsystem in der AWP Typ I

	Referenz	$2 \cdot c_{p_{KM}}$	$0,5 \cdot c_{p_{KM}}$	$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$2 \cdot c_{p_{AM}}$	$0,5 \cdot c_{p_{AM}}$
<b>Referenz</b>	0,690	0,608	0,729	0,820	0,509	0,557	0,775
<b><math>2 \cdot c_{p_{KM}}</math></b>	0,608	-	-	0,767	0,399	0,496	0,677
<b><math>0,5 \cdot c_{p_{KM}}</math></b>	0,729	-	-	0,845	0,563	0,585	0,821
<b><math>2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}</math></b>	0,820	0,767	0,845	-	-	0,720	0,876
<b><math>0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}</math></b>	0,509	0,399	0,563	-	-	0,369	0,615
<b><math>2 \cdot c_{p_{AM}}</math></b>	0,557	0,496	0,585	0,720	0,369	-	-
<b><math>0,5 \cdot c_{p_{AM}}</math></b>	0,775	0,677	0,821	0,876	0,615	-	-

Tabelle A-12: COP-Ergebnis der Einfach- und Doppelvariationen für Wasser / [MMIM][dmp] als Referenzstoffsystem in der AWP Typ II

	Referenz	$2 \cdot c_{p_{KM}}$	$0,5 \cdot c_{p_{KM}}$	$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$2 \cdot c_{p_{AM}}$	$0,5 \cdot c_{p_{AM}}$
<b>Referenz</b>	0,751	0,657	0,795	0,861	0,584	0,700	0,779
<b><math>2 \cdot c_{p_{KM}}</math></b>	0,657	-	-	0,803	0,452	0,616	0,680
<b><math>0,5 \cdot c_{p_{KM}}</math></b>	0,795	-	-	0,887	0,650	0,740	0,826
<b><math>2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}</math></b>	0,861	0,803	0,887	-	-	0,827	0,879
<b><math>0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}</math></b>	0,584	0,452	0,650	-	-	0,524	0,628
<b><math>2 \cdot c_{p_{AM}}</math></b>	0,700	0,616	0,740	0,827	0,524	-	-
<b><math>0,5 \cdot c_{p_{AM}}</math></b>	0,779	0,680	0,826	0,879	0,628	-	-

Tabelle A-13: COP, Umlaufverhältnis  $f$ , maximaler COP  $COP_{max}$  und Arbeitsbereich  $\Delta T_{Arbeit}$  für VLE-Variationen 1 bis 5 in der AWP Typ II

Variation	COP ( $T_K = 20\text{ °C}$ )	$f$ ( $T_K = 20\text{ °C}$ )	$COP_{max}(T_K)$	$\Delta T_{Arbeit}$
VLE-Variation 1	0,462	7,5	0,463 ( $T_K = 10\text{ °C}$ )	[10; 45] = 35 K
VLE-Variation 2	0,460	10,2	0,460 ( $T_K = 25\text{ °C}$ )	[10; 45] = 35 K
VLE-Variation 3	0,461	3,1	0,462 ( $T_K = 30\text{ °C}$ )	[10; 50] = 40 K
VLE-Variation 4	0,416	3,1	0,416 ( $T_K = 20\text{ °C}$ )	[10; 50] = 40 K
VLE-Variation 5	0,455	3,1	0,457 ( $T_K = 40\text{ °C}$ )	[10; 50] = 40 K

Tabelle A-14: COP-Ergebnis der Einfach- und Doppelvariationen für Wasser / [EMIM][EtSO4] als Referenzstoffsystem in der AWP Typ II

	Referenz	$2 \cdot cp_{KM}$	$0,5 \cdot cp_{KM}$	$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$2 \cdot cp_{AM}$	$0,5 \cdot cp_{AM}$
Referenz	0,447	0,411	0,462	0,475	0,372	0,434	0,452
$2 \cdot cp_{KM}$	0,411	-	-	0,459	0,281	0,395	0,418
$0,5 \cdot cp_{KM}$	0,462	-	-	0,482	0,408	0,450	0,466
$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	0,475	0,459	0,482	-	-	0,471	0,477
$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	0,372	0,281	0,408	-	-	0,319	0,389
$2 \cdot cp_{AM}$	0,434	0,395	0,450	0,471	0,319	-	-
$0,5 \cdot cp_{AM}$	0,452	0,418	0,466	0,477	0,389	-	-

Tabelle A-15: COP-Ergebnis der Einfach- und Doppelvariationen für Wasser / [MMIM][dmp] als Referenzstoffsystem in der AWP Typ II

	Referenz	$2 \cdot cp_{KM}$	$0,5 \cdot cp_{KM}$	$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$2 \cdot cp_{AM}$	$0,5 \cdot cp_{AM}$
Referenz	0,492	0,460	0,505	0,496	0,483	0,490	0,493
$2 \cdot cp_{KM}$	0,460	-	-	0,480	0,415	0,458	0,461
$0,5 \cdot cp_{KM}$	0,505	-	-	0,503	0,511	0,504	0,506
$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	0,496	0,480	0,503	-	-	0,495	0,497
$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	0,483	0,415	0,511	-	-	0,479	0,485
$2 \cdot cp_{AM}$	0,490	0,458	0,504	0,495	0,479	-	-
$0,5 \cdot cp_{AM}$	0,493	0,461	0,506	0,497	0,485	-	-

### A.3 Entwicklung der Auswahlmethodik

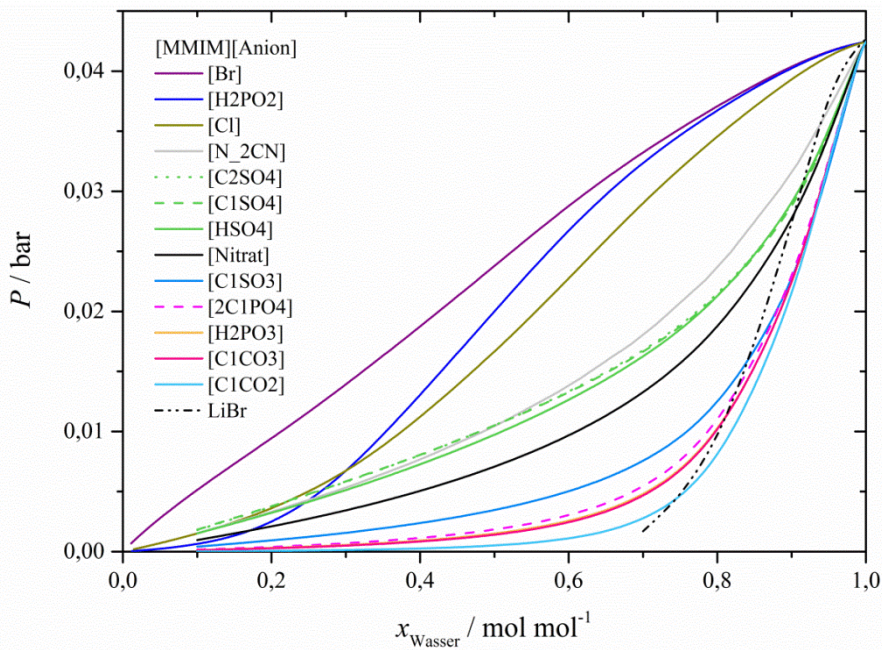


Abbildung A-6: Druck  $P$  in Abhängigkeit des Molmengenanteils Wasser  $x_{\text{Wasser}}$  in der Mischung Wasser / [MMIM][Anion] sowie Wasser/ LiBr bei 30 °C

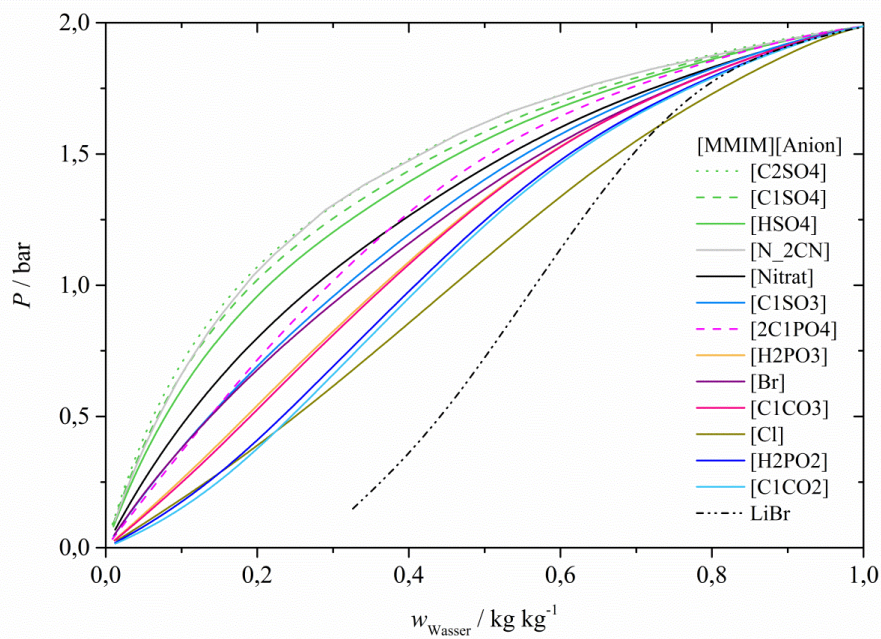


Abbildung A-7: Druck  $P$  in Abhängigkeit des Mengenanteils Wasser  $w_{\text{Wasser}}$  in der Mischung Wasser / [MMIM][Anion] sowie Wasser/ LiBr bei 120 °C

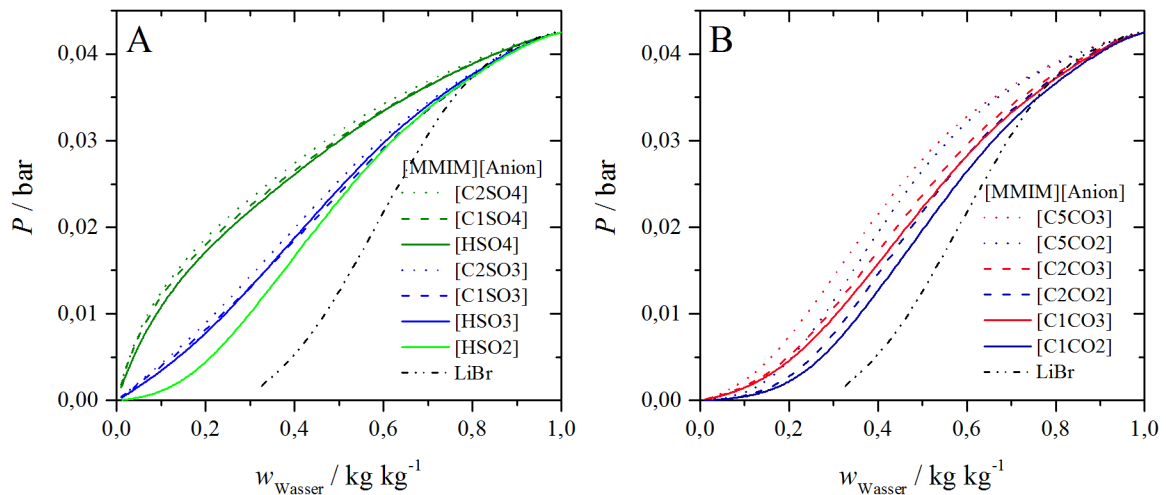


Abbildung A-8: Druck  $P$  in Abhängigkeit des Mengenanteils Wasser  $w_{\text{Wasser}}$  in verschiedenen Mischungen (A: Wasser / [MMIM][ $\text{R}_1\text{SO}_x$ ] mit  $x = 2, 3, 4$  und B: Wasser / [MMIM][ $\text{R}_1\text{CO}_x$ ] mit  $x = 2, 3$ ) sowie Wasser/ LiBr bei  $30^\circ\text{C}$

Tabelle A-16: Leistungskennzahlen der verschiedenen Anion-Typen im Vergleich (Typ I)

IL	COP (120°C)	COP <sub>max</sub>	$T_b(\text{COP}_{\text{max}})$
[MMIM][Nitrat]	0,770	0,777	100
[MMIM][HSO4]	0,748	0,760	100
[MMIM][C1SO4]	0,716	0,726	105
[MMIM][N_2CN]	0,709	0,720	100
[MMIM][C1CO3]	0,705	0,718	90
[MMIM][2C1PO4]	0,699	0,709	95
[MMIM][C2CO3]	0,698	0,711	90
[MMIM][C2SO4]	0,695	0,704	105
[MMIM][C1CO2]	0,684	0,709	85
[MMIM][C5CO3]	0,682	0,696	90
[MMIM][C2CO2]	0,679	0,704	85
[MMIM][2C1PO3]	0,679	0,697	90
[MMIM][2C1PO2]	0,671	0,703	85
[MMIM][C5CO2]	0,664	0,688	90
[MMIM][2C2PO2]	0,661	0,690	85

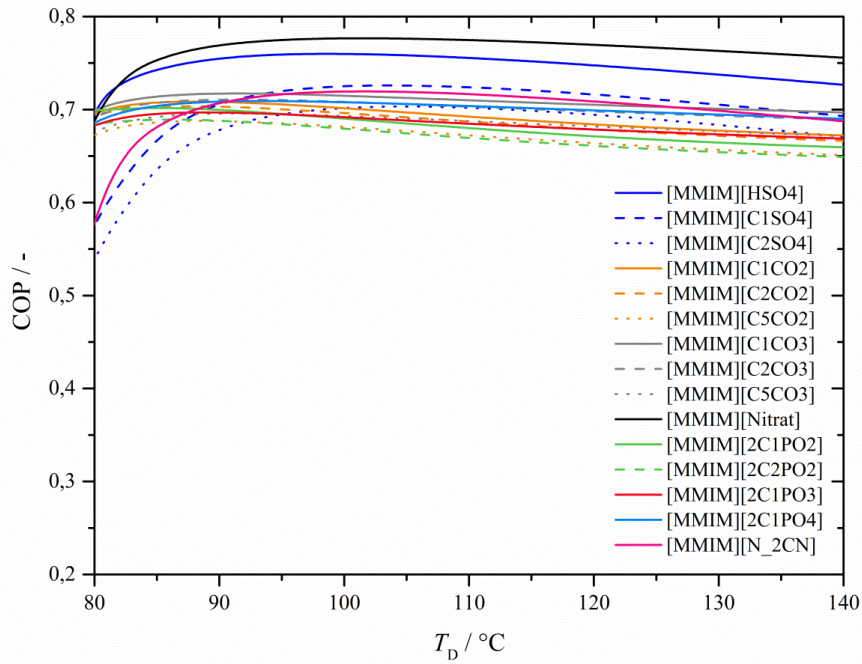


Abbildung A-9: COP in Abhängigkeit der Desorbtemperatur  $T_D$  für verschiedene Anionen (AWP Typ I) – vollständige Darstellung

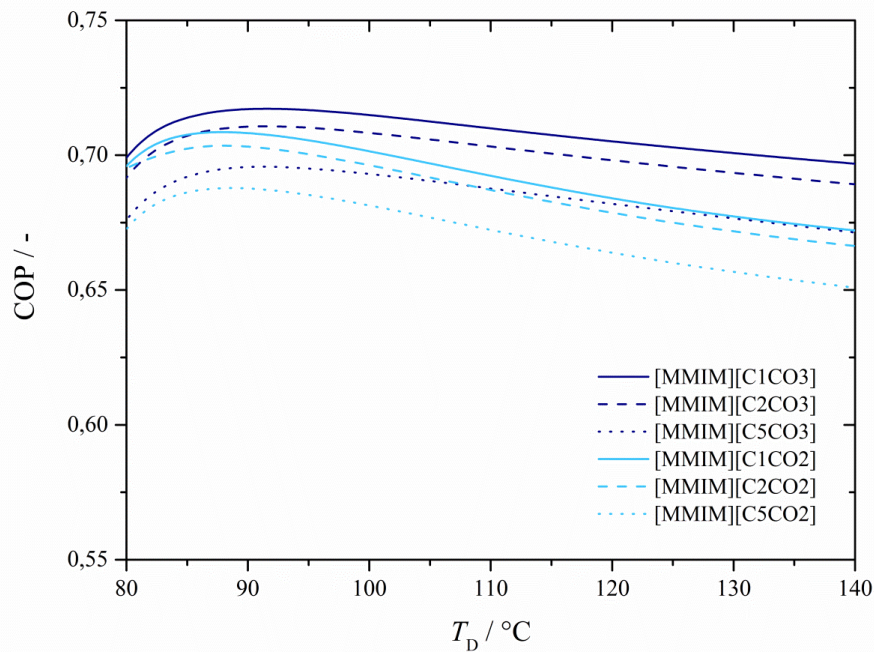


Abbildung A-10: COP in Abhängigkeit der Desorbtemperatur  $T_D$  für verschiedene Carbonyl-Anionen (AWP Typ I)

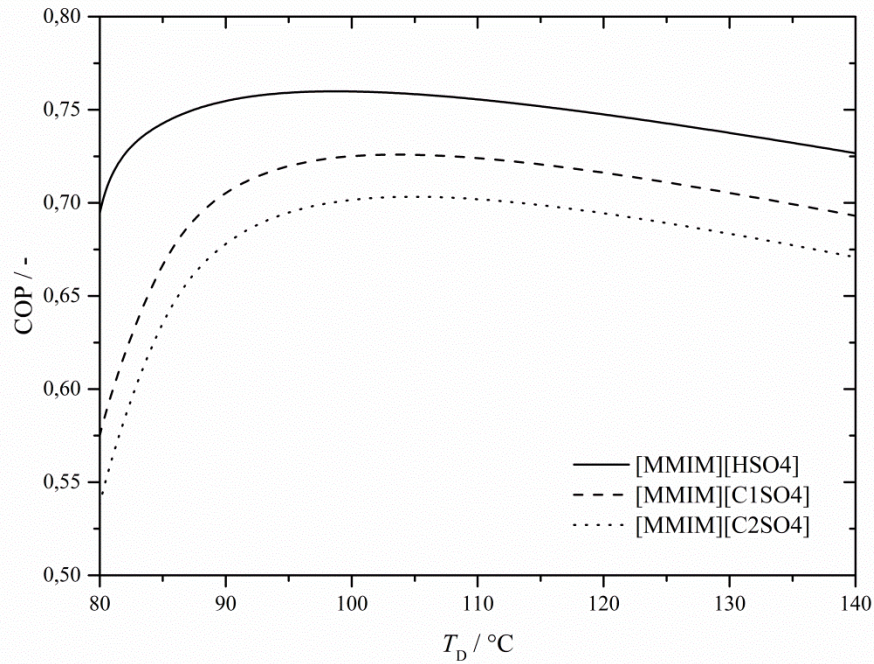


Abbildung A-11: COP in Abhängigkeit der Desorbtemperatur  $T_D$  für verschiedene Sulfat-Anionen (AWP Typ I)

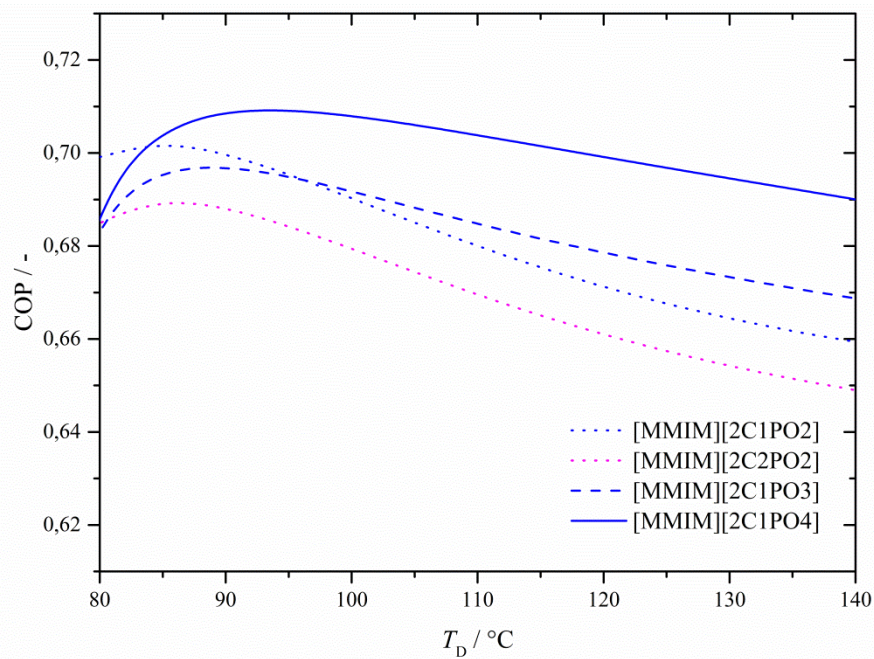
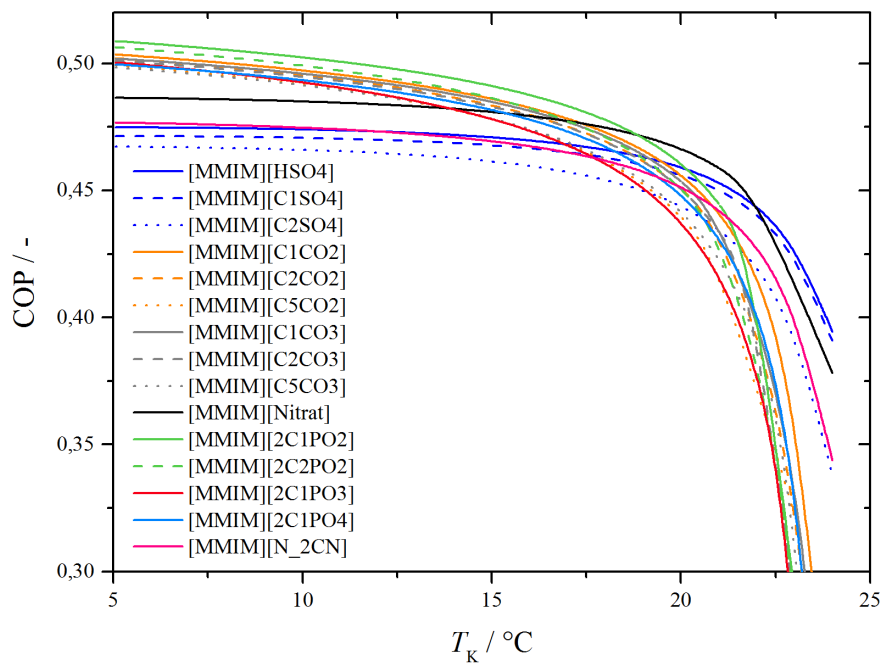


Abbildung A-12: COP in Abhängigkeit der Desorbtemperatur  $T_D$  für verschiedene phosphorbasierte Anionen (AWP Typ I)

Tabelle A-17: Leistungskennzahlen der verschiedenen Anion-Typen im Vergleich (Typ II)

IL	$COP_{max}$	$T_K(COP_{max})$
[MMIM][2C1PO2]	0,509	5
[MMIM][2C2PO2]	0,506	5
[MMIM][C1CO2]	0,504	5
[MMIM][C2CO2]	0,502	5
[MMIM][2C1PO3]	0,502	5
[MMIM][C1CO3]	0,502	5
[MMIM][C2CO3]	0,501	5
[MMIM][2C1PO4]	0,500	5
[MMIM][Nitrat]	0,486	5
[MMIM][N_2CN]	0,477	5
[MMIM][HSO4]	0,475	5
[MMIM][C1SO4]	0,471	5
[MMIM][C2SO4]	0,467	5

Abbildung A-13: COP in Abhängigkeit der Kondensatortemperatur  $T_K$  für verschiedene Anion-Typen (AWP Typ II) – vollständige Darstellung

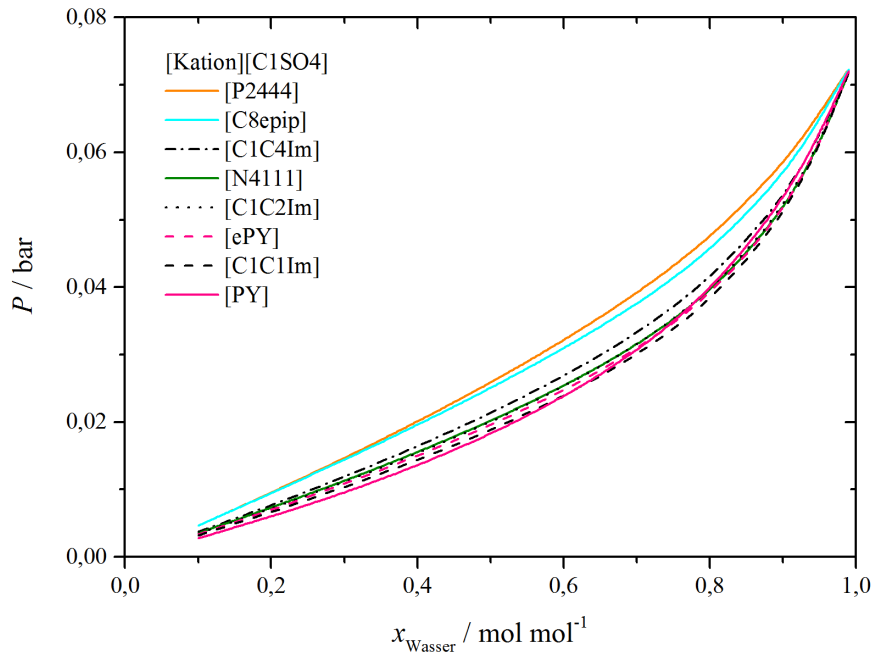


Abbildung A-14: Druck  $P$  in Abhängigkeit des Molmengenanteils Wasser  $x_{\text{Wasser}}$  in der Mischung Wasser / [Kation][C1SO4] bei 40 °C

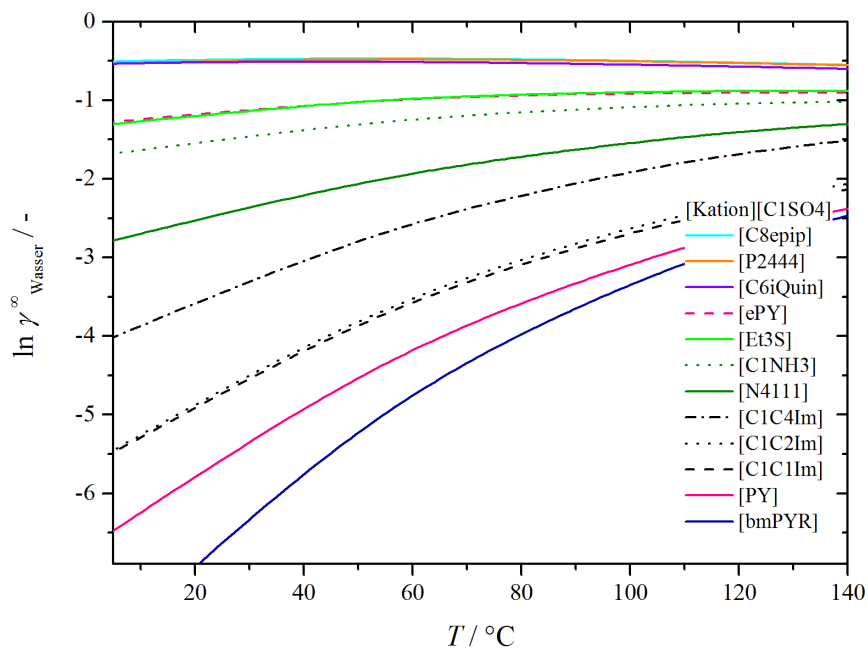


Abbildung A-15: Grenzaktivitätskoeffizient  $\gamma^\infty$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  für verschiedene Kation-Typen

Tabelle A-18: Leistungskennzahlen der verschiedenen Kation-Typen im Vergleich (Typ I)

<b>IL</b>	<b>COP (120 °C)</b>	<b>COP<sub>max</sub></b>	<b>T<sub>b</sub>(COP<sub>max</sub>)</b>
[C1C1Im][C1SO4]	0,767	0,787	90
[N4111][C1SO4]	0,750	0,769	90
[PY][C1SO4]	0,740	0,758	90
[ePY][C1SO4]	0,727	0,750	90
[P2444][C1SO4]	0,562	0,600	90
[C8epip][C1SO4]	0,553	0,594	90
[C1C2Im][C1SO4]	0,553	0,570	100
[C1C4Im][C1SO4]	0,510	0,526	100

Tabelle A-19: Leistungskennzahlen der verschiedenen Kation-Typen im Vergleich (Typ II)

<b>IL</b>	<b>COP<sub>max</sub></b>
[PY][C1SO4]	0,452
[C1C1Im][C1SO4]	0,442
[ePy][C1SO4]	0,438
[C1C2Im][C1SO4]	0,437
[C1C4Im][C1SO4]	0,424
[N4111][C1SO4]	0,424
[P2444][C1SO4]	0,374
[C8epip][C1SO4]	0,364

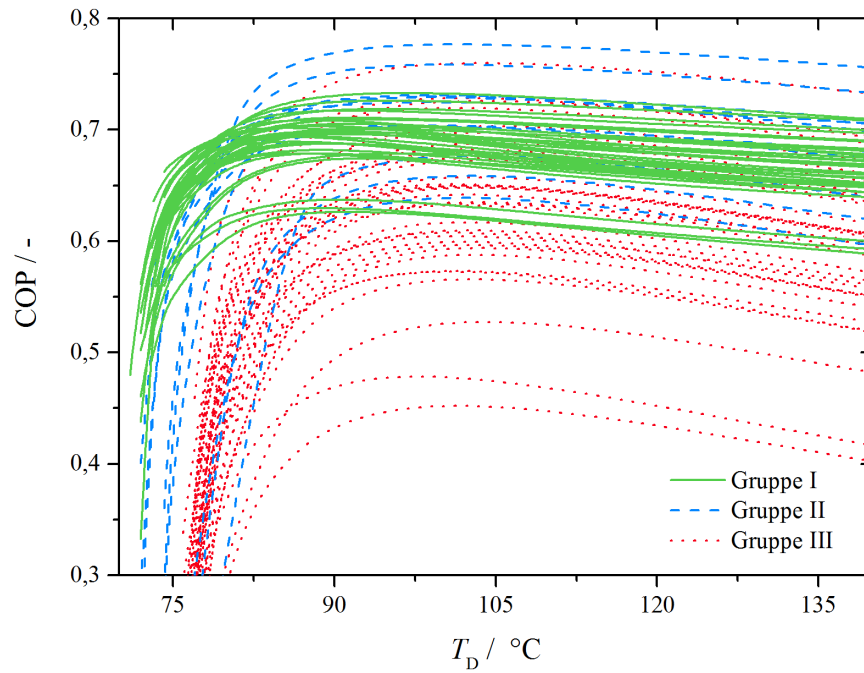


Abbildung A-16: COP in Abhängigkeit von der Desorbtemperatur  $T_D$  gruppiert in drei Löslichkeitstypen (AWP Typ I)

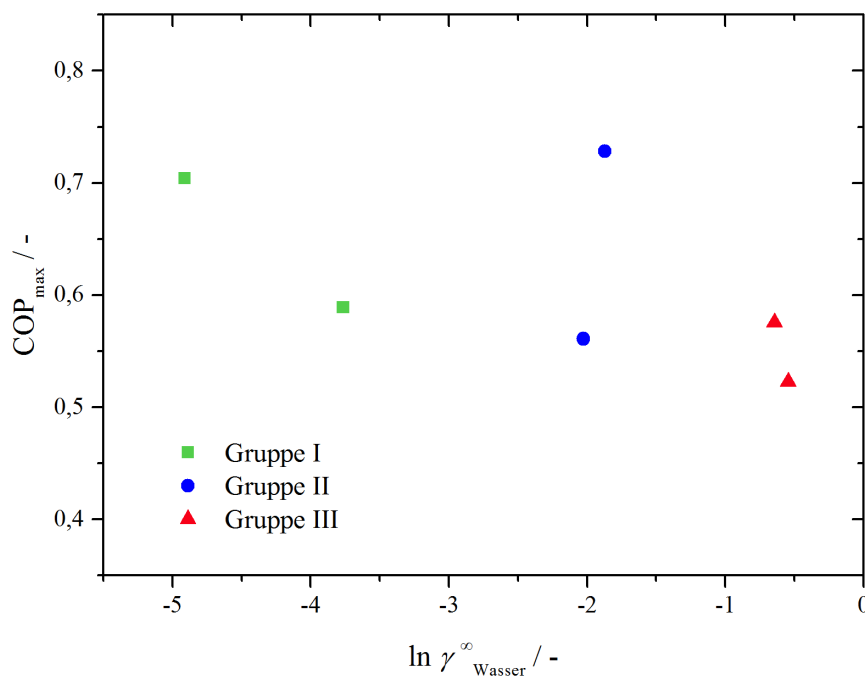


Abbildung A-17: Maximaler COP  $COP_{max}$  in Abhängigkeit des Grenzaktivitätskoeffizienten  $\gamma^{\infty}$  der Beispielstoffpaare (AWP Typ I)

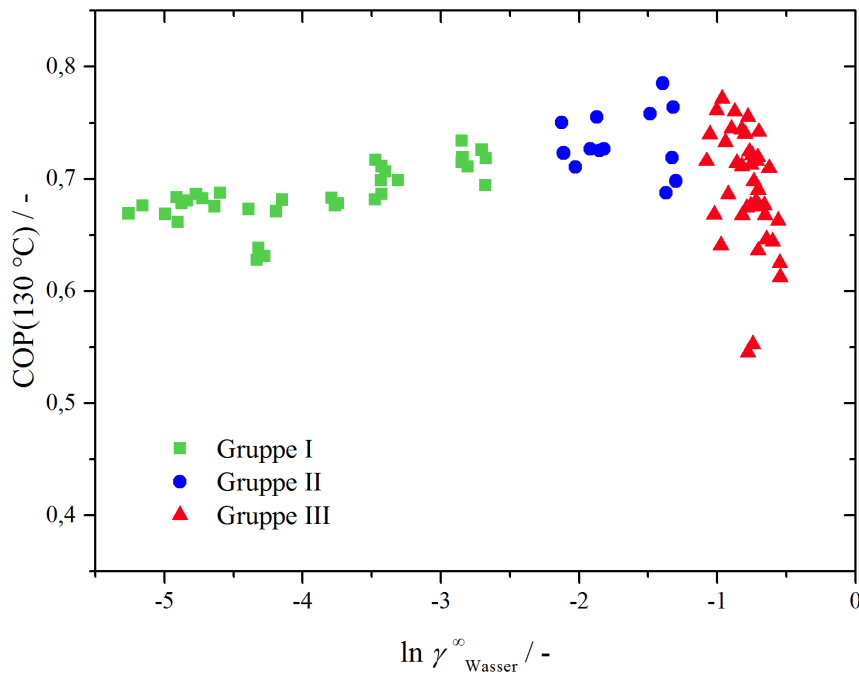


Abbildung A-18: COP der AWP Typ I in Abhängigkeit des Grenzaktivitätskoeffizienten  $\gamma^{\infty}$  bei 130 °C gruppiert in drei Löslichkeitstypen

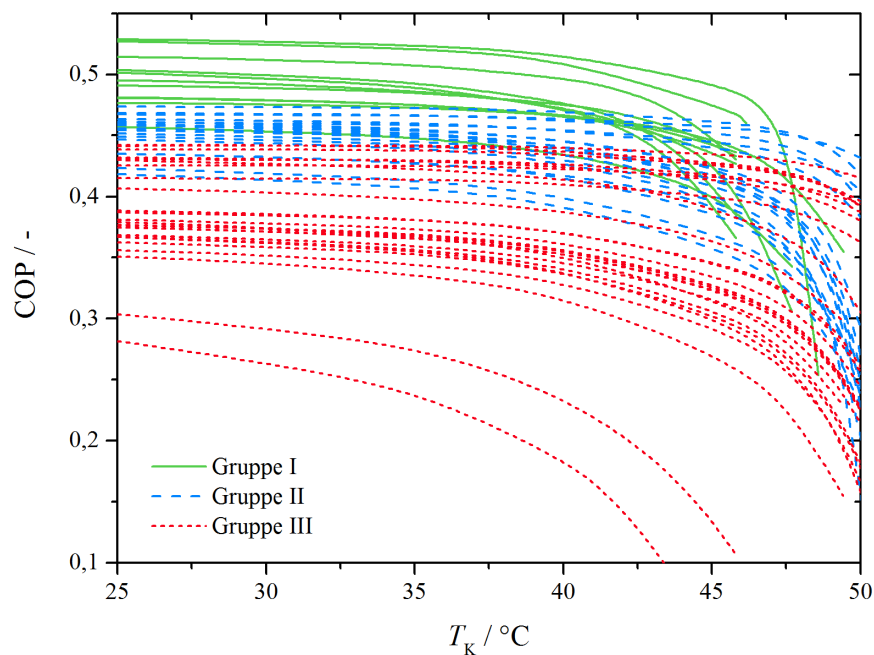


Abbildung A-19: COP der AWP Typ II in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur  $T_K$  gruppiert in drei Löslichkeitstypen – vollständige Darstellung

### A.4 Vergleich der Topkandidaten

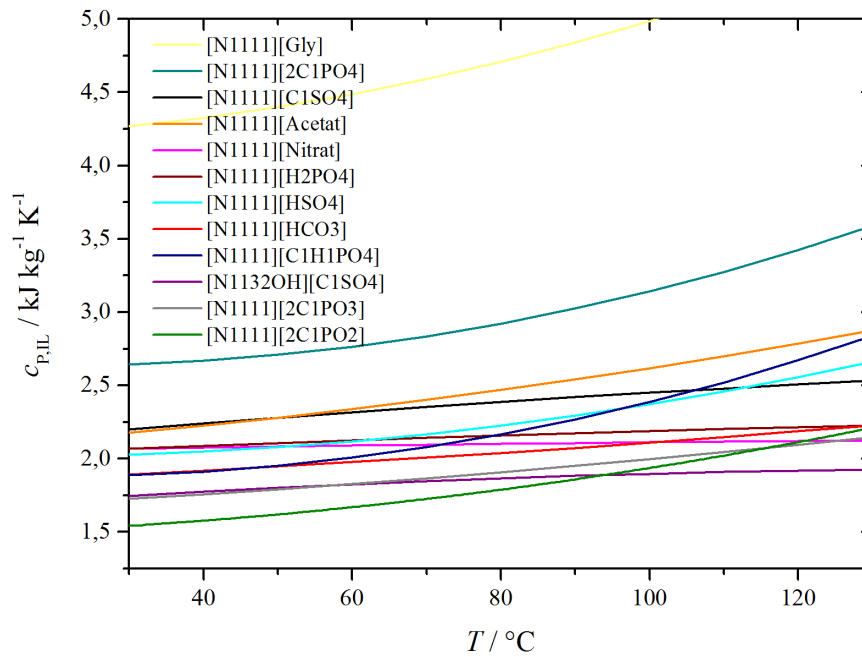


Abbildung A-20: Spezifische Wärmekapazität  $c_p$  der ausgewählten TOP Ionischen Flüssigkeiten

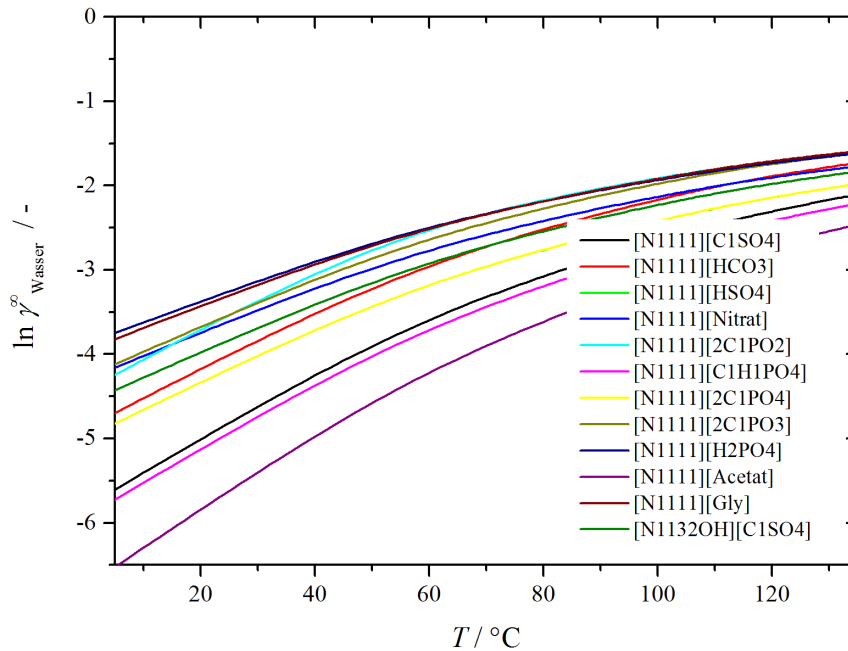


Abbildung A-21: Grenzaktivitätskoeffizient  $\gamma^\infty$  von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  der TOP Wasser / IL-Paare

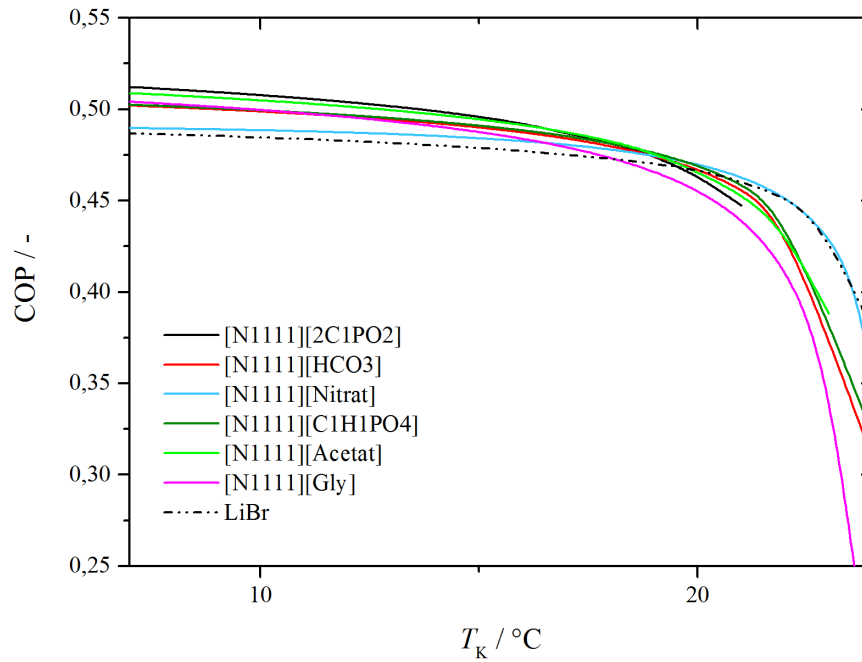


Abbildung A-22: COP in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur  $T_K$  für Wasser / LiBr im Vergleich zu den TOP Wasser / IL-Paaren (AWP Typ II) – erweiterte Darstellung

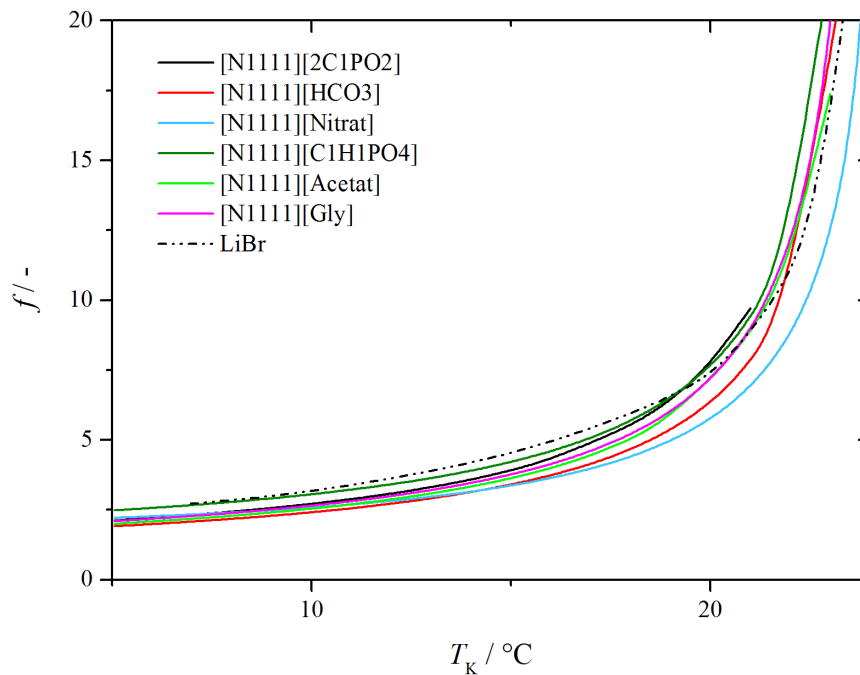


Abbildung A-23: Umlaufverhältnis  $f$  in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur  $T_K$  für Wasser / LiBr im Vergleich zu den TOP Wasser / IL-Paaren (AWP Typ II) – erweiterte Darstellung

### A.5 Vorgehen zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten

Die Schritte zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten werden in Abbildung A-24 schematisch wiedergegeben. Die Abbildung zeigt zudem die Zwischendateiformate zur Erstellung der COSMOtherm input-Files auf. Das Ausgangsmolekül wird in HyperChem™ als \*.hin-File gezeichnet. Aus diesem leitet sich nach Konformeranalyse der Dateityp \*.hcs ab. Die \*.hcs-Files werden in \*.coord-Files mit der Anwendung „XYZ-File-Creator for Hyperchem“ umgeschrieben und in dieser Form der TURBOMOLE-Rechnung zugeführt. Es entstehen daraus Dateien im Format \*.cosmo, die für die COSMOtherm-Rechnungen verwendet werden. Je Komponente, das heißt je Ion und je Kältemittel, erfolgt diese Prozedur einmalig. Die Informationen zur Beschreibung der Komponente werden in einer Datenbank gesammelt und dienen allen nachfolgenden Berechnungen als Grundlage.

Zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten des Kältemittels in einer IL-Mischung ist die Zusammensetzung des Salzes aus Kation und Anion zu berücksichtigen. COSMOtherm (C) nimmt Kation und Anion als vollständig dissoziiert an, das heißt zusammen mit dem Kältemittel als ternäres System, während im Experimentellen (E) von einem Gesamtmolekül (binäres System) ausgegangen wird [50].

$$x_i^{\text{binär}} = \frac{n_i}{n_i + n_{\text{IL}}} \quad (\text{A-1})$$

$$x_i^{\text{ternär}} = \frac{n_i}{n_i + n_{\text{Kation}} + n_{\text{Anion}}} \quad (\text{A-2})$$

Für einfach- sowie mehrfachgeladenen Ionen ist folglich eine Korrektur des ermittelten Aktivitätskoeffizienten durchzuführen, wobei gilt:

$$x_i^{\text{E}} \gamma_i^{\text{E}} = x_i^{\text{C}} \gamma_i^{\text{C}} \quad (\text{A-3})$$

Die Korrektur ist bei Vorgabe der Zusammensetzung  $x_i^{\text{C}}$  (Definition des input-Files \*.inp) sowie der nachfolgenden Errechnung der realen Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^{\text{E}}$  (Korrektur des output-Files \*.out) durchzuführen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür ein Excelmakro verfasst, welches die Korrektur auf die input- sowie output-Files automatisiert anwendet. Die Konzentration  $x_i^{\text{E}}$  wird in binärer Sichtweise vorgegeben und das Ergebnis in Form des „binären Aktivitätskoeffizienten“  $\gamma_i^{\text{E}}$  ausgegeben. Die Berechnung beliebiger Kältemittel / IL-Paarungen bei variabler Temperatur und Zusammensetzung ist somit möglich.

Zur Untersuchung potentieller Stoffpaare für Absorptionswärmepumpen wurde eine Datenbank mit Hilfe obiger Methodik erstellt und angewandt. Die Datenbank enthält Kältemittel, Kationen

und Anionen als \*.cosmo-Files, die als Ausgangspunkt jeder COSMO-RS Berechnung dienen. Die Daten wurden für Berechnungen auf dem TZVP-Level erstellt. Neben 204 Kältemitteln stehen 150 Kationen und 140 Anionen zur Verfügung. Vereinfacht kann das Modell mit einer Matrix verglichen werden, die eine systematische Berechnung aller möglichen Kombinationen ermöglicht. Es ergeben sich unter Anwendung von Gleichung (A-4) rein rechnerisch 11.700 IL-Kombinationen je Kältemittel KM.

$$n_{\text{Stoffpaare}} = n_{\text{Kation}} \cdot n_{\text{Anion}} \cdot n_{\text{KM}} \quad (\text{A-4})$$

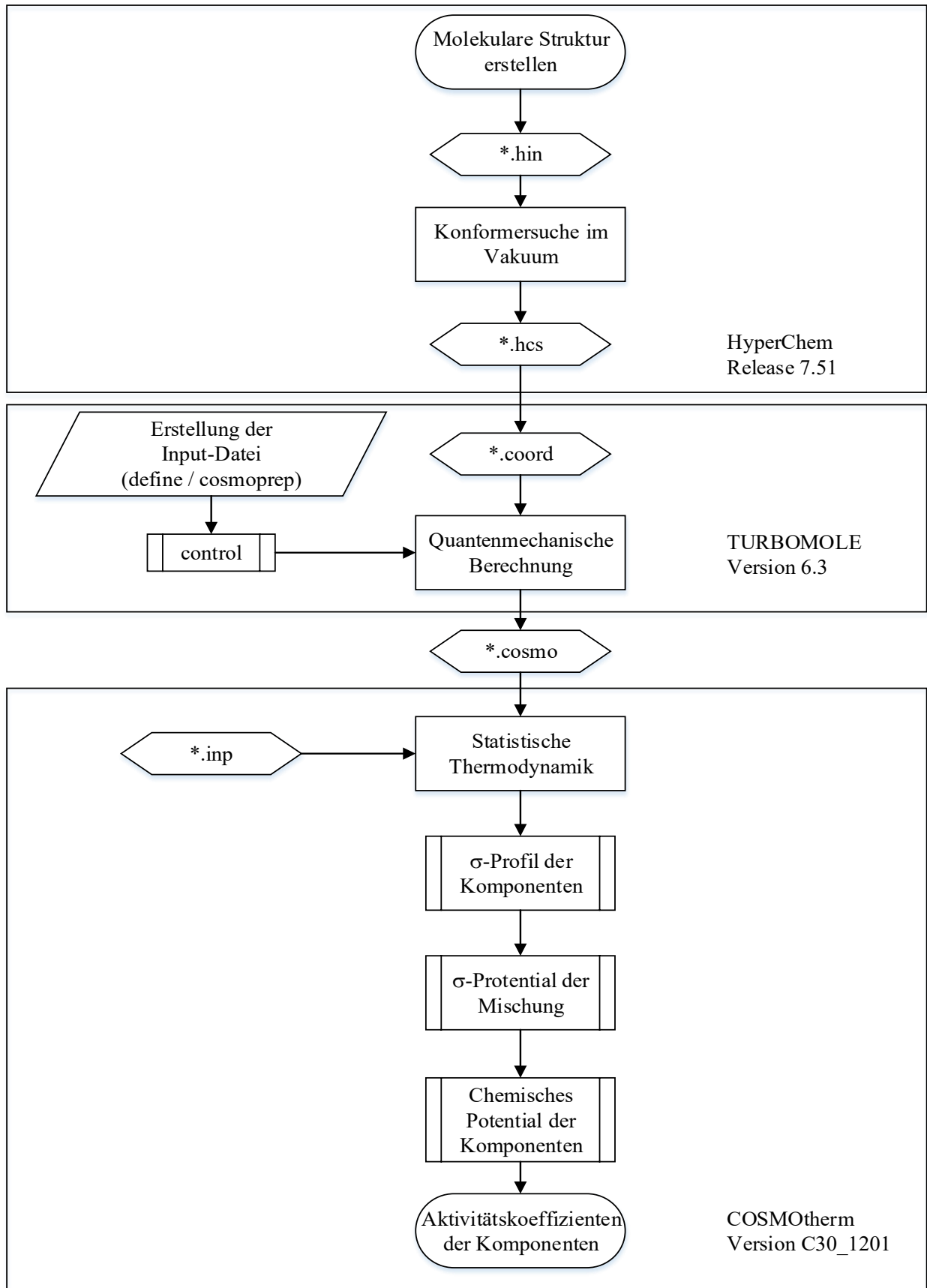


Abbildung A-24: Flussdiagramm zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten nach Jork [108] und Wille [109]

## A.6 Modellierung der Absorptionswärmepumpe

Das System Absorptionswärmepumpe wurde bereits mehrfach unter ähnlichen Anforderungen modelliert und in der Literatur [25, 110-114] beschrieben. Lazzarin et al. [115] modellierten z.B. die Absorptionskältemaschine mit dem Stoffpaar Ammoniak / Wasser. Die Veröffentlichung von Somers et al. [25] beschreibt die Modellierung der Absorptionswärmepumpe Typ I des Stoffsystems Wasser / LiBr. Zur Modellierung der Absorptionswärmepumpe wurde verschiedene Software, wie die Absorptionssoftware *ABSIM* [116, 117] und *Engineering Equation Solver (EES)* [118, 119] eingesetzt. In Somers [110] wurde erstmals Aspen Plus® als Simulationsumgebung zur Modellierung der Absorptionswärmepumpe untersucht. Hier konnte ein valides Modell – für ein- und zweistufige Absorptionskältemaschinen der Absorptionswärmepumpen Typ I nachgewiesen werden. Dabei wurden mit dem Modell Genauigkeiten von 3 % (einstufige Absorptionswärmepumpe) bzw. 5% (zweistufige Absorptionswärmepumpe) bezüglich der Hauptprozessparameter erzielt [110]. Aufgrund der Einfachheit und Zugänglichkeit wird das Simulationsmodell von Somers et al. [25] als Vorlage der Simulationen dieser Arbeit genutzt. Von der Vorlage der Absorptionswärmepumpe Typ I nach Somers et al. wurde auch der Wärmetransformator (= Absorptionswärmepumpe Typ II) abgeleitet. Die Berechnungsmethoden der Einheiten Absorber, Desorber, etc. wurden auf Stoffsysteme mit Ionischen Flüssigkeiten angepasst.

Die Absorptionswärmepumpen des Typs I und II, werden in Abbildung A-25 und Abbildung A-26 in Form von Blockdiagrammen dargestellt und alle ein- und ausgehenden Massen- und Energieströme benannt.

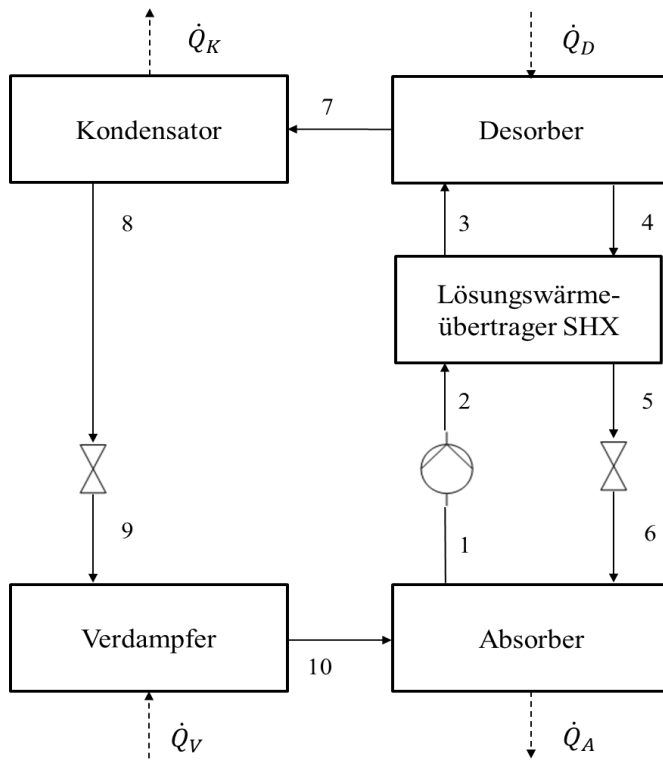


Abbildung A-25: Blockschaltbild Absorptionswärmepumpe Typ I (Kältemaschine) nach Herold et al. [4]

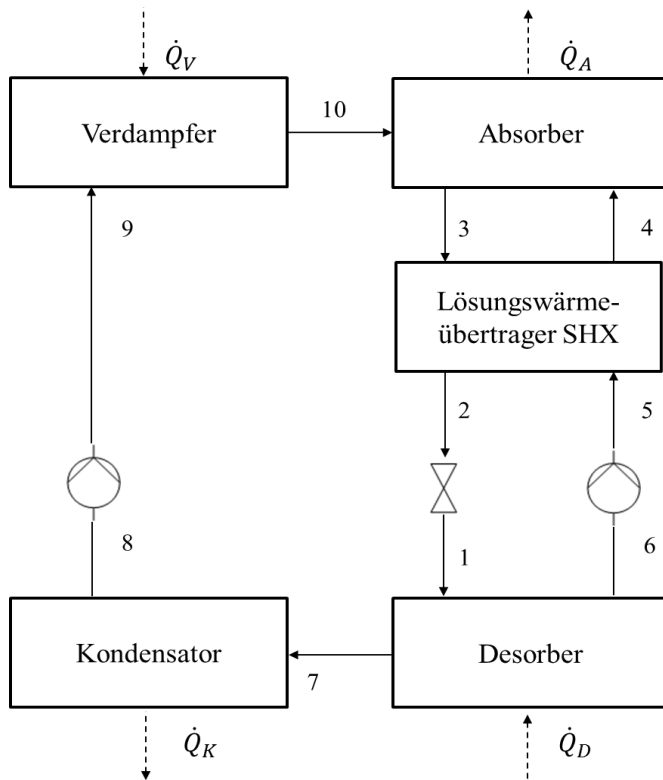


Abbildung A-26: Blockschaltbild Absorptionswärmepumpe Typ II nach Herold et al. [4]

## A.7 Modellierung der Stoffdaten in Aspen Plus®

Anstelle experimenteller Messungen wurden prädiktive Berechnungsmodelle zur Beschreibung der Stoffdaten der in dieser Arbeit eingesetzten Kältemittel, sowie Kationen und Anionen genutzt. Nachfolgend werden die in den Simulationen hinterlegten Gleichungen zur Beschreibung der Reinstoff- (Dampfdruck, Verdampfungsenthalpie, spezifische Wärmekapazität) und Mischungseigenschaften (Löslichkeit) aufgeführt.

Die zur Berechnung des Gleichgewichtszustandes genutzten thermodynamischen Methoden werden passend zu den Komponenten und Betriebsbedingungen ausgewählt. Zur Bestimmung von Reinstoff- und Mischungsgrößen sind in der Aspen-internen Datenbank stoffspezifische Parameter hinterlegt. Aspen besitzt eine sogenannte „build-in“ Stoffdatenbank, die unter anderem Stoffdaten aus Datenbanken wie der DIPPR-Datenbank beinhaltet. Die Datenbank wird manuell um spezifische Parameter ergänzt. Die im Rahmen dieser Arbeit genutzten thermodynamischen Methoden werden nachfolgend aufgeführt.

Für die meisten Kältemittel sind in Aspen Plus® Stoffparameter der DIPPR-Datenbank (Datenbank des Design Institute for Physical Properties), DDB (Dortmunder Datenbank) sowie DETHERM-Datenbank hinterlegt. Es wurde daher auf eine Anpassung von Stoffdaten für Kältemittel verzichtet und anstelle dessen auf jene vorhandene Datenbasis zurückgegriffen.

### A.7.1 Dampfdruck

Der Dampfdruck von Reinstoffen wird nach Antoine (*Extended Antoine Vapor Pressure Model*) bestimmt. In Gleichung (A-5) ist die Parametrisierung des Dampfdrucks  $P_i^{LV}$  unter Verwendung von bis zu sieben Parametern  $C_{1,i} - C_{7,i}$  dargestellt.  $T$  entspricht dabei der Temperatur.

$$\ln P_i^{LV}(T) = C_{1,i} + \frac{C_{2,i}}{T + C_{3,i}} + C_{4,i}T + C_{5,i} \ln T + C_{6,i} C_{7,i} \quad (\text{A-5})$$

Im Fall der Kältemittel sind diese Daten über die Aspen internen Datenbanken verfügbar. Die Flüchtigkeit des Absorptionsmittels Ionische Flüssigkeit wird in den Simulationen folgendermaßen berücksichtigt: Auf die rechnerische Aufteilung der Ladung der Ionischen Flüssigkeit in Kation und Anion entsprechend des Elektrolytgleichgewichts wird in der Simulation verzichtet und durch eine nach außen hin neutrale Lösung angenähert. Da Ionischen Flüssigkeiten einen vernachlässigbaren Dampfdruck aufgrund ihres Aufbaus aus Ionen besitzen wird der Dampfdruck der Ionischen Flüssigkeit mit einem unendlich kleinen Wert angenähert. Dieser wird mithilfe der Antoine Gleichung in die *Properties* aufgenommen. Um der nahezu vernachlässigbaren

Flüchtigkeit von Ionischen Flüssigkeiten zu entsprechen, wird der Parameter  $C_{1,IL}$  zu  $10^{-20}$  gesetzt, während die übrigen Parameter zu Null gesetzt werden. Der Wert wurde IL-unabhängig angenommen und ist gleich dem kleinsten möglichen Wert. Die Vorgehensweise wurde bereits zuvor von Völkl [97] und Geng [89] sowohl für Gaslöslichkeiten als auch in Flüssig-Dampf-Gemischen etabliert und nähert experimentelle Messungen gut an.

### A.7.2 Verdampfungsenthalpie

Die Gleichung nach Watson wird zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie  $\Delta h^{LV}$  genutzt. Für Kältemittel sind diese Daten, wie auch zuvor der Dampfdruck, in der Datenbank des Programms Aspen Plus® hinterlegt. Diese Gleichung ist für Ionischen Flüssigkeiten nicht anwendbar, da zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie nach Watson die kritische Temperatur  $T_{krit}$  benötigt wird. Der Dampfdruck der Ionischen Flüssigkeit ist nahezu vernachlässigbar, sodass  $T_{krit}$  üblicherweise nicht bestimmt wird. Enthalpieänderungen durch Änderungen der äußeren Bedingungen (z.B. Temperaturänderung) werden daher mittels der Änderung der Wärmekapazität berechnet. Die Definition dieser Parameter ist nachfolgend (Kapitel A.7.3) erläutert. Die *Subordinate Property* wird dazu von *DHL00* auf *DHL09* geändert [120].

### A.7.3 Spezifische Wärmekapazität

Die spezifische isobare Wärmekapazität wird zur Berechnung der übertragenen Wärmemenge in den Wärmeübertragern benötigt. Es sind die Wärmekapazitäten der Flüssigkeit sowie des Dampfs zur Bestimmung der Enthalpieänderung mit der Temperatur zu berücksichtigen. Die molare Wärmekapazität der Kältemittel in Flüssigkeits- und Dampfphase werden der DIPPR-Datenbank entnommen. Anhand der molaren Masse des Kältemittels wird die spezifische Wärmekapazität abgeleitet.

Die Absorptionsmittel dieser Arbeit sind Ionische Flüssigkeiten. Für diese Stoffklasse wird wie folgt vorgegangen. Die Wärmekapazität der Flüssigkeit wird aus zwei verschiedenen Quellen entnommen. Zum einen wird auf die „NIST Ionic Liquids Database“ IL-Thermo [121] zurückgegriffen<sup>6</sup>. Zum anderen wird die Wärmekapazität von Ionischen Flüssigkeiten, aufgrund

---

<sup>6</sup> Die von der Autorin betreuten Arbeiten von Beck [78], Gaim [80] und Jess [79] berücksichtigen die verfügbaren Wärmekapazitätsdaten der NIST Ionic Liquids Database“ IL-Thermo. Zum Zeitpunkt der Durchführung dieser Arbeiten ist eine Datenmenge von ca. 60 Ionischen Flüssigkeiten verfügbar.

fehlender experimenteller Daten, abgeschätzt. Dies resultiert aus der Diversität durch die Kombination aus Kation und Anion. Entsprechend ist die molare Wärmekapazität von Ionischen Flüssigkeiten nur in limitierter Anzahl, in eingegrenzten Temperaturbereichen oder mit ungenügender Genauigkeit verfügbar (vergleiche [98]). Folglich ist eine limitierte Anzahl an Ionischen Flüssigkeiten vorhanden, die hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften experimentell bestimmt wurden. Um die Wärmekapazität von beliebigen Ionischen Flüssigkeiten zu ermitteln wurde die Gruppenbeitragsmethode erster Ordnung von Albert und Müller angewandt [60, 98]. Albert und Müller passten für die Gruppenbeitragsmethode temperaturabhängige Datensätze von 106 verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten an. Die temperaturabhängige Wärmekapazität wird über drei Beiträge (A, B und C) für Kationen und Anionen mit einem quadratischen Ansatz berechnet (siehe Gleichung (A-6)) [60, 61].

$$c_{p,\text{Ion}} = A + BT + CT^2 \quad (\text{A-6})$$

Die Wärmekapazität der Ionen ergibt sich dabei aus der Art und Häufigkeit der strukturellen Gruppen. Ein Korrekturfaktor (siehe Gleichung (A-7)) berücksichtigt den Ionentyp sowie die Struktur des Rings (z.B. heteroaromatischer Ringschluss) [98].

$$c_{p,\text{Ion}} = \sum_i v_i A_i + A_{\text{Korrektur}} \quad (\text{A-7})$$

Die Gesamtwärmekapazität der IL ergibt sich nach Gleichung (A-8).

$$c_{p,\text{IL}} = (A_{\text{Kation}} + A_{\text{Anion}}) + (B_{\text{Kation}} + B_{\text{Anion}})T + (C_{\text{Kation}} + C_{\text{Anion}})T^2 \quad (\text{A-8})$$

Das Trainingsset wurde auf der Basis von 86 Ionischen Flüssigkeiten mit 2210 Datenpunkten im Temperaturbereich von 190 K bis 663,1 K erstellt. Mit dem Testset bestehend aus 20 Ionischen Flüssigkeiten mit 209 Datenpunkten wurde die Vorhersagemethode validiert. Die Autoren Müller und Albert [60, 61] geben den absoluten mittleren prozentualen Fehler (absolute average percentage error, AAPE) des Trainingssets mit 2,58 % an. Unbekannte Ionische Flüssigkeiten wurden mit einem Fehler von 5,44 % vorhergesagt. Unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung aus der Unsicherheit der experimentellen Daten und dem Fehler der Vorhersage ergibt sich eine Unsicherheit von 7,58 % für Datenpunkte, die nicht für die Anpassung der Beiträge zur Bestimmung der molaren Wärmekapazität verwendet wurden. Die Autoren empfehlen die Verwendung der Vorhersage für Temperaturen bis 147 °C. Mit Hilfe der Vorhersagemethode wird die molare Wärmekapazität von bis zu 2500 Ionischen Flüssigkeiten zugänglich.

Neben der Vorhersage über strukturelle Gruppen wurde eine ionenbasierte Methode [60] verwendet. Die ionenbasierte Methode verfügt über Beiträge zur Bestimmung der Wärmekapazität

basierend auf jeweils dem Kation und Anion als kleinste Einheit. Die Methode wird angewandt, wenn die Beiträge sowohl des Kations als auch des Anions, d.h. beide Ionen der Ionischen Flüssigkeit, verfügbar sind. Ist nur ein Ion der Ionenkombination verfügbar, wird die strukturbasierte Methode bevorzugt. Die ionenbasierte Methode wurde auf der Basis von 104 Ionischen Flüssigkeiten mit 2443 Datenpunkten entwickelt. Der absolute mittlere prozentuale Fehler der Methode des Testsets beträgt 4,4 %. Mit der Methode sind 39 Kationen und 32 Anionen zugänglich. Der kombinierte Fehler aus experimenteller und prädiktiver Unsicherheit (combined experimental and predictive uncertainty, CEPU in der Vorhersage der Wärmekapazität ist für das Testset kleiner als 7,2 % für Temperaturen bis zu 150 °C.

#### A.7.4 Dampf-Flüssig-Gleichgewicht

Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) werden in der Regel experimentell bestimmt. Alternativ kann auf prädiktive Modelle zurückgegriffen werden, z.B. um den experimentellen Aufwand oder die Kosten zu senken. Neben NRTL und UNIQUAC werden ebenso Gruppenbeitragsmethoden wie UNIFAC zur Beschreibung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts herangezogen. Als weitere vollständig prädiktive Methode ist das quantenchemische Modell COSMO-RS lediglich von der Kenntnis der Molekülstruktur abhängig. [76, 97]

In dieser Arbeit wird das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht prädiktiv aus den Aktivitätskoeffizienten mit COSMO-RS bestimmt. Das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht wird aus den Aktivitätskoeffizienten bei gegebener Temperatur und Zusammensetzung der Mischung abgeleitet (Gleichung (2-31) bzw. (2-32)). Die Datenregression basiert auf den temperatur- und konzentrationsabhängigen Aktivitätskoeffizienten. Die Aktivitätskoeffizienten wurden für molare Konzentrationen von  $x_i = 0,1 - 0,9$  in Schritten von  $\Delta x_i = 0,1$  und im Temperaturbereich von 10 bis 150 °C ( $\Delta T = 10$  °C) bestimmt.

Für Elektrolytsysteme ist eine weitere Detaillierung der Beschreibung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts mittels ENRTL (Elektrolyt-NRTL) möglich. Tiefere Kenntnisse über das Verhalten der jeweiligen Elektrolyte sind hierfür nötig. Diese sind für Ionische Flüssigkeiten in der Regel nicht vorhanden. Die Methode ENRTL wird daher in dieser Arbeit ausschließlich für die Beschreibung des Stoffpaares Wasser / LiBr genutzt. Die Parameter der Stoffpaarung Wasser / LiBr sind in der Aspen Plus® internen Datenbank vorhanden. Für alle übrigen Mischungen aus Kältemittel und IL wird das  $g^E$ -Modell NRTL genutzt. Die Bestimmung der stoffspezifischen Parameter der NRTL-Gleichung erfolgt anhand der Funktion Aspen Plus® Data Regression. Die stoffspezifischen Parameter bilden über mathematische Funktionen das reale

Verhalten von Stoffen in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen ab. Die Datenregression errechnet dabei die Parameter der Funktion iterativ über die Genauigkeit, das heißt das kleinste Fehlerquadrat, zwischen vorgegebenen Werten und der Funktion.

Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten zur prädiktiven Bewertung von Stoffpaaren resultieren in dieser Arbeit aus der Abschätzung der Wechselwirkungen zwischen Kältemittel und Absorptionsmittel mit COSMO-RS. Neben dem VLE wird ebenso der Grenzaktivitätskoeffizient als Größe zur Abschätzung der Wechselwirkungen zwischen Kälte- und Absorptionsmittel angewandt. Der Grenzaktivitätskoeffizient des Kältemittels  $\gamma_{KM}^{\infty}$  entspricht den Wechselwirkungen zwischen Kältemittel und Absorptionsmittel bei unendlicher Verdünnung. Der Grenzaktivitätskoeffizient wurde im Temperaturbereich von 10 bis 150 °C ( $\Delta T = 10$  °C) bestimmt.

### A.8 Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Stoffeigenschaften

Die experimentell angewandten Messmethoden werden nachfolgend vorgestellt. Weiterführende Informationen können der von der Autorin betreuten Arbeit von Deinhard [82] entnommen werden.

Vermessen wurden die in Tabelle A-20 aufgeführten, kommerziell verfügbaren, Ionischen Flüssigkeiten. Die aufgeführte Reinheit entsprechen den Angaben des Herstellers.

Tabelle A-20: Übersicht der experimentell vermessenen Ionischen Flüssigkeiten

Name	Abkürzung	Reinheit	Hersteller	Messung
1-Ethyl-3-Methylimidazolium Hydrogensulfat	[EMIM][HSO <sub>4</sub> ]	> 99 %	IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH	Viskosität, Dichte
1-Butyl-3-Methylimidazolium Hydrogensulfat	[BMIM][HSO <sub>4</sub> ]	> 99 %	IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH	Viskosität, Dichte
1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetat	[EMIM][Ac]	> 98 %	IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH	Viskosität, Dichte
1-Ethyl-3-Methylimidazolium Nitrat	[EMIM][NO <sub>3</sub> ]	> 98 %	IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH	Viskosität
1,3-Dimethylimidazolium Dimethylphosphat	[MMIM][dmp]	> 98 %	IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH	Viskosität
1-Ethyl-3-Methylimidazolium Dimethylphosphat	[EMIM][dmp]	> 98 %	IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH	Viskosität
1-Butyl-3-Methylimidazolium Dimethylphosphat	[BMIM][dmp]	> 98 %	IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH	Viskosität
1-Ethyl-3-Methylimidazolium Dicyanoamin	[EMIM][DCA]	> 98 %	IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH	Viskosität
2-Hydroxyethylammonium Format	[2-OH-EtNH <sub>4</sub> ][format]	> 97 %	IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH	Viskosität

### A.8.1 Karl-Fischer-Titration

Die coulometrische Karl-Fischer-Titration (Mettler Toledo C30 Compact KF Coulometers) wird zur Bestimmung des Wasseranteiles in Lösungen genutzt. Diese Form der Wassergehaltsbestimmung ist nur für sehr kleine Anteile (ppm-Bereich) an Wasser in Lösung geeignet. Proben werden gegebenenfalls zuvor mit Ethanol (EMSURE<sup>®</sup>, Sigma Aldrich,  $\geq 99,9\%$ ) verdünnt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass Ethanol eine geringe Menge an Wasser enthält (ppm-Bereich). Der ermittelte Wert ist daher zu korrigieren. Der Wassergehalt jeder Probe (Ethanol und Wasser / IL) wird je sechsmalig vermessen. Es wird der Mittelwert gebildet. Ausgehend von diesem wird der tatsächliche Wassergehalt der IL-Mischung bestimmt.

### A.8.2 Messung der Viskosität

Die dynamische Viskosität verschiedener Ionischer Flüssigkeiten wurde in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Mischungsverhältnis (mit Wasser) untersucht. Die Bestimmung erfolgte für Viskositäten  $\eta > 1$  mPa s mit dem Kegel-Platte-System (CP MCR, Anton Paar), alternativ mit dem Doppelspaltsystem (DG MCR, Anton Paar) und für Viskositäten  $\eta < 1$  mPa s mit dem Kugelfallviskosimeter (AMVn, Anton Paar). Der Einsatz des AMVn ist auf Empfehlungen der Firma Anton Paar für eine höhere Genauigkeit zurückzuführen. Des Weiteren sind mit dem Doppelspaltsystem nach Anton Paar konstantere Messprofile und aufgrund des größeren Probenvolumens (2,3 ml) eine höhere Genauigkeit (Vermeidung des Einflusses von Verdunstungsvorgängen) zu erwarten. Die Proben werden vor Versuchsbeginn temperiert. Die Spezifikationen der Messsysteme inklusive der Temperierung sind in Tabelle A-21 aufgeführt.

Die Viskosität der Reinstoffe (siehe Tabelle A-20) wurde in Abhängigkeit der Temperatur (20, 40, 60, 80 °C) bestimmt. Die Proben wurden vorab mittels eines Ultraschallbades für 60 min entgast. Die Ionischen Flüssigkeiten wurden vorbereitend für die Messung der Reinstoffviskosität für 12 h im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C gelagert um den Wassergehalt zu verringern. Der verbleibende Wassergehalt wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Die Proben wurden je zweimal vermessen. Bei deutlichen Unterschieden hinsichtlich der Messergebnisse wurde gegebenenfalls eine Wiederholungsmessung durchgeführt. Die Probenmengen variieren zwischen 600  $\mu$ l (Kegel-Platte) und 2,7 ml (Doppelspalt).

Tabelle A-21: Spezifikationen der Messsysteme zur Bestimmung der Viskosität

Messsystem	Typ	Messeinheit	Temperierung	Applikation
Kugelfallviskosimeter	Automated Microviscosimeter (AMVn SN80718741; FW1.73)	Kapillare 1,6 mm, 1.6/1.5 gold- SNBD20°C_H2O	Peltier-Element (5-135 °C, Genauigkeit: 0,05 °C)	RHEOPLUS/32 Multi3 V3.61 21004867-33029
Kegel-Platte-System	Modular Compact Rheometer MCR102 SN81144532; FW3.65; Slot(3,-1); Adj(310,0)d	CP50-1-SN28731; d=0,104 mm	Peltier-System mit temperierter Haube (TU1=P-PTD200+H- PTD200-SN81140572-81129713 Messbereich: -40 bis 200 °C	RHEOPLUS/32 Multi3 V3.61 21004867-33029
Doppelspalt-System	Modular Compact Rheometer MCR102 SN81144532; FW3.65; Slot(4,-1)	DG26.7-SN36550; d=0 mm	Peltier-System (TU1=C-PTD200-SN81608386)	RHEOPLUS/32 Multi3 V3.61 21004867-33029

### A.8.3 Messung der Dichte

Die Dichte von Wasser und Wasser-IL-Mischungen (siehe Tabelle A-20) wurde in Abhängigkeit von Temperatur und Mischungsverhältnis mit einem Biegeschwinger (Density Meter Apparatus, DMA 5000, Anton Paar) bestimmt. Der DMA 5000 ist zur Bestimmung von Dichten im Bereich von 0 bis 3 g cm<sup>-3</sup> geeignet. Die Genauigkeit der Messung liegt nach Herstellerangaben bei 0,00001 g cm<sup>-3</sup>. Das Gerät ist für den Einsatz zwischen 0 und 90 °C bestimmt mit einer Genauigkeit von 0,01 °C. Die Dichte wurde in Abhängigkeit der Temperatur (40, 60, 80 °C) bestimmt. Vermessen wurden Proben von Reinstoffen sowie Wasser / IL-Mischungen.

Die Proben von 3-4 ml werden dreimalig vermessen. Aus diesen wird der Mittelwert gebildet und die Standardabweichung bestimmt.

### A.9 Sensitivitätsanalyse der Wärmeübertrager als Einzelkomponenten

Im Folgenden werden mögliche Einflussgrößen auf die in den Wärmeübertragern (WÜ) übertragene Wärmemenge ermittelt und die Sensitivität der Wärmeübertrager gegenüber Änderungen dieser Einflussgrößen herausgestellt. Dazu werden alle Wärmeübertrager bilanziert und vereinfachte Gleichungen, die den Einfluss thermophysikalischer Eigenschaften aufzeigen, abgeleitet. Diese Gleichungen werden anschließend im Hinblick auf die Sensitivität der Wärmeübertragung gegenüber Änderungen der thermophysikalischen Eigenschaften hin analysiert.

Die Wärmemengenströme der Wärmeübertrager  $\dot{Q}_{WÜ}$  werden aus den Enthalpiedifferenzen aller ein- und ausgehenden Strömen errechnet. Aus den Prozessgrößen (Temperatur, Druck) und der Zusammensetzung der beteiligten Stoffströme ergeben sich die Enthalpien an Ein- und Ausgang einer Einheit, z.B. dem Verdampfer (Gleichung (A-9)).

$$\dot{Q}_V = \dot{m} \cdot (h_{\text{ein}} - h_{\text{aus}}) \quad (\text{A-9})$$

Dabei können Enthalpieänderung zu Phasenwechseln und somit auch Änderungen der Zusammensetzung führen.

Die Wärmeübertragung im Kältemittelkreislauf, das heißt in Kondensator und Verdampfer, hängt allein von der Wahl des Kältemittels und den eingesetzten Wärmeübertragertypen ab. Die Einheiten Kondensator und Verdampfer werden hier nicht ausführlich diskutiert. Es wird dazu auf die einschlägige Literatur verwiesen [4]. Der Absorptionsmittelkreislauf hingegen wird vom Stoffpaar und dem Design der Wärmeübertrager Absorber, Desorber und rekuperativer Lösungs-

wärmeübertrager SHX (*engl.*: solution heat exchanger) beeinflusst. Der Fokus dieses Teilabschnittes liegt auf den an der thermischen Verdichtung beteiligten Wärmeübertragern (Absorber, Desorber und Lösungswärmeübertrager). Der Apparat als solcher wird in der Betrachtung vernachlässigt, das heißt sowohl die baulichen Gegebenheiten (z.B. Ausführung als Plattenwärmeübertrager) genauso wie die eng mit der Auslegung des Wärmeübertragers verknüpften Stoffeigenschaften Wärmeleitfähigkeit und Viskosität. Der Fokus liegt stattdessen auf der Sensitivität der Wärmeübertragung gegenüber den Eigenschaften von Kältemittel und Absorptionsmittel, die den energetischen Zustand der Dampf- und Flüssigphase bestimmen.

Die Diskussion der Wärmeübertrager erfolgt exemplarisch für die AWP Typ I. Die Benennung von Stoff- und Energieströmen geht aus Abbildung A-25 hervor. Die Randbedingungen der Berechnungen gehen aus Tabelle A-22 hervor.

Tabelle A-22: Beispielkonditionen zur Bestimmung des Einflusses der Parameter auf die übertragenen Wärmemenge im Lösungswärmeübertrager  $\dot{Q}_{SHX}$  am Beispiel Wasser / LiBr in der AWP Typ I

Parameter	Wert	Einheit
$T_3 = T_{\text{kalt,aus}}$	63,3	°C
$T_A = T_{\text{kalt,ein}}$	32,7	°C
Umlaufverhältnis $f$	10,8	-
$c_{p,\text{kalt,ein}}$	1,99	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c_{p,\text{kalt,aus}}$	2,02	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c_{p,\text{warm,ein}}$	1,88	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c_{p,\text{warm,aus}}$	1,83	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$T_D = T_{\text{warm,ein}}$	89,9	°C
$T_{\text{warm,aus}}$	53,3	°C
$w_{\text{kalt}} = w_3$	0,567	$\text{kg}_{\text{LiBr}} \text{kg}_{\text{gesamt}}^{-1}$
$w_{\text{warm}} = w_4$	0,625	$\text{kg}_{\text{LiBr}} \text{kg}_{\text{gesamt}}^{-1}$
$\varepsilon$	0,64	-
$\dot{Q}_{SHX}$	3,09	kW
$\dot{m}_3$	0,05	$\text{kg s}^{-1}$

Ergänzend zur nachfolgenden Diskussion werden in Tabelle A-23 die Gleichungen zur Diskussion der Wärmeübertrager in der AWP Typ II aufgeführt. Es wird dabei die Nomenklatur aus Abbildung A-26 übernommen.

Tabelle A-23: Gleichungen zur Bestimmung der Einflussparameter auf die Einheiten Absorber, Desorber und Lösungswärmeübertrager in der AWP Typ II unter Berücksichtigung der Nomenklatur aus Abbildung A-26

- Absorber

$$\dot{Q}_A = \dot{m}_4 \cdot \left[ h_4 - h_3 + \frac{h_{10} - h_3}{f} \right] = \dot{m}_4 \left[ h_4 + \frac{h_{10}}{f} - h_3 \cdot \frac{f+1}{f} \right]$$

- Desorber

$$\dot{Q}_D = \dot{m}_6 \cdot \left[ h_6 - h_1 + \frac{h_7 - h_1}{f} \right] = \dot{m}_6 \left[ h_6 + \frac{h_7}{f} - h_1 \cdot \frac{f+1}{f} \right]$$

- Lösungswärmeübertrager SHX

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{kalt}} &= \frac{\dot{m}_4 \cdot c_{P,\text{kalt}}}{\dot{m}_3 \cdot c_{P,\text{warm}}} \cdot (T_3 - T_5) \cdot \varepsilon \\ &= \frac{\dot{m}_4 \cdot c_{P,4}}{(\dot{m}_{10} + \dot{m}_4) \cdot c_{P,3}} \cdot (T_A - T_D) \cdot \varepsilon \\ &= \frac{f \cdot c_{P,4}}{(1+f) \cdot c_{P,3}} \cdot (T_A - T_D) \cdot \varepsilon = (T_4 - T_D) \end{aligned}$$

#### a) Absorber

Zunächst wird der Absorber betrachtet. Abbildung A-27 zeigt den Absorber mit seinen ein- und ausgehenden Massen- und Energieströmen. Dabei entspricht der Massenstrom  $\dot{m}_6$  dem zugeführten warmen kältemittelarmlen Massenstrom, Massenstrom  $\dot{m}_{10}$  dem Kältemitteldampf, Massenstrom  $\dot{m}_1$  dem gesättigten kältemittelreichen Massenstrom nach der Absorption und  $\dot{Q}_A$  der freiwerdenden Absorptionswärme.

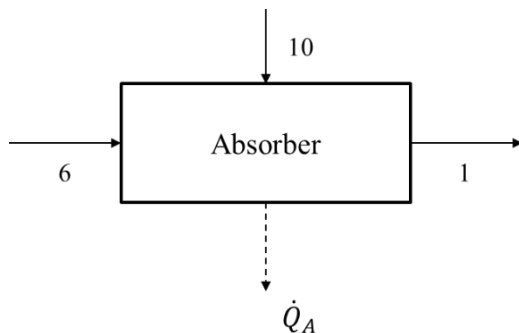


Abbildung A-27: Bilanzraum des Absorbers (AWP Typ I)

Die Bilanzierung um die Einheit Absorber (Abbildung A-27) ergibt folgende Massen-, Konzentrations- und Enthalpiebilanzen:

$$\dot{m}_6 + \dot{m}_{10} = \dot{m}_1 \tag{A-10}$$

$$\dot{m}_6 x_{6,\text{Wasser}} + \dot{m}_{10} x_{10,\text{Wasser}} = \dot{m}_1 x_{1,\text{Wasser}} \quad (\text{A-11})$$

$$\dot{m}_6 h_6 + \dot{m}_{10} h_{10} = \dot{m}_1 h_1 + \dot{Q}_A \quad (\text{A-12})$$

Das Umlaufverhältnis  $f$  ergibt sich aus dem Verhältnis des Gesamtmassenstroms  $\dot{m}_1$  zum Kältemittelmassenstrom mit  $\dot{m}_7 = \dot{m}_{10}$  (siehe Gleichung (2-6)) zu:

$$f = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_7} = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_{10}} \quad (\text{A-13})$$

Daraus folgt für die freiwerdende Absorptionswärme  $\dot{Q}_A$ :

$$\dot{Q}_A = \dot{m}_1 \left[ \frac{h_{10}}{f} - h_1 + h_6 \left( 1 - \frac{1}{f} \right) \right] \quad (\text{A-14})$$

Damit ist die freiwerdende Absorptionswärme  $\dot{Q}_A$  abhängig von den Enthalpien, dem austretenden Massenstrom und dem Umlaufverhältnis.

Nachfolgend ist der Einfluss der Änderung der Größen des Wärmeübertragers auf die freiwerdende Absorptionswärme dargestellt. Es wird jeweils ein Parameter variiert (z.B. Umlaufverhältnis), während alle übrigen Parameter unverändert bleiben. Somit wird nur der Einfluss einer Variablen betrachtet. Dies ist eine Näherung, in Realität sind die Parameter in der Regel nicht unabhängig voneinander. Die übertragene Wärmemenge wird in Abbildung A-28 normiert dargestellt, sodass Änderungen deutlicher hervortreten. Die Wärmemenge  $\dot{Q}_{A,\text{neu}}$ , die sich in Folge des veränderten Einzelparameters ergibt, wird dazu auf einen Referenzfall bezogen, für welchen sich die Wärmemenge  $\dot{Q}_{A,\text{orig}}$  ergibt. Betrachtet wird das Stoffsystem Wasser / LiBr unter den in Tabelle A-22 angegebenen Randbedingungen.

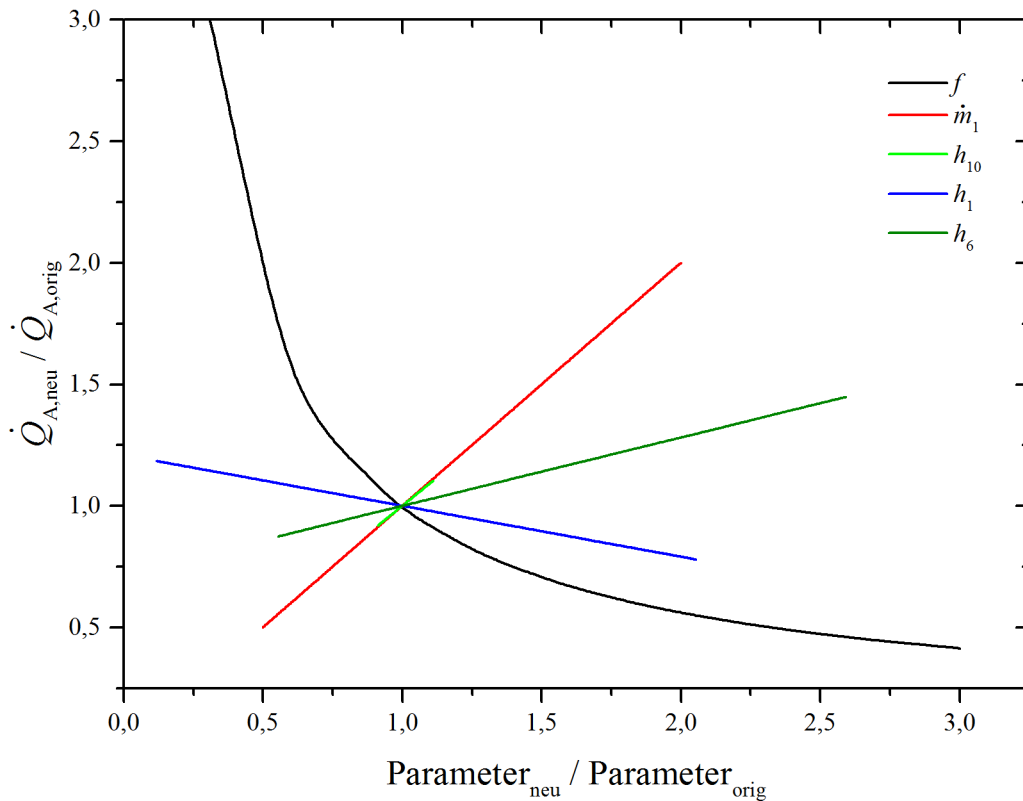


Abbildung A-28: Normierte Wärmemenge Absorber in Abhängigkeit von Umlaufverhältnis  $f$ , Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  und den Enthalpien der Ströme 10, 1 und 6  $h_{10}$ ,  $h_1$  und  $h_6$  (AWP Typ I)

Nach Gleichung (A-14) und Abbildung A-28 wirkt sich der Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  direkt proportional auf die abgegebene Wärmemenge im Absorber  $\dot{Q}_A$  und auf das Leistungsverhältnis  $\dot{Q}_{A,neu} / \dot{Q}_{A,orig}$  aus. Der Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  stellt dementsprechend eine Ursprungsgerade in Abbildung A-28 dar. Der Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  ergibt sich als Summe der Massenströme von Kälte- und Absorptionsmittel. Verändern sich diese, nimmt ebenso der Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  zu oder ab. Das Verhältnis dieser Massenströme zueinander wird durch das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht bestimmt. Der Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  wirkt sich direkt proportional auf die Dimensionierung der Absorptionswärmepumpe aus. Einen etwas geringeren Einfluss haben die Enthalpien der zu- und abgeführten Massenströme  $h_1$ ,  $h_6$  und  $h_{10}$ . Enthalpieänderungen der Massenströme ergeben sich im Wesentlichen aus Änderungen der Temperatur der Massenströme. Demnach würde bei höherer Verdampfungstemperatur ebenso die Eintrittstemperatur am Absorber erhöht, sodass auch mehr Wärme an die Umgebung abgegeben werden kann. Damit wirkt sich die Wahl der Betriebsbedingungen wesentlich auf den Betrieb der Absorptionswärmepumpe aus. Die Enthalpie des dem Absorber zugeführten Kältemittels  $h_{10}$  besitzt einen ähnlichen Einfluss auf die Absorberleistung  $\dot{Q}_A$  wie der Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  (siehe Steigung in Abbildung A-28). Ebenso positiv auf die Absorberleistung ergibt sich die Erhöhung der Enthalpie des absorptionsmittelreichen Stroms  $h_6$ . Besitzt der kältemittelreiche Strom  $\dot{m}_1$  eine größere

Enthalpie  $h_1$  als im Referenzbeispiel, sinkt die übertragene Wärmemenge im Absorber  $\dot{Q}_A$ . Dies ist zu erwarten, da dadurch weniger Wärme abgegeben und stattdessen der Strom enthalpiereicher bleibt. Zeitgleich ist damit auch die Enthalpie des in den Lösungswärmeübertrager SHX eintretenden Stromes  $\dot{m}_2$  (Abbildung 2-5) größer ( $\dot{m}_2$  entspricht  $\dot{m}_1$  nach der mechanischen Verdichtung). Die Auswirkung auf die Effizienz des Lösungswärmeübertragers SHX wird später gesondert betrachtet. Letztlich beeinflusst das Umlaufverhältnis die Wärmemengenabgabe im Absorber  $\dot{Q}_A$  näherungsweise antiproportional. Das Umlaufverhältnis besitzt im Rahmen der üblichen Variationsgrenzen den größten Einfluss auf das Leistungsverhältnis  $\dot{Q}_{A,neu} / \dot{Q}_{A,orig}$ . Dabei ist das Leistungsverhältnis umso günstiger, je kleiner das Umlaufverhältnis ist. Das Umlaufverhältnis ist umso kleiner, je kleiner der Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  bei gleichbleibendem Kältemittelstrom  $\dot{m}_7$  bzw.  $\dot{m}_{10}$  ausfällt. Dieses Verhältnis wird durch das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Stoffpaares und damit den Lösungseigenschaften von Kälte- und Absorptionsmittel bestimmt und ist damit in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen definiert. Die Mischungsenthalpie setzt sich zusammen aus den anteiligen Enthalpien der Reinstoffe und der Exzessenthalpie. Die Exzessenthalpie ist eine Folge der Wechselwirkungen der beiden Komponenten, Kälte- und Absorptionsmittel und somit abhängig von Temperatur, Druck und Zusammensetzung. Die Enthalpien der Reinstoffe sind eine Funktion von Temperatur und Druck. Damit sind alle beteiligten Ströme charakterisiert.

Zusammenfassend ergibt sich für den Absorber: Die Absorberleistung  $\dot{Q}_A$  verhält sich direkt proportional zum eingesetzten Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$ . Ist das Stoffpaar definiert, nimmt der Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  mit der bereitzustellenden Kälteleistung im Verdampfer  $\dot{Q}_V$  zu bzw. ab. Änderungen der Absorberleistung  $\dot{Q}_A$  ergeben sich darüber hinaus, wenn die Betriebsbedingungen verändert werden. Generell gilt, je größer die Enthalpie des Kältemitteldampfes  $h_{10}$ , desto größer ist auch die Absorberleistung  $\dot{Q}_A$ . Wird anstelle Wasser / LiBr ein alternatives Stoffpaar unter gleichen Betriebsbedingungen eingesetzt, verändern sich analog das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht sowie die Enthalpien der Reinstoffe. In diesem Fall werden der Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  und mit diesem das Umlaufverhältnis  $f$ , die Enthalpie des abgeführten kältemittelreichen Stromes  $h_1$  und die Enthalpie des dem Absorber zugeführten kältemittelarmen Stroms  $h_6$  durch die Wahl des Absorptionsmittels beeinflusst.

Es soll an dieser Stelle angemerkt werden, dass der Absorber für die Absorptionswärmereformation (AWP Typ II) eine besonders herausragende Rolle spielt. Die Absorberleistung  $\dot{Q}_A$  sollte besonders groß im Verhältnis zum Aufwand (Verdampfer-  $\dot{Q}_V$  und Desorberleistung  $\dot{Q}_D$ )

sein um einen großen COP zu erreichen (siehe Gleichung (2-13)). Kenntnis über die Einflussparameter auf die Absorberleistung  $\dot{Q}_A$  sind für die AWP Typ II von großer Bedeutung.

### b) Desorber

Bezüglich des Desorbers wird eine analoge Betrachtung wie beim Absorber durchgeführt. In Abbildung A-29 ist der Desorber mit den ein- und austretenden Massen- und Energieströmen dargestellt. Aus dem Desorber zugeführten kältemittelreichen Strom  $\dot{m}_3$  entstehen durch teilweise Verdampfung zwei Ströme, der Kältemitteldampf  $\dot{m}_7$  und ein kältemittelarmer Strom  $\dot{m}_4$ . Der Kältemitteldampf wird im Desorber durch Wärmezufuhr, der Desorberleistung  $\dot{Q}_D$ , ausgetrieben.

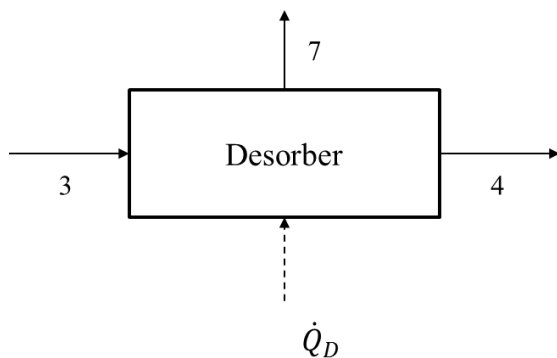


Abbildung A-29: Bilanzraum des Desorbers (AWP Typ I)

Die Massen-, Konzentrations- und Enthalpiebilanzen für den Desorber entsprechend Abbildung A-29 sind nachfolgend aufgeführt.

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_4 + \dot{m}_7 \quad (\text{A-15})$$

$$\dot{m}_3 x_{3,\text{Wasser}} = \dot{m}_4 x_{4,\text{Wasser}} + \dot{m}_7 x_{7,\text{Wasser}} \quad (\text{A-16})$$

$$\dot{m}_3 h_3 + \dot{Q}_D = \dot{m}_4 h_4 + \dot{m}_7 h_7 \quad (\text{A-17})$$

Für die Desorberleistung  $\dot{Q}_D$  folgt mit Gleichung (A-13) und Gleichung (A-18)

$$\dot{m}_3 = \dot{m}_1 \quad (\text{A-18})$$

$$\dot{Q}_D = \dot{m}_1 \left[ \frac{h_7}{f} - h_3 + h_4 \left( 1 - \frac{1}{f} \right) \right] \quad (\text{A-19})$$

Der Einfluss der Variablen aus Gleichung (A-19) auf die zuzuführende Wärmemenge des Desorbers  $\dot{Q}_D$  wird im Weiteren analog zum Vorgehen beim Absorber untersucht (Abbildung A-30).

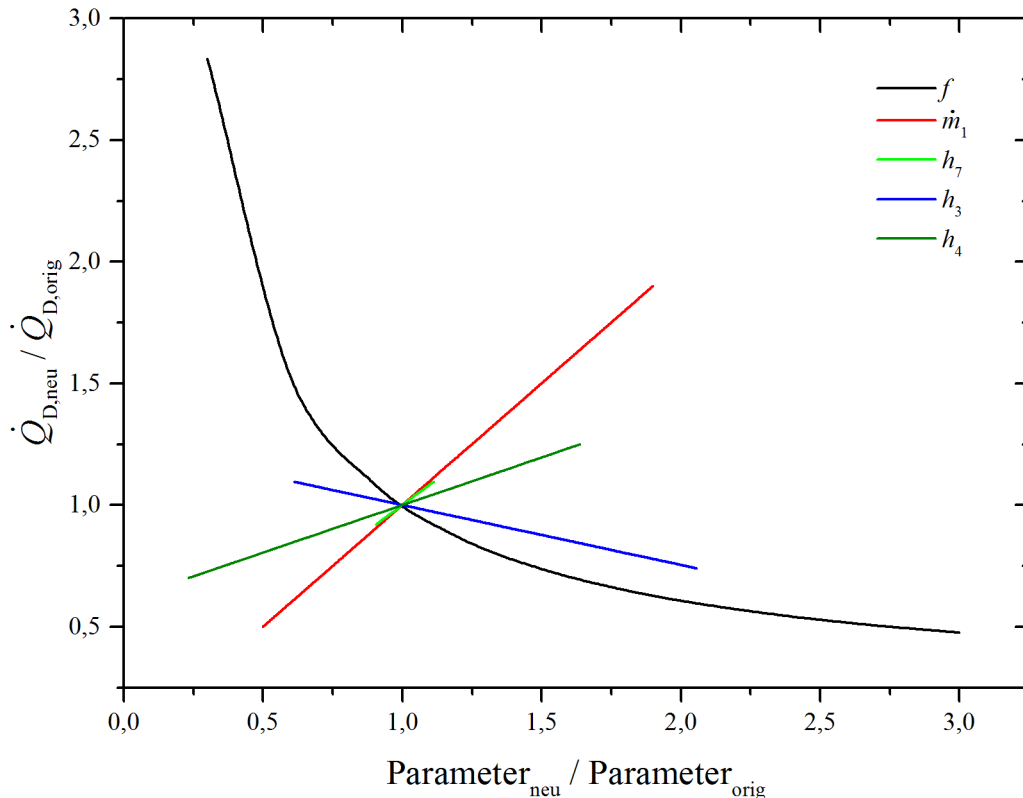


Abbildung A-30: Normierte Wärmemenge Desorber in Abhängigkeit von Umlaufverhältnis  $f$ , Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  und den Enthalpien der Ströme 7, 3 und 4  $h_7$ ,  $h_3$  und  $h_4$  (AWP Typ I)

Nach Gleichung (A-19) und Abbildung A-30 wirkt sich der Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  direkt proportional auf die zur Stofftrennung aufzubringende Wärmemenge  $\dot{Q}_D$  aus. Alle anderen Parameter mit Ausnahme des Umlaufverhältnisses  $f$  gehen linear in Gleichung (A-19) ein, was sich in Geraden im Diagramm zeigt. Das Umlaufverhältnis  $f$  beeinflusst die benötigte Wärmemenge  $\dot{Q}_D$  näherungsweise antiproportional. Die Desorberleistung  $\dot{Q}_D$  steigt bei Erhöhung des Gesamtmassenstroms  $\dot{m}_1$ , bei Erhöhung der Enthalpie des den Desorber verlassenden kältemittelarmen Stroms  $h_4$ , und bei Erhöhung der Enthalpie des Kältemittelstroms  $h_7$ . Der Gesamtmassenstrom steigt, wenn die Kälteleistung größer sein soll oder aufgrund des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts hohe Absorptionsmittelanteile nötig sind. Währenddessen fällt bei größerer Enthalpie des dem Desorber zugeführten kältemittelreichen Stroms  $h_3$ , die zur Desorption zuzuführende Wärmemenge kleiner aus. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn der kältemittelreiche Strom über den Lösungswärmeübertrager vorgewärmt wird oder die Effizienz des Lösungswärmeübertragers gesteigert werden kann.

Zusammenfassend verhalten sich die Zusammenhänge im Desorber ähnlich zu denen im Absorber. Dies ist bereits durch den Vergleich der Gleichung (A-14) mit Gleichung (A-19) ersichtlich. Die größten Auswirkungen auf die Desorberleistung  $\dot{Q}_D$  ergeben sich durch den Gesamtmassenstrom  $\dot{m}_1$  und das Umlaufverhältnis  $f$ . Das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht der Stoffpaarung ist damit von größter Bedeutung für die benötigte Desorberleistung  $\dot{Q}_D$ .

Besonders vorteilhaft für Absorptionswärmepumpen vom Typ I sind Bedingungen, die eine möglichst kleine Wärmemenge  $\dot{Q}_D$  im Verhältnis zur Kälteleistung, der Verdampferleistung  $\dot{Q}_V$ , zeigen.

### c) Lösungswärmeübertrager

Die Grundlagen zur Wärmeübertragung des Lösungswärmeübertragers SHX wurden in Kapitel 2.1.2 vorgestellt. Abbildung 2-5 zeigt den Bilanzraum des Lösungswärmeübertragers.

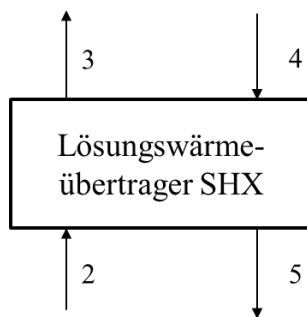


Abbildung 2-5: Bilanzraum des Lösungswärmeübertragers SHX (Typ I)

Die Diskussion zur Sensitivität des Lösungswärmeübertragers erfolgt exemplarisch anhand der AWP Typ I. Bevor die Sensitivitätsanalyse zur Wärmeübertragung am Lösungswärmeübertrager erfolgt werden die Gleichungen zur Beschreibung des Lösungswärmeübertragers umformuliert. Es soll die Temperatur am Ausgang der kalten Seite des Wärmeübertragers  $T_3$  erhöht werden. Indem  $T_3$  auf eine Temperatur nahe der Desorbtemperatur  $T_D$  vorgewärmt wird ist eine geringere Leistung zur Stofftrennung im Desorber  $\dot{Q}_D$  aufzuwenden. Dies wirkt sich vorteilig auf den COP der AWP Typ I aus. Es wird an dieser Stelle davon ausgegangen, dass kein Phasenübergang durch die Erhöhung der Temperatur des kältemittelreichen Stroms  $\dot{m}_3$  vorliegt.

Es wird nach der Temperaturdifferenz der kalten Seite  $\Delta T_{\text{kalt}}$  aufgelöst, sodass die Einflussgrößen auf die Temperaturdifferenz  $\Delta T_{\text{kalt}}$  ersichtlich sind. Gleichung (A-20) beschreibt die Temperaturdifferenz auf der kalten Seite des Wärmeübertragers allgemein:

$$\Delta T_{\text{kalt}} = (T_{\text{kalt,aus}} - T_{\text{kalt,ein}}) = \frac{\dot{m}_{\text{kalt}} \cdot c_{P,\text{kalt}}}{\dot{m}_{\text{warm}} \cdot c_{P,\text{warm}}} \cdot (T_{\text{warm,ein}} - T_{\text{kalt,ein}}) \cdot \varepsilon \quad (\text{A-20})$$

Die maximale Temperatur im Lösungswärmeübertrager führt der aus dem Desorber austretende kältemittelarme Strom  $\dot{m}_4$ . Die Temperatur dessen entspricht der Desorbtemperatur  $T_D$  unter der Annahme, dass Temperatur- und Druckverluste in den Rohren vernachlässigbar sind. Die minimale Temperatur im Lösungswärmeübertrager besitzt der kältemittelreiche verdichtete Strom nach dem Absorber und der Lösungspumpe  $\dot{m}_3$ . Da die Druckänderung durch die Lösungspumpe in erster Näherung isotherm ist entspricht die Temperatur des kältemittelreichen Stromes  $\dot{m}_3$  unmittelbar vor dem Lösungswärmeübertrager ungefähr der Absorptionstemperatur  $T_A$ . Zwei der vier Temperaturen an den Ein- und Ausgängen des Lösungswärmeübertragers sind damit bekannt. Unter Zuhilfenahme der Vereinfachungen um die Absorbtemperatur  $T_A$  und Desorbtemperatur  $T_D$  wird die allgemein gültige Gleichung (A-20) umformuliert zu Gleichung (A-21).

$$\Delta T_{\text{kalt}} = (T_3 - T_A) = \frac{\dot{m}_4 \cdot c_{P,\text{KM-arm}}}{\dot{m}_3 \cdot c_{P,\text{KM-reich}}} \cdot (T_D - T_A) \cdot \varepsilon \quad (\text{A-21})$$

Die übertragene Wärmemenge wird üblicherweise durch Integration der Wärmekapazität über die Temperaturen an den Ein- und Ausgängen des Wärmeübertragers der kalten und warmen Seite bestimmt. Die Abkürzung KM-arm steht daher für die Wärmekapazität des Stoffstromes im Absorptionsmittelkreislauf  $c_{P,\text{KM-arm}}$  und  $c_{P,\text{KM-reich}}$  für die Wärmekapazität des kältemittelreichen Stromes  $\dot{m}_3$  nach Verdichtung in der Lösungspumpe und vor Eintritt in den Desorber. Da die Temperaturen des kalten Stroms  $T_3$  und des warmen abgekühlten Stroms  $T_5$  zu Beginn der Simulation unbekannt sind wird zur Abschätzung der übertragenen Wärmemenge und den daraus folgenden Temperaturen eine Näherung verwendet. In dieser Näherung wird anstelle des integralen Wertes der Wärmekapazität über die Temperatur die Wärmekapazität unter Absorptions- bzw. Desorptionsbedingungen eingesetzt, das heißt die Absorbtemperatur  $T_A$  auf der kalten Seite und die Desorbtemperatur  $T_D$  auf der warmen Seite des Wärmeübertragers. Der Vergleich mit den exemplarisch eingesetzten Literaturdaten aus Herold et al. [4] zeigt, dass die Temperatur  $T_3$  und damit die Vorwärmung des kalten Stroms  $\Delta T_{\text{kalt}}$  anhand dieser Vereinfachung mit einem Fehler von 1,5 % bestimmt werden kann.

Um unabhängig von der Größe der Apparatur eine Aussage über die Einflusspotentiale der Eingangsgrößen zu treffen wird die dimensionsunabhängige Größe des Umlaufverhältnisses eingeführt. Mit Gleichung (A-22)

$$f = \frac{\dot{m}_3}{\dot{m}_7} \quad (\text{A-22})$$

ergibt sich aus Gleichung (A-21) Gleichung (A-23):

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{kalt}} &= \frac{\dot{m}_4 \cdot c_{P,4}}{\dot{m}_3 \cdot c_{P,3}} \cdot (T_D - T_A) \cdot \varepsilon \\ &= \frac{(\dot{m}_3 - \dot{m}_7) \cdot c_{P,4}}{\dot{m}_3 \cdot c_{P,3}} \cdot (T_D - T_A) \cdot \varepsilon \\ &= \frac{(f - 1) \cdot c_{P,4}}{f \cdot c_{P,3}} \cdot (T_D - T_A) \cdot \varepsilon \end{aligned} \quad (\text{A-23})$$

Unter Berücksichtigung der Nomenklatur in Abbildung 2-5 kann das Umlaufverhältnis außerdem nach Herold et al. [4] über die Absorptionsmittelkonzentrationen der kältemittelarmen- und reichen Ströme entsprechend Gleichung (A-24) bestimmt werden:

$$f = \frac{w_{4,AM}}{w_{4,AM} - w_{3,AM}} \quad (\text{A-24})$$

Dabei ist  $w_{4,AM}$  der Massenanteil des Absorptionsmittels der kältemittelarmen Lösung nach Desorption und  $w_{3,AM}$  der Massenanteil des Absorptionsmittels der kältemittelreichen Lösung nach der Absorption. Für die Vorwärmung des kältemittelreichen Stroms  $\dot{m}_3$  kann nun Gleichung (A-25) aufgestellt werden:

$$\begin{aligned} (T_3 - T_A) &= \frac{(f - 1)}{f} \cdot \frac{c_{P,4}}{c_{P,3}} \cdot (T_D - T_A) \cdot \varepsilon \\ &= \frac{w_{3,AM}}{w_{4,AM}} \cdot \frac{c_{P,4}}{c_{P,3}} \cdot (T_D - T_A) \cdot \varepsilon \end{aligned} \quad (\text{A-25})$$

In Gleichung (A-25) sind nun die Abhängigkeiten der Vorwärmung von den stofflichen Eigenschaften des Kältemittels und Absorptionsmittels ersichtlich. Der Betrachtung liegt die oben beschriebene Näherung über die Absorbtemperatur  $T_A$  und die Desorbtemperatur  $T_D$  zugrunde. Die Konzentration wurde auf die Menge LiBr in der Mischung bezogen. Analog zum Vorgehen zur Sensitivitätsanalyse der Wärmeübertrager Absorber und Desorber wird nachfolgend der Einfluss der Einzelterme aus Gleichung (A-25) auf die Vorwärmung des kalten Stroms des Lösungswärmeübertragers in Abbildung A-31 dargestellt.

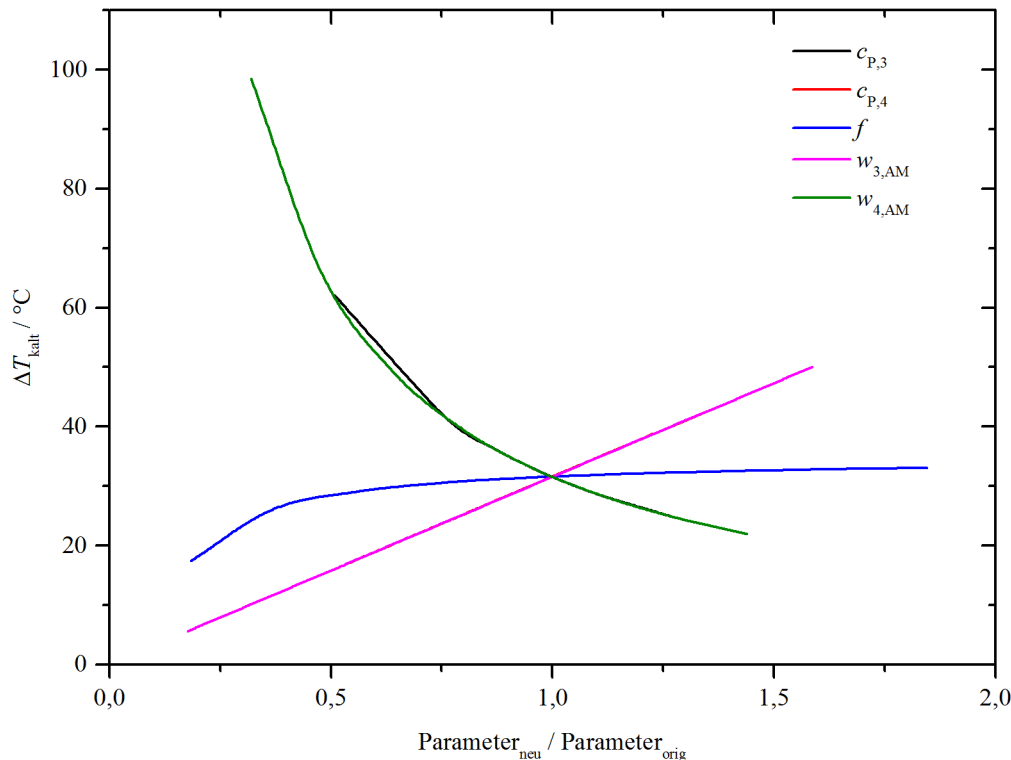


Abbildung A-31: Änderung der Differenztemperatur auf der kalten Seite des Wärmeübertragers SHX unter Variation der Einflussgrößen (siehe Legende)

Die Temperaturdifferenz des kalten Stromes  $\Delta T_{\text{kalt}}$  ist abhängig von den Wärmekapazitäten und dem Umlaufverhältnis bzw. von den Konzentrationen der kältemittelreichen und –armen Strömen. Es zeigen sich in Abbildung A-31 für die Wärmekapazität des warmen Stromes nach dem Desorber  $c_{P,4}$  und der Konzentration des kalten Stromes vor Eintritt in den Desorber  $w_{3,AM}$  lineare Anstiege der Vorwärmung des kalten Stromes  $\dot{m}_3$  im Lösungswärmeübertrager mit dem Variationsparameteranstieg, wobei der Einfluss beider Parameter gleich groß ist. Antiproportional wirken sich die Wärmekapazität des kalten Stromes nach Absorption und Verdichtung  $c_{P,3}$  und die Konzentration des warmen Stromes nach dem Desorber  $w_{4,AM}$  aus. Das Umlaufverhältnis bewirkt in weiten Bereichen der Variation kaum eine Änderung der Vorwärmung des kalten kältemittelreichen Stroms  $\Delta T_{\text{kalt}}$ . Kleine Umlaufverhältnisse führen jedoch zu einer deutlichen Verringerung der Vorwärmung um bis zu 10 °C. Das Umlaufverhältnis ist dann klein, wenn das Verhältnis von Absorptionsmittel im Verhältnis zur benötigten Menge an Kältemittel klein ist. Außerdem ist die Temperaturdifferenz eine Funktion der Betriebsbedingungen sowie des Wirkungsgrads des Lösungswärmeübertragers  $\varepsilon$ . Die Desorbtemperatur  $T_D$  geht in Gleichung (A-25) linear ein, genauso wie der Beitrag der Absorbtemperatur  $T_A$ , die auf beiden Seiten der Gleichung vorkommt. Die Temperaturen sind durch die Betriebsbedingungen der Absorptionswärmepumpe festgelegt. Der Einfluss der Temperaturen sinkt, je größer der Wirkungsgrad des

Lösungswärmeübertragers  $\varepsilon$ , das Massenverhältnis oder das Wärmekapazitätsverhältnis der beteiligten Stoffströme ausfallen.

Damit ist die Vorwärmung des kältemittelreichen Stroms  $\Delta T_{\text{kalt}}$  umso größer, je größer der Unterschied der Temperaturen in Absorber  $T_A$  und Desorber  $T_D$  ist, je größer das Wärmekapazitätsverhältnis von warmer zu kalter Seite ausfällt und je größer das Verhältnis von  $(f - 1)$  zu  $f$  ist, das heißt je größer der Gesamtmassenstrom im Verhältnis zum Kältemittelstrom ausfällt. Allerdings ist das Potential zur Steigerung der Vorwärmung über das Umlaufverhältnis klein. Weiterhin steigt die Vorwärmung, wenn der Absorptionsmittelanteil im kalten Strom  $w_{3,AM}$  im Verhältnis zum Absorptionsmittelanteil im warmen Strom  $w_{4,AM}$  größer ist. Dies ist der Fall, wenn die Ausgasungsbreite, das heißt der Konzentrationsunterschied zwischen dem kalten kältemittelreichen  $w_{3,AM}$  und warmen kältemittelarmen Strom  $w_{4,AM}$  kleiner wird und die Absorptionsmittelanteile ähnlicher sind. Alternativ sollten die Absorptionsmittelanteile der beiden Ströme größer werden. An dieser Stelle ist das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht der entscheidende Einflussparameter. Sowohl Temperatur- als auch Konzentrationsunterschiede sind hierbei relevant. Das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht bewirkt stärkere oder schwächere Dampfdruckerniedrigungen und zusätzlich verschiedenes temperaturabhängiges Verhalten, sodass die Ausgasungsbreite mit dem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht variiert. Das Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten der warmen zur kalten Seite wirkt sich umso positiver auf die Vorwärmung aus, je größer es ist. Damit sollte der warme Strom  $\dot{m}_4$  im Idealfall eine höhere Wärmekapazität besitzen als der kalte Strom  $\dot{m}_3$ . Da die Wärmekapazität des Kältemittels Wasser deutlich größer als die Wärmekapazität des Absorptionsmittels LiBr ist, ist es in der Anwendung AWP Typ I theoretisch von Vorteil große Kältemittelkonzentrationen im warmen, das heißt den Desorber verlassenden, Strom  $\dot{m}_4$  zu führen. Andererseits wird dadurch eine größere Menge an Kältemittel im Absorptionsmittelkreislauf geführt ohne zur Verdampfer- oder Kondensatorleistung beizutragen. Die Apparatur wird dadurch ebenso größer und der COP aufgrund der größeren benötigten Desorptionswärme  $\dot{Q}_D$  kleiner. Ein alternatives Kältemittel mit kleinerer spezifischer Wärmekapazität scheint in diesem Punkt einen Vorteil zu bieten.

Neben diesen Einflussgrößen wirkt sich ebenso die Wahl der Betriebsbedingungen auf das Ausmaß der Vorwärmung des kalten Stromes  $\Delta T_{\text{kalt}}$  aus. Ist die Desorbtemperatur  $T_D$  variabel, ist eine höhere Desorbtemperatur  $T_D$  von Vorteil für die Vorwärmung des kalten Stromes. Genauso wird die Temperatur des kalten vorgewärmten Stroms vor Eintritt in den Desorber  $T_3$  umso größer, je größer der Unterschied zwischen Absorbtemperatur  $T_A$  und Desorbtemperatur  $T_D$  ausfällt.  $T_3$  wird aber auch umso größer, je größer die Temperatur des kalten Stromes  $T_2$  bzw.

$T_A$  zu Beginn ist. Mit der Änderung der Absorbtemperatur  $T_A$  erfolgen zwei Änderungen. Einerseits führt eine größere Absorbtemperatur  $T_A$  zu einer größeren Wärmekapazität des kalten Stromes  $c_{p,3}$ . Dies wirkt sich nach Gleichung (A-25) nachteilig aus, wenn die Wärmekapazität des warmen Stroms  $c_{p,4}$  unverändert bleibt ( $T_D = \text{konst.}$ ). Darüber hinaus wird die maximale Temperaturdifferenz der eintretenden Wärmeströme ( $T_D - T_A$ ) verkleinert, was ebenso die Vorwärmung verringert. Ein großer Temperaturunterschied zwischen Desorbtemperatur  $T_D$  und Absorbtemperatur  $T_A$  ist von Vorteil für die Vorwärmung, allerdings kann die Absorbtemperatur nicht beliebig abgesenkt werden, da sonst der Temperaturhub von der Verdampfertemperatur  $T_V$  auf die Absorbtemperatur  $T_A$  nicht erfüllt werden kann ohne die Desorbtemperatur  $T_D$  zu steigern. Natürlich wirkt sich ebenso ein größerer Wirkungsgrad des Wärmeübertragers  $\varepsilon$  positiv auf die Vorwärmung des kalten Stromes aus. Dieser, genauso wie die Betriebsbedingungen, wurde jedoch als Randbedingung der Simulationen als konstant vorausgesetzt.

In dieser Arbeit werden die Simulationen mit festgesetztem Wirkungsgrad für den Lösungswärmeübertrager ( $\varepsilon = 0,64$  (Typ I)<sup>7</sup> bzw.  $0,8$  (Typ II)<sup>8</sup>) bestimmt. Des Weiteren ist der minimale Temperaturabstand zwischen kalter und warmer Seite des Wärmeübertragers ( $T = 10$  °C) fixiert. Die Konzentrationen des kältemittelarmen und –reichen Stroms ergeben sich aus den festgelegten Betriebsbedingungen (Temperatur und Druck), sodass damit ebenso die Enthalpien der kältemittelarmen und –reichen Ströme vor Eintritt in den Lösungswärmeübertrager bekannt sind. Die Kenntnis über das Umlaufverhältnis und das Verhältnis der Wärmekapazitäten oder über das Verhältnis der Konzentrationen von kältemittelarmen und –reichen Strom ist ausreichend, um bei gegebener Kälteleistung  $\dot{Q}_V$  unter zuvor festgelegten Betriebsbedingungen (Absorber- und Desorbtemperatur), das Ausmaß der Vorwärmung der Stoffpaarung im Lösungswärmeübertrager  $\Delta T_{\text{kalt}}$  abzuschätzen. Für eine prädiktive Abschätzung des Ausmaßes der Vorwärmung des kalten kältemittelarmen Stroms werden somit ausschließlich die stofflichen Eigenschaften der jeweiligen Stoffpaarung benötigt: das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE's) und die Wärmekapazität unter Absorptions- und Desorptionsbedingungen.

Da die diskutierte Wärmeübertragung in Absorber, Desorber und Lösungswärmeübertrager nicht für den Absorptionswärmepumpenbetrieb optimiert werden kann ohne die Wärmeübertragung der anderen Komponenten zu beeinflussen sind die Schritte zur Optimierung der Wärmeübertragung

---

<sup>7</sup> Typische Werte für Gegenstromwärmeübertrager zwischen zwei flüssigen Strömen. [25]

<sup>8</sup> Wert orientiert sich am Beispiel zur AWP Typ II in Herold et al. [4]

durch die Auswahl eines neuen Stoffpaares nicht eindeutig. Das Kapitel zeigt auch, dass ein Optimierungsproblem vorliegt, welches nur für spezifische Randbedingungen gelöst werden kann. Absorptionswärmepumpen sind jedoch für den laufenden Betrieb gedacht. Eine schwankende Antriebstemperatur ist beispielsweise eine Variable, die den Betrieb und die Leistung der Absorptionswärmepumpe beeinflusst.

#### **A.10 Ergänzung zur Parameterstudie zum Einfluss verschiedener Stoffeigenschaften**

In Abbildung A-32 werden fünf Beispiele der zwei Lösungstypen dargestellt. Diese werden nachgehend zur Bewertung des Einflusses des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts verwendet.

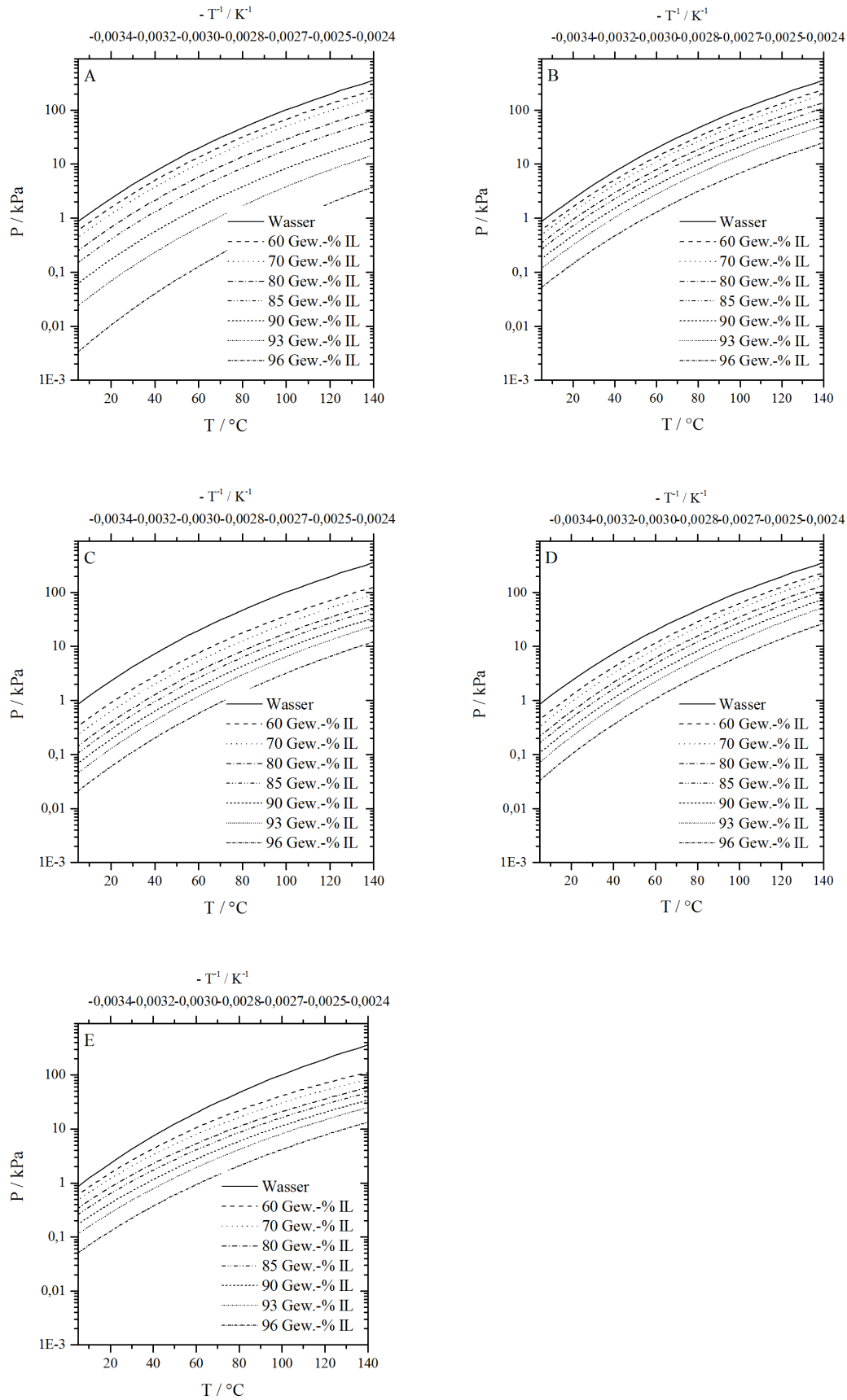


Abbildung A-32: Dühring Plots der Stoffpaare Wasser / [VLE-Variation] nach Beck [78] (A: VLE 1, B: VLE 2, C: VLE 3, D: VLE 4, E: VLE 5)

Die Dühring Plots der beiden Beispielstoffpaare Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und Wasser / [MMIM][dmp] können Abbildung A-32 entnommen werden. Die Dühring Plots der Stoffpaare Wasser / [VLE-Variation] zeigen drei Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Typs A

- VLE 1 - weit auseinanderliegenden Isosteren
- VLE 2 - nahe beieinander liegende Isosteren
- VLE 3 - Versatz der Isosteren zu größerer Löslichkeit

und zwei Beispiele des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts nach Typ B, die sich von VLE 2 in ihrer Temperaturabhängigkeit unterscheiden:

- VLE 4 - stärkere Löslichkeit bei niedrigeren Temperaturen - degressiv
- VLE 5 - stärkere Löslichkeit bei höheren Temperaturen – progressiv

Die Diskussion der AWP Typ I erfolgt unter den in Tabelle 3-1 aufgeführten Randbedingungen. Es ist anzumerken, dass die Schrittweite der Desobertemperatur in der Simulation 5 K beträgt. Die Diskussion der AWP Typ II basiert auf den in Tabelle 3-2 zusammengefassten Randbedingungen. Die Schrittweite der Kondensatortemperatur beträgt ebenfalls 5 K.

#### **A.10.1 Parameterstudie zur AWP Typ I**

Zunächst wird der kältemittelseitige Einfluss der Stoffeigenschaften auf die AWP Typ I untersucht. Die Betrachtungsgrößen sind hierbei die spezifische Wärmekapazität des Kältemittels und die Verdampfungsenthalpie des Kältemittels. Anschließend wird der absorptionsmittelseitige Einfluss der Stoffeigenschaften betrachtet. Hier stehen die spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels sowie das VLE der binären Mischung des Arbeitsstoffpaares im Fokus. Da in Realität keine Stoffeigenschaft unabhängig von den anderen Stoffeigenschaften verändert werden kann, werden daraufhin jeweils zwei Parameter zur gleichen Zeit variiert. Abschließend werden die Einflüsse der Parameter verglichen und nach ihrer Bedeutung gereiht.

##### a) Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels $c_{p,KM}$

Im Folgenden wird der Einfluss der Wärmekapazitätsänderung des Kältemittels auf den COP sowie das Umlaufverhältnis als charakterisierende Kennzahlen der AWP Typ I untersucht. Für alle Simulationen werden die in Tabelle 3-1 aufgeführten Randbedingungen verwendet. Die Untersuchung erfolgt am Beispiel von Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (Abbildung A-33) und

Wasser / [MMIM][dmp] (Abbildung A-34). Die in der Diskussion angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf die Desorbtemperatur von 110 °C.

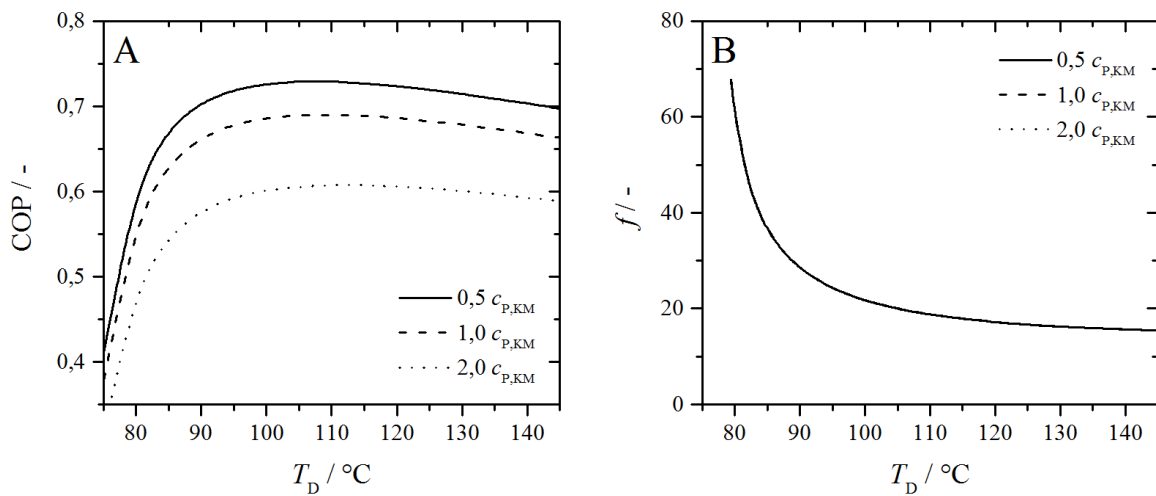


Abbildung A-33: Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels  $c_{P,KM}$  auf den COP (A) und das Umlaufverhältnis  $f$  (B) am Beispiel von Wasser / [EMIM][EtSO4]

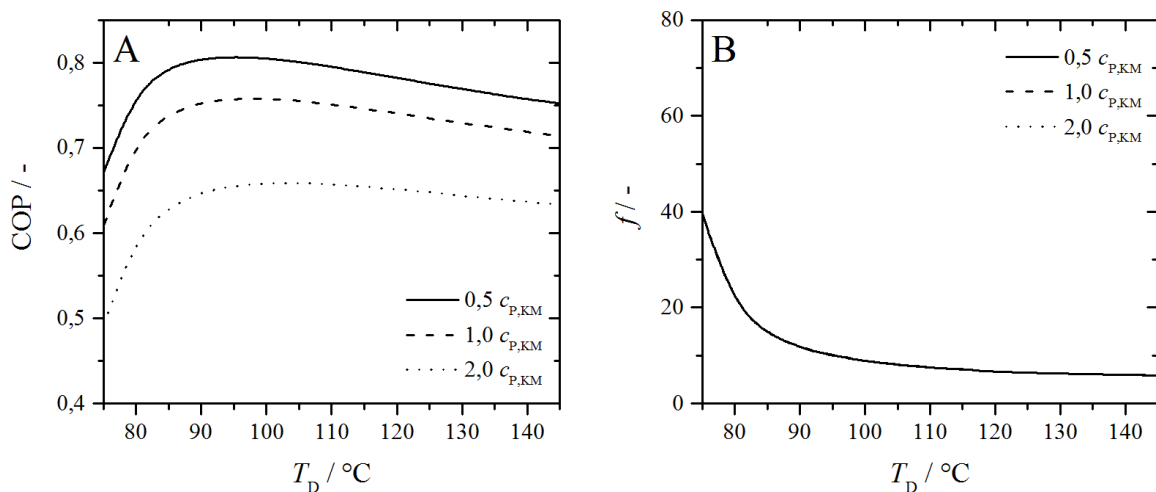


Abbildung A-34: Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels  $c_{P,KM}$  auf den COP (A) und das Umlaufverhältnis  $f$  (B) am Beispiel von Wasser / [MMIM][dmp]

Der COP beider Stoffpaare besitzt eine Abhängigkeit zur Desorbtemperatur. Das Optimum, das heißt der maximal erreichte COP, liegt je nach Variation zwischen 95 und 110 °C. Beide Stoffpaare zeigen eine Steigerung des COP-Wertes bei Halbierung der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels. Umgekehrt führt die Vergrößerung der Wärmekapazität des Kältemittels zu einer Minderung des COP's. Bezogen auf den Wert des COP's wirkt sich die Variation der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels für die Stoffpaare Wasser / [EMIM][EtSO4] und Wasser / [MMIM][dmp] annähernd gleich aus, sodass Steigerungen bis zu 5,9 % (bei Halbierung

der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels) und Minderungen um 12,5 % (bei Verdopplung der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels) auftreten können.

Da den Simulationen eine konstante und gleiche Kälteleistung vorgegeben wurde, ist die Menge an Kältemittel in beiden Fällen gleich groß, sodass auch der Einfluss der Wärmekapazität des Kältemittels auf Verdampfung und Kondensation gleich ausfällt. Unter den gewählten Betriebsbedingungen ist der Anteil an Kältemittel in den kältemittelarmen und -reichen Strömen gering. Demnach ist auch der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels auf den COP weniger ein Resultat des Mischungsverhältnisses als der benötigten Menge an Kältemittel zur Bereitstellung der Kälteleistung.

Das Umlaufverhältnis ist eine Funktion der Desorbtemperatur. Es sinkt, je größer die Desorbtemperatur ist. Die Kurven zum Umlaufverhältnis unterscheiden sich nicht. Dies ist zu erwarten, da das Umlaufverhältnis immer das Verhältnis aus Gesamtmassenstrom zu Kältemittelstrom beschreibt und durch das jeweilige Dampf-Flüssig-Gleichgewicht bestimmt ist. Die Umlaufverhältnisse der beiden Stoffpaare unterscheiden sich. Eine Abhängigkeit des Umlaufverhältnisses zur spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels besteht also nicht. Allerdings wirkt sich die Parametervariation auf die Größe der Massenströme aus. Wenn die Kälteleistung vorgegeben ist, fällt der Kältemittelstrom umso kleiner aus, je größer die spezifische Wärmekapazität des Kältemittels ist. Aufgrund des unveränderten Umlaufverhältnisses fällt auch die Absorptionsmittelmenge und als Folge dessen der Gesamtmassenstrom kleiner aus. Die spezifische Wärmekapazität besitzt damit eine praktische Auswirkung auf die Dimensionierung der Absorptionswärmepumpe.

In der Stoffpaarauswahl sind Kältemittel mit niedriger spezifischer Wärmekapazität zu bevorzugen, da so einfach eine deutliche COP-Steigerung erzielt werden kann. Das Kältemittel Wasser, welches eine verhältnismäßig große spezifische Wärmekapazität aufweist, könnte in dieser Hinsicht leicht mit einem anderen Stoff ersetzt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Dimensionierung der Absorptionswärmepumpe ebenso beeinflusst wird.

#### b) Einfluss der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels $\Delta h_{KM}^{LV}$

Nachfolgende Vergleiche betrachten den Einfluss der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels auf den COP sowie das Umlaufverhältnis der AWP Typ I. Als Randbedingung gelten die in Tabelle 3-1 aufgeführten Randbedingungen. Die in der Diskussion angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf die Desorbtemperatur von 110 °C. Die Untersuchung erfolgt am Beispiel von Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (Abbildung A-35) und Wasser / [MMIM][dmp] (Abbildung A-36).

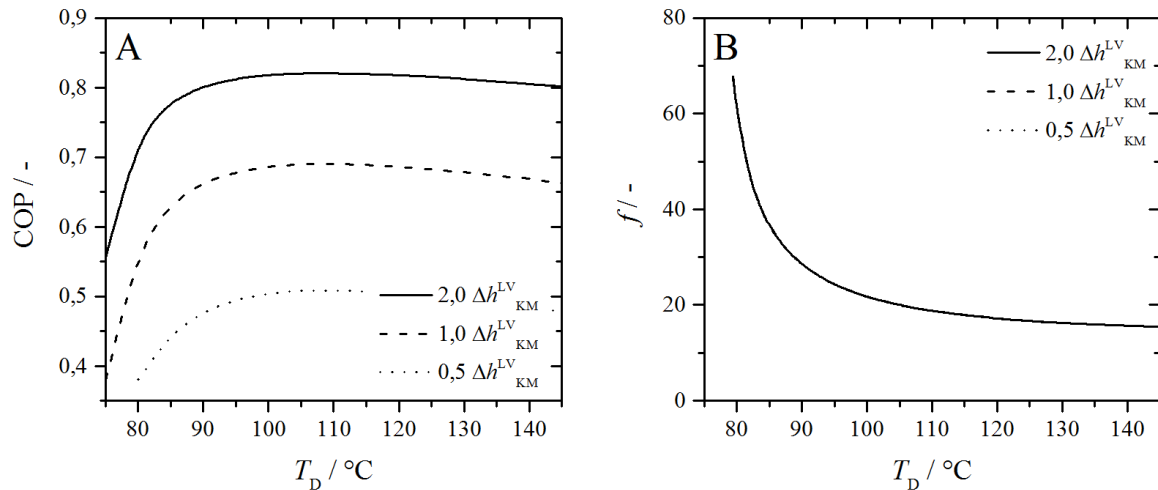


Abbildung A-35: Einfluss der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels  $\Delta h_{KM}^{LV}$  auf den COP (A) und das Umlaufverhältnis  $f$  (B) am Beispiel von Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]

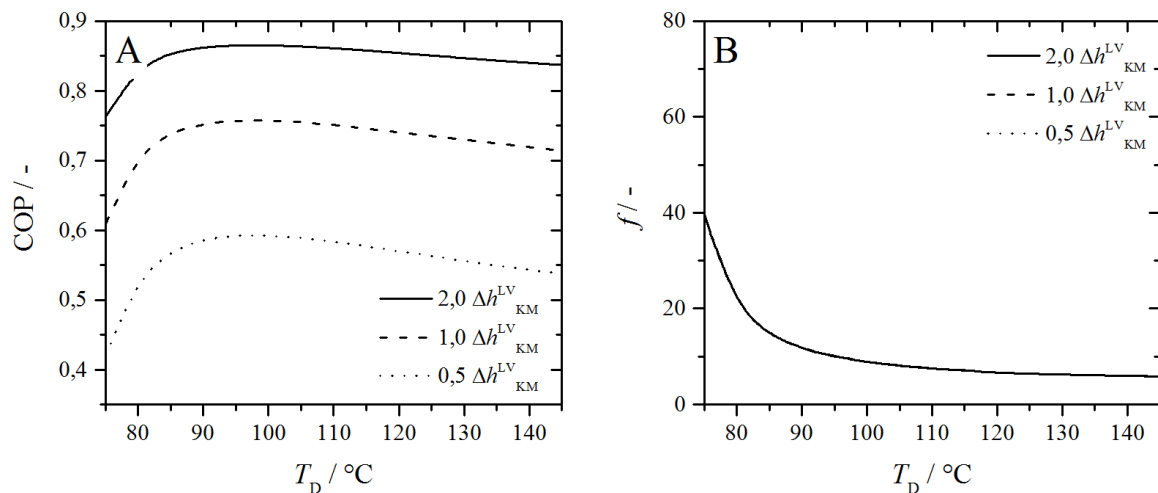


Abbildung A-36: Einfluss der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels  $\Delta h_{KM}^{LV}$  auf den COP (A) und das Umlaufverhältnis  $f$  (B) am Beispiel von Wasser / [MMIM][dmp]

In den Abbildung A-35 und Abbildung A-36 ist zu erkennen, dass beide Stoffpaare eine Verminderung des COP's bei Halbierung der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels zeigen. Umgekehrt wirkt sich die Erhöhung der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels in einer Steigerung des COP's aus. Bezüglich des COP's ist der Einfluss der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels für die Stoffpaare Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und Wasser / [MMIM][dmp] ähnlich, sodass Steigerungen bis zu 19 % bei Verdopplung der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels bei Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und Minderungen um 26 % bei Halbierung der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels vorliegen. Die Desorbieretemperatur am COP-Maximum sowie das Umlaufverhältnis bleiben in dieser Variante aufgrund des unveränderten Dampf-Flüssig-Gleichgewichts unbeeinflusst. Trotzdem führt die Nutzung eines Kältemittels mit hoher Verdampfungsenthalpie bei festgesetzter Kälteleistung dazu, dass ein kleinerer Massenstrom an

Kältemittel zur Bereitstellung der Kälteleistung benötigt wird. Gleichermaßen fällt der Gesamtmassenstrom kleiner aus, da das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht in dieser Variante unverändert bleibt. Für einen kleineren Gesamtmassenstrom in der Absorptionswärmepumpe wird eine geringere Desorberleistung benötigt. Außerdem wird im Kältemittelkreislauf bei isenthalper Drosselung des Kältemittels weniger Dampfanteil freigesetzt. In Folge des geringeren Dampfanteils des gedrosselten Kältemittelstroms kann im Verdampfer mehr Wärme pro Kilogramm Kältemittel aufgenommen werden. Der Verdampfer arbeitet damit effizienter.

Eine hohe Verdampfungsenthalpie ist demnach ein entscheidendes Kriterium für die Leistungsfähigkeit einer Absorptionswärmepumpe. Es können deutliche Steigerungen um bis zu 19 % durch hohe Verdampfungsenthalpien erzielt werden. Da Wasser, das Referenzmedium der Simulation, die größte Verdampfungsenthalpie der möglichen Kältemittel besitzt, ist eine Steigerung des Parameters nach oben hin beschränkt. Es zeigt allerdings, dass die Wahl alternativer Kältemittelmedien eine bis zu 26 %-ige Schmälerung der erreichbaren COP's aufgrund einer kleineren Verdampfungsenthalpie zu Folge haben kann. Im Vergleich wirkt sich die Verringerung der Verdampfungsenthalpie deutlich stärker als die Reduktion der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels auf die Gesamtleistung der AWP Typ I aus. Die Wahl von Wasser als Kältemittel trotz der hohen spezifischen Wärmekapazität ist damit logisch.

c) Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels  $c_{p,AM}$

Abbildung A-37 und Abbildung A-38 zeigen den Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels auf den COP sowie das Umlaufverhältnis als charakterisierende Kennzahlen der Absorptionswärmepumpe. Die Untersuchung erfolgt am Beispiel der Referenzstoffpaarungen Wasser / 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfat [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (Abbildung A-37) und Wasser / 1,3-Dimethylimidazolium Dimethylphosphat [MMIM][dmp] (Abbildung A-38). Als Randbedingung gilt für alle Simulationen das Betriebstemperaturen-Set nach Tabelle 3-1. Die in der Diskussion angegebenen Zahlenwerte beziehen sich auf die Desorbtemperatur 110 °C.

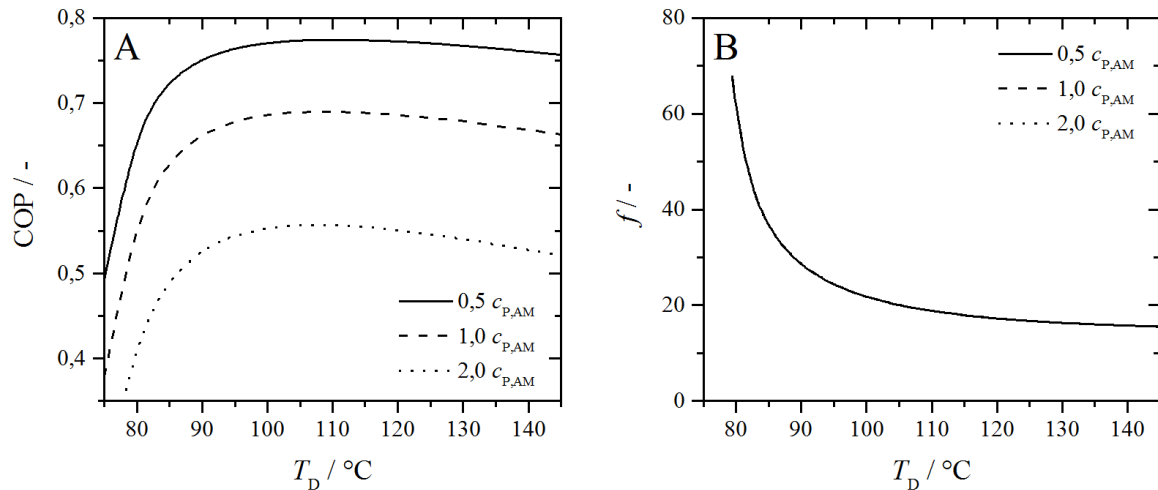


Abbildung A-37: Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels  $c_{P,AM}$  auf COP (A) und Umlaufverhältnis  $f$  (B) am Beispiel von Wasser / [EMIM][EtSO4]

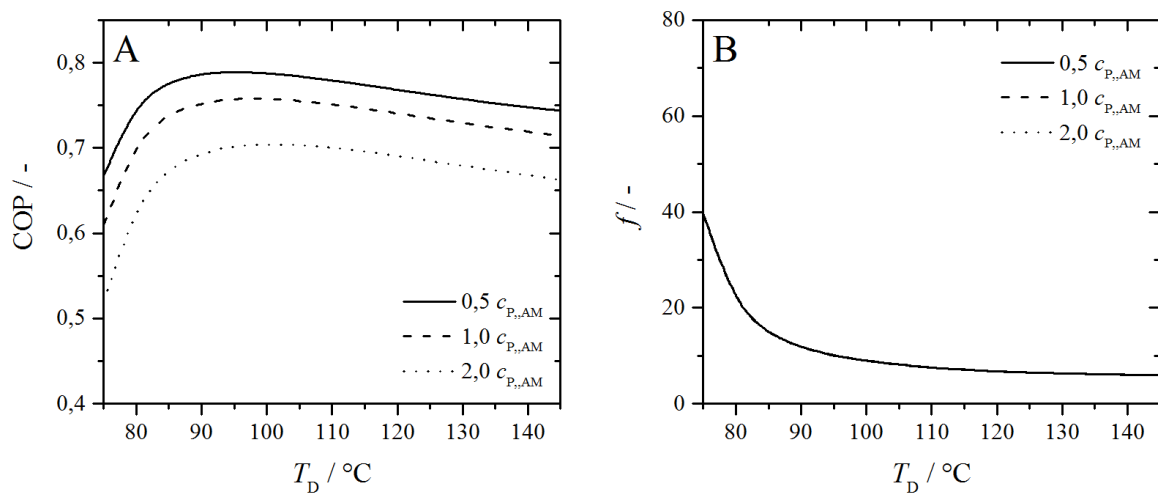


Abbildung A-38: Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels  $c_{P,AM}$  auf COP (A) und Umlaufverhältnis  $f$  (B) am Beispiel von Wasser / [MMIM][dmp]

Wie in den Abbildung A-37 und Abbildung A-38 zu erkennen, ergeben sich für beide Stoffpaare Steigerungen des COP's, wenn die spezifische Wärmekapazität des jeweiligen Absorptionsmittels reduziert wird. Umgekehrt führt die Erhöhung der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels eine Minderung des COP's herbei. Die Variationen der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels wirken sich auf das Stoffpaar Wasser / [EMIM][EtSO4] deutlich intensiver aus, sodass Steigerungen des COP's um bis zu 19 % und Minderungen um 14 % in Bezug auf den Absolutwert des COP-Wertes auftreten. Der COP des Stoffpaares Wasser / [MMIM][dmp] hingegen wird lediglich um bis zu 4 % gesteigert. Durch die Erhöhung der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels wird der COP von Wasser / [MMIM][dmp] um bis zu 7 % verringert. Der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels ist somit stoffpaarspezifisch. Es stellt sich die Frage, ob eine geringere

spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels in allen Fällen zu einer Steigerung des COP führt und ob der Absolutwert der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels zu bewerten ist. Die spezifische Wärmekapazität der IL [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] liegt bei 1,6 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> bei 40 °C und die von [MMIM][dmp] bei 1,38 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Die spezifische Wärmekapazität von [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] ist also etwas größer. Dadurch ergibt eine Verdopplung der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels eine hypothetische spezifische Wärmekapazität von 3,2 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> für [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und 2,5 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> für [MMIM][dmp] bei 40 °C. Dies entspricht im Vergleich zum Ausgangswert der jeweiligen IL einer größeren Änderung der spezifischen Wärmekapazität für das Stoffpaar Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]. Genauso ist die Änderung bezüglich des COP's bei Verdopplung bzw. Halbierung der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels im Fall des Stoffpaars Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] größer. Allerdings erklärt die Größe der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels nicht alleine die deutlichen Unterschiede im COP. Es wird daher der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels unter Berücksichtigung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte der Stoffpaare betrachtet. Der Anteil an Absorptionsmittel ist in der kältemittelreichen Lösung nach der Absorption (40 °C) für Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] mit 93 Gew.-% an IL in der Mischung größer als für Wasser / [MMIM][dmp] mit 81 Gew.-%. Es liegt die Vermutung nahe, dass Änderungen von Stoffeigenschaften des Absorptionsmittels größere Bedeutung besitzen, wenn infolge des zugrundeliegenden Dampf-Flüssig-Gleichgewichts nach der Absorption ein größerer Anteil an Absorptionsmittel im kältemittelreichen Strom vorliegt. Die Mischungszusammensetzungen nach der Desorption (110 °C) betragen für Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] 98 Gew.-% und für Wasser / [MMIM][dmp] 94 Gew.-%. Somit ist die Konzentration an Absorptionsmittel im kältemittelarmen Strom nach der Desorption für Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] größer. Der Unterschied zwischen den kältemittelreichen und -armen Strömen, das heißt die Ausgasungsbreite, ist damit für Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] mit 5 Gew.-% kleiner, während die Stoffströme des zweiten Stoffpaars Wasser / [MMIM][dmp] mit 13 Gew.-% deutlich stärkere Konzentrationsänderungen erfahren. Obwohl bei einer größeren Konzentrationsänderung auch Unterschiede der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels stärker auffallen, wenn diese ungleich groß sind, scheint die absolute Menge an Absorptionsmittel in der Mischung die entscheidendere Auswirkung auf den Einfluss des Parameters spezifische Wärmekapazität zu besitzen. Dies deckt sich mit den Betrachtungen zur Wärmeübertragung im Lösungswärmeübertrager in Kapitel A.9.

Das COP-Maximum von Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (Abbildung A-37 A) wird durch die Veränderung der spezifischen Wärmekapazität der IL nicht verändert, es liegt für alle untersuchten

Fälle bei 110 °C. Für das Stoffpaar Wasser / [MMIM][dmp] (Abbildung A-38 A) ist eine Verschiebung des COP-Maximums zu niedrigen Temperaturen bei Verringerung der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels erkenntlich. Trotzdem ist der Einfluss einer Verschiebung hin zu niedrigeren Antriebstemperaturen als gering einzustufen.

In allen Fällen bleibt das Umlaufverhältnis von der Variation der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels unbeeinflusst. Dies ist durch die Randbedingung der Parametervariation begründet, die sich ausschließlich auf die Variation der spezifischen Wärmekapazität der Ionischen Flüssigkeit und nicht des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts beschränkt. Das höhere Umlaufverhältnis der Stoffpaarung Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] lässt sich durch die kleinere Wasserkonzentration im Absorptionsmittel begründen. Anders als im Fall der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels ändern sich die Massenströme in dieser Parametervariation nicht: die Kälteleistung ist als Konstante vorausgesetzt.

Unabhängig von der Stoffpaarung und dem Betriebspunkt kann aus der vorhergehenden Betrachtung folgende Aussage getroffen werden: mit zunehmender spezifischer Wärmekapazität des Absorptionsmittels wird ein geringerer COP erreicht. Je höher die Konzentration an Absorptionsmittel in der Mischung ist, desto größer erscheint ebenso der Einfluss des thermophysikalischen Parameters der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels. Das Umlaufverhältnis hingegen, hängt nicht von der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels ab.

#### d) Einfluss des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts

Nachfolgend wird der Einfluss des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts (VLE) als Eingangsgröße auf den COP, den Arbeitsbereich  $\Delta T_{\text{Arbeit}}$  und das Umlaufverhältnis analysiert. In den bisherigen Betrachtungen ging bereits die Vermutung eines deutlichen Einflusses des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts auf den COP und das Umlaufverhältnis hervor. Es werden fünf VLE-Beispiele betrachtet, die sich ausschließlich im VLE unterscheiden. Die weiteren Randbedingungen bleiben unverändert. Das heißt die Absorptionsmittelvariationen besitzen gleiche spezifische Wärmekapazitäten und gleiche Molekulargewichte. Als Kältemittel wird Wasser eingesetzt. Die Dühring Plots der Stoffpaarungen finden sich in Abbildung A-32. Die VLE-Variationen 1 bis 3 werden als Beispiele des Lösungstyps A aufgeführt. Sie differieren im Abstand der Isothermen zueinander. VLE-Variation 2 wird in den Diskussionen als Referenz genutzt. Der Lösungstyp B wird anhand der VLE-Variationen 4 und 5 beurteilt. Die Dampfdruckerniedrigung ist im Vergleich zu VLE 2 unter Absorptionsbedingungen in VLE 4 und unter Desorptionsbedingungen in VLE 5 erhöht.

Neben dem COP und dem Umlaufverhältnis wird die Änderung des COP's mit der Desorbertemperatur untersucht. Der betrachtete Temperaturbereich  $\Delta T_{\text{Arbeit}}$  wird als der Temperaturbereich definiert in dem der COP um höchstens 3 % vom maximal erreichten COP abfällt. Der Temperaturbereich  $\Delta T_{\text{Arbeit}}$  wird als zusätzliches Bewertungskriterium eingeführt, der den Temperaturbereich aufzeigt in dem keine nennenswerte Änderung des COP's vorliegt und der demnach eine Konstanz des COP's ausweist. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund schwankender Antriebstemperaturen von Bedeutung. Die Ergebnisse der VLE-Variationen werden in Abbildung A-39 dargestellt und in Tabelle A-24 zusammengefasst.

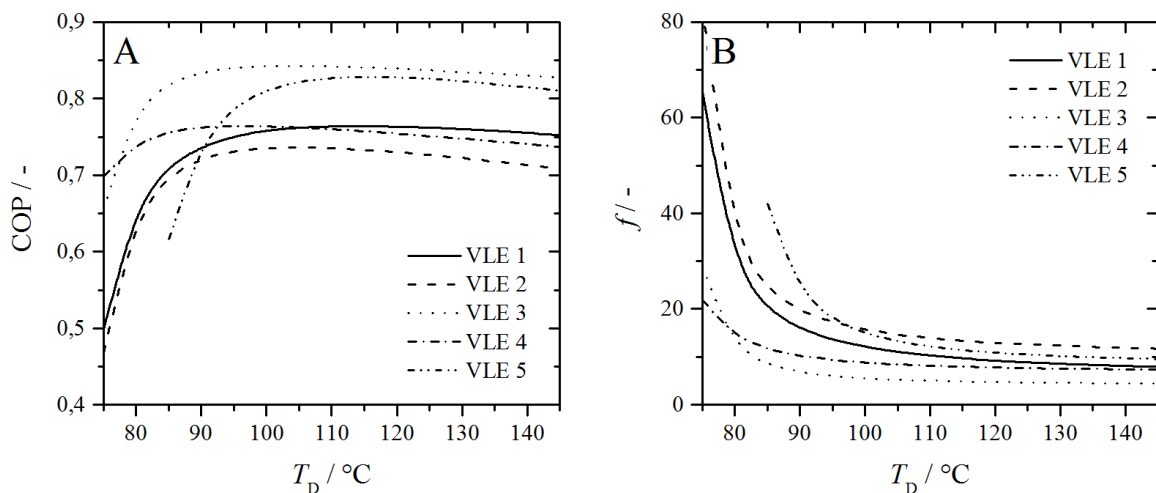


Abbildung A-39: Einfluss des VLE auf COP (A) und Umlaufverhältnis  $f$  (B) am Beispiel verschiedener Lösungstypen

Tabelle A-24: COP, Umlaufverhältnis  $f$ , maximaler COP  $\text{COP}_{\text{max}}$  und Arbeitsbereich  $\Delta T_{\text{Arbeit}}$  für VLE-Variationen 1 bis 5 in der AWP Typ I siehe auch Beck [78]

Variation	COP ( $T_D = 110 \text{ °C}$ )	$f$ ( $T_D = 110 \text{ °C}$ )	$\text{COP}_{\text{max}}(T_D)$	$\Delta T_{\text{Arbeit}}$
VLE-Variation 1	0,764	10,3	0,764 ( $T_D = 115 \text{ °C}$ )	80 K
VLE-Variation 2	0,735	13,9	0,736 ( $T_D = 105 \text{ °C}$ )	40 K
VLE-Variation 3	0,842	5,0	0,843 ( $T_D = 105 \text{ °C}$ )	85 K
VLE-Variation 4	0,760	8,2	0,764 ( $T_D = 95 \text{ °C}$ )	60 K
VLE-Variation 5	0,827	12,2	0,828 ( $T_D = 115 \text{ °C}$ )	50 K

Anders als in Abbildung A-37 und Abbildung A-38 zur Abhängigkeit des COP's und Umlaufverhältnisses von der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels, hat die Veränderung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts (VLE-Variationen 1 bis 5) Einfluss auf COP und Umlaufverhältnis. Die VLE-Typen führen zu Unterschieden hinsichtlich der COP-Kurve in Bezug auf Höhe des COP, Lage der COP-Maxima sowie die Breite des Arbeitsbereichs  $\Delta T_{\text{Arbeit}}$ . Nach Tabelle A-24 und Abbildung A-39 erreichen VLE-Variationen 3 und 5 hohe maximale COP's

( $\text{COP}_{\text{max}} = 0,84$  bzw.  $0,83$ ) während VLE-Variationen 1, 2 und 4 zu etwas geringeren maximalen COP's ( $0,76$ ,  $0,74$  und  $0,76$ ) führen. Das COP-Maximum der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte VLE 1 und 5 liegt bei  $115\text{ °C}$  und damit bei höheren Antriebstemperaturen als die COP-Maxima von VLE 2 und 3. VLE-Variation 4 sticht durch niedrige optimale Antriebstemperaturen von  $95\text{ °C}$  hervor. VLE-Variationen 1 und 3 zeigen besonders stabile Arbeitsbereiche ( $80$  bzw.  $85\text{ K}$ -Breite) während der Arbeitsbereich von VLE-Variation 4 hin über 5 zu 2 um jeweils  $10\text{ K}$  schmaler ausfällt. Das Umlaufverhältnis liegt am Betriebspunkt ( $T_D = 110\text{ °C}$ ) im Bereich von 5 bis 14. Es ist insbesondere für VLE-Variation 3 gering und nimmt über VLE-Variation 4 hin zu 1, 5 und 2 zu.

Damit zeigt sich, dass Änderungen des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts nach dem Lösungstyp A (VLE-Variationen 1 bis 3) den maximal erreichbaren COP beeinflussen. Dabei gilt, je höher die Löslichkeit für das Kältemittel im Absorptionsmittel, desto höher der COP. Die Löslichkeit nimmt von VLE-Variation 2 über 1 hin zu 3 zu. Mit steigender Löslichkeit verbreitert sich darüber hinaus der Arbeitsbereich. Die wesentlichen Unterschiede entstehen, wenn nicht nur die Isosteren weiter auseinanderliegen (VLE-Variation 1 anstelle von VLE-Variation 2), sondern insbesondere die Isosteren bei Absorptionsbedingungen einen größeren Abstand zur Dampfdruckkurve von Wasser besitzen (VLE-Variation 3 im Vergleich zu VLE-Variation 2). Gleichzeitig fällt mit höherer Löslichkeit das Umlaufverhältnis geringer aus. Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Lösungstyps B, deren Isosteren sich durch stärkere oder schwächere Löslichkeit unter Absorptions- bzw. Desorptionsbedingungen als ein VLE nach dem Lösungstyp A (VLE-Variationen 4 und 5 im Vergleich mit VLE-Variation 2) unterscheiden, besitzen Isosteren welche nicht parallel zur Dampfdruckkurve des Kältemittels verlaufen. Werden die Ergebnisse zweier Dampf-Flüssig-Gleichgewichte miteinander verglichen, die zu Lösungstyp A und Lösungstyp B gehören, so führt die stärkere Löslichkeit bei höheren Temperaturen des Typs B (VLE-Variation 5) zu höheren COP's, einem größeren Arbeitsbereich und einem kleineren Umlaufverhältnis als die Variation des Typs A (VLE-Variation 2). Tendenziell liegen das COP-Maximum und der Arbeitsbereich der VLE-Variation 5 bei höheren Desorbtemperaturen. Das zur Bereitstellung der Kälteleistung von  $5\text{ kW}$  benötigte Kältemittel wird bei höheren Desorbtemperaturen ausgetrieben. Dampf-Flüssig-Gleichgewichte mit höherer Löslichkeit des Kältemittels im Absorptionsmittel im Bereich niedriger Temperaturen, wie die VLE-Variation 4, führen zu Erhöhungen des COP's und einer Verschiebung sowie Verbreiterung des Arbeitsbereichs hin zu niedrigeren Antriebstemperaturen. Außerdem fällt das Umlaufverhältnis kleiner aus, da unter Absorptionsbedingungen eine kleinere Menge an Absorptionsmittel benötigt wird um das Kältemittel, welches in der Simulation als konstante Größe vorgegeben wurde, zu binden.

Zusammenfassend ergibt sich: das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht der Stoffpaarung beeinflusst entscheidend den COP sowie das Umlaufverhältnis. Stehen zwei Stoffpaarungen miteinander im Vergleich, die sich lediglich in ihrem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, das heißt durch die Konzentration an Kältemittel im Absorptionsmittel bei gleicher Temperatur unterscheiden, so ist die Stoffpaarung zu bevorzugen, deren Isosteren im Dühring Plot weiter auseinanderliegen. Die Dampfdruckerniedrigung ist bei diesen Stoffpaarungen ausgeprägter. Diese wirkt sich über eine größere Ausgasungsbreite positiv auf den erzielten COP und das Umlaufverhältnis aus. Ist aufgrund des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts der Anteil an hochsiedenden Absorptionsmittel im kältemittelreichen Strom nach der Absorption geringer, steigt der COP der Absorptionswärmepumpe Typ I. Zeigt sich die Dampfdruckerniedrigung stark temperaturabhängig, sodass die Isosteren nicht parallel zur Dampfdruckkurve des Kältemittels verlaufen, so ist der COP sensitiv gegenüber der Desorbtemperatur. Insbesondere das COP-Optimum verschiebt sich in seiner Lage. Aufgrund des größeren Temperaturschubs, das heißt der größeren Temperaturdifferenz zwischen Desorber und Absorber, sind Dampf-Flüssig-Gleichgewichte mit flacheren Isosteren günstig in Bezug auf die Höhe des COP-Maximums. Steilere Isosteren führen zu niedrigeren Antriebstemperaturen am COP-Optimum.

Im Vergleich der absorptionsmittelseitigen Eigenschaften wirkt sich das Löslichkeitsverhalten in Form des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts insbesondere auf den COP und das Umlaufverhältnis aus. Die spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels wirkt sich geringer auf den COP aus als das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Absorptionsmittels mit dem Kältemittel. Zudem ist der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels stark abhängig vom Dampf-Flüssig-Gleichgewicht. Der Aktivitätskoeffizient, der das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht bestimmt, ist somit als wichtigerer Parameter zu werten.

#### e) Kreuzvariation von Kältemittel- und Absorptionsmitteleigenschaften

In Realität ist die Variation eines Einzelparameters bei Veränderung eines Stoffpaarpartners nicht möglich, da einzelne Stoffeigenschaften in der Regel nicht austauschbar sind ohne Veränderungen bei anderen Stoffeigenschaften hervorzurufen. Die Aussage *tailor-made* bezieht sich somit immer auf die Optimierung eines Stoffpaarpartners unter Variation mehrerer Größen. Daher wird die Auswirkung der zeitgleichen Variation der Stoffeigenschaften Wärmekapazität und Verdampfungsenthalpie betrachtet. Hierzu hat Beck [78] Untersuchungen angestellt. In Tabelle A-25 und Tabelle A-26 sind die Ergebnisse sowohl der Einzelvariation als auch der Kreuzvariation von zwei Parametern dargestellt. Als Referenzstoffpaare gelten nach wie vor

Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und Wasser / [MMIM][dmp]. Der Fokus der Betrachtung wird auf den COP gelegt. Das Umlaufverhältnis ändert sich ausschließlich durch die Variation des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts und dies wird im Rahmen der Kreuzvariationen nicht verändert. Die Diskussion dieses Parameters entfällt daher. Trotzdem zeigen die zwei Referenzstoffpaare, wie sich die Kreuzvariationen bei Änderung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts unterscheiden. Als Randbedingung gelten die in Tabelle 3-1 aufgeführten Temperaturen. Es wird die Desorbtemperatur von 110 °C betrachtet. Tabelle A-25 gibt die normierten COP's des Arbeitspaars Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] bei Verdopplung bzw. Halbierung der jeweiligen Ausgangsgröße wieder und stellt sowohl Kältemiteleinflüsse als auch Absorptionsmitteleinflüsse nebeneinander. Eine Vergleichbarkeit wird durch Normierung des COP's erzielt. Die Normierung ergibt sich aus dem Quotienten des erzielten COP's bezogen auf den COP des Referenzstoffsystems. In hellgrau werden die Einzelvariationen dargestellt. Die zeitgleiche Variation zweier Größen wird in weiß aufgeführt.

Tabelle A-25: Einzel- und Kreuzvariationen beim Arbeitsstoffpaar Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] in der AWP Typ I siehe Beck [78]

	Referenz	$2 \cdot c_{p,KM}$	$0,5 \cdot c_{p,KM}$	$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$2 \cdot c_{p,AM}$	$0,5 \cdot c_{p,AM}$
Referenz	1	0,88	1,06	1,19	0,74	0,81	1,12
$2 \cdot c_{p,KM}$	0,88	-	-	1,11	0,58	0,72	0,98
$0,5 \cdot c_{p,KM}$	1,06	-	-	1,22	0,82	0,85	1,19
$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	1,19	1,11	1,22	-	-	1,04	1,27
$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	0,74	0,58	0,82	-	-	0,53	0,89
$2 \cdot c_{p,AM}$	0,81	0,72	0,85	1,04	0,53	-	-
$0,5 \cdot c_{p,AM}$	1,12	0,98	1,19	1,27	0,89	-	-

Bei Variation der Einzelgrößen (hellgrau) zeigt sich folgende Reihung bezüglich der Einflüsse der Einzelparameter auf den COP in absteigender Reihenfolge: Verdampfungsenthalpie des Kältemittels, spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels und spezifische Wärmekapazität des Kältemittels.

In der Kreuzvariation (weiße Ergebnisse) kann der Referenzwert bei Verdopplung der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels sowie Halbierung der Wärmekapazität des Absorptionsmittels um bis zu 27 % gesteigert werden. Nahezu gleiches Steigerungspotential (23 %) ergibt sich durch die Kombination aus verdoppelter Verdampfungsenthalpie des Kältemittels und halbiertes Wärmekapazität des Kältemittels. Aus bereits diskutierten Gründen ist die Umsetzbarkeit dieser Randbedingungen als unwahrscheinlich einzustufen. Es ist zu beachten, dass Wasser im Vergleich zu anderen Kältemitteln eine sehr hohe Verdampfungsenthalpie besitzt. Eine Steigerung der Leistung um bis zu 19 % ist jedoch ebenso durch gleichzeitiges Halbieren der

Wärmekapazitäten des Kältemittels und des Absorptionsmittels möglich. Besonders ungünstig wirkt sich das Halbieren der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels bei gleichzeitiger Verdoppelung der Wärmekapazität des Absorptionsmittels aus. In diesem Fall ist eine Verringerung der Performance um 47 % zu erwarten.

Tabelle A-26 zeigt die Ergebnisse der Einzel- und Kreuzvariation am Beispiel des Arbeitspaars Wasser / [MMIM][dmp]. Gegenüber dem Arbeitspaar Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] verändert sich das VLE und dies führt zu einer Verringerung des Umlaufverhältnisses.

Tabelle A-26: Einzel- und Kreuzvariationen beim Arbeitsstoffpaar Wasser / [MMIM][dmp] in der AWP Typ I siehe Beck [78]

	Referenz	$2 \cdot c_{P,KM}$	$0,5 \cdot c_{P,KM}$	$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$2 \cdot c_{P,AM}$	$0,5 \cdot c_{P,AM}$
Referenz	1	0,87	1,06	1,15	0,78	0,93	1,04
$2 \cdot c_{P,KM}$	0,87	-	-	1,07	0,60	0,82	0,91
$0,5 \cdot c_{P,KM}$	1,06	-	-	1,18	0,87	0,99	1,10
$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	1,15	1,07	1,18	-	-	1,10	1,17
$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	0,78	0,60	0,87	-	-	0,70	0,84
$2 \cdot c_{P,AM}$	0,93	0,82	0,99	1,10	0,70	-	-
$0,5 \cdot c_{P,AM}$	1,04	0,91	1,10	1,17	0,84	-	-

Die Ergebnisse bestätigen die gleichen Trends hinsichtlich Steigerungen und Reduzierungen des COP's. In diesem Fall fällt der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels geringer aus, was auf die geringere Menge Absorptionsmittel im Absorptionsmittelkreislauf zurückzuführen ist.

Der Vergleich anhand der Stoffpaarbeispiele basierend auf Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und Wasser / [MMIM][dmp] zeigt zudem, dass der Einfluss des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts auf den COP zwischen dem Einfluss aus Verdampfungsenthalpie des Kältemittels und dem Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels einzuordnen ist. Summierend wird folgende Strategie zur Erhöhung des COP's (gereiht nach absteigender Bedeutung) für AWP's Typ I empfohlen. Zunächst sollte das Kältemittel gewählt werden, welches eine sehr hohe Verdampfungsenthalpie aufweist. Die spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels steht an dritter Stelle. Die spezifische Wärmekapazität des Kältemittels zeigt den kleinsten Einfluss auf den COP, sollte aber möglichst klein sein.

f) Schlussfolgerung zur Auswahl neuer Stoffpaare anhand der Einflussparameter für AWP Typ I

Eine Stoffpaarsuche für die AWP Typ I sollte zunächst das Kältemittel basierend auf dessen Verdampfungsenthalpie sowie der Lage der Dampfdruckkurve wählen. Verdampfungstemperaturen kleiner  $0\text{ °C}$  schließen beispielsweise Wasser als Kältemittel aus. Das Absorptionsmittel sollte nachfolgend ausgesucht werden, wobei das VLE qualitativ und quantitativ zu bewerten ist. Durch großes Lösungsvermögen werden kleine Massenströme möglich. In diesem Fall nimmt der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität auf den COP und die Lage des COP-Optimums des Stoffpaares ab. Die Stoffpaarauswahl sollte folglich anwendungsspezifisch erfolgen und auf die gewünschten Betriebsbedingungen hin optimiert werden. Dies ist vor allem dann relevant, wenn die Absorptionswärmepumpe mit schwankenden Energiequellen gespeist wird (Temperatur, Wärmemenge) oder die Wärmeabfuhr gegen die Umgebung erfolgt. Den stärksten Einfluss hinsichtlich des COP's besitzt die Verdampfungsenthalpie des Kältemittels. Aus diesem Grund ist Wasser das Kältemittel der Wahl. Wasser ist auch aufgrund weiterer vorteiliger Eigenschaften wie Toxizität, Verfügbarkeit und Preis zu bevorzugen. Die Suche eines neuen Stoffpaares sollte sich demnach vorwiegend auf ein passendes Absorptionsmittel konzentrieren.

#### A.10.2 Parameterstudie zur AWP Typ II

Analog zum Vorgehen der Parameterstudie für die AWP Typ I werden nachfolgend für die AWP Typ II zunächst die kältemittelseitigen Einflüsse der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels und die Verdampfungsenthalpie des Kältemittels untersucht. Anschließend werden die absorptionsmittelseitigen Stoffeigenschaften spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels sowie das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (Aktivitätskoeffizient) betrachtet. Die Kreuzvariation der Stoffeigenschaften wird abschließend durchgeführt. Anhand der Ergebnisse erfolgt eine Reihung der Stoffeigenschaften nach ihrer Bedeutung um einen hohen COP zu erreichen.

Die Änderung des COP's und des Umlaufverhältnisses in der AWP Typ II wird im Temperaturbereich zwischen  $10$  und  $55\text{ °C}$  betrachtet. Die Randbedingungen der Simulation sind in Tabelle 3-2 festgehalten. Die Kondensatortemperatur  $T_K$  wurde in  $5\text{ °C}$ -Schritten variiert. Als untere Grenze des Betrachtungsbereichs wird die Kondensatortemperatur  $10\text{ °C}$  festgesetzt. Diese wurde gewählt um einen ausreichenden Abstand zur Kristallisationstemperatur von Wasser aufzuweisen. Ergänzend zum COP wird der Arbeitsbereich  $\Delta T_{\text{Arbeit}}$  als Bewertungskriterium eingeführt, der den Temperaturbereich ohne nennenswerte Änderung des COP's kennzeichnet. Als Grenze gilt die Temperatur, bei der der COP um  $3\%$  vom maximal erreichten COP abweicht. In

der Simulation wird die Kondensatortemperatur variiert. Die Kondensatortemperatur wird in der Simulation über den Parameter Druck des unteren Temperaturniveaus angepasst. Es wird neben der Kondensatortemperatur gleichzeitig das untere Druckniveau, auf welchem ebenso die Desorption stattfindet, verändert. Der COP und das Umlaufverhältnis werden der Einfachheit halber als Kurven über den gesamten Kondensatortemperaturbereich dargestellt.

a) Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels  $c_{p,KM}$

In Abbildung A-40 und Abbildung A-41 wird der COP und das Umlaufverhältnis bei Änderung der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels dargestellt. Dabei wird analog zum Vorgehen in der AWP Typ I die spezifische Wärmekapazität des Kältemittels bei 40 °C ermittelt und dieser Wert verdoppelt bzw. halbiert. Die Kurven zeigen die Änderung des COP's in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur bei festgesetzter Wärmezufuhr im Verdampfer (5 kW). Als Referenzstoffpaare werden erneut Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und Wasser / [MMIM][dmp] verwendet.

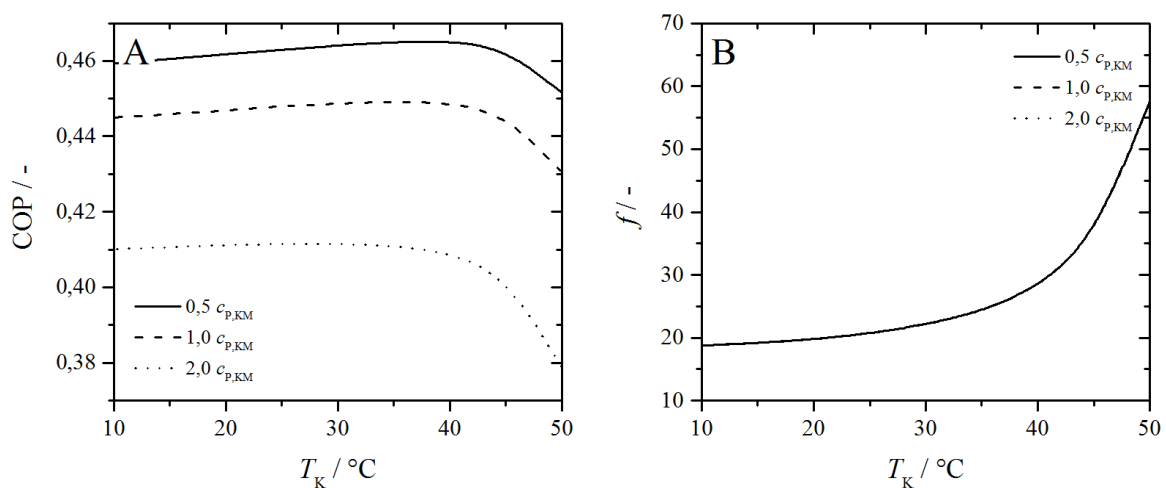


Abbildung A-40: COP (A) und Umlaufverhältnis  $f$  (B) in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur  $T_K$  unter Variation der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels  $c_{p,KM}$  am Beispiel Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]

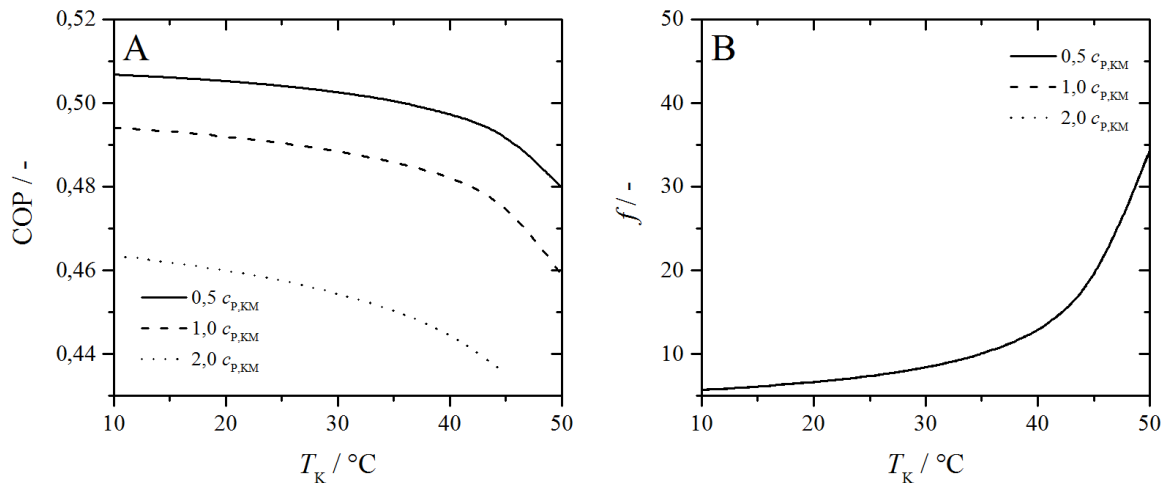


Abbildung A-41: COP (A) und Umlaufverhältnis  $f$  (B) in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur  $T_K$  unter Variation der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels  $c_{P,KM}$  am Beispiel Wasser / [MMIM][dmp]

Abbildung A-40 und Abbildung A-41 zeigen, dass sich der temperaturabhängige COP bei Verringerung der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels erhöht. Das Verhalten ist für beide Stoffpaarbeispiele zu beobachten. Dabei bewegt sich die COP-Änderung unabhängig vom Stoffpaar in gleicher Größenordnung. Die Lage der COP-Maxima verschiebt sich im Fall von Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] mit zunehmender Wärmekapazität des Kältemittels hin zu niedrigeren Temperaturen. Der Arbeitsbereich  $\Delta T_{\text{Arbeit}}$  fällt ebenfalls schmaler aus. Dabei ist im betrachteten Bereich ein Unterschied bis zu 10 K möglich. Die COP-Maxima der Stoffpaarungen mit [MMIM][dmp] liegen außerhalb des Betrachtungsbereichs, bei kleineren Temperaturen, sodass eine Bewertung ausbleibt. Die Auswirkung durch die Änderung der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels ist trotzdem am Arbeitsbereich sichtbar. Dieser zeigt eine Verbreiterung um bis zu 10 K bei halbiertes spezifischer Wärmekapazität des Kältemittels. Es soll angemerkt werden, dass eine Vergrößerung der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels auf einen Wert höher als der spezifischen Wärmekapazität von Wasser ( $4,2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) in Realität schwer erreichbar ist. Anders herum zeigt sich, dass eine halb so hohe spezifische Wärmekapazität des Kältemittels den COP um bis zu 3 % steigern kann. Gleichzeitig wird das COP-Maximum positiv zu höheren Kondensatortemperaturen bei gleichzeitig breiterem Arbeitsbereich verschoben.

Das Umlaufverhältnis bleibt von der Änderung der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels unbeeinflusst. Dies ist zu erwarten, da nicht das Löslichkeitsverhalten verändert wurde. Trotzdem wirkt sich die spezifische Wärmekapazität des Kältemittels bei konstanter Wärmemengenzufuhr von 5 kW im Verdampfer auf die Größe des Kältemittelstroms aus. Mit dem Massenstrom an

Kältemittel fällt auch der Gesamtmassenstrom aufgrund des gleichbleibenden Umlaufverhältnisses mit zunehmender spezifischer Wärmekapazität des Kältemittels kleiner aus.

b) Einfluss der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels  $\Delta h_{\text{KM}}^{\text{LV}}$

Nachfolgend wird dem Einfluss der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels auf den COP und das Umlaufverhältnis nachgegangen. Neben dem COP und dem Umlaufverhältnis in Abhängigkeit der Kondensatortemperatur werden der maximale COP und der Arbeitsbereich diskutiert. Die Zahlenwerte ergeben sich durch Verdopplung und Halbierung von der bei einer Referenztemperatur von 40 °C bestimmten Verdampfungsenthalpie. Das genaue Vorgehen wird bei Beck [78] beschrieben. Es ist anzumerken, dass die Verdampfungsenthalpie des Kältemittels unter Beibehaltung der Temperaturabhängigkeit verändert wurde. Die graphische Darstellung erfolgt in Abbildung A-42 für die Stoffpaarvariation Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und Abbildung A-43 für die Stoffpaarvariation Wasser / [MMIM][dmp].

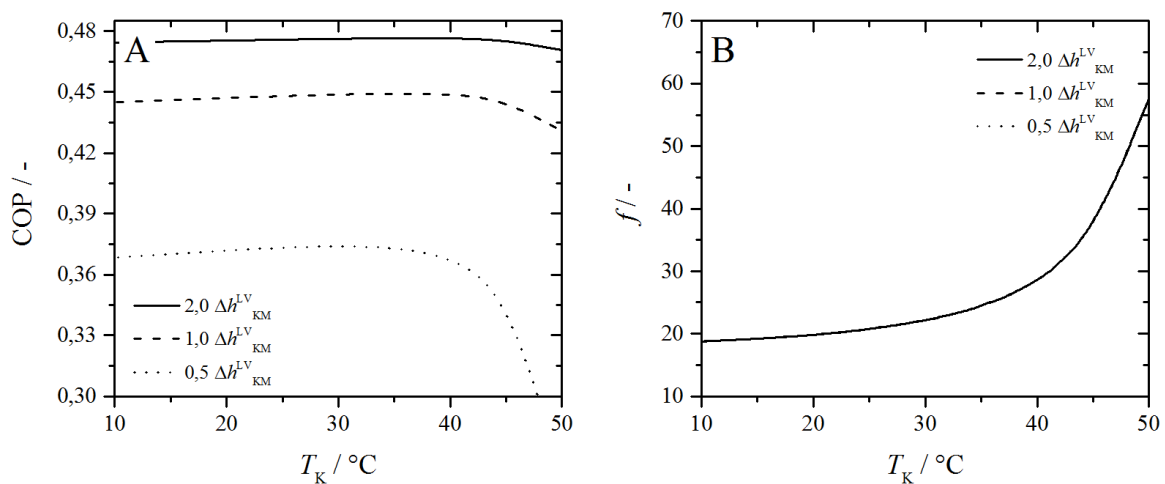


Abbildung A-42: COP (A) und Umlaufverhältnis  $f$  (B) in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur  $T_K$  unter Variation der spezifischen Verdampfungsenthalpie  $\Delta h_{\text{KM}}^{\text{LV}}$  am Beispiel Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]

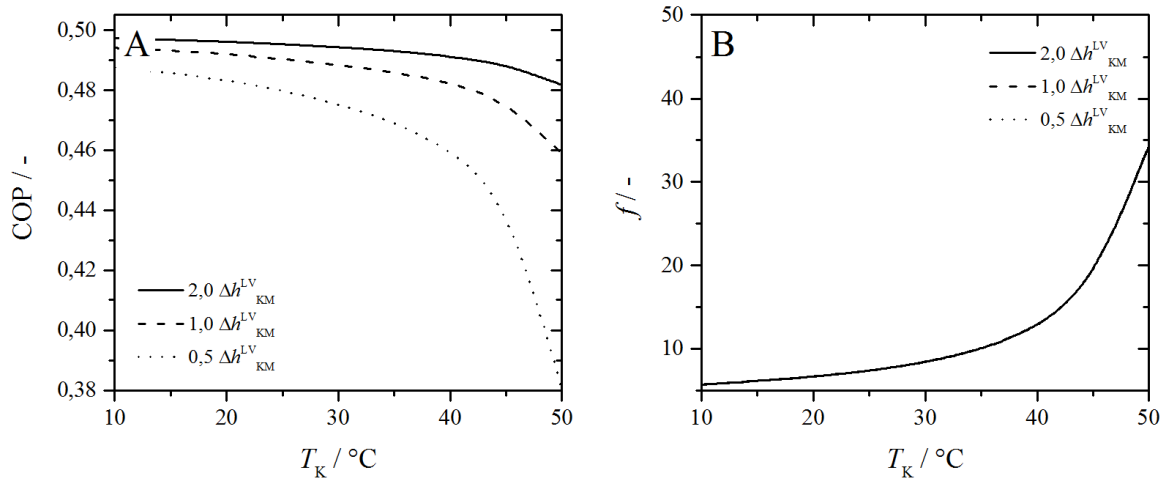


Abbildung A-43: COP (A) und Umlaufverhältnis  $f$  (B) in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur  $T_K$  unter Variation der spezifischen Verdampfungsenthalpie  $\Delta h_{KM}^{LV}$  am Beispiel Wasser / [MMIM][dmp]

In Abbildung A-42 und Abbildung A-43 ist zu sehen, dass sich die hypothetische Änderung der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels im Fall des Stoffpaars Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] deutlich auf den COP auswirkt. So führt eine Verdopplung der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels zu einer Steigerung des COP's um 6 % und eine Halbierung zu einer Minderung um 17 %. Variationen mit Wasser / [MMIM][dmp] sind im Vergleich weniger sensitiv gegenüber Änderung der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels (1 % bei Verdopplung und -2 % bei Halbierung der spezifischen Verdampfungsenthalpie des Kältemittels). Der maximale COP und der Arbeitsbereich des Beispiels Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] werden kaum von der Verdampfungsenthalpie beeinflusst. Die Unterschiede des Arbeitsbereichs sind sehr gering und damit vernachlässigbar. Die Lage der COP-Maxima der Variationen mit Wasser / [MMIM][dmp] befinden sich außerhalb des Betrachtungsbereichs, sodass hierzu keine Aussage getroffen werden kann. Der Arbeitsbereich der Stoffpaare basierend auf [MMIM][dmp] wird allerdings durch die Größe der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels deutlich beeinflusst. Bei größerer Verdampfungsenthalpie des Kältemittels liegt ein größerer Arbeitsbereich (40 °C anstelle von 20 °C) vor. Zusätzlich ergibt sich mit steigender Verdampfungsenthalpie des Kältemittels eine sichtbar geringere Temperaturabhängigkeit des COP im Betrachtungsbereich. Das VLE-abhängige Verhalten lässt sich durch die Anteile des Kältemittels in der Mischung begründen. Das Umlaufverhältnis von Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] liegt ca. 3-mal höher als bei Wasser / [MMIM][dmp]. Damit sind in den Stoffpaaren basierend auf dem VLE Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] größere Absorptionsmittelmengen und Gesamtmassenströme beteiligt. Der Anteil an Kältemittel ist also in Relation zur Gesamtmasse geringer. Änderungen der

Stoffeigenschaften des Kältemittels wirken sich daher geringer auf den VLE-Typ Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] aus als auf den VLE-Typ Wasser / [MMIM][dmp].

Das Umlaufverhältnis  $f$  bleibt durch die Variation der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels unbeeinflusst. Analog zu den vorherigen Variationen der thermophysikalischen Größen von Kältemittel und Absorptionsmittel zeigt sich, dass ohne Veränderung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts der Verlauf des Umlaufverhältnisses gleichbleibt. Trotz konstantem Umlaufverhältnis ergibt sich eine Verkleinerung des Gesamtmassenstroms  $\dot{m}_6$  sowie des Kältemittelmassenstroms  $\dot{m}_7$  mit steigender Verdampfungsenthalpie des Kältemittels.

Zusammenfassend ist die Wahl von hohen Verdampfungsenthalpien des Kältemittels von großer Bedeutung. Eine Verringerung der Verdampfungsenthalpie durch Auswahl eines alternativen Kältemittels kann sehr deutliche Unterschiede hervorrufen. Neben größerer Temperaturstabilität wird auch der COP positiv von einer höheren Verdampfungsenthalpie des Kältemittels beeinflusst. Die Verdampfungsenthalpie scheint sich besonders auf den COP-Wert von Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-Typen (Lösungstyp A) auszuwirken. Die Sensitivität des COP's zur Kondensatortemperatur verändert sich vor allem für Wasser / [MMIM][dmp] (Lösungstyp B).

c) Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels  $c_{p,AM}$

Der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels wird wie schon beim AWP Typ I am Beispiel der Stoffpaarungen Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und Wasser / [MMIM][dmp] untersucht. Dabei wurde als Referenzwert die spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels bei 20 °C herangezogen. Der so ermittelte numerische Wert der Wärmekapazität der jeweiligen IL wurde verdoppelt bzw. halbiert. Es gelten die Betriebsbedingungen aus Tabelle 3-2. Die Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels von der Temperatur bleibt gleich (siehe Abbildung A-5). In Abbildung A-44 und Abbildung A-45 werden der COP der Absorptionwärmepumpe sowie das Umlaufverhältnis in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur dargestellt.

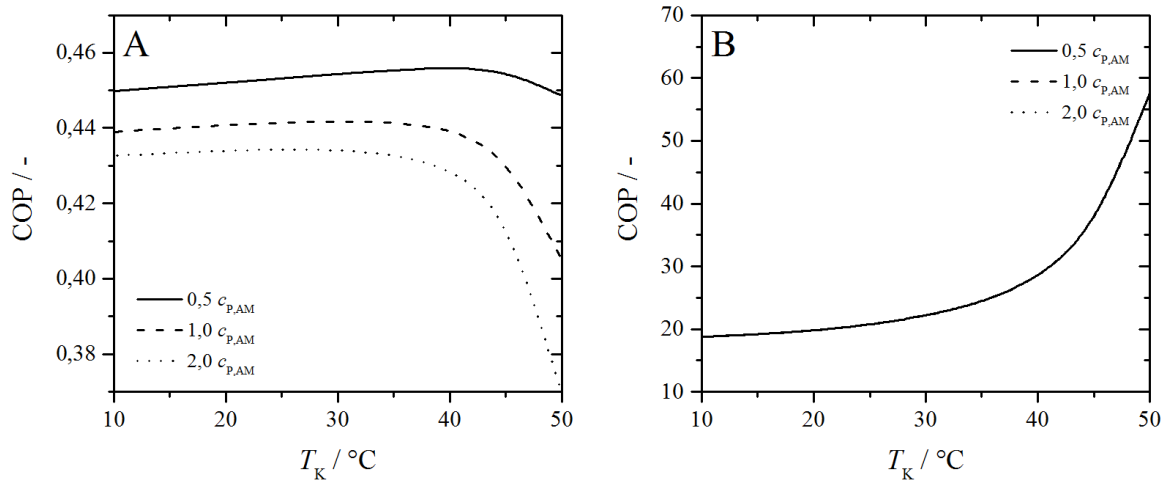


Abbildung A-44: COP (A) und Umlaufverhältnis  $f$  (B) in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur  $T_K$  unter Variation der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels  $c_{p,AM}$  am Beispiel von Wasser / [EMIM][EtSO4]

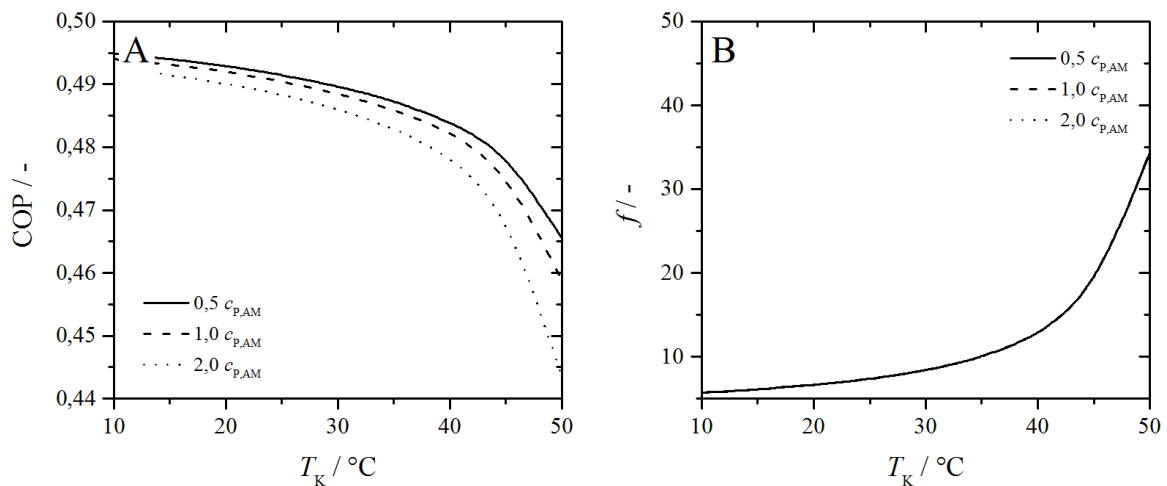


Abbildung A-45: COP (A) und Umlaufverhältnis  $f$  (B) in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur  $T_K$  unter Variation der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels  $c_{p,AM}$  am Beispiel von Wasser / [MMIM][dmp]

Abbildung A-44 zeigt die COP-Kurven, die aus den Variationen der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels basierend auf dem Stoffpaar Wasser / [EMIM][EtSO4] resultieren. Dabei ergibt sich jeweils ein quasi linearer Verlauf des COP's mit einem Maximum zwischen 25 und 40 °C. Bei hohen Kondensatortemperaturen fällt der COP steil ab. Die Verläufe des COP basierend auf der Stoffpaarung Wasser / [MMIM][dmp] werden in Abbildung A-45 dargestellt. Unabhängig von der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels liegt das Maximum am linken Rand des definierten Betrachtungsbereichs (10 °C). Wäre dieser nicht festgelegt, ist davon auszugehen, dass höhere COP's bei noch kleineren Kondensatortemperaturen möglich sind. Allerdings sind dem System Grenzen gesetzt aufgrund des Schmelzpunktes des Kältemittels Wasser. Zu höheren

Kondensatortemperaturen hin fällt der COP deutlich ab. Beide Stoffpaarvarianten zeigen eine Steigerung des COP's mit Halbierung der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels und analog eine Minderung des COP's bei Verdopplung. Die Variation basierend auf dem Referenzstoffpaar Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] ergibt einen um 1 % höheren COP bei halber spezifischer Wärmekapazität des Absorptionsmittels während der COP bei der Variation basierend auf Wasser / [MMIM][dmp] lediglich um 0,1 % gesteigert wird. Gegengleiche Einflüsse zeigen sich im Fall der doppelten spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels, wobei Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] um 3 % und Wasser / [MMIM][dmp] um 0,4 % bezüglich des COP's beim Referenzwert abnimmt. Der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels ist insgesamt klein. Trotzdem ist die Änderung des COP's für die auf [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-basierenden Variationen etwas größer. Die Betrachtung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte der Stoffsysteme Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und Wasser / [MMIM][dmp] zeigt, dass sich diese hinsichtlich der Massenverhältnisse Kältemittel zu Absorptionsmittel im kältemittelreichen und -armen Strom unterscheiden (siehe Umlaufverhältnisse). Der Anteil an IL in der Mischung liegt unter Absorberbedingungen bei 93 Gew.-% (Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]) bzw. 81 Gew.-% (Wasser / [MMIM][dmp]). Unter Desorberbedingungen beträgt der Anteil an IL in der Mischung 98 Gew.-% (Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]) bzw. 94 Gew.-% (Wasser / [MMIM][dmp]). Der Anteil an Absorptionsmittel ist also sowohl unter Absorber- und Desorberbedingungen für das Stoffpaar Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] größer. Änderungen der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels wirken sich daher auch stärker auf den COP des Stoffpaars Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] aus als für Wasser / [MMIM][dmp].

Die Lage des maximalen COP's wird für Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-Variationen mit sinkender spezifischer Wärmekapazität des Absorptionsmittels hin zu höheren Kondensatortemperaturen verschoben. Im Beispiel wirkt sich dies um bis zu 15 K aus. Der Arbeitsbereich wird bei Reduzierung der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels geringfügig verbreitert. Im Gegenzug verkleinert sich der Arbeitsbereich um bis zu 5 K bei Verdopplung der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels. Beide Änderungen hinsichtlich der Größe des Arbeitsbereichs werden als geringfügig eingestuft. Der maximale COP des Stoffsystems Wasser / [MMIM][dmp] liegt außerhalb des betrachteten Temperaturbereichs und kann an dieser Stelle nicht bewertet werden. Es ist anzumerken, dass der Arbeitsbereich der Stoffpaarvariationen durch die vorab definierte minimale Kondensatortemperatur von 10 °C limitiert wird. Die Limitierung wurde vorgenommen, um der Eigenschaft des Kältemittels Wasser Sorge zu tragen, das bei Temperaturen kleiner 0 °C kristallisiert. Wird allerdings die Temperatursenke am

Kondensator durch ein anderes Medium erzeugt, z.B. Glykole, wäre eine niedrigere Kondensatortemperatur denkbar und auch das Erreichen einer höheren Leistungszahl damit möglich.

Das Umlaufverhältnis als charakteristischer Parameter der Dimensionierung bleibt in beiden Fällen (Variationen basierend auf Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und Wasser / [MMIM][dmp]) von der Größe der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels unbeeinflusst. Dies ist durch die Randbedingung der Parametervariation begründet, die sich ausschließlich auf die Variation der Wärmekapazität des Absorptionsmittels unter Konstanzhaltung aller übrigen Parameter, einschließlich des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts, beschränkt. Das gleichbleibende Umlaufverhältnis, folgend aus gleich groß bleibenden Kältemittel- und Absorptionsmittelströmen, entspricht somit der Erwartung.

Damit ist der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels auf den COP und das Umlaufverhältnis der AWP Typ II geklärt. Die Lage der COP-Maxima wird stoffpaarspezifisch bei Variation der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels beeinflusst. Insgesamt ist eine kleinere spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels zu bevorzugen. Die Größe der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels ist ausschlaggebend für die Höhe des COP's, wenn zwei Stoffpaare mit gleichem Löslichkeitsverhalten vorliegen. Insgesamt fällt der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels gering aus.

#### d) Einfluss des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts

Gegenstand der folgenden Untersuchung ist der Einfluss des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts auf den COP, das Umlaufverhältnis sowie den Arbeitsbereich. Das Löslichkeitsverhalten wird mittels der zuvor beschriebenen fünf Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (siehe Abbildung A-32) exemplarisch verändert. Das Stoffpaar Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] gilt erneut als Referenzsystem hinsichtlich der thermophysikalischen Stoffeigenschaften. Die Ergebnisse des COP's und des Umlaufverhältnisses in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur sind graphisch in Abbildung A-46 und tabellarisch in Tabelle A-13 aufgeführt.

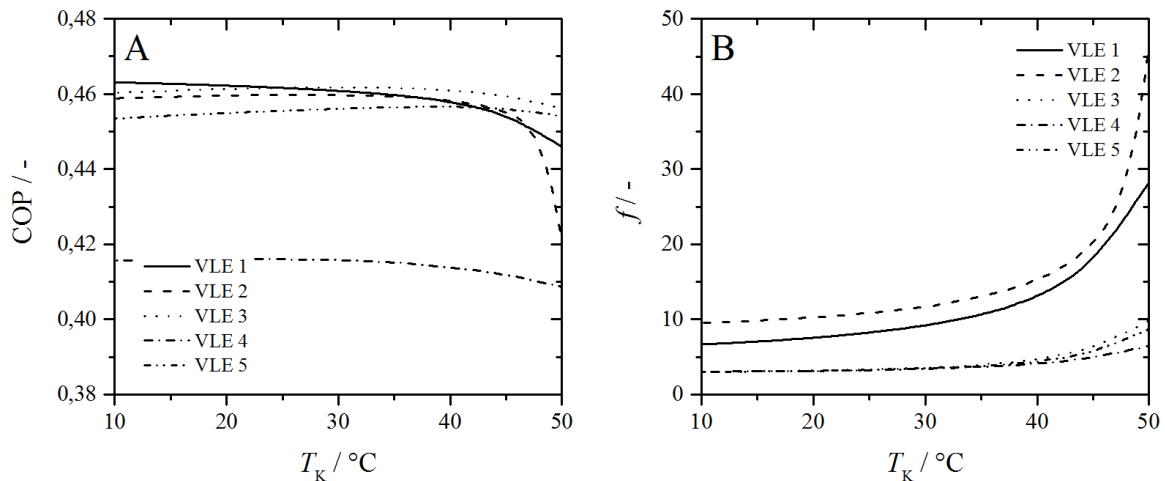


Abbildung A-46: COP (A) und Umlaufverhältnis  $f$  (B) in Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur  $T_K$  unter Variation des VLE's (VLE-Variationen 1 bis 5)

Die VLE-Variationen führen, wie in Abbildung A-46 zu sehen, zu Unterschieden in Bezug auf den COP, die Lage der COP-Maxima und den Arbeitsbereich. Letzterer wird in den vorliegenden Variationen nur geringfügig durch das VLE bestimmt ( $\Delta T_{\text{Arbeit}} = 35 - 40$  K) und in der anschließenden Diskussion daher vernachlässigt. Hohe Leistungszahlen bei der exemplarischen Kondensatortemperatur von 20 °C erreichen die VLE-Variationen 1-3 und 5. VLE-Variation 4 führt zu stabilen COP's bei absolut geringerer Leistung. Alle COP's fallen bei hohen Kondensatortemperaturen ab. Aufgrund des gewählten Betrachtungsbereichs bis zu einer Kondensatortemperatur von 50 °C fällt dies vor allem für die VLE-Variation 2 auf. Der COP der VLE-Variation 1 fällt bei Erhöhung der Kondensatortemperatur kontinuierlich ab. Das COP-Maximum dieses Stoffpaares liegt außerhalb des Betrachtungsbereichs. Im Hinblick auf die verschiedenen Lösungstypen kann folgendes beobachtet werden. Die VLE-Variationen nach dem Lösungstyp A (Isosteren verlaufen im Dühring Plot parallel zur Dampfdruckkurve von Wasser und unterscheiden sich im Abstand der Isosteren zur Dampfdruckkurve) scheinen umso größere maximale COP's aufzuweisen, je weiter die Isosteren auseinanderliegen. Außerdem scheint die Sensitivität des COP's gegenüber Änderungen der Kondensatortemperatur zu steigen, je weiter die Isosteren auseinanderliegen. Im Vergleich zu einem VLE des Lösungstyps A (hier: VLE-Variation 2) sinkt der COP der VLE-Variationen des Lösungstyps B. Insbesondere das VLE 4, dessen Isosteren unter Desorptionsbedingungen näher beieinanderliegen als unter Absorptionsbedingungen, fällt in Bezug auf den COP hinter den anderen VLE-Beispielen zurück. Damit erscheint eine temperaturunabhängige Dampfdruckerniedrigung günstiger für einen hohen COP in der AWP Typ II. Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Lösungstyps B unterscheiden sich außerdem bezüglich des maximalen COP's: Besitzt das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht im Dühring-Plot Isosteren, die bei niedrigen Temperaturen eng beieinanderliegen und bei höheren Temperaturen

weiter auseinander liegen (VLE-Variation 5), so liegt der maximal erreichte COP bei höheren Kondensatortemperaturen. Andersherum ergibt sich das COP-Maximum der VLE-Variation 4 (eng beieinanderliegenden Isosteren bei hohen Temperaturen) tendenziell bei niedrigeren Kondensatortemperaturen.

Bezüglich des Umlaufverhältnisses ergeben sich ebenso VLE-abhängige Kurven. Die Umlaufverhältnisse unterscheiden sich in der Größe sowie der Änderung gegenüber der Erhöhung der Kondensatortemperatur. Eine Vergrößerung des Umlaufverhältnisses wird erst ab Kondensatortemperaturen größer 40 °C deutlich. Es fällt auf, dass das Umlaufverhältnis aller VLE-Variationen bei 20 °C in der Größenordnung von 3 bis 10 liegt. Somit rangiert das Umlaufverhältnis in ähnlicher Größenordnung wie bei Wasser / LiBr ( $f \sim 12$ ). Die kleinsten Umlaufverhältnisse zeigen VLE-Variation 3-5. Im Lösungstyp A weist ein VLE mit weiter auseinanderliegenden Isosteren (VLE-Variation 3 im Vergleich zu VLE-Variation 1 und VLE-Variation 2) kleinere Umlaufverhältnisse auf. Die Umlaufverhältnisse der VLE-Variationen des Lösungstyps B (VLE-Variation 4 und 5) unterscheiden sich dagegen kaum und zeichnen sich durch eine geringe Abhängigkeit von der Kondensatortemperatur aus. Die Beobachtungen zur Sensitivität decken sich mit den Ergebnissen zum COP. Die Empfindlichkeit gegenüber der Kondensatortemperaturänderung ist gleich, sodass die Sensitivität des Umlaufverhältnisses der VLE-Variationen 1 und 2 bezüglich der Kondensatortemperatur deutlich größer ist als die der VLE-Variationen 3 bis 5.

Folglich ist je nach Zielsetzung bezüglich des Einsatzbereiches des alternativen Stoffpaares basierend auf Wasser und Ionischer Flüssigkeit ein anderer Typ VLE von Vorteil. Vielseitige Anwendbarkeit in Bezug auf variierende Kondensatortemperaturen, hohe COP's und kleine Umlaufverhältnisse zeigt das Stoffpaar Wasser / VLE-Variation 3 des Lösungstyps A. Es zeichnet sich durch parallele Isosteren zur Dampfdruckkurve von Wasser aus und besitzt eine hohe Dampfdruckerniedrigung bei kleinen Anteilen Absorptionsmittel in der Mischung.

#### e) Kreuzvariation von Kältemittel und Absorptionsmittel-Eigenschaften

Nachfolgend wird die gleichzeitige Variation zweier Parameter in der AWP Typ II untersucht, analog zu AWP Typ I. Es werden die Stoffpaare Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und Wasser / [MMIM][dmp] unter den Betriebsbedingungen aus Tabelle 3-2 herangezogen. Die Kondensatortemperatur wird auf 20 °C festgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle A-27 und Tabelle A-28 dargestellt.

Tabelle A-27: Normierter COP der Einfach- und Kreuzvariationen für das Referenzstoffsystem Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] in der AWP Typ II

	Referenz	$2 \cdot c_{P,KM}$	$0,5 \cdot c_{P,KM}$	$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$2 \cdot c_{P,AM}$	$0,5 \cdot c_{P,AM}$
Referenz	1,00	0,92	1,03	1,06	0,83	0,97	1,01
$2 \cdot c_{P,KM}$	0,92	-	-	1,03	0,63	0,88	0,93
$0,5 \cdot c_{P,KM}$	1,03	-	-	1,08	0,91	1,01	1,04
$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	1,06	1,03	1,08	-	-	1,05	1,07
$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	0,83	0,63	0,91	-	-	0,71	0,87
$2 \cdot c_{P,AM}$	0,97	0,88	1,01	1,05	0,71	-	-
$0,5 \cdot c_{P,AM}$	1,01	0,93	1,04	1,07	0,87	-	-

Tabelle A-28: Normierter COP der Einfach- und Kreuzvariationen für das Referenzstoffsystem Wasser / [MMIM][dmp] in der AWP Typ II

	Referenz	$2 \cdot c_{P,KM}$	$0,5 \cdot c_{P,KM}$	$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	$2 \cdot c_{P,AM}$	$0,5 \cdot c_{P,AM}$
Referenz	1,00	0,93	1,03	1,01	0,98	1,00	1,00
$2 \cdot c_{P,KM}$	0,93	-	-	0,98	0,84	0,93	0,94
$0,5 \cdot c_{P,KM}$	1,03	-	-	1,02	1,04	1,02	1,03
$2 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	1,01	0,98	1,02	-	-	1,01	1,01
$0,5 \cdot \Delta h_{KM}^{LV}$	0,98	0,84	1,04	-	-	0,97	0,99
$2 \cdot c_{P,AM}$	1,00	0,93	1,02	1,01	0,97	-	-
$0,5 \cdot c_{P,AM}$	1,00	0,94	1,03	1,01	0,99	-	-

In den hellgrau hinterlegten Flächen wird die Variation der Einzelgrößen, spezifische Wärmekapazität und Verdampfungsenthalpie des Kältemittels, bei Verdopplung und Halbierung der Ausgangswerte wiedergegeben. Diese entsprechen den vorab diskutierten Ergebnissen der Einzelvariationen. Die Ergebnisse der Kreuzvariationen stehen in den mittleren Feldern der Matrix (weiße Felder). Vereinfacht wird der normierte COP aufgeführt, der sich durch Bezug des ermittelten COP auf den COP des Referenzfalles (dunkelgrau) ergibt. Die ermittelten COP-Werte sind ergänzend in Tabelle A-14 und Tabelle A-15 aufgeführt.

Zunächst erfolgt die Diskussion der Parametervariationen der Stoffpaarung Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]. Aus Tabelle A-27 geht hervor, dass die Verdampfungsenthalpie als größter Einfluss der eindimensionalen Variation zählt. In der Kreuzvariation ergibt sich, dass eine Halbierung der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels zu einer Verringerung des COP's führt, unabhängig von der Wärmekapazität des Absorptionsmittels oder des Kältemittels. Im Vergleich erzielt die Kreuzvariation von Verdampfungsenthalpie und spezifische Wärmekapazität des Kältemittels die größte Veränderung bezogen auf den Ausgangswert (-37 %) bei Halbierung der Verdampfungsenthalpie und Verdopplung der Wärmekapazität des Kältemittels. Eine ähnlich große Änderung des COP's (-29 %) ergibt sich durch die Kombination aus halbiertes Ver-

dampfungsenthalpie des Kältemittels und doppelter Wärmekapazität des Absorptionsmittels. Werden die Wärmekapazität des Kältemittels und des Absorptionsmittels zeitgleich verdoppelt sinkt der COP um 18 %. Es wird festgestellt, dass unabhängig von der Kreuzvariation der Einfluss der Wärmekapazität des Kältemittels auf den COP größer ist als der Einfluss der Wärmekapazität des Absorptionsmittels auf den COP. Gleiches Verhalten zeigte sich ebenso in den Einzelvariationen. Die größte COP-Steigerung ist durch Vergrößerung der Verdampfungsenthalpie und gleichzeitiger Halbierung der Wärmekapazität des Kältemittels zu erreichen (8 %). Wird anstelle der spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels die spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels halbiert, ergibt sich eine vergleichbare Steigerung um 7 %. Für die Variation basierend auf dem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] wird somit festgehalten, dass der Einfluss auf den COP in folgender Reihe abnimmt: Verdampfungsenthalpie des Kältemittels, spezifische Wärmekapazität des Kältemittels, spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels.

Andere Trends zeigen sich am Beispiel der Stoffpaarung Wasser / [MMIM][dmp] hinsichtlich der Steigerung und Verringerung des COP's in Tabelle A-28. Bereits in den Einfachvariationen lässt sich erkennen, dass sich der Einfluss der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels auf den COP am deutlichsten unterscheidet. Der Einfluss der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels ist für Wasser / [MMIM][dmp]-Variationen deutlich geringer. Anstelle dessen wird der Parameter spezifische Wärmekapazität des Kältemittels der Parameter mit dem größten Einflussfaktor auf den COP in der Einfachvariation sowie den Kreuzvariationen identifiziert. Die stärkste Minderung des COP's resultiert aus halbiertem Verdampfungsenthalpie und doppelter spezifischer Wärmekapazität des Kältemittels (-16 %). Besonders fällt auf, dass eine Vergrößerung des COP's um 4 % bei halbiertem spezifischer Wärmekapazität des Kältemittels trotz halbiertem Verdampfungsenthalpie vorliegt. Für diesen konkreten Fall ist es also denkbar Wasser als Kältemittel zu ersetzen ohne Einbußen im COP zu bewirken. Das Ergebnis deckt sich nicht mit den Beobachtungen zur Stoffpaar Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]. Dies liegt an den unterschiedlich großen Mengen an Kältemittel, in den kältemittelreichen und -armen Strömen. Der Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Absorptionsmittels fällt gering aus. Diesbezüglich deckt sich das Verhalten der Einzel- und Kreuzvariationen mit dem Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-Typen (Isosteren parallel zur Dampfdruckkurve von Wasser). Es ergibt sich für Wasser / [MMIM][dmp], dass der Einfluss auf den COP in folgender Reihe abnimmt: spezifische Wärmekapazität des Kältemittels, Verdampfungsenthalpie des Kältemittels, spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels.

Die unterschiedlichen Ergebnisse der Einzel- und Kreuzvariationen der zwei VLE-Beispiele Wasser / [MMIM][dmp] und Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] sind möglicherweise eine Folge der Wahl

der Betriebsbedingungen. Die gewählte Kondensatortemperatur von 20 °C liegt über der optimalen Kondensatortemperatur des Stoffpaars Wasser / [MMIM][dmp]. Die maximalen COP's dieser Stoffpaarung liegen bei Kondensatortemperaturen außerhalb des Betrachtungsbereichs. Darüber hinaus zählt der Wasser / [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-Typ zum Lösungstyp A, während die Variationen basierend auf Wasser / [MMIM][dmp] dem Lösungstyp B zugeordnet werden können. Das jeweilige Dampf-Flüssig-Gleichgewicht wirkt sich somit nicht nur entscheidend auf die Lage des COP's, Höhe des COP's und Sensitivität des COP's gegenüber der Kondensatortemperatur aus, sondern ebenso darauf wie stark die weiteren Parameter spezifische Wärmekapazität und Verdampfungsenthalpie zu gewichten sind. Diese Beobachtung zeigt erneut, dass die Stoffpaarsuche idealerweise für konkrete Randbedingungen durchgeführt wird um die vielfältigen Einflüsse korrekt zu bewerten. Eine Pauschalisierung erscheint vor diesem Hintergrund kaum möglich. Die Kenntnis des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts ist folglich als zentraler Einflussfaktor einer erfolgreichen Stoffpaarsuche zu bewerten.

f) Schlussfolgerung zur Auswahl neuer Stoffpaare anhand der Einflussparameter für AWP Typ II

Für die AWP Typ II lassen sich summierend folgende Aussagen zur Bedeutung der Parameter der spezifischen Wärmekapazität, der Verdampfungsenthalpie des Kältemittels und des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts treffen:

Die Eigenschaften des Kältemittels sind im Vergleich zum Absorptionsmittel von größerer Bedeutung für den COP sowie den Arbeitsbereich. Je kleiner die Verdampfungsenthalpie des Kältemittels ausfällt, desto stärker ist der Einfluss der übrigen Parameter. Je nach VLE-Typ scheint es Unterschiede zu geben, welcher Parameter einen größeren Einfluss auf den COP-Verlauf und den Arbeitsbereich besitzt: die spezifische Wärmekapazität des Kältemittels oder die Verdampfungsenthalpie des Kältemittels. Im Gegensatz zur spezifischen Wärmekapazität des Kältemittels ist die spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels bei der Stoffpaarauswahl im Bereich der zu erwartenden Variationen als Kriterium vernachlässigbar. Anhand der zwei Stoffpaarbeispiele zeigt sich erneut, dass das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht neben den Stoffeigenschaften des Kältemittels und des Absorptionsmittels eine zentrale Rolle in Bezug auf den erreichbaren COP spielt. Darüber hinaus fallen die Einflüsse der übrigen Parameter abhängig vom Dampf-Flüssig-Gleichgewicht verschieden aus. Folglich sollten in der Stoffpaarauswahl das Kältemittel und ebenso das zugehörige Dampf-Flüssig-Gleichgewicht mit dem Absorptionsmittel als erste Selektionskriterien gelten.

Es wird folgende Strategie (gereiht nach absteigender Bedeutung) für AWP's Typ II empfohlen: Verdampfungsenthalpie des Kältemittels, Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (Löslichkeitsverhalten von Kältemittel und Absorptionsmittel), spezifische Wärmekapazität des Kältemittels und spezifische Wärmekapazität des Absorptionsmittels.