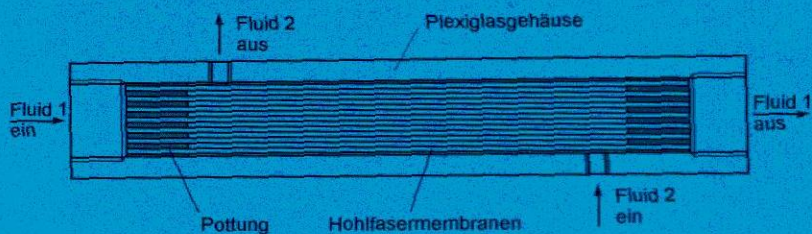


Frank Schaal

# Membranabsorber für die Absorptionskältetechnik



λογος



# **Membranabsorber für die Absorptionskältetechnik**

Von der Fakultät  
Energie-, Verfahrens- und Biotechnik  
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde  
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Frank Schaal**  
aus Mannheim

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse  
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Oktober 2008

Institut für Technische Thermodynamik und  
Thermische Verfahrenstechnik  
der Universität Stuttgart

2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Dissertation Universität Stuttgart (D93)

©Copyright Logos Verlag Berlin GmbH 2009

Alle Rechte vorbehalten.

ISBN 978-3-8325-2143-1

Logos Verlag Berlin GmbH  
Comeniushof, Gubener Str. 47,  
10243 Berlin  
Tel.: +49 030 42 85 10 90  
Fax: +49 030 42 85 10 92  
INTERNET: <http://www.logos-verlag.de>

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand. Er hatte stets ein offenes Ohr für meine Anliegen, motivierte mich und bereicherte fachliche Diskussionen mit vielen Anregungen und Ideen. Ich bin sehr dankbar, dass ich in den fünf Jahren meiner Institutstätigkeit auf seine volle Unterstützung zählen durfte.

Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler vom Institut für Energietechnik an der Technischen Universität Berlin danke ich, dass er trotz einer Vielzahl anderer Verpflichtungen die Zeit gefunden hat, sich als Mitberichter intensiv mit meiner Arbeit auseinanderzusetzen.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) bin ich dankbar für die Förderung des Projekts "Membranapparate für umweltfreundliche Absorptionskälteanlagen und -wärmepumpen", in dessen Rahmen ein Großteil der dieser Arbeit zu Grunde liegenden Untersuchungen durchgeführt wurde.

Einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatte Dr.-Ing. Thomas Weimer, der nicht nur zusammen mit Dr.-Ing. Michael Hackner die Projektidee schuf, sondern auch jederzeit kreative Lösungen parat hatte, um das Projekt voranzubringen. Dank der unzähligen gemeinsamen Diskussionen hielten wir das Projektziel trotz einiger Rückschläge immer im Blick. Ich wünsche Thomas Weimer und der von ihm aus diesem Projekt ausgegründeten Makatec GmbH in Zukunft viel Erfolg.

Eine sehr große Hilfe bei der Auswahl der Membranwerkstoffe und beim Bau der Membranmodule war Norbert Stroh vom Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB) in Stuttgart. Dr.-Ing. Eckehart Walitza verdanke ich das Verständnis der Modellierung des Stofftransports durch Membranen.

Helmut Mattes, Geschäftsführer der mattes engineering gmbh, Berlin, und Leiter des DBU-Projekts, stand mir mit seiner langen Erfahrung im Bereich der Absorptionskälte jederzeit für Fragen zur Verfügung - dafür möchte ich mich herzlich bedanken. Er stellte auch den Kontakt zu Ashok Atre, Transparent Energy Systems Pvt. Ltd., Pune, Indien, her. Herrn Atre danke ich für die kooperative und entgegenkommende Zusammenarbeit bei der Planung und Lieferung der Absorptionskälteanlage. Hans Richter war mir eine große Hilfe bei der Inbetriebnahme

dieser Anlage.

Meinen ehemaligen Kollegen verdanke ich fünf sehr schöne Jahre am ITT. Als "Pate" führte mich Dr.-Ing. Wolfram Böttinger hervorragend in die "Welt des ITT" ein. Insbesondere Dr. Sergej Blagov, Bernhard Eckl, Dr. rer. nat. Michael Maiwald, Ralf Notz, Oliver Ryll und Dr.-Ing. Markus Schmitt danke ich für viele fachliche Diskussionen, die mir neue Anregungen für meine Arbeit gaben. *In guter Erinnerung werden mir auch die vielen gemeinsamen "extracurricular activities" am Institut bleiben.*

Ein großer Dank gilt auch der Systemadministration um Martin Bidner, Dr.-Ing. Markus Ottenbacher und Dr.-Ing. Thorsten Schnabel, die sehr viel Zeit für einen reibungslos laufenden Betrieb des Rechnernetzes investierten. Ohne die Werkstatt mit Siegfried Buck und Andreas Fenkl und insbesondere auch den vielen Ideen von Kay Braun wären ein Aufbau der Versuchsanlagen und eine Durchführung der Experimente undenkbar gewesen.

Von unschätzbarem Wert ist die Arbeit der Studenten Katharina Betz, Dejan Beznak, Mariela Cotrado, Benjamin Faigle, Simon Grieger, Paul Jennewein, Richard Kazmierczak, Maximilian Lederer, Yidong Ma, Aynur Öztürk, Dodda Naga Prasad, Stephan Pflugfelder, Otto Pittner, Dragisa Ristic und Lisa Stutzenberger. Sie waren als wissenschaftliche Hilfskräfte, Studien- und Diplomarbeiter sowie Master-Studenten in mein Projekt involviert und haben durch ihr Engagement entscheidend dazu beigetragen, dass meine Arbeit gelungen ist.

Ein herzliches Dankeschön gilt auch meiner Familie, die mich während der gesamten Zeit unterstützt hat.

Stuttgart, im Januar 2009

Frank Schaal

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>I</b>
<b>Formelzeichen</b>	<b>VII</b>
<b>Abstract</b>	<b>XIII</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Absorptionskältemaschinen</b>	<b>3</b>
2.1 Stand der Technik	3
2.2 Membranabsorber	6
2.2.1 Konzept	6
2.2.2 Apparate	6
<b>3 Modell der Membranabsorption</b>	<b>13</b>
3.1 Stoffdaten Ammoniak/Wasser	13
3.2 Porenmodell	13
3.2.1 Stofftransport	14
3.2.2 Wärmetransport	17
3.2.3 Phasengleichgewicht	20
3.3 Apparatemodell	20
<b>4 Laborversuche und Simulation</b>	<b>23</b>
4.1 Versuchsanlage	23
4.1.1 Temperaturmessung	24
4.1.2 Volumen- und Massenstrommessung	24
4.1.3 Druckmessung	25
4.1.4 Füllstandsmessung	25
4.1.5 Ammoniakkonzentrationsmessung	26
4.2 Versuchsdurchführung	26
4.3 Betriebsverhalten	28
4.3.1 Druckverlust Lösungsmittel	28
4.3.2 Transmembrane Druckdifferenz	29
4.3.3 Benetzung	33

4.3.4	Inertgase . . . . .	33
4.3.5	Materialbeständigkeit . . . . .	35
4.4	Messergebnisse Absorptionsverhalten . . . . .	35
4.4.1	Membranmodul I . . . . .	35
4.4.2	Membranmodul II . . . . .	38
4.4.3	Membranmodul III . . . . .	43
4.5	Simulationen . . . . .	45
4.5.1	Überblick und Vergleich mit Experimenten . . . . .	45
4.5.2	Abschätzung und Anpassung der Parameter . . . . .	46
4.5.3	Zustände an der Phasengrenze . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Demonstrationsanlage</b>	<b>51</b>
5.1	Beschreibung . . . . .	51
5.1.1	Kälteanlage . . . . .	51
5.1.2	Versorgungskreisläufe . . . . .	56
5.1.3	Prozessleitsystem . . . . .	57
5.2	Betrieb mit Plattenabsorber . . . . .	58
5.2.1	Standardbetriebspunkt . . . . .	58
5.2.2	Variation Kühlwassertemperatur . . . . .	60
5.2.3	Variation Absorberkonfiguration . . . . .	62
5.2.4	Fazit . . . . .	63
5.3	Betrieb mit Membranabsorber . . . . .	64
5.3.1	Absorberkonzept . . . . .	64
5.3.2	Auslegung des Membranabsorbers . . . . .	66
5.3.3	Experimente und Simulation . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>71</b>
	<b>Anhang</b>	<b>75</b>
<b>A</b>	<b>Konzept eines Membranabsorbers mit integrierter Kühlung</b>	<b>75</b>
<b>B</b>	<b>Stoffdaten Ammoniak/Wasser</b>	<b>78</b>
B.1	Zustandsgleichung nach Ziegler . . . . .	78
B.1.1	Molare freie Enthalpie der Reinstoffe . . . . .	79
B.1.2	Molare freie Exzessenthalpie der Mischung . . . . .	80
B.1.3	Molare Entropie . . . . .	81
B.1.4	Molare Enthalpie . . . . .	82
B.1.5	Molares Volumen . . . . .	82
B.1.6	Chemisches Potenzial . . . . .	82

B.1.7 Vereinfachter Zusammenhang zwischen Dichte und Ammoniakkonzentration . . . . .	83
B.2 Transportgrößen . . . . .	84
B.2.1 Dynamische Viskosität . . . . .	84
B.2.2 Diffusionskoeffizient . . . . .	85
B.2.3 Wärmeleitfähigkeit . . . . .	85
B.2.4 Temperaturleitfähigkeit . . . . .	87
<b>C Ergänzungen zur Modellierung</b> . . . . .	<b>88</b>
C.1 Sherwood-Korrelationen für Membrankontaktoren . . . . .	88
C.2 Strömung durch Poren . . . . .	91
C.2.1 Porenkonvektion . . . . .	92
C.2.2 Knudsen-Diffusion . . . . .	93
<b>D Komponenten und Messinstrumente</b> . . . . .	<b>94</b>
D.1 Laboranlage . . . . .	94
D.2 Absorptionskälteanlage . . . . .	95
<b>E Messdaten</b> . . . . .	<b>101</b>
E.1 Laborversuche . . . . .	101
E.1.1 Membranmodul I . . . . .	101
E.1.2 Membranmodul II . . . . .	104
E.1.3 Membranmodul III . . . . .	115
E.2 Diskussion Genauigkeit Massenstromregler . . . . .	116
E.3 Absorptionskälteanlage mit Plattenabsorber . . . . .	117
E.4 Absorptionskälteanlage mit Membranabsorber . . . . .	120
<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>121</b>



## Formelzeichen

### Lateinische Buchstaben

$A$	Fläche
$A^*$	theoretisch zur Verfügung stehende Fläche
$\mathcal{A}$	Parameter in der Viskositätsberechnung nach Panchenkov/Butz
$A_i$	Parameter in der Zustandsgleichung nach Ziegler
$\tilde{A}_i$	Parameter der Wärmeleitfähigkeit von Ammoniak
$a$	Temperaturleitfähigkeit
$\tilde{a}_i$	Parameter der Wärmeleitfähigkeit von Wasser
$B_i$	Parameter in der Zustandsgleichung nach Ziegler
$\tilde{B}_i$	Parameter der Wärmeleitfähigkeit von Wasser
$\tilde{b}_i$	Parameter der Wärmeleitfähigkeit von Wasser
$C_i$	Parameter in der Zustandsgleichung nach Ziegler
$\tilde{C}_i$	Parameter der Wärmeleitfähigkeit von Wasser
$c$	mittlerer Abstand zwischen zwei Hohlfasern
$c_p$	isobare Wärmekapazität
$COP$	Leistungsziffer (coefficient of performance)
$\mathcal{D}_{i,j}$	Diffusionskoeffizient von $i$ in $j$
$D_i$	Parameter in der Zustandsgleichung nach Ziegler
$d$	Durchmesser
$\tilde{d}_i$	Parameter der Wärmeleitfähigkeit von Wasser
$E$	Parameter in der Viskositätsberechnung nach Panchenkov/Butz
$E_i$	Parameter in der Zustandsgleichung nach Ziegler
$F_i$	Parameter Ammoniak-Dichte-Korrelation für Coriolis-Messung
$f$	Frequenz
$g$	molare freie Enthalpie (Gibbs-Energie)
$g_i^{\text{rein}}$	molare freie Enthalpie der reinen Komponente $i$
$h$	molare Enthalpie
$h_i^{\text{rein}}$	molare Enthalpie der reinen Komponente $i$
$h_i^{\text{mix}}$	partielle molare Enthalpie der Komponente $i$
$i$	Komponente, Laufzahl
$j$	Molenstromdichte (flächenbezogen)

$j^*$	Molenstromdichte (volumenbezogen)
$l$	Länge
$M_i$	molare Masse der Komponente $i$
$\dot{m}$	Massenstrom
$n$	Anzahl
$\dot{n}$	Molenstrom
$N_A$	Avogadro-Konstante
$p$	Druck
$\tilde{Q}$	Parameter der Wärmeleitfähigkeit von Wasser
$\dot{Q}$	Wärmestrom
$\dot{q}^*$	Wärmestromdichte (volumenbezogen)
$R$	Radius
$\mathcal{R}$	universelle Gaskonstante
$\tilde{S}$	Parameter der Wärmeleitfähigkeit von Wasser
$s$	molare Entropie
$T$	Temperatur (in K)
$t$	Zeit
$V$	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
$v$	molares Volumen
$\dot{W}$	(technische) Leistung
$w$	Geschwindigkeit
$x_i$	Molanteil der Komponente $i$ in der Flüssigphase
$y_i$	Molanteil der Komponente $i$ in der Gasphase

### Griechische Buchstaben

$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient
$\delta$	Wanddicke der Membran
$\epsilon$	Porosität
$\epsilon_{ij}$	Parameter in der Viskositätsberechnung nach Panchenkov/Butz
$\eta$	dynamische Viskosität
$\Lambda$	mittlere freie Weglänge
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
$\tilde{\lambda}$	Rohrreibungsbeiwert
$\nu$	kinematische Viskosität
$\phi$	Packungsdichte

$\rho^{(m)}, \rho^{(n)}$	spezifische Dichte, molare Dichte
$\sigma$	Oberflächenspannung
$\bar{\sigma}$	Moleküldurchmesser
$\tau$	Tortuosität
$\theta$	Benetzungswinkel
$\vartheta$	Temperatur (in °C)
$\mu_i$	chemisches Potenzial der Komponente $i$
$\xi$	Koeffizient (Nusselt-Korrelation)
$\zeta$	anpassbarer Modellparameter

### Indizes (hochgestellt)

A	Absorber
aL	arme Lösung
aus	austretend
D	Desorber
E	Exzessgröße
ein	eintretend
exp	experimentell
gas	Gas, Gasphase
GG	Gleichgewicht
$i$	laufende Nummer des diskreten Elements
K	Kondensator
Kn	Knudsen
LWÜ	Lösungswärmeübertrager
rein	Reinstoff
liq	Flüssigkeit, Flüssigphase
max	maximal
mix	Mischung
P	Pore
PA	Phasenabscheider
rL	reiche Lösung
Sim	Simulation
V	Verdampfer
$\infty$	Bulkphase
'	Flüssigphase
"	Gasphase
0	Bezugspunkt (für Stoffdatenmodell nach Ziegler)

**Indizes (tiefgestellt)**

A	Absorber
a	außen
aL	arme Lösung
char	charakteristisch
B	Bezugspunkt (für Stoffdatenmodell nach Ziegler)
D	Desorber
EG	Ethylenglykol
FIC	Massen-/Volumenstrommess- und -regelstelle
gas	Gas, Gasphase
H	hydraulisch
HF	Hohlfaser
HW	Heißwasser
H <sub>2</sub> O	Wasser
i	innen
<i>i</i>	Komponente <i>i</i>
<i>j</i>	Komponente <i>j</i>
lam	laminar
liq	Flüssigkeit, Flüssigphase
K	Kondensator
KS	Kühlsole
KW	Kühlwasser
LM	Lösungsmittel
M	Membran
Ma	Mantel
max	maximal
mit	mittlere/mittlerer
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
P	Pore
R	reduziert
rL	reiche Lösung
turb	turbulent
V	Verdampfer
0	Bezugspunkt (für Stoffdatenmodell nach Ziegler)

**Abkürzungen**

Abw.	Abweichung
AKM	Absorptionskältemaschine
aL	arme Lösung
berechn.	berechnet
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
Exp.	Experiment
fA	flüssiges Ammoniak
FI	Massen-/Volumenstrommessstelle
FIC	Massen-/Volumenstrommess- und regelstelle
gA	gasförmiges Ammoniak
GG	Gleichgewicht
IGB	Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik
ITT	Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik
Konz.	Konzentration
LM	Lösungsmittel
MA	Membranabsorber
MM	Membranmodul
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
PDI	Differenzdruckmessstelle
PI	Druckmessstelle
PMMA	Polymethylmethacrylat (Plexiglas)
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
QI	andere Messstelle (hier für die Ammoniakkonzentration verwendet)
rL	reiche Lösung
Sim.	Simulation
Temp.	Temperatur
TI	Temperaturmessstelle
TIC	Temperaturmess- und -regelstelle
UEG	untere Explosionsgrenze
Vol.	Volumen
WÜ	Wärmeübertrager

**Dimensionslose Kennzahlen**

$$Gz = \frac{l_{\text{char}} \cdot w_{\text{liq}}}{l_{\text{HF}} \cdot \mathcal{D}_{i,j}} \quad \text{Graetz-Zahl}$$

$$Kn = \frac{\Lambda}{d_p} \quad \text{Knudsen-Zahl}$$

$$Nu = \frac{\alpha \cdot l_{\text{char}}}{\lambda} \quad \text{Nusselt-Zahl}$$

$$Pr = \frac{\nu}{a} \quad \text{Prandtl-Zahl}$$

$$Re = \frac{w_{\text{liq}} \cdot l_{\text{char}}}{\nu} \quad \text{Reynolds-Zahl}$$

$$Sc = \frac{\nu}{\mathcal{D}_{i,j}} \quad \text{Schmidt-Zahl}$$

$$Sh = \frac{\beta \cdot l_{\text{char}}}{\mathcal{D}_{i,j}} \quad \text{Sherwood-Zahl}$$

## Abstract

The world's demand for energy is continuously increasing due to the advancing industrialization. A higher energy demand is still directly linked to increasing emissions of carbon dioxide, since fossil fuels are the main energy source. In order to slow down global warming linked to carbon dioxide emissions, fossil fuels have to be substituted by renewable energy sources and the energy efficiency of conversion processes has to be enhanced.

One of the most important energy conversion processes is the vapor compression cycle, which is used both in compression refrigeration systems and heat pumps. Absorption technology can considerably enhance the efficiency of that process. Compared to compression systems, which are driven by mechanical energy, the operating power of absorption systems is provided by a heat source instead. Thus, absorption systems are highly efficient if a cheap heat source is available, like waste heat or solar power. However, there is one major shortcoming of absorption refrigeration systems and absorption heat pumps: the size of those systems is very large and so is the investment cost. Therefore, absorption systems are merely used in large stationary units presently.

This research focuses on the use of membrane contactors for absorption refrigeration systems. The results can also be directly transferred to absorption heat pumps. Membrane contactors have the potential to considerably reduce the size of the absorber, since they provide a high surface area per volume. Additionally, the design of membrane contactors leads to higher liquid velocities, which improves the mass transfer in the absorber. The membrane itself keeps the liquid and gas bulk phases separated, thus the membrane absorption is a robust process which can also be applied to mobile applications. The membrane technology has the potential to open new markets for absorption refrigeration with small cooling capacities between 5 and 20 kW due to its reduced size and lower cost.

In the present work membrane modules were tested for absorption of ammonia in water in a lab-scale test plant; the experimental data were compared to modeling results. Furthermore, a membrane absorber consisting of several membrane modules with metal housing and plate heat exchangers for cooling was tested in a bypass of an ammonia/water absorption refrigeration plant.

Several membrane modules were designed and manufactured using polypropylene hollow fibers with different fiber diameters, wall thicknesses, and pore sizes. Also the number of fibers used differs. For potting an epoxy resin was used which is resistant against ammonia.

The comparison of the results of the lab-scale experiments and the simulations shows that the major transport resistance lies on the liquid side. The membrane does not add a substantial extra mass transfer resistance. The simulation model has one parameter that has to be fitted to experimental data. However, this parameter does not depend on temperature, pressure or ammonia concentration, and is constant for a given module, so that reliable predictions are possible based on only few experimental data.

It is most important for the operation of membrane modules to prevent liquid breakthroughs. The breakthrough pressure is influenced by the size of the membrane pores, the surface tension of the liquid, and the contact angle between liquid and membrane. Liquid breakthroughs are most likely to occur if the pressure drop of the liquid flow is high or upon starting or shutting down the absorption process. Gas breakthroughs slightly enhance the absorption process due to the extra surface generated by the gas bubbles.

An absorption refrigeration plant with a small cooling capacity of a maximum of 10 kW, that was built for the present project by Transparent Energy Systems, Pune, India, was used for the validation of the membrane absorbers. It is equipped with a plate absorber and a bypass, where the membrane absorber developed in the present work was installed. Experiments were carried out both with the plate absorber and the membrane absorber. The results agree with those expected from the lab-scale studies of the modules and are well-predicted by the simulation model. It is shown that membrane absorbers can lead to a volume reduction of 50 to 90 % compared to plate absorbers. Conventional shell and tube absorbers are even about ten times larger than plate absorbers.

Further work should include the development of modules that integrate cooling and membrane absorption and a design of the membrane absorber which allows an economical manufacturing process. A substitution of the ammonia/water system by a new combination that might include ionic liquids as absorbents might further increase the attractiveness of the absorption refrigeration technology.

This work was carried out in the frame of a cooperation of the Institute of Thermodynamics and Thermal Process Engineering (ITT), Universität Stuttgart, with mattes engineering, Berlin, the Fraunhofer Institute for Interfacial Engineering and Biotechnology (IGB), Stuttgart, and IVE Weimer, Sindelfingen. The work was funded by "Deutsche Bundesstiftung Umwelt" (DBU). The promising results obtained in the present work have led to the foundation of a new company, Makatec GmbH, Bondorf. The company's goal is to bring membrane absorption refrigeration technology to market. In May 2007, Makatec won the highly prestigious innovation prize "cyberOne", awarded by "Baden-Württemberg: Connected (bwcon)".

# 1 Einleitung

Der Klimawandel wird durch den stetig wachsenden anthropogenen CO<sub>2</sub>-Ausstoß getrieben. Dieser lässt sich durch eine Substitution von fossilen durch regenerative Energieträger und durch eine höhere Energieeffizienz verringern. Einer der wichtigsten Prozesse der Energieumwandlung ist der Kaldampfmaschinenprozess, der sowohl für Kälteanlagen als auch für Wärmepumpen eingesetzt wird. In dieser Arbeit werden Kälteanlagen betrachtet, die Ergebnisse lassen sich ebenfalls auf Wärmepumpen übertragen.

Die nach dem Prinzip des Kaldampfmaschinenprozesses arbeitenden Kompressionskälteanlagen benötigen zum Antrieb des Kompressors mechanische Energie. Eine Alternative dazu stellt die Absorptionskältetechnik dar, bei der die mechanische Energie durch Wärme substituiert wird. Eine effiziente Nutzung ist dann möglich, wenn die Wärme kostengünstig zur Verfügung steht, zum Beispiel in Form von Abwärme oder solarer Beheizung.

Absorptionskälteanlagen konnten sich auf Grund ihrer Baugröße und der damit hohen Investitionskosten bislang nur in engen Marktsegmenten durchsetzen [83]. Ein effizienter Einsatz wird bislang lediglich im Bereich großer Kälteleistungen erzielt. Andere Anwendungen sind meist Nischenprodukte, wie zum Beispiel die geräuscharmen Hotelkühlchränke. Durch die steigenden Energiekosten werden die energieeffizienten Absorptionskälteanlagen auch zunehmend wirtschaftlicher, so dass die Nachfrage insbesondere auch im Bereich kleiner Leistungen von 5 bis 20 kW zur Zeit stark ansteigt [31, 44, 54]. Für kleine stationäre Anlagen wird häufig das Prinzip der solaren Kälteerzeugung [33, 34, 35, 37, 43] eingesetzt; dabei wird die zum Antrieb der Absorptionskälteanlage benötigte Wärme über Solarkollektoren bereitgestellt.

Essenziell für den Erfolg der Absorptionskältetechnik ist die Größenreduktion der Anlagen und die Erhöhung der Robustheit, ein Fokus liegt dabei auf der Optimierung der gängigen Rohrbündelabsorber. Neben dem Einsatz in kleinen stationären Anlagen wäre damit auch ein Einsatz in mobilen Anwendungen möglich [30, 42]. In jüngster Zeit gibt es Versuche, Plattenabsorber zu etablieren [4, 10], die bei ähnlicher Funktionsweise wie die Rohrbündelapparate zu einer Kosten- und Größenreduktion führen.

In dieser Arbeit wird ein in der Absorptionskältetechnik neuer Ansatz vorgestellt [1] – der Einsatz von Membrankontaktoren [18, 22, 23, 32, 39, 47, 51, 52, 55] als Membranabsorber [8, 20, 66, 68]. Eine ähnliche Idee wurde parallel dazu rein theoretisch von einer Forschergruppe in Taiwan untersucht [12]. Prinzipiell ist auch ein Einsatz der Membrankontak-

toren zur Volumenreduktion der Desorber denkbar, dieser Ansatz wird hier aber nicht vertieft. Durch den Einsatz von polymeren Hohlfasermembranen im Absorber kann eine hohe volumbezogene Oberfläche (bis  $30.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) und damit eine große Phasenkontaktfläche realisiert werden [27, 52, 77]. Auf Grund der Zwangsführung der Phasen, die durch die Membran getrennt gehalten werden, ist der Absorber lageunempfindlich. Hohe erzielbare Strömungsgeschwindigkeiten führen darüber hinaus zu einer Verbesserung des Wärme- und Stoffübergangs. Durch die Verwendung von dünnwandigen Kunststoffkomponenten ist eine Material- und Kostenersparnis zu erwarten. Somit lässt sich sowohl eine deutliche Reduzierung der Baugröße als auch eine deutlich günstigere Fertigung für Absorptionskälteanlagen realisieren, was der *energetisch und ökologisch günstigeren Absorptionskältetechnik neue Anwendungsfelder* erschließen kann, bis hin zum mobilen Sektor [62, 63, 64].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Membranmodule konzipiert, gefertigt und deren Absorptionsverhalten in einer Laboranlage untersucht. Als Arbeitsstoffpaar wurde dabei Ammoniak/Wasser eingesetzt. Ferner wurde ein Modell der Membranabsorption erstellt, anhand der Ergebnisse der Laborexperimente parametrisiert und in ein Simulationsprogramm in MATLAB<sup>1</sup> umgesetzt.

Aufbauend auf den Laborexperimenten und Simulationsergebnissen wurde ein gekühlter Membranabsorber entwickelt. Er setzt sich zusammen aus mehreren Membranmodulen zur Absorption und Plattenwärmeübertragern zur Kühlung. Dieser Membranabsorber wurde in eine Absorptionskälteanlage kleiner Leistung (5 – 10 kW) parallel zu einem Plattenabsorber eingebaut und betrieben.

Diese Arbeit entstand am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart im Rahmen einer Kooperation mit der mattes engineering gmbh, Berlin, dem IVE Weimer, Sindelfingen, der Makatec GmbH, Bondorf, und dem Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik (IGB) in Stuttgart. Das Projekt wurde von der *Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)* gefördert [49].

<sup>1</sup> Produkt der Firma The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, USA

## 2 Absorptionskältemaschinen

### 2.1 Stand der Technik

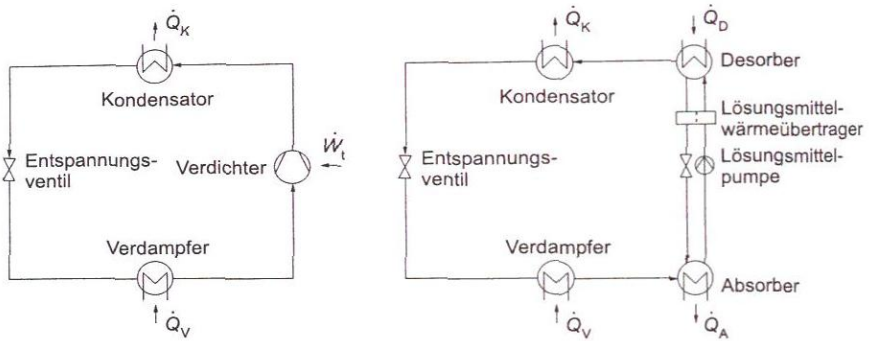
Zur Kälteerzeugung gibt es eine Vielzahl von Verfahren [16, 76], die entweder als offene oder geschlossene Systeme klassifiziert werden können. Darüber hinaus besteht die Option, die Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich zu betreiben.

Den größten Marktanteil in der Kälte-, Klima- und Heizungstechnik haben die Kompressionskälteanlagen, die zu den kontinuierlich arbeitenden geschlossenen Systemen zählen. Die energetisch günstigen Absorptionskälteanlagen konnten sich bislang kaum gegen Kompressionskälteanlagen durchsetzen. In der vorliegenden Arbeit werden lediglich einstufige Anlagen betrachtet, mehrstufige Anlagen [60] haben das Potenzial, eine höhere Leistungsziffer zu erzielen, benötigen dazu aber auch einen größeren apparativen Aufwand.

In der Abbildung 1 ist der Kreislauf einer Kompressionskälteanlage (links) dem Kreislauf einer Absorptionskälteanlage (rechts) gegenübergestellt. In der Kompressionskälteanlage wird das Kältemittel bei niedrigem Druck verdampft, dem zu kühlenden Objekt wird bei niedriger Temperatur Wärme entzogen. Dabei ist der Verdampfendruck durch die Verdampfer Temperatur festgelegt, das Kältemittel befindet sich im Verdampfer im Siedezustand. Das den Verdampfer gasförmig verlassende Kältemittel wird mittels eines mechanischen Verdichters auf einen höheren Druck gebracht, die bei der anschließenden Kondensation frei werdende Wärme wird an die Umgebung abgegeben. Der Kondensatordruck bestimmt sich aus der Kondensatortemperatur. Das flüssige Kältemittel wird wieder auf den Verdampfendruck gedrosselt, der Nassdampf wird dem Verdampfer zugeführt.

In Absorptionsanlagen [29, 69, 82] wird die mechanische Kompression durch einen Absorber-Desorber-Kreislauf, den so genannten thermischen Verdichter, ersetzt. Das gasförmige Kältemittel wird in ein Lösungsmittel absorbiert, dabei wird Wärme frei, die in der Regel an die Umgebung abgegeben wird, die Absorption erfolgt daher üblicherweise auf dem Temperaturniveau des Kondensators. Der Absorberdruck entspricht dem Verdampfendruck. Das beladene (reiche) Lösungsmittel wird mittels einer Pumpe auf den Kondensatordruck gebracht. Im Desorber, der auf dem Druckniveau des Kondensators betrieben wird, wird das Kältemittel bei hoher Temperatur unter Wärmezufuhr wieder aus dem Lösungsmittel ausgetrieben, das an Kältemittel arme Lösungsmittel wird gedrosselt und wieder dem Absorber zugeführt. Im Lösungsmittelwärmeübertrager heizt das heiße arme Lösungsmittel das kalte reiche Lösungs-

mittel auf und kühlt sich dabei ab. Dadurch wird die im Desorber zuzuführende und die im Absorber abzuführende Wärme minimiert.

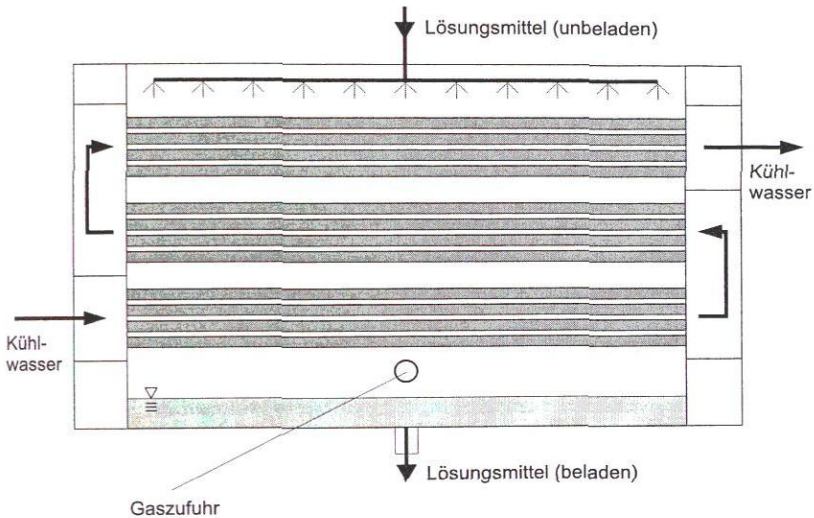


**Abbildung 1:** Kreislauf einer Kompressionskälteanlage (links) und einer Absorptionskälteanlage (rechts)

Die Anwendung der Absorptionskältetechnik ist hoch interessant, wenn Wärme zum Betrieb des Desorbers günstig zur Verfügung steht, z.B. als Abwärme oder über solare Beheizung, da sie dann die Bereitstellung von Kälte im Gegensatz zur Kompressionskältetechnik praktisch ohne Einsatz von Primärenergie ermöglicht [40]. Die Lösungsmittelpumpe arbeitet deutlich geräuscharmer als der Kompressor der Kompressionskälteanlage. Die geringen Geräuschemissionen von Absorptionskälteanlagen können daher für Anwendungen in unmittelbarer Nähe von Menschen ein entscheidender Vorteil sein. Weitere Vorteile von Absorptionskälteanlagen sind ihre Langlebigkeit und ihr geringer Wartungsaufwand.

Der Absorber ist das teuerste Aggregat der Absorptionskälteanlage und bestimmt entscheidend die Investitionskosten. In Absorptionsanlagen werden derzeit meist Rohrbündelabsorber eingesetzt, die relativ teuer und groß sind. In der Abbildung 2 ist ein Schema eines Rohrbündelabsorbers gezeigt [28]. Das Lösungsmittel wird oben in den Innenraum des Behälters eingesprüht, um eine möglichst große Kontaktfläche zum Kältemittel, das sich im Behälterinnenraum befindet, zu erreichen. Die Kühlung ist durch Rohrbündel realisiert, durch die das Kühlwasser strömt. Auf der Außenseite der Rohrbündel bilden sich Fallfilme des Lösungsmittels.

Im mobilen Sektor, z.B. in Fahrzeugen oder auf Schiffen, kann eine Lagestabilität der Rohrbündelabsorber nicht gewährleistet werden. Mechanische Einflüsse stören den Ablauf der Fallfilme und führen schnell zu nicht mehr akzeptablen Einbußen in der Apparateleistung. Durch den Einsatz von Plattenabsorbern und den in dieser Arbeit vorgestellten Membranabsorbern können diese Nachteile überwunden werden.



**Abbildung 2:** Schema eines Rohrbündelabsorbers

Während für die Kompressionskältetechnik eine Vielzahl von Kältemitteln verfügbar ist und das passende Kältemittel je nach Anwendungsbereich ausgewählt werden kann, haben sich in Absorptionskälteanlagen bislang nur zwei Stoffpaarungen durchsetzen können. Für den Einsatz von Kälte Temperaturen über  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird oft Wasser als Kältemittel und eine wässrige Lithiumbromidlösung als Lösungsmittel verwendet. Insbesondere für Industriekälteanwendungen unter  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  kommt Ammoniak als Kältemittel und Wasser als Lösungsmittel zum Einsatz.

Bei der Stoffpaarung Ammoniak/Wasser muss dem Desorber eine Rektifikation nachgeschaltet werden, um annähernd wasserfreies Kältemittel für den Kältekreislauf zu erhalten. Gelangt Wasser in den Verdampfer, so sammelt es sich auf Grund der deutlich höheren Siedetemperatur an und stört zunehmend den Verdampfungsprozess des Ammoniaks. Im System Wasser/Lithiumbromid ist die Rektifikation nicht notwendig, da Lithiumbromid als Salz nicht flüchtig ist. Auf der Suche nach neuen Stoffpaarungen gewinnen in letzter Zeit ionische Fluide als Lösungsmittel immer größere Bedeutung [38, 67], dabei ist eine Rektifikation ebenfalls überflüssig, da auch ionische Fluide nicht flüchtig sind.

In der vorliegenden Arbeit wird die Stoffpaarung Ammoniak/Wasser verwendet, da der durch die Membran zusätzlich auftretende Druckverlust bei den niedrigen Absolutdrücken im System Wasser/Lithiumbromid zu Problemen führt. Eine Anwendung der Membranabsorption in Verbindung mit ionischen Fluiden als Lösungsmittel könnte in Zukunft interessant werden.

## 2.2 Membranabsorber

### 2.2.1 Konzept

Zur Absorption von gasförmigem Ammoniak in Wasser eignen sich poröse, also nicht-selektive Membranen [57, 61]. Im Vergleich zu selektiven Membranen besitzen poröse Membranen einen deutlich geringeren Transportwiderstand, sind aber prinzipiell für alle Komponenten durchlässig [74]. Durch hydrophobe Eigenschaften der Membranoberfläche kann die Betriebsweise so abgestimmt werden, dass im Wesentlichen nur Ammoniak durch die Membran permeiert und ein Flüssigkeitsdurchbruch vermieden wird; eine genauere Diskussion darüber folgt im Kapitel 4.3.

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Hohlfasermembranen aus Polypropylen (PP) eingesetzt, dabei handelt es sich um die Typen PP S6/2 und X30 der Firma Membrana GmbH, Wuppertal. Diese Membranen sind ammoniak- und bis 60 °C temperaturbeständig [65]. Im Vergleich zu Flachmembranen sind deutlich höhere volumenbezogene Oberflächen erzielbar. Im Folgenden werden zunächst mehrere Membranmodule (I-III) vorgestellt, die für die Ammoniakabsorption konzipiert wurden. Hohlfasermembranen eignen sich sowohl für eine Lösungsmittelführung im Hohlfaserinnenraum, dem so genannten Lumen, als auch im Mantelraum der Module.

Im technischen Betrieb des Membranabsorbers ist es erforderlich, die bei der Absorption frei werdende Wärme abzuführen. Für die Laborversuche wurde hier auf eine integrierte Kühlung verzichtet und nur das eintretende Lösungsmittel temperiert. Dies ist ausreichend, da die Module relativ klein sind. Die maximale Temperaturerhöhung des Lösungsmittels betrug knapp 10 K, die maximale Erhöhung der Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels ca. 0,01 mol/mol.

Für den Einsatz in der Absorptionskälteanlage werden mehrere Membranmodule und Wärmeübertrager zu einem gekühlten Membranabsorber verschaltet, dies wird im Kapitel 5 vorgestellt. Darüber hinaus ist im Anhang A ein Konzept eines Membranabsorbers mit integrierter Kühlung beschrieben, das so genannte Stackmodul.

### 2.2.2 Apparate

Im Folgenden werden die verwendeten Membranmodule vorgestellt, die wichtigsten Kenndaten der Membranmodule sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Kenndaten der verwendeten Membranmodule

Modul	Membran- modul I	Membran- modul II	Membran- modul III	Stackmodul
<b>Gehäuse</b>				
Material	PVC	PMMA	Edelstahl	POM
Innendurchmesser / mm	10	20	22	Kanal 110 x 110
<b>Hohlfasermembranen</b>				
Membrantyp	PP S6/2	X30	X30	PP S6/2
Polymer	PP	PP	PP	PP
Anzahl Hohlfasern	1	2100	2100	120
Innendurchmesser / mm	1,8	0,17	0,17	1,8
Wandstärke / mm	0,45	0,04	0,04	0,45
Packungsdichte (vgl. Gl. 1 auf S. 10)	0,07	0,33	0,27	0,39
Volumenbezogene Oberfläche / $m^2/m^3$	108	5250	4339	584
Nutzbare Faserlänge / mm	200	110	170	100
Porendurchmesser / $\mu m$				
- Maximum	0,64	0,1	0,1	0,64
- Mittlerer	0,2	0,04	0,04	0,2

### 2.2.2.1 Membranmodul I

Mit dem Membranmodul I wurde zunächst ein einfaches Konzept realisiert, um die Absorptionskapazität der *Hohlfasermembranen* unter *gut nachvollziehbaren* Verhältnissen untersuchen zu können. Dabei wurde, wie in den Abbildungen 3 und 4 zu erkennen ist, eine einzelne Membranhohlfaser des Typs PP S6/2 in einem Teil durchsichtigen Kunststoffschlauch angebracht. Bei Lösungsmittelführung im Mantelraum lässt sich eine eventuelle Blasenbildung in der Flüssigphase beobachten, bei Lösungsmittelführung im Lumen zeigen sich Flüssigkeitsdurchbrüche. Für eine spätere Anwendung ist dieses Modul ungeeignet, da das Verhältnis von Lösungsmittel- zu Kältemittelstrom sehr hoch ist. Vorteilhaft dabei ist aber, dass dadurch die Temperaturerhöhung bei der Absorption gering ist und somit quasiisotherme Bedingungen im Modul herrschen.

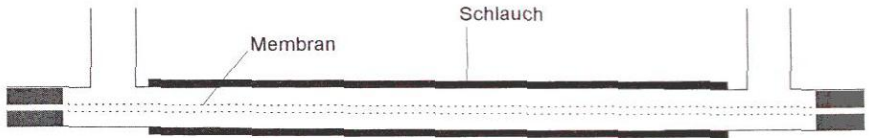


Abbildung 3: Schema des Membranmoduls I

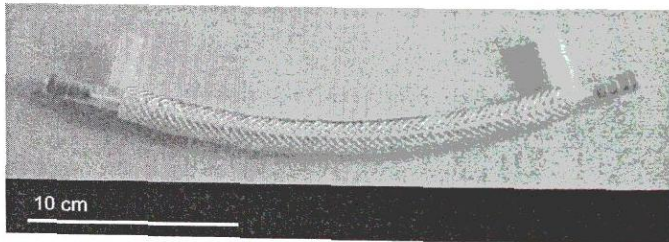


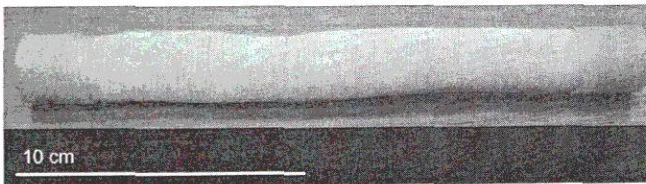
Abbildung 4: Membranmodul I

### 2.2.2.2 Membranmodul II

Um einen größeren Ammoniakstrom zu absorbieren, ist es notwendig, mehr Membranfläche für den Phasenkontakt zur Verfügung zu stellen. In Anlehnung an [77], [78] und [79] wurden so genannte Membranbündelmodule entwickelt.

Im Zuge der Modulentwicklung wurde in einem ersten Schritt ein Membranbündelmodul mit 80 Hohlfasern des Typs PP S6/2 entworfen. Auf Grund der relativ großen Porendurchmesser und der dadurch resultierenden Flüssigkeitsdurchbrüche war ein zuverlässiger Betrieb nicht realisierbar, so dass Membranmodule aus Hohlfasern mit kleineren Porendurchmessern konzipiert wurden.

Grundlage dieser Membranmodule sind Membranmatten aus verwobenen Hohlfasern des Typs X30, dadurch sind die verwendeten Membranen trotz ihrer geringen Durchmesser gut verarbeitbar. Diese Membranmatten werden aufgewickelt und an den Enden mit Epoxidharz gepottet, siehe Abbildung 5 und vgl. [46].



**Abbildung 5:** Hohlfasermembranbündel der Membranmodule II und III aus X30-Membranen mit Epoxidharz-Pottung

Das Membranmodul II wurde für den Einsatz in der Laboranlage konzipiert. Das zylindrische Gehäuse des Membranmoduls II besteht aus Plexiglas (PMMA), dadurch sind alle Vorgänge im Mantelraum des Moduls gut beobachtbar. Die effektive Faserlänge beträgt 11 cm. Schematisch ist das Membranmodul in der Abbildung 6 dargestellt, die Abbildung 7 zeigt eine Fotografie des Moduls.

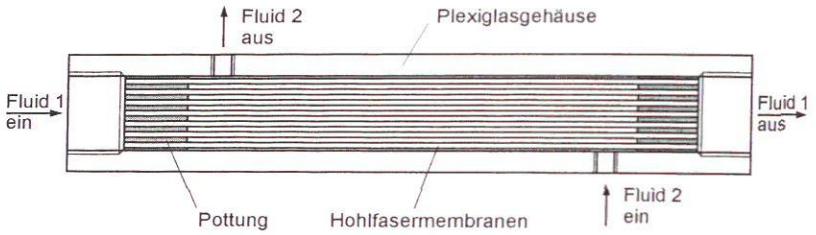


Abbildung 6: Schema des Membranmoduls II

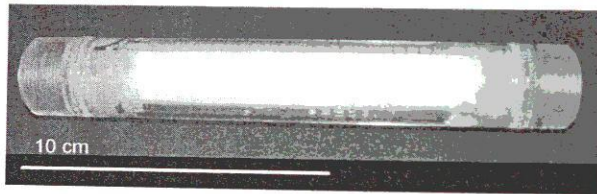


Abbildung 7: Membranmodul II mit Plexiglashülle, Membran X30

Eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung der Geometrie der Membranmodule ist die Packungsdichte  $\phi$ , vgl. Gleichung 1. Sie gibt an, welcher Teil des Leerrohrquerschnitts durch Membranen belegt ist.

$$\phi = \frac{n \cdot A_{\text{HF},a}}{A_{\text{Ma},i}} = \frac{n \cdot d_{\text{HF},a}^2}{d_{\text{Ma},i}^2} \quad (1)$$

Der mittlere Abstand  $c$  zwischen zwei benachbarten Hohlfasern errechnet sich aus der Querschnittsfläche  $A_{\text{HF}}^*$ , die jeder Hohlfasermembran theoretisch zur Verfügung steht, siehe Gleichungen 2 und 3.

$$A_{\text{HF}}^* = \frac{A_{\text{Ma},i}}{n_{\text{HF}}} \quad (2)$$

$$c = \sqrt{\frac{4 \cdot A_{\text{HF}}^*}{\pi}} \quad (3)$$

### 2.2.2.3 Membranmodul III

Das Membranmodul III wurde für den Einsatz in der Absorptionskälteanlage, siehe Kapitel 5, entworfen. Im Unterschied zum Membranmodul II beträgt die effektiv nutzbare Hohlfaserlänge 17 cm statt 11 cm, und die Plexiglashülle wurde durch eine druckstabile Edstahlhülle ersetzt. Konstruktiv ergibt sich dadurch ein weiterer Unterschied: das Membranbündel ist mit Hilfe eines O-Rings in das Gehäuse verpresst, im Gegensatz dazu ist das Membranbündel im Membranmodul II in der Plexiglashülle verklebt. Das Membranmodul III ist in der Abbildung 8 schematisch dargestellt, die Abbildung 9 zeigt eine Fotografie des Moduls.

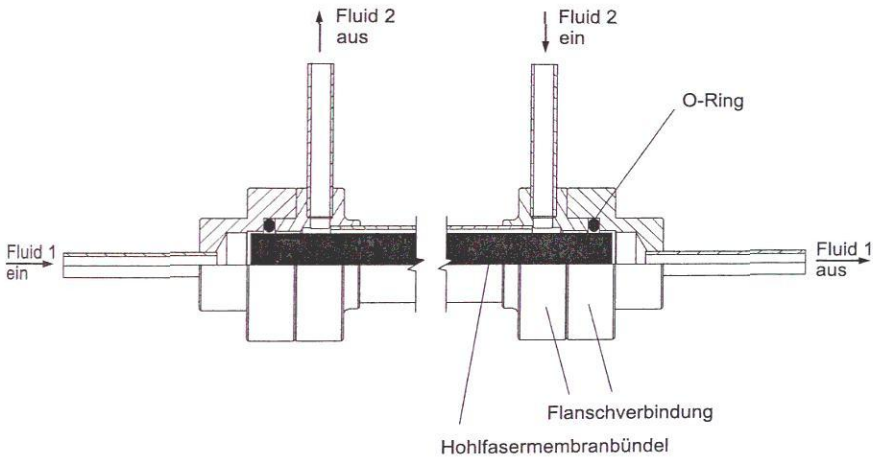


Abbildung 8: Schema des Membranmoduls III

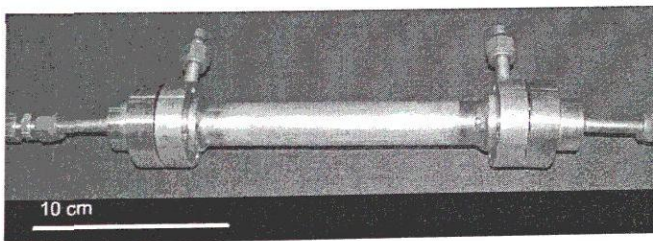


Abbildung 9: Membranmodul III mit Edstahlgehäuse für den Einsatz in der Absorptionskälteanlage



## 3 Modell der Membranabsorption

### 3.1 Stoffdaten Ammoniak/Wasser

Das Phasengleichgewicht des Systems Ammoniak/Wasser sowie die Dichten, Enthalpien und Entropien der Gas- und Flüssigphase der Reinstoffe und der Mischung werden in der vorliegenden Arbeit mit der Zustandsgleichung von Ziegler [81] für die Gibbs-Energie berechnet. Im Gegensatz zur Fundamentalgleichung von Tillner-Roth [73] erfordert dieses Modell einen wesentlich reduzierten Programmieraufwand, im relevanten Zustandsbereich zwischen 230 K und 500 K sowie für Drücke im Bereich von 0,2 bar bis 50 bar sind beide Modelle hinsichtlich der Genauigkeit der hier benötigten Größen äquivalent, wie eigene Vergleiche zeigten.

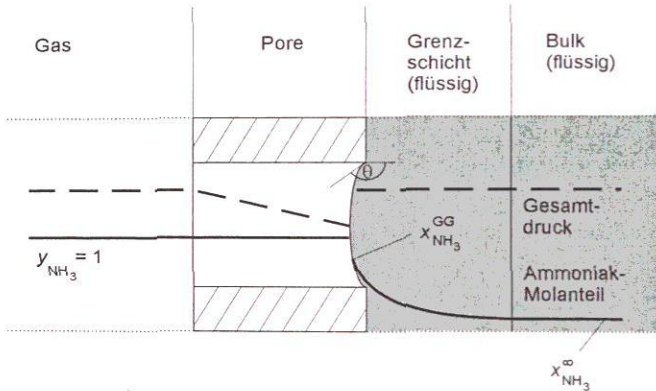
In der Flüssigphase werden die Transporteigenschaften für die Modellierung des Wärme- und Stofftransports benötigt. Dabei werden direkt die Transporteigenschaften der flüssigen Mischung aus Wasser und Ammoniak betrachtet. Die dynamische Viskosität  $\eta$  der flüssigen Mischung wird nach der Gleichung von Panchenkov [56] mit Anpassungen von Butz [11] berechnet. Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  der flüssigen Mischung wird nach einem Vorschlag von Conde [13] bestimmt. Der Diffusionskoeffizient  $\mathcal{D}_{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}}$  von Ammoniak in Wasser ist aus einem empirischen Ansatz von Frank [26] übernommen. Zur Berechnung der Prandtl-Zahl wird die Temperaturleitfähigkeit der flüssigen Mischung aus den Reinstoffwerten bei  $\vartheta = 20^\circ\text{C}$  im Siedezustand nach [75] interpoliert, die Genauigkeit dieser Abschätzung ist für den gesamten hier betrachteten Zustandsbereich ausreichend.

In der Gasphase wird als einzige Transporteigenschaft die dynamische Viskosität von reinem Ammoniak benötigt. Dabei reicht ein konstanter Wert von  $\eta_{\text{gas}} = 1 \cdot 10^{-5}$  Pa s im gesamten betrachteten Zustandsbereich aus [75]. Im Anhang B sind die Stoffdatenmodelle ausführlich dargestellt.

### 3.2 Porenmodell

Zur Beschreibung der stationären Absorption von Ammoniak in wässrige Ammoniaklösungen durch polymere Hohlfasermembranen werden die Wärme- und Stofftransportvorgänge sowie die Vorgänge an der Phasengrenze zwischen Lösungsmittel und gasförmigem Ammoniak genauer betrachtet. In der Abbildung 10 ist eine einzelne Pore mit einem Profil des Gesamt-

druckverlaufs sowie des Konzentrationsverlaufs des Ammoniaks dargestellt. Dem dort dargestellten Druckprofil liegt die Annahme zu Grunde, dass die Drücke in den Bulk-Phasen auf Flüssigkeits- und Gasseite gleich groß sind. Für die Modellierung der Absorption ist der Flüssigkeitsdruck irrelevant, da alle Zustandsgrößen in der Flüssigkeit als druckunabhängig betrachtet werden. Der Flüssigkeitsdruck wirkt sich lediglich auf das Betriebsverhalten bei Gas- und Flüssigkeitsdurchbrüchen aus, siehe Kapitel 4.3.



**Abbildung 10:** Darstellung einer Membranpore mit gas- und flüssigkeitsseitiger Grenzschicht, Konzentrationsprofil des Ammoniaks und Druckprofil

### 3.2.1 Stofftransport

Bei der Modellierung des Stoffdurchgangs des Ammoniaks durch die Membran müssen im Allgemeinen drei Stofftransportwiderstände berücksichtigt werden: der Stoffübergang in der gasseitigen Grenzschicht, der Transport durch die Poren und der Stoffübergang in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht.

Im stationären Fall ist der Wasserstrom durch die Poren Null, da die Gasphase bereits mit Wasser gesättigt ist. Auf Grund der hohen relativen Flüchtigkeit von Ammoniak im Vergleich zu Wasser ist darüber hinaus der Wasseranteil in der Gasphase sehr gering und wird deshalb in den hier durchgeführten Betrachtungen vernachlässigt. Aus demselben Grund muss die gasseitige Diffusion nicht betrachtet werden, und der Transport des Ammoniaks durch die gasgefüllten Poren wird ausschließlich von der Konvektion bestimmt, da die mittlere freie Weglänge der Ammoniakmoleküle geringer als der Porendurchmesser ist. Die Konvektion ist laminar; der Stoffstrom  $n_{\text{NH}_3}^{\text{P}}$  kann durch die Gleichung 4 bestimmt werden, die auf der Gleichung von Hagen-Poiseuille [9] basiert. Dieser Gleichung liegt außerdem die Annahme zu Grunde, dass es sich bei Ammoniak um ein ideales Gas handelt. Eine genauere Diskussion des Transport-

mechanismus in der Pore und die Herleitung der Gleichung von Hagen-Poiseuille finden sich im Anhang C.2. Durch die Reibung bei der Konvektion entsteht ein Druckabfall in der Pore, wie in der Abbildung 10 zu sehen ist.

$$\dot{n}_{\text{NH}_3}^{\text{P}} = \frac{\varepsilon \cdot A_{\text{M}}}{16 \cdot \delta \cdot \eta_{\text{gas}} \cdot \mathcal{R} \cdot T_{\text{gas}}} \cdot \frac{R_{\text{P}}^2}{\tau} \cdot (p_{\text{gas}}^{\infty 2} - p_{\text{gas}}^{\text{GG} 2}) \quad (4)$$

Die gesamte Porenfläche wird durch den Term  $\varepsilon \cdot A_{\text{M}}$  berücksichtigt, wobei  $\varepsilon$  die Porosität und  $A_{\text{M}}$  die Mantelfläche der Membranhohlfaser ist. Die dynamische Viskosität  $\eta_{\text{gas}}$  wird in der gesamten Gasphase als konstant angesehen.

Der Porendurchmesser  $d_{\text{P}}$  bzw. der Porenradius  $R_{\text{P}}$  sowie die Tortuosität  $\tau$  variieren von Pore zu Pore. Herstellerseitig wird ein mittlerer und ein maximaler Porenradius angegeben, beide können aber nicht zur Ermittlung des mittleren Ammoniakstoffstroms durch die Pore  $\dot{n}_{\text{NH}_3}^{\text{P}}$  verwendet werden, da für die Gleichung 4 eine quadratische und keine lineare Mittelung notwendig wäre. Der in der Modellierung verwendete Porenradius muss folglich zwischen dem mittleren und dem maximalen Porenradius liegen. Durch die Tortuosität  $\tau$  wird die Abweichung der realen Porengeometrie vom idealen Zylinder beschrieben. Je stärker die Abweichung ist, umso höher ist der Transportwiderstand durch den zusätzlich zurückzulegenden Weg und damit auch die Tortuosität, die auch Umwegfaktor genannt wird. Aus der Literatur [27] bekannte Werte für  $\tau$  liegen üblicherweise zwischen 2 und 3.

Da sowohl  $R_{\text{P}}$  als auch  $\tau$  nicht genau bekannt sind, werden sie zu einem Parameter  $R_{\text{P}}^2/\tau$  zusammengefasst. Im Abschnitt 4.5 wird gezeigt, dass eine Abschätzung des Parameters auf Basis der oben beschriebenen Überlegungen gute Ergebnisse liefert, eine Anpassung an Messwerte ist nicht notwendig.

Der Stoffstrom des Ammoniaks durch die flüssigkeitsseitige Grenzschicht  $\dot{n}_{\text{NH}_3}^{\text{liq}}$  wird durch das Ficksche Gesetz beschrieben, vgl. Gleichung 5. Dabei wird durch das logarithmische treibende Konzentrationsgefälle die Stefan-Korrektur berücksichtigt [7]; der Gesamtstrom des Wassers ist Null.

$$\dot{n}_{\text{NH}_3}^{\text{liq}} = \zeta \cdot A_{\text{M}} \cdot \beta \cdot \rho_{\text{liq}}^{(n)} \cdot \ln \frac{1 - x_{\text{NH}_3}^{\infty}}{1 - x_{\text{NH}_3}^{\text{GG}}} \quad (5)$$

Der Faktor  $\zeta$  in der Gleichung 5 wird eingeführt, um die Differenz zwischen der Gesamtoberfläche der Membranhohlfasern  $A_{\text{M}}$  und der effektiven Stoffübergangsfläche zu berücksichtigen. Daher sollte dieser Parameter erwartungsgemäß im Bereich zwischen der Porosität  $\varepsilon$  und dem Wert 1 liegen. Da  $\zeta$  aber zusätzlich noch mehrere Ungenauigkeiten bei der Modellierung des Stoffübergangs ausgleicht, sind auch andere Werte zulässig. So lassen sich durch  $\zeta$  etwaige Ungenauigkeiten beim Diffusionskoeffizienten sowie in den Sherwood-Korrelationen ausgleichen; in dieser Arbeit wird mit mittleren Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  gerechnet.

Darüber hinaus beinhaltet der Parameter  $\zeta$  auch den zusätzlichen Stofftransportwiderstand der Diffusion durch den Flüssigkeitsmeniskus, der sich durch Druckunterschiede an der Phasengrenze ausbilden kann. Der Parameter  $\zeta$  wird an die Messergebnisse der Laborversuche angepasst.

Je nach Modulgeometrie und Führung der Lösungsmittelströmung gibt es unterschiedliche Sherwood-Korrelationen, anhand derer der Stoffübergangskoeffizient für den konkreten Anwendungsfall berechnet werden kann, siehe Gleichung 6. In der Tabelle 2 sind die verwendeten Sherwood-Korrelationen zusammengefasst. Zur Berechnung von  $\beta$  werden jeweils die Stoffdaten der Bulk-Phase des Lösungsmittels eingesetzt.

$$\beta = Sh \cdot \frac{\mathcal{D}_{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}}}{l_{\text{char}}} \quad (6)$$

**Tabelle 2:** Verwendete Sherwood-Korrelationen für die Membranmodule

Lösungsmittel- strömung	Modul	Korrelation	Quelle
Lumen	MM I – III	$Sh = 1,62 \cdot \left( \frac{d_{\text{HF}, i}^2 \cdot w_{\text{LM}}}{l_{\text{HF}} \cdot \mathcal{D}_{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}}} \right)^{0,33}$ $l_{\text{char}} = d_{\text{HF}, i}$	[45]
Mantelraum	MM I	$Sh = 1,25 \cdot \left( Re \cdot \frac{d_{\text{H}}}{l_{\text{HF}}} \right)^{0,93} Sc^{0,33}$ $l_{\text{char}} = d_{\text{H}} = d_{\text{Ma}, i} - d_{\text{HF}, a}$	[79]
	MM II / III	$Sh = (0,53 - 0,58 \cdot \phi) Re^{0,53} Sc^{0,33}$ $l_{\text{char}} = d_{\text{H}} = 4 \cdot \frac{A_{\text{Ma}, i} - n_{\text{HF}} \cdot A_{\text{HF}, a}}{\pi d_{\text{Ma}, i} + n_{\text{HF}} \cdot \pi d_{\text{HF}, a}}$	[14]

Die Korrelation von Lévêque [45], die für die Strömung im Hohlfaserlumen verwendet wird, leitet sich aus einer Nusselt-Korrelation ab und ist für laminare Rohrströmungen theoretisch und experimentell gesichert [27, 52]. Für kleine Graetz-Zahlen  $Gz < 4$  wird die Stoffüber-

gangszahl dadurch überschätzt [27] und analog zum Wärmeübergang bei einer laminaren Rohrströmung durch eine andere Korrelation ( $Sh = 3,66$ ) ersetzt [53], die aber auf Grund der durchweg höheren Graetz-Zahlen für die hier behandelten Lösungsmittelströmungen irrelevant ist.

Für die Strömung im Mantelraum ist eine Vielzahl von Korrelationen verfügbar, die sich je nach zu Grunde liegender Geometrie und Strömungsform teilweise erheblich unterscheiden, siehe auch Anhang C.1. Kriterien für die Auswahl der hier verwendeten Korrelationen sind die Modulgeometrie und die Packungsdichte. Für das Membranmodul I mit sehr geringer Packungsdichte bietet es sich an, die Korrelation von Yang [79] zu verwenden, bei der höheren Packungsdichte der Membranmodule II und III passt die Korrelation nach Costello [14] am besten.

Die Beziehung zwischen den Transportansätzen aus den Gleichungen 4 und 5 wird durch die Mengenbilanz hergestellt, im stationären Fall sind beide Mengenströme gleich, vgl. Gleichung 7.

$$\dot{n}_{\text{NH}_3}^{\text{P}} = \dot{n}_{\text{NH}_3}^{\text{liq}} = \dot{n}_{\text{NH}_3} \quad (7)$$

### 3.2.2 Wärmetransport

Bei der Absorption von Ammoniak in Wasser wird Wärme freigesetzt. Es wird vereinfachend angenommen, dass diese Wärme komplett an der Phasengrenzfläche frei wird, wodurch die Temperatur an der Phasengrenze  $T_{\text{liq}}^{\text{GG}} = T_{\text{gas}}^{\text{GG}}$  höher als die Temperatur des Lösungsmittels im Bulk  $T_{\text{liq}}^{\infty}$  ist.

Die Gleichung 8 zeigt den 1. Hauptsatz der Thermodynamik für die Phasengrenzfläche, die bei der Absorption frei werdende Wärme wird an die Flüssigphase ( $\dot{Q}^{\text{liq}}$ ) und an die Gasphase ( $\dot{Q}^{\text{gas}}$ ) abgegeben.

$$-\dot{Q}^{\text{liq}} - \dot{Q}^{\text{gas}} = \dot{n}_{\text{NH}_3} \cdot \left[ h_{\text{NH}_3, \text{liq}}^{\text{mix}} \left( T_{\text{liq}}^{\text{GG}}, x_{\text{NH}_3}^{\text{GG}} \right) - h_{\text{NH}_3, \text{gas}}^{\text{rein}} \left( p_{\text{gas}}^{\text{GG}}, T_{\text{gas}}^{\text{GG}} \right) \right] \quad (8)$$

Betrachtet man zusätzlich die Bilanz für die gasgefüllte Pore, Gleichung 9, so lässt sich durch Addition der Gleichungen 8 und 9 die an die Gasphase abgeführte Wärme eliminieren, siehe Gleichung 10. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung wird vernachlässigt.

$$\dot{Q}^{\text{gas}} = \dot{n}_{\text{NH}_3} \cdot \left[ h_{\text{NH}_3, \text{gas}}^{\text{rein}} \left( p_{\text{gas}}^{\text{GG}}, T_{\text{gas}}^{\text{GG}} \right) - h_{\text{NH}_3, \text{gas}}^{\text{rein}} \left( p_{\text{gas}}^{\infty}, T_{\text{gas}}^{\infty} \right) \right] \quad (9)$$

$$\dot{Q}^{\text{liq}} = \dot{n}_{\text{NH}_3} \cdot \left[ h_{\text{NH}_3, \text{gas}}^{\text{rein}} \left( p_{\text{gas}}^{\infty}, T_{\text{gas}}^{\infty} \right) - h_{\text{NH}_3, \text{liq}}^{\text{mix}} \left( T_{\text{liq}}^{\text{GG}}, x_{\text{NH}_3}^{\text{GG}} \right) \right] \quad (10)$$

Die Wärmeabfuhr in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht wird über die entsprechende Wärmeübergangsgleichung beschrieben, siehe Gleichung 11.

$$\dot{Q}^{\text{liq}} = \alpha \cdot \zeta \cdot A_M \cdot (T_{\text{liq}}^{\text{GG}} - T_{\text{liq}}^{\infty}) \quad (11)$$

Analog zum Stoffübergang wird der Parameter  $\zeta$  eingeführt, da die Wärme nicht gleichmäßig über der gesamten Oberfläche freigesetzt wird. Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  wird nach dem VDI-Wärmeatlas [75] über Nusselt-Korrelationen berechnet, die Korrelationen sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt.

**Tabelle 3:** Verwendete Nusselt-Korrelationen für die Membranmodule, Strömung im Lumen

Lösungsmittelströmung	Modul	Korrelation
Lumen, laminar ( $Re < 2.300$ )	MM I – III	$Nu_{\text{lam}} = (Nu_1^3 + 0,7^3 + (Nu_2 - 0,7)^3)^{\frac{1}{3}}$ $Nu_1 = 3,66$ $Nu_2 = 1,615 \cdot \left( Re \cdot Pr \frac{d_{\text{HF},i}}{l_{\text{HF}}} \right)^{\frac{1}{3}}$ $l_{\text{char}} = d_{\text{HF},i}$
Lumen, turbulent ( $Re > 10.000$ )	MM I – III	$Nu_{\text{turb}} = \frac{\xi}{8} \cdot (Re - 1000) \cdot Pr \left( 1 + \frac{d_{\text{HF},i}}{l_{\text{HF}}} \right)^{\frac{2}{3}}$ $1 + 12,7 \cdot (Pr^{\frac{1}{3}} - 1) \cdot \sqrt{\frac{\xi}{8}}$ $\xi = (1,8 \lg Re - 1,5)^{-2}$ $l_{\text{char}} = d_{\text{HF},i}$
Lumen, Übergangsbereich ( $Re > 2.300$ , $Re < 10.000$ )	MM I – III	$Nu = \sqrt{Nu_{\text{lam}}^2 + Nu_{\text{turb}}^2}$

**Tabelle 4:** Verwendete Nusselt-Korrelationen für die Membranmodule, Strömung im Mantelraum

Lösungsmittelströmung	Modul	Korrelation
Mantelraum, laminar	MM I	$Nu = (Nu_1^3 + Nu_2^3)^{\frac{1}{3}}$ $Nu_1 = 3,66 + 1,2 \cdot \left( \frac{d_{Ma, i}}{d_{HF, a}} \right)^{-0,8}$ $Nu_2 = 1,615 \left( 1 + 0,14 \cdot \left( \frac{d_{Ma, i}}{d_{HF, a}} \right)^{-0,5} \right) \left( Re Pr \frac{l_{char}}{l_{HF}} \right)^{\frac{1}{3}}$ $l_{char} = d_{Ma, i} - d_{HF, a}$
	MM II / III	$Nu = (Nu_1^3 + 0,7^3 + (Nu_2 - 0,7)^3)^{\frac{1}{3}}$ $Nu_1 = 3,66$ $Nu_2 = 1,615 \cdot \left( Re Pr \frac{l_{char}}{l_{HF}} \right)^{\frac{1}{3}}$ $l_{char} = 4 \cdot \frac{A_{Ma, i} - n_{HF} \cdot A_{HF, a}}{\pi d_{Ma, i} + n_{HF} \cdot \pi d_{HF, a}}$

Für die Geometrie des Membranmoduls I sind für die Lösungsmittelströmung im Lumen und für die Strömung im Ringspalt des Mantelraums Nusselt-Korrelationen verfügbar.

Bei den Membranmodulen II und III handelt es sich um komplexere Module, zu deren Mantelraumgeometrien keine individuell gültigen Nusselt-Korrelationen verfügbar sind. Korrelationen für Rohrbündelwärmeübertrager berücksichtigen zusätzliche Umlenklebche, die in den Membranmodulen nicht vorhanden sind. Vereinfachend wird daher die Korrelation für Rohrströmungen verwendet, als charakteristische Länge dient der hydraulische Durchmesser, wie er für nicht-kreisförmige Rohrquerschnitte definiert ist. Etwaige Ungenauigkeiten werden durch die Parameteranpassung von  $\zeta$  ausgeglichen. Da der Stoffübergang bei der Absorption die weitaus dominierende Rolle einnimmt und der Wärmeübergang eher eine untergeordnete Rolle spielt, wirken sich Abweichungen der Nusselt-Korrelationen nur geringfügig auf die Ergebnisse aus.

### 3.2.3 Phasengleichgewicht

In der vorliegenden Arbeit wird angenommen, dass sich an der Phasengrenze Phasengleichgewicht einstellt. Dieses wird über die Gleichheit des chemischen Potentials des Ammoniaks auf beiden Seiten der Phasengrenze und die Gleichheit des chemischen Potentials des Wassers auf beiden Seiten der Phasengrenze beschrieben, siehe Gleichung 12. Der Index "GG" bezieht sich auf die Phasengrenze.

$$\mu_i' (T_{\text{liq}}^{\text{GG}}, x_{\text{NH}_3}^{\text{GG}}) = \mu_i'' (p_{\text{gas}}^{\text{GG}}, T_{\text{gas}}^{\text{GG}}, y_{\text{NH}_3}^{\text{GG}}) \quad i = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O} \quad (12)$$

Die Berechnung der chemischen Potenziale aus der Gibbs-Enthalpie ist im Anhang B.1.6 erläutert.

### 3.3 Apparatemodell

Zur Berechnung des Verlaufs der Ammoniakabsorption im Membranmodul wird dieses in mehrere äquidistante diskrete Elemente unterteilt, wie in der Abbildung 11 dargestellt.

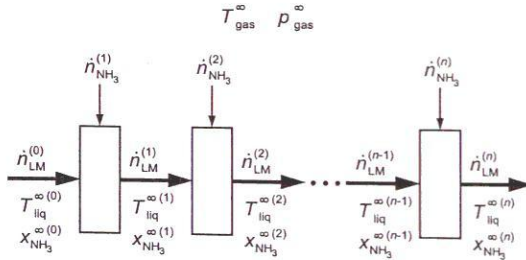


Abbildung 11: Diskretisierung des Membranmoduls in  $n$  äquidistante Elemente

Die Berechnung erfolgt elementweise, so dass jeweils die Eintrittsbedingungen bekannt sind. Diese sind, hier für das  $i$ -te-Module indiziert, die Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels am Eintritt  $x_{\text{NH}_3}^{\infty(i-1)}$ , die Bulk-Temperatur des Lösungsmittels  $T_{\text{liq}}^{\infty(i-1)}$  und der Lösungsmittel-mengenstrom  $\dot{n}_{\text{liq}}^{(i-1)}$ . Der Gasdruck im Bulk  $p_{\text{gas}}^{\infty}$  und die Gastemperatur im Bulk  $T_{\text{gas}}^{\infty}$  werden als konstant im gesamten Membranmodul angenommen.

Unbekannt sind die Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels am Austritt  $x_{\text{NH}_3}^{\infty(i)}$ , die Temperatur der Lösungsmittels am Austritt  $T_{\text{liq}}^{\infty(i)}$ , der absorbierte Ammoniakstrom  $\dot{n}_{\text{NH}_3}^{(i)}$  und der gesamte Lösungsmittelstrom am Austritt  $\dot{n}_{\text{LM}}^{(i)}$ . Zusätzlich ist der Zustand an der Phasengrenzfläche  $(T_{\text{liq}}^{\text{GG}(i)}, p_{\text{gas}}^{\text{GG}(i)}, x_{\text{NH}_3}^{\text{GG}(i)}, y_{\text{NH}_3}^{\text{GG}(i)})$  sowie die bei der Absorption freigesetzte und an

die Flüssigphase abgeführte Wärme  $\dot{Q}^{\text{liq}}$  unbekannt. Damit sind insgesamt neun Variablen unbekannt.

Die Transportansätze und Bilanzgleichungen wurden bereits bei der Diskussion des Porenmodells angegeben (Gleichungen 4, 5, 10 und 11). Bei der Auswertung dieser Gleichungen werden jeweils der Zustände am Eintritt des betrachteten Elements verwendet.

Durch die Bilanzierung eines diskreten Elements ergeben sich weitere Gleichungen, die Gesamt mengenbilanz in der Gleichung 13, die Komponentenmengenbilanz für Ammoniak in der Gleichung 14 und der 1. Hauptsatz, Gleichung 15. Der Index "LM" bezieht sich auf die gesamte Lösungsmittelströmung, also auf beide darin befindlichen Komponenten, Wasser und Ammoniak.

$$\dot{n}_{\text{LM}}^{(i)} = \dot{n}_{\text{LM}}^{(i-1)} + \dot{n}_{\text{NH}_3}^{(i)} \quad (13)$$

$$x_{\text{NH}_3}^{\infty(i)} \cdot \dot{n}_{\text{LM}}^{(i)} = x_{\text{NH}_3}^{\infty(i-1)} \cdot \dot{n}_{\text{LM}}^{(i-1)} + \dot{n}_{\text{NH}_3}^{(i)} \quad (14)$$

$$0 = \dot{n}_{\text{LM}}^{(i-1)} \cdot \left[ h_{\text{LM}}^{(i)} \left( T_{\text{liq}}^{\infty(i)}, x_{\text{NH}_3}^{\infty(i)} \right) - h_{\text{LM}}^{(i-1)} \left( T_{\text{liq}}^{\infty(i-1)}, x_{\text{NH}_3}^{\infty(i-1)} \right) \right] \\ + \dot{n}_{\text{NH}_3}^{(i)} \cdot \left[ h_{\text{LM}}^{(i)} \left( T_{\text{liq}}^{\infty(i)}, x_{\text{NH}_3}^{\infty(i)} \right) - h_{\text{NH}_3, \text{gas}}^{(i)} \left( p_{\text{gas}}^{\infty}, T_{\text{gas}}^{\infty} \right) \right] \quad (15)$$

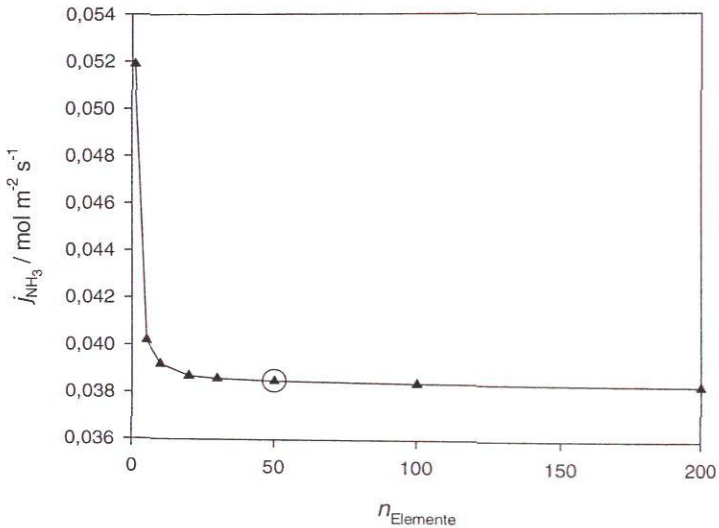
Berücksichtigt man in den Gleichungen 4 und 5, dass die Ammoniakströme durch die Poren und durch die flüssigkeitsseitige Grenzschicht gleich sind und  $\dot{n}_{\text{NH}_3}^{(i)}$  entsprechen, so stehen mit den Gleichungen 4, 5, 10, 11, 12, 13, 14 und 15 ebenfalls neun Gleichungen zur Lösung des vorliegenden Problems zur Verfügung, wobei die Gleichung 12 doppelt zählt (Komponenten Ammoniak und Wasser).

Das Modell zur Berechnung des absorbierten Ammoniakstroms wurde in MATLAB umgesetzt. Die Lösung der Gleichungen erfolgt iterativ. Dazu werden die Temperatur und der gasseitige Druck an der Phasengrenze so lange variiert, bis die beiden Ströme für den Transport in der Pore und in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht gleich groß sind und gleichzeitig auch die durch Konvektion abgeführte Wärme der durch Absorption freigesetzten Energie entspricht. Das Phasengleichgewicht wird ebenfalls iterativ bestimmt, indem die chemischen Potenziale der Gas- und Flüssigphase an der Phasengrenze angeglichen werden.

Diese Rechnung wird für alle Bilanzelemente sequenziell ausgeführt, um den insgesamt im Membranmodul absorbierten Ammoniakstrom sowie die Austrittszusammensetzung und -temperatur des Lösungsmittels zu ermitteln. Bei der im Folgenden meist ausschließlichen Betrachtung der Ein- und Austrittsbedingungen der Membranmodule wird die Temperatur mittels des zugehörigen Stoffstroms indiziert, es gilt also insbesondere  $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = T_{\text{liq}}^{\infty(0)}$  und

$$T_{LM}^{aus} = T_{liq}^{\infty}(n).$$

Wie viele Bilanzelemente zur Diskretisierung eines Membranmoduls notwendig sind, wird in der Abbildung 12 gezeigt. Darin ist die über die Modellierung errechnete Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit von der Anzahl der gewählten Diskretisierungselemente dargestellt. Die Berechnungen sind für einen bestimmten Betriebspunkt durchgeführt (Lösungsmittel im Lumen des Membranmoduls II,  $p_{gas} = 2,5$  bar,  $T_{LM}^{ein} = 291,15$  K,  $x_{NH_3}^{ein} = 0,47$  mol/mol,  $\dot{V}_{LM} = 1,0$  l/min,  $R_p^2/\tau = 5 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup>,  $\zeta = 0,25$ ). Mit zunehmender Anzahl der Diskretisierungselemente nähern sich die Simulationsergebnisse asymptotisch einem Grenzwert an. In allen folgenden Simulationen werden 50 Diskretisierungselemente verwendet.



**Abbildung 12:** Einfluss der Anzahl der diskreten Elemente auf das Simulationsergebnis (Lösungsmittel im Lumen des Membranmoduls II,  $p_{gas} = 2,5$  bar,  $T_{LM}^{ein} = 291,15$  K,  $x_{NH_3}^{ein} = 0,47$  mol mol<sup>-1</sup>,  $\dot{V}_{LM} = 1,01$  min<sup>-1</sup>,  $R_p^2/\tau = 5 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup>,  $\zeta = 0,25$ ), eingekreist: Ergebnis mit gewählter Elementanzahl

## 4 Laborversuche und Simulation

### 4.1 Versuchsanlage

Zur Bestimmung der Absorptionsleistung der einzelnen Membranmodule wurde im Labor ein Absorberprüfstand aufgebaut. Die Abbildung 13 zeigt eine schematische Darstellung dieser Laborversuchsanlage.

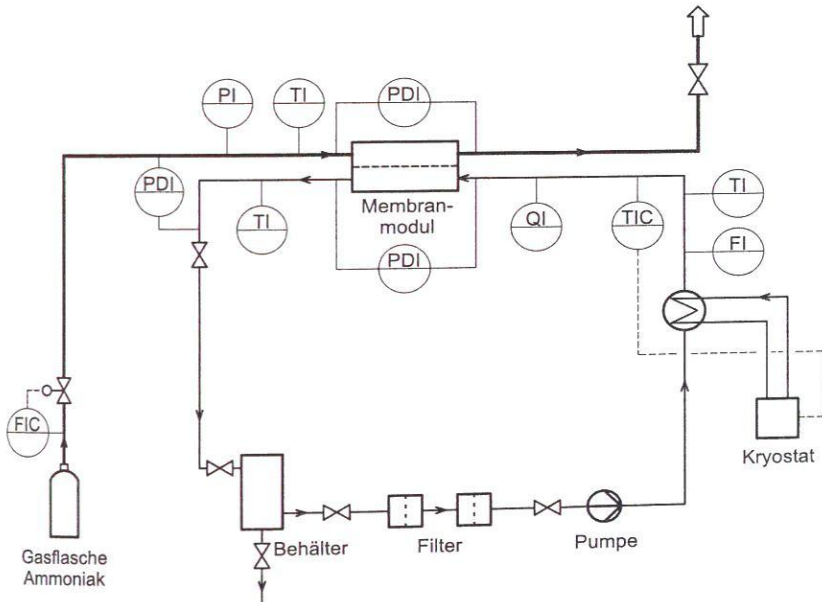


Abbildung 13: Prozessfließbild der Laborversuchsanlage

Das gefilterte Lösungsmittel wird aus dem Druckbehälter mittels einer Zahnradpumpe (Typ BVP-Z, Hersteller: Ismatec, Wertheim) durch das Membranmodul gepumpt. Die Filter (Hersteller: Elsässer, Nufingen) mit zwei unterschiedlichen Filterfeinheiten,  $100\ \mu\text{m}$  im Vorfilter und  $10\ \mu\text{m}$  im Hauptfilter, dienen zur Abtrennung von Verunreinigungen, wie z.B. Rostpartikeln aus dem Druckbehälter. Vor dem Membranmodul wird das Lösungsmittel in einem

Wärmeübertrager mittels eines Kryostaten (Typ Phoenix P1-C41P, Hersteller: ThermoHaake, Karlsruhe) auf die gewünschte Versuchstemperatur gebracht. Im Modul kann es wahlweise durch das Lumen der Hohlfasern oder durch den Mantelraum geführt werden. Durch die nach dem Membranmodul flüssigkeitsseitig angebrachte Drossel wird der flüssigkeitsseitige Druck im Modul eingestellt. Das beladene Lösungsmittel wird in den Druckbehälter zurückgeführt, die Ammoniakkonzentration im Behälter erhöht sich auf Grund der hohen Lösungsmittelmenge im Vergleich zur absorbierten Ammoniakmenge nur sehr langsam. Der Behälterdruck entspricht dem Umgebungsdruck, wenn reines Wasser als Lösungsmittel eingefüllt ist, und erhöht sich mit dem Dampfdruck des Lösungsmittels bei Behältertemperatur.

Der Ammoniakstrom wird aus einer Gasflasche zur Verfügung gestellt, über einen Massenstromregler eingestellt und vollständig absorbiert, dies wird durch das Schließen des Ventils am Gasaustritt des Membranmoduls sichergestellt.

Die Messwerterfassung erfolgt automatisch über einen angeschlossenen Messrechner. Alle Messgeräte sind an ein zentrales Multimeter (Typ Integra Series 2100, Hersteller: Keithley Instruments, Cleveland, Ohio, USA) angeschlossen, die Messwerte werden über den GPIB-Bus des Rechners eingelesen. Zur Messwerterfassung wird das Programm LabVIEW<sup>1</sup> verwendet. Alle Messwerte liegen somit zur weiteren Verarbeitung digital vor.

#### 4.1.1 Temperaturmessung

Für die Temperaturmessung werden kalibrierte Widerstandsthermometer vom Typ PT100 Klasse A verwendet, die Messgenauigkeit beträgt  $\pm 0,05$  K. Dabei werden die Temperaturen des Lösungsmittels am Ein- und Austritt des Membranmoduls und die Temperatur des Gases in der Ammoniakzufuhr gemessen.

#### 4.1.2 Volumen- und Massenstrommessung

Der Volumenstrom des Lösungsmittels wird durch die Zahnradpumpe im Bereich von 0 bis 3,5 l/min eingestellt. Zur Messung des Volumenstroms dient ein Flügelrad-Durchflussmessgerät (Typ DF-K, Hersteller: Kobold, Hofheim/Ts.) mit einem Messbereich von 0,2 bis 2,5 l/min. Die Kalibrierung des Messgeräts erfolgte mittels des Coriolis-Durchflussmessgeräts, das im Kapitel 4.1.5 vorgestellt wird – dieses besitzt lediglich einen Messausgang, der zur Bestimmung der Ammoniakkonzentration benötigt wird. Die Genauigkeit der Volumenstrommessung beträgt ca.  $\pm 0,06$  l/min.

<sup>1</sup> Produkt der National Instruments Corp., Austin, TX, USA

Der Zulauf des Ammoniaks wird von einem Massenstromregler (Typ 1259-CY, Hersteller: MKS Instruments, München) im Bereich von 0,1 bis 20 sl/min<sup>1</sup> geregelt, was bei reinem Ammoniak einem Bereich von 0,0013 bis 0,253 g/s entspricht. Bei der Umrechnung wird Ammoniak als ideales Gas betrachtet. Als Messwert für den Ammoniakmassenstrom wird der Soll-Wert der Massenstromregelung verwendet. Die vom Hersteller angegebene Ungenauigkeit der Massenstromregelung beträgt  $\pm 0,2$  sl/min. Es wurde jedoch festgestellt, wie im Anhang E.2 gezeigt, dass der tatsächliche Ammoniakmassenstrom den Soll-Wert um bis zu 10 % überschreitet, so dass die hier vorgestellten Messergebnisse einer konservativen Abschätzung unterliegen. Der maximal verfügbare Volumenstrom hängt vom Füllstand und der Umgebungstemperatur der Gasflasche ab.

### 4.1.3 Druckmessung

Zur Druckmessung werden insgesamt drei Sensoren eingesetzt. Der Druck des zugeführten Ammoniaks wird direkt mit einem Bourdon-Manometer (Typ AAI-10-420 153, Hersteller: Jumo, Fulda) mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,04$  bar gemessen. Zur Bestimmung des Absolutdrucks wird der Umgebungsdruck aus der Messung mit einer Quecksilbersäule (Stationsbarometer, Hersteller: Wilh. Lambrecht, Göttingen) addiert. Der gaseitige Druckverlust wird mittels eines Differenzdrucksensors (Typ 1151 DP, Hersteller: Emerson, Wessling) mit einem Messbereich von 0 bis 20 mbar (maximale Abweichung  $\pm 0,05$  mbar) bestimmt. Ein zweiter Differenzdrucksensor (ebenfalls Typ 1151 DP, Hersteller: Emerson, Wessling) misst den Druckunterschied zwischen dem Lösungsmittel am Austritt des Membranmoduls und dem eintretenden Ammoniak (Messbereich -930 bis 930 mbar, maximale Abweichung  $\pm 5$  mbar). Dieser Sensor kann umgeschaltet werden, um den flüssigkeitsseitigen Druckverlust zu messen.

Die Messung des Differenzdrucks zwischen Gas- und Flüssigphase ist zur Vermeidung von Flüssigkeitsdurchbrüchen wichtig. Der gaseitige Druck stellt sich abhängig vom zugeführten Ammoniakstrom ein. Der flüssigkeitsseitige Druck ist anhand des Drosselventils und der Pumpendrehzahl der Zahnradpumpe steuerbar.

### 4.1.4 Füllstandsmessung

Der Druckbehälter (Sonderanfertigung, Hersteller: Apparatebau Rathenow) hat ein Fassungsvermögen von ungefähr 25 Litern. Da der Auslass nicht an der tiefsten Stelle angebracht ist, können lediglich 20 Liter entnommen werden; will man auch die restlichen fünf Liter aus dem Behälter entfernen, muss er über das im Sumpf angebrachte Ablassventil restentleert werden.

<sup>1</sup> 1 sl (Standardliter) bezeichnet die Menge eines Gases, die bei 0 °C und 1,013 bar das Volumen eines Liters einnimmt.

Die Füllstandsmessung ist durch eine kapazitive Messsonde (Typ EL 21, Hersteller: VEGA, Schiltach) realisiert.

### 4.1.5 Ammoniakkonzentrationsmessung

Zur Ammoniakkonzentrationsmessung wird ausgenutzt, dass sich die Dichte der flüssigen Mischung Ammoniak/Wasser mit der Zusammensetzung ändert. Die spezifische Dichte des Lösungsmittels wird vor dem Eintritt in das Membranmodul mit einem Coriolis-Durchflussmessgerät (Typ Promass 80 F, Hersteller: Endress+Hauser, Reinach, Schweiz) bestimmt. Aus dem Stoffdatenmodell von Ziegler [81] wurden einfache, linearisierte Funktionen zur Ermittlung der Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit der spezifischen Dichte und der Temperatur des Lösungsmittels abgeleitet, siehe Anhang B.1.7, und in LabVIEW implementiert. Insgesamt lässt sich der maximale Fehler bei der Bestimmung der Ammoniakkonzentration zu  $\pm 0,015$  mol/mol abschätzen. Dabei sind der Messfehler der spezifischen Dichte ( $\pm 0,001$  kg/l), die Abweichungen der Korrelation von Ziegler [81] von den zu Grunde liegenden Messwerten und die Vereinfachungen durch Linearisierung berücksichtigt. Als Vergleich dienten Messwerte des spezifischen Volumens in Abhängigkeit der Ammoniakkonzentration, die Ziegler zur Anpassung seiner Korrelation verwendete [81].

Als ungeeignet haben sich Titrationsen herausgestellt, da bei der Probenahme bereits Ammoniak aus dem Lösungsmittel ausgasen. Mit einer Biegeschwingerzelle waren Messungen bei Ammoniakkonzentrationen über 0,3 mol/mol nicht möglich, da durch den Druckverlust in der Zuleitung zur Messzelle ein Ausgasen des Lösungsmittels auftrat.

## 4.2 Versuchsdurchführung

Mittels der Laboranlage wurde das Absorptionsverhalten unterschiedlicher Membranmodule untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit lag der Schwerpunkt der Messungen auf dem Membranmodul I sowie dem Membranmodul II. Das Membranmodul I mit lediglich einer Membranhohlfaser eignet sich für grundlegende Betrachtungen der Ammoniakabsorption. Mit dem Membranmodul II wird ein deutlich leistungsstärkeres Modul untersucht, durch die Plexiglas-hülle lassen sich die Betriebsbedingungen hinsichtlich Gas- und Flüssigkeitsdurchbrüchen beobachten. Mit dem für den Einsatz in der Absorptionskälteanlage bestimmten Membranmodul III wurde eine Messreihe durchgeführt, um das Absorptionsverhalten mit dem des Membranmoduls II zu vergleichen.

Bei den Experimenten wurde der Volumenstrom des Lösungsmittels  $\dot{V}_{LM}$  konstant gehalten, für die Versuche mit dem Membranmodul I bei ca. 0,6 l/min, für alle restlichen Versuche bei ca. 1 l/min. Die Eintrittstemperatur in das Membranmodul wurde auf 18,0 °C geregelt. Eine

Kühlung des Moduls fand nicht statt, so dass sich das Lösungsmittel im Modul durch die Absorption erwärmte. Diese Erwärmung ist abhängig von der absorbierten Ammoniakmenge und betrug maximal 10 K.

Bei den Experimenten wurde in einer Messreihe jeweils der gasseitige Druck konstant gehalten. Der flüssigkeitsseitige Druck am Modulaustritt wurde manuell durch die Pumpendrehzahl und das Drosselventil so eingestellt, dass die maximale Differenz zum gasseitigen Druck  $\pm 100$  mbar betrug, um Flüssigkeitsdurchbrüche zu vermeiden. Der Gasaustritt wurde geschlossen gehalten und nur von Zeit zu Zeit zwischen einzelnen Versuchen zum Ablassen von Inertgasen geöffnet. Damit entspricht die Menge des zugeführten Ammoniaks im stationären Betrieb auch der absorbierten Menge; auf eine Messung der flüssigkeitsseitigen Ammoniakkonzentrationsdifferenz über das Modul zur Bestimmung der Absorption wurde daher verzichtet.

Während einer Messreihe erhöhte sich die Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels im Druckbehälter kontinuierlich, aber durch die große Lösungsmittelmenge im Vergleich zur absorbierten Ammoniakmenge so langsam, dass die Messpunkte bei quasi stationären Verhältnissen aufgenommen wurden. Um mit steigender Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels einen konstanten gasseitigen Druck aufrechtzuerhalten, muss der zugeführte Ammoniakmassenstrom kontinuierlich angepasst, d.h. gesenkt, werden. Bei Erreichen der Sättigung kommt die Absorption zum Erliegen.

Die Tabelle 5 gibt eine Übersicht über alle durchgeführten Messreihen, die im Folgenden dargestellt werden.

**Tabelle 5:** Übersicht über durchgeführte Experimente in der Laboranlage

Modul	MM I		MM II		MM III	
	Lumen	Mantelraum	Lumen	Mantelraum	Lumen	Mantelraum
$p_{\text{gas}} = 2,0$ bar	•	•	•	-	-	-
$p_{\text{gas}} = 2,5$ bar	•	•	•	•	•	-
$p_{\text{gas}} = 3,0$ bar	•	•	•	•	-	-

## 4.3 Betriebsverhalten

Im Folgenden wird detailliert beschrieben, wie die Betriebsbedingungen zu wählen sind, um einen zuverlässigen Einsatz der Membranabsorber zu gewährleisten. Wichtig ist dabei die Betrachtung der Druckverhältnisse der Gas- und Flüssigphase und des Benetzungsverhaltens der Membran. Daraus ergeben sich Bedingungen für Gas- und Flüssigkeitsdurchbrüche, deren Auftreten sowie die Auswirkungen werden hier anhand der Messerfahrungen mit den Membranmodulen I und II diskutiert. Beim Einsatz des Membranmoduls III in der Absorptionskälteanlage muss das Betriebsverhalten beherrscht werden, durch die Edelstahlhülle sind die Vorgänge im Modul nicht mehr beobachtbar.

### 4.3.1 Druckverlust Lösungsmittel

Die Druckverluste der Lösungsmittelströmung hängen vom durchströmten Querschnitt und dem Lösungsmittelvolumenstrom ab. Alle Module weisen eine Packungsdichte kleiner als 50 % auf, daher ist der Strömungsquerschnitt für die Strömung im Lumen kleiner als für die Strömung im Mantelraum. Somit treten bei der Strömung des Lösungsmittels durch das Lumen höhere Druckverluste auf als bei einer Strömung durch den Mantelraum. Am höchsten sind die Druckverluste im Membranmodul I auf Grund des kleinen Querschnitts der einzelnen Membranhohlfaser.

In der Abbildung 14 sind die Druckverluste für die Lösungsmittelströmung im Lumen der Membranmodule I und II sowie für die Strömung im Mantelraum des Membranmoduls II dargestellt. Die Druckverluste haben einen Einfluss auf die notwendige Pumpenleistung der Lösungsmittelpumpe in einer Absorptionskälteanlage, daher sind niedrige Druckverluste wünschenswert. Außerdem spielt der Druckverlust bei der Entstehung von Gas- und Flüssigkeitsdurchbrüchen eine wichtige Rolle, wie im Folgenden beschrieben wird.

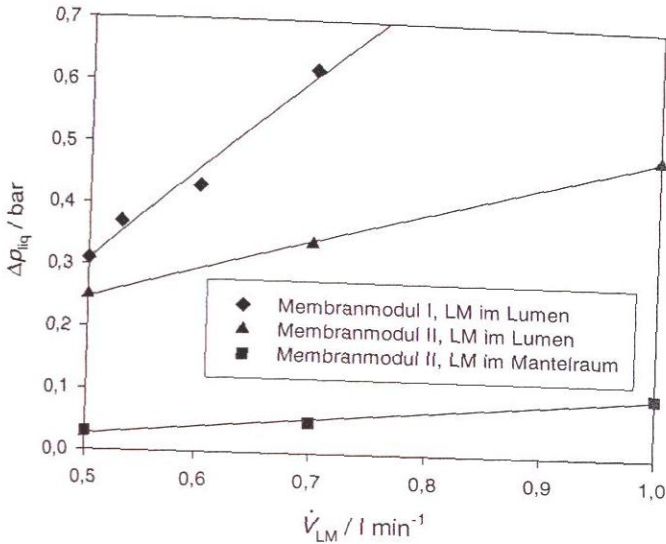


Abbildung 14: Druckverlust des Lösungsmittels in Abhängigkeit vom Lösungsmittelflußstrom in den Membranmodulen I und II, Messergebnisse (Punkte) und Ausgleichsgeraden

### 4.3.2 Transmembrane Druckdifferenz

Kapillarkräfte bewirken, dass über die Membran eine Druckdifferenz zwischen gasseitigem und flüssigkeitsseitigem Druck ausgeglichen werden kann. Im Kapitel 3.2 wurde in der Abbildung 10 der Querschnitt durch eine Pore gezeigt. Dieser Skizze liegt die Annahme zu Grunde, dass der gasseitige und der flüssigkeitsseitige Druck in den Bulkphasen gleich groß sind. Der Druckverlust in der Pore entsteht durch die Reibung bei der Konvektion, die Druckdifferenz an der Phasengrenze wird durch Kapillarkräfte ermöglicht.

Die Druckdifferenz an der Phasengrenze zwischen dem flüssigkeitsseitigen und gasseitigen Druck muss im hier untersuchten Fall einer hydrophoben Membran und einer nicht benetzenden Flüssigkeit immer positiv sein, um einen Gasdurchbruch zu vermeiden. Sie darf aber den durch die Young-Laplace-Gleichung angegebenen Grenzwert, Gleichung 16, nicht überschreiten [27, 58], sonst tritt ein Flüssigkeitsdurchbruch durch die Pore auf.

$$\Delta p_{\text{gas-liq}}^{\text{max}} = p_{\text{liq}} - p_{\text{gas}}^{\text{GG}} = -\frac{4\sigma \cdot \cos \theta}{d_p} \quad (16)$$

Der kritische Durchbruchdruck ist von der Porengröße, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und dem Benetzungsverhalten der Flüssigkeit auf der Membranoberfläche abhängig, vgl. Gleichung 16. Je kleiner die Porengröße ist, umso größer ist der kritische Durchbruchdruck. Die Oberflächenspannung sowie das Benetzungsverhalten sind stark von der Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels abhängig, mit steigender Ammoniakkonzentration sinkt der kritische Durchbruchdruck. Für den Benetzungswinkel  $\theta$ , der ebenfalls von der Ammoniakkonzentration abhängt, sind keine Messdaten vorhanden, daher wird im Folgenden auf die Flüssigkeitsdurchbrüche und Durchbruchdrücke anhand der Beobachtungen aus den Laborexperimenten eingegangen.

In den folgenden Betrachtungen zu Gas- und Flüssigkeitsdurchbrüchen wird vereinfachend nicht mehr zwischen dem gaseitigen Druck im Bulk und an der Phasengrenze unterschieden, da der Druckabfall in der Pore bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten gering ist.

In der Abbildung 15 sind die Druckverhältnisse beim Betrieb des Membranabsorbers in der Laboranlage für den Fall dargestellt, dass keine Gas- und Flüssigkeitsdurchbrüche auftreten.

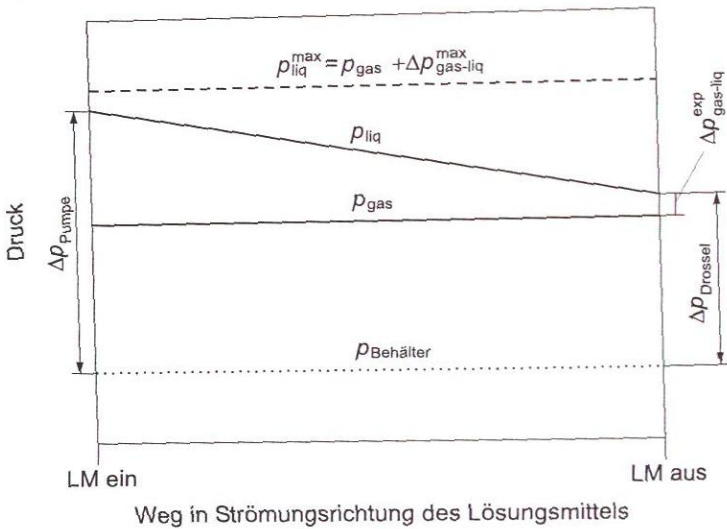


Abbildung 15: Darstellung der Druckverhältnisse im Membranmodul

Das Lösungsmittel erfährt durch die Pumpe eine Druckerhöhung. Beim Durchströmen des Membranmoduls kommt es zu einem Druckverlust durch Reibung. Über die Drossel wird der flüssigkeitsseitige Druck wieder auf den Behälterdruck reduziert. Der gaseitige Druck ist im gesamten Membranmodul geringer als der flüssigkeitsseitige Druck, so dass auch am

Austritt kein Gasdurchbruch entsteht. Die Differenz zwischen dem flüssigkeitsseitigen und gasseitigen Druck überschreitet an keiner Stelle den maximalen Durchbruchsdruck, dadurch ist gewährleistet, dass kein Flüssigkeitsdurchbruch auftritt.

Flüssigkeitsdurchbrüche sind unbedingt zu vermeiden. Sobald der kritische Durchbruchsdruck überschritten ist, wandert der Flüssigkeitsmeniskus durch die Pore, dabei wird die komplette Membran mit dem Lösungsmittel benetzt. Wird der Durchbruch nicht sofort gestoppt, so sammelt sich Lösungsmittel auf der Gasseite der Membran, die Kontaktfläche verringert sich und die Absorption verschlechtert sich deutlich bzw. kommt zum Erliegen.

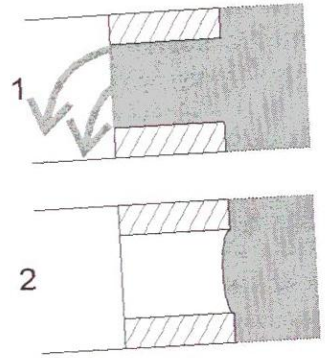
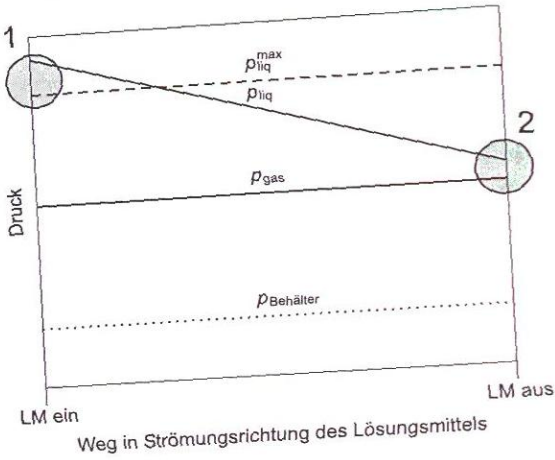
Durch die beidseitige Benetzung der Membranoberfläche bei Flüssigkeitsdurchbrüchen reduziert sich der kritische Durchbruchsdruck, d.h. in der Folge ist eine Vermeidung von Flüssigkeitsdurchbrüchen deutlich komplizierter. Um den ursprünglichen, unbenetzten Zustand der Membran wieder herzustellen, muss die Membran getrocknet werden [50].

Im Gegensatz zu den Flüssigkeitsdurchbrüchen sind Gasdurchbrüche in der Regel unkritisch. Bei Gasdurchbrüchen werden Gasblasen in die Flüssigkeit gedrückt. Diese Gasblasen werden vom Lösungsmittel nachträglich absorbiert, dadurch steigt die insgesamt zur Verfügung stehende Kontaktfläche zwischen Ammoniak und Lösungsmittel, die Absorptionsleistung kann verbessert werden. In einer Absorptionskälteanlage muss lediglich sichergestellt werden, dass diese nachträgliche Absorption abgeschlossen ist, bis das Lösungsmittel die Lösungsmittelpumpe erreicht, um deren Leistung nicht zu beeinträchtigen. Eventuell entstehende Blasen wurden in allen Versuchen bereits zum überwiegenden Teil im Inneren der Membranmodule nachabsorbiert.

In der Abbildung 16 sind die Druckverhältnisse gezeigt, wenn Durchbrüche entstehen. Dies ist insbesondere dann unvermeidbar, wenn der Druckverlust der Lösungsmittelströmung höher ist als der kritische Durchbruchsdruck. In der Abbildung 16a) ist die Entstehung eines Flüssigkeitsdurchbruchs gezeigt. Kritisch für Flüssigkeitsdurchbrüche ist immer die Stelle des Lösungsmiteleintritts, da dort der höchste flüssigkeitsseitige Druck vorherrscht. Werden mehrere Module hintereinander geschaltet, so ist das erste Modul ausschlaggebend. In der Abbildung 16b) sind die Verhältnisse bei einem Gasdurchbruch dargestellt, der immer zunächst am Lösungsmittelaustritt des Moduls auftritt.

Flüssigkeitsdurchbrüche können durch Beeinflussung des kritischen Durchbruchsdrucks und Einstellung der Druckverluste im Membranmodul vermieden werden. Ist dies nicht möglich, besteht die Möglichkeit, den Gasdruck zu erhöhen, sofern ein – wesentlich unkritischerer – Gasdurchbruch in Kauf genommen werden kann. Kritisch sind auch Anfahrvorgänge, dabei ist immer darauf zu achten, dass vor dem Start der Lösungsmittelzirkulation ein ausreichender gasseitiger Druck angelegt wird.

## Fall a) Lösungsmitteldurchbruch am Moduleintritt



## Fall b) Gasdurchbruch am Modulaustritt

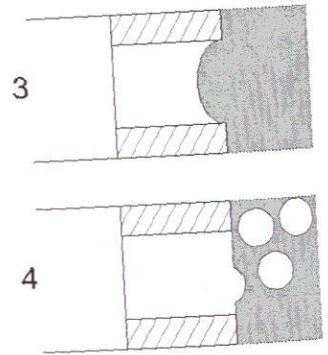
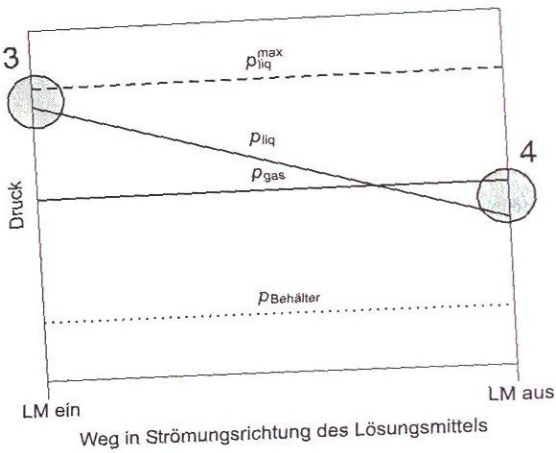


Abbildung 16: Darstellung der Druckverhältnisse im Membranmodul bei Durchbrüchen

Optimal für den Betrieb des Membranabsorbers wäre eine Wahl der Membranbeschaffenheit in einer Weise, so dass der kritische Durchbruchdruck höher ist als der maximale Absolutdruck des Lösungsmittels. In diesem Fall wird ein Flüssigkeitsdurchbruch mit Sicherheit vermieden. Mit den verfügbaren Membranen war dies aber nicht zu realisieren, in Abhängig-

keit von der Lösungsmittelzusammensetzung liegen die beobachteten Durchbruchdrücke im Bereich zwischen 100 mbar und 2 bar.

Membranen mit deutlich kleineren Porengrößen als bei den in dieser Arbeit verwendeten Membranen haben zwar einen höheren kritischen Durchbruchdruck, aber auch der Transportwiderstand in den Poren ist deutlich höher; dies behindert die Absorption zusätzlich. Anstatt kleiner Porengrößen wäre in Zukunft auch der Einsatz von Beschichtungen zur Vergrößerung der Oberflächenspannung bzw. Veränderung des Kontaktwinkels denkbar, sofern der durch die Beschichtung zusätzlich eingebrachte Transportwiderstand akzeptabel ist [5].

Alle gezeigten Ergebnisse der Laborexperimente wurden in einer Betriebsweise ohne Flüssigkeitsdurchbrüche ermittelt. In den Simulationen wird mit gleichem Druck in den Bulk-Phasen, sowohl auf der Flüssigkeits- als auch auf der Gasseite, gerechnet, auf den Wärme- und Stofftransport hat der flüssigkeitsseitige Druck keinen Einfluss. Bei der Beschreibung der Geometrie der Phasengrenze wird vereinfachend davon ausgegangen, dass der Flüssigkeitsmeniskus eben ist. Dadurch wird der Stoffstrom geringfügig überschätzt, da keine Diffusion durch den Meniskus notwendig ist. In den Simulationen wird der Effekt durch die Anpassung des Parameters  $\zeta$  ausgeglichen. Gleichzeitig wird in den Simulationen aber trotzdem eine Druckdifferenz an der Grenzfläche zugelassen.

### 4.3.3 Benetzung

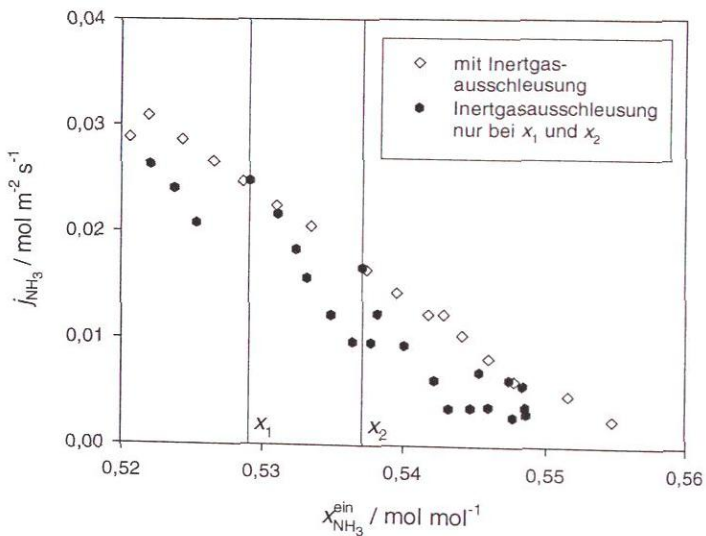
Wird ein trockenes Membranmodul in die Versuchsanlage eingebaut, so muss es zunächst mindestens 20 Minuten in Betrieb sein, bevor zuverlässige Messungen durchgeführt werden können. Während dieser Zeit wird die Membran vom Lösungsmittel stärker benetzt, das Lösungsmittel dringt teilweise weiter in die Poren ein, deren Geometrie in der Realität stark von der idealen Zylinderform abweicht. Die Absorptionsleistung nimmt innerhalb dieser 20 Minuten vergleichsweise stark ab. Danach ist ein stationärer Zustand der Benetzung anhand der Messdaten zu beobachten, so lange keine Flüssigkeitsdurchbrüche auftreten.

### 4.3.4 Inertgase

Eine Besonderheit bei den Untersuchungen an der Laboranlage ist die Ansammlung von Inertgasen in den Membranmodulen. Das aus einer Gasflasche zugeführte Ammoniak der Güteklasse 3.8 hat eine Reinheit von 99,98 %. Die restlichen Komponenten, insbesondere Stickstoff, sammeln sich im Gasraum der Membranmodule an, sofern sie nicht ebenfalls vom Wasser absorbiert werden. Da der gaseitige Druck in den Versuchen konstant gehalten wird, sinkt dadurch der Partialdruck des Ammoniaks und die Absorptionsleistung verschlechtert sich. Welche Auswirkungen dadurch entstehen, wird in der Abbildung 17 verdeutlicht. Darin sind zwei Messreihen dargestellt. Bei der Messreihe mit den offenen Symbolen wurde, wie

in allen anderen präsentierten Messreihen, das Ventil für den Gasauslass vor Aufnahme jedes Messpunkts geöffnet, so dass angestaute Inertgase entweichen konnten. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Ventil nur so weit geöffnet wird, dass der gaseitige Druck nicht stark abfällt, um einen Flüssigkeitsdurchbruch zu vermeiden. Außerdem muss zwischen dem Schließen des Ventils und der Aufnahme der Messung mindestens eine Zeitspanne von fünf Minuten liegen, um einen stationären Betriebszustand zu erreichen.

Bei der Messreihe mit den gefüllten Symbolen wurde der Gasauslass lediglich dreimal geöffnet – zu Beginn der Messungen, sowie bei den Ammoniakkonzentrationen, die in der Abbildung mit  $x_1$  und  $x_2$  bezeichnet sind. Dabei ist zu erkennen, dass mit zunehmender Messdauer ohne Öffnen des Gasauslasses die Absorptionsleistung abnimmt, da der Ammoniak-Partialdruck sinkt. Erst mit dem Ablassen der Inertgase kann wieder die vollständige Absorptionsleistung abgerufen werden. Dieser Effekt ist für die Untersuchungen in Absorptionskälteanlagen deutlich geringer, da während des Betriebs kein verunreinigtes Ammoniak von außen zugeführt wird. Dennoch ist ein Gasablass vorzusehen, um eine Ausschleusmöglichkeit für Inertgase zur Verfügung zu haben.



**Abbildung 17:** Versuchsergebnisse Membranmodul II bei Lösungsmittelströmung im Mantelraum: Zwei Messreihen der Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit von der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels bei 3 bar ( $\dot{V}_{\text{LM}} \approx 1,0 \text{ l min}^{-1}$ ,  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ )

### 4.3.5 Materialbeständigkeit

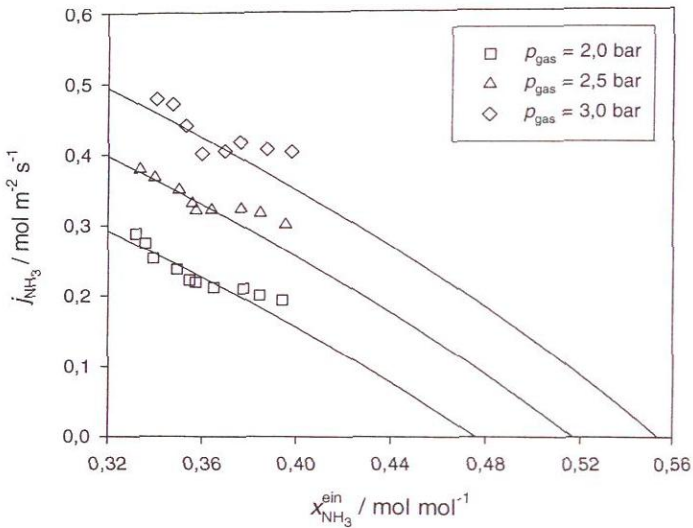
Die Ammoniakbeständigkeit der Polypropylen-Membranen und Epoxidharz-Klebungen wurde durch die Versuche bestätigt. Es ist jedoch zu beachten, dass die Membranhohlfasern im Kontakt mit dem Lösungsmittel quellen und sich damit ausdehnen, insbesondere die Länge nimmt zu. Dafür ist ein Ausgleich im Modul vorzusehen, um ein Abknicken der Hohlfasern zu vermeiden.

## 4.4 Messergebnisse Absorptionsverhalten

Im Folgenden wird das Absorptionsverhalten der Membranmodule grafisch dargestellt, betrachtet wird die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks. Dabei ist der Molenstrom, unabhängig von der Führung der Lösungsmittelströmung (im Lumen oder Mantelraum), immer auf die gesamte Membranaußenfläche der Hohlfasern bezogen. Die Messergebnisse sind als Punkte dargestellt, die Simulationsergebnisse als Linien. Alle Versuche sind im Anhang E.1 dokumentiert. Die Simulationsergebnisse werden erst im Abschnitt 4.5 diskutiert.

### 4.4.1 Membranmodul I

Die Abbildung 18 zeigt alle Versuchsdaten mit dem Membranmodul I für die Lösungsmittelströmung im Mantelraum bei unterschiedlichen gaseitigen Drücken in Abhängigkeit von der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels. Mit zunehmendem gaseitigen Druck steigt die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks, während sie mit zunehmender Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels am Moduleintritt abnimmt. Messungen nahe der Sättigung waren nicht durchführbar, da sehr kleine Ammoniakströme durch die Anzeigenauigkeit und Messunsicherheit des verwendeten Ammoniakmassenstromreglers nicht zuverlässig bestimmbar sind. Darüber hinaus sind im Bereich nahe der Sättigung Flüssigkeitsdurchbrüche durch den hohen Behälterdruck und den geringen kritischen Durchbruchdruck der Membran PP S6/2 nicht zu vermeiden.



**Abbildung 18:** Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit von der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels für verschiedene gasseitige Drücke ( $\dot{V}_{\text{LM}} \approx 1,0 \text{ l min}^{-1}$ ,  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18 \text{ °C}$ ): Messergebnisse für das Membranmodul I mit Lösungsmittelströmung im Mantelraum (Symbole) und Simulationsergebnisse (Linien,  $\zeta = 1,2$ ,  $R_{\text{P}}^2/\tau = 1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ )

In der Abbildung 19 sind die Messergebnisse für die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks für die Lösungsmittelströmung im Hohlfaselumen dargestellt. Bei diesen Messreihen wurde der flüssigkeitsseitige Druck am Modulaustritt im Gegensatz zu allen anderen experimentellen Untersuchungen nicht an den gasseitigen Druck angepasst, sondern so niedrig wie möglich gehalten, maximal jedoch 1 bar niedriger als der gasseitige Druck. Dies war betriebsbedingt notwendig, da der Druckverlust bei der Durchströmung des Hohlfaselumens sehr hoch ist und durch den erhöhten flüssigkeitsseitigen Druck am Moduleintritt die Gefahr von Flüssigkeitsdurchbrüchen besteht.

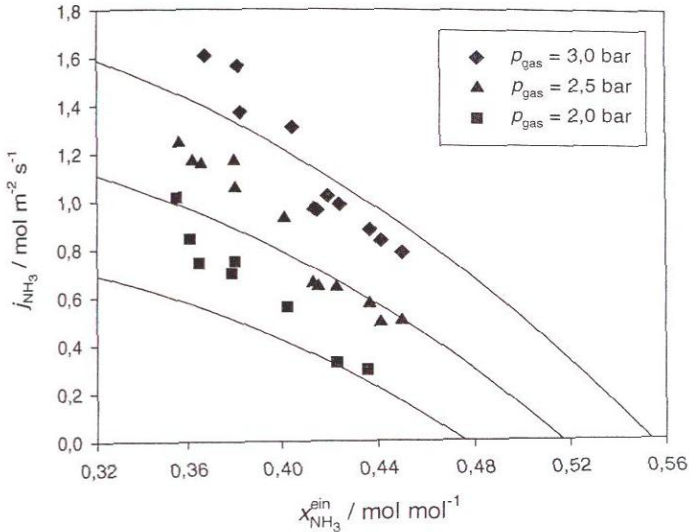


Abbildung 19: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit von der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels für verschiedene gasseitige Drücke ( $\dot{V}_{\text{LM}} \approx 1,0 \text{ l min}^{-1}$ ,  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{in}} = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ ): Messergebnisse für das Membranmodul I mit Lösungsmittelströmung im Hohlfaserlumen (Symbole) und Simulationsergebnisse (Linien,  $\zeta = 5,0$ ,  $R_p^2/\tau = 1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ )

Die Ergebnisse zeigen ebenfalls eine Zunahme der Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks bei kleinerer Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels und steigendem gasseitigen Druck. Verglichen mit den Messungen mit Lösungsmittelströmung im Mantelraum ist die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks bei gleicher Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels und gleichem gasseitigen Druck deutlich erhöht. Dies wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. Die Strömungsgeschwindigkeit ist deutlich größer, die Strömungsform turbulent. Durch den höheren gasseitigen Druck wurde ein Gasdurchbruch beobachtet, durch die damit verbundene zusätzliche Absorption erhöht sich der gesamte absorbierte Ammoniakstrom ebenfalls. Dagegen steht dem Lösungsmittel bei der Durchströmung des Mantelraums ein sehr großer Querschnitt zur Verfügung, so dass die Vermischung möglicherweise nicht optimal ist und dadurch die Absorption zusätzlich verschlechtert wird.

Bei der Lösungsmittelströmung im Lumen zeigt sich aber auch eine relativ hohe Streuung. Ein Grund dafür können die schwankenden Druckdifferenzen zwischen Gas- und Flüssigphase sein.

#### 4.4.2 Membranmodul II

Die größte experimentelle Datenbasis wurde mit dem Membranmodul II aufgenommen. Durch die geringere Porengröße der Membran X30 im Vergleich zur Membran PP S6/2 beim Membranmodul I ist der kritische Durchbruchsdruck höher, und durch die größere Membranoberfläche des Moduls ist der insgesamt absorbierte Ammoniakstrom größer, so dass Messungen bis in den Bereich der Sättigung möglich waren. Mit Erreichen der Sättigungszusammensetzung kommt die Absorption zum Erliegen. Messwerte bei höheren Ammoniakkonzentrationen als der Ammoniak-Sättigungskonzentration zeigen lediglich die Messunsicherheit bei den Experimenten, die hauptsächlich durch die Bestimmung der Ammoniakkonzentration mittels des Coriolis-Messgeräts und des Ammoniakmassenstroms durch den Massenstromregler beeinflusst werden.

In der Abbildung 20 sind die Versuchs- und Simulationsergebnisse des Membranmoduls II für alle untersuchten gaseitigen Drücke bei Lösungsmittelströmung im Hohlfaselumen für die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit von der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels dargestellt. Völlig analog zu den Ergebnissen mit dem Membranmodul I steigt die Absorptionskapazität mit zunehmendem gaseitigen Druck, während sie mit zunehmender Ammoniakkonzentration im Lösungsmittel abnimmt.

Der flüssigkeitsseitige Druckverlust ist geringer als beim Membranmodul I, der kritische Durchbruchsdruck durch die kleinere Porengröße höher. Somit war eine Betriebsweise möglich, bei der die Druckdifferenz zwischen dem flüssigkeits- und gaseitigen Druck in den Bulk-Phasen  $\pm 100$  mbar nicht überstieg. Durch die gegenseitige Beeinflussung der Hohlfasern untereinander, durch die deutlich reduzierte Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels und da auch kein Gasdurchbruch auftritt, ist die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks im Vergleich zum Membranmodul I zwar deutlich geringer, die Streuung der Ergebnisse aber auch. Die insgesamt absorbierte Menge steigt durch die höhere Membranoberfläche.

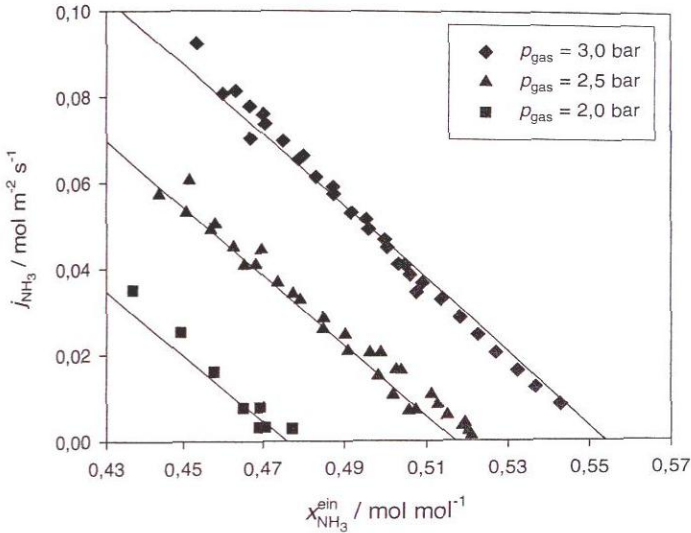
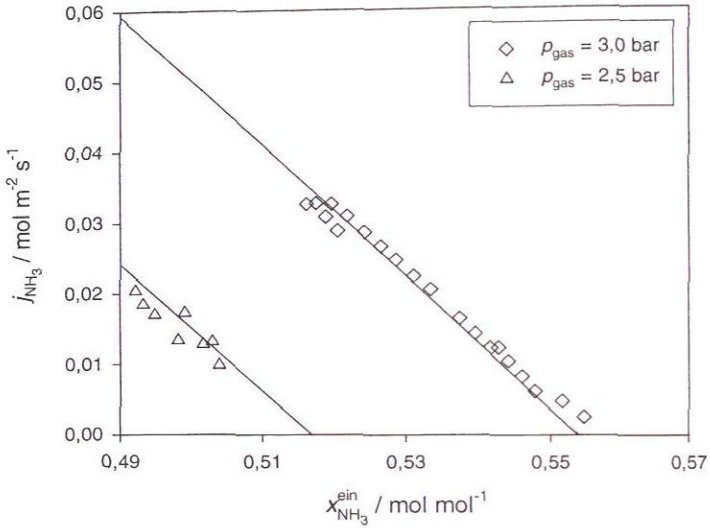


Abbildung 20: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit von der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels für verschiedene gasseitige Drücke ( $\dot{V}_{\text{LM}} \approx 1,0 \text{ l min}^{-1}$ ,  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18 \text{ °C}$ ): Messergebnisse (Symbole) und Simulationsergebnisse (Linien,  $\zeta = 0,25$ ,  $R_p^2/\tau = 5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ ) für das Membranmodul II mit Lösungsmittelströmung im Hohlfaserlumen

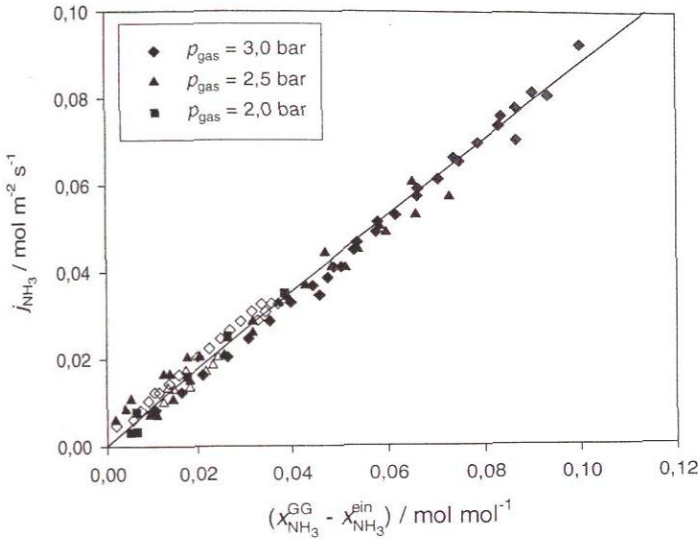
In der Abbildung 21 ist der Zusammenhang zwischen der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels und der Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks bei den gasseitigen Drücken von 2,5 und 3,0 bar für die Lösungsmittelströmung im Mantelraum gezeigt. Die Messungen gestalteten sich deutlich schwieriger als bei der Lösungsmittelführung im Hohlfaserlumen, obwohl die Druckverluste der Lösungsmittelströmung im Mantelraum sogar geringer waren und daher Flüssigkeitsdurchbrüche unwahrscheinlicher sind. Gelangt jedoch ein einzelner Lösungsmitteltropfen in eine Hohlfaserkapillare, so wird diese blockiert und ist ohne Trocknung nicht mehr für den Stoffübergang verwendbar, d.h. mit jedem kleinen, lokalen Flüssigkeitsdurchbruch kommt zwar nicht die gesamte Absorption zum Erliegen, aber die Absorption verschlechtert sich, da die für die Absorption zur Verfügung stehende Phasengrenzfläche reduziert wird.



**Abbildung 21:** Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit von der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels für verschiedene gasseitige Drücke ( $\dot{V}_{\text{LM}} \approx 1,0 \text{ l min}^{-1}$ ,  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ ): Messergebnisse (Symbole) und Simulationsergebnisse (Linien,  $\zeta = 0,15$ ,  $R_{\text{p}}^2/\tau = 5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ ) für das Membranmodul II mit Lösungsmittelströmung im Mantelraum

Alle Messungen mit dem Membranmodul II, sowohl mit Lösungsmittelströmung im Hohl-faserlumen als auch mit Lösungsmittelströmung im Mantelraum, lassen sich durch eine andere Darstellungsweise zusammenfassen, siehe Abbildung 22. Dabei wird die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks nicht in Abhängigkeit von der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels dargestellt, sondern als Funktion einer Art vereinfacht definiertem treibenden Gefälle. Dieses treibende Gefälle wird aus der Differenz zwischen der druck- und temperaturabhängigen Ammoniak-Sättigungskonzentration und der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels gebildet.

Es zeigt sich dabei ein annähernd linearer Verlauf aller Messungen, die Druckabhängigkeit ist vernachlässigbar, alle Messergebnisse können durch eine einzige Gerade beschrieben werden. Die Schwankungsbreite ist mit ungefähr  $0,01 \text{ mol/mol}$  geringer als die Messungenauigkeit in der Ammoniakkonzentrationsmessung ( $\pm 0,015 \text{ mol/mol}$ ).

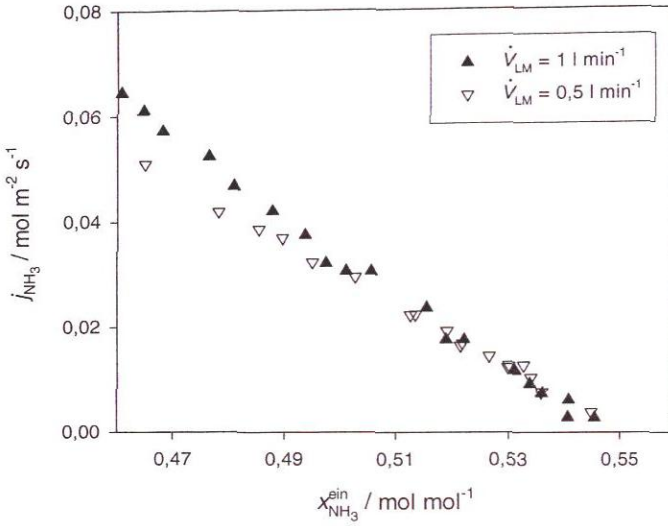


**Abbildung 22:** Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit vom treibenden Gefälle (Differenz Ammoniak-Sättigungskonzentration und Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels); Messergebnisse für das Membranmodul II bei Lösungsmittelströmung im Lumen (gefüllte Symbole) und Lösungsmittelströmung im Mantelraum (offene Symbole) sowie Ausgleichsgerade

Die durchgeführten ausführlichen Messungen beschränken sich auf eine Betrachtung des Absorptionsverhaltens in Abhängigkeit von der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels und des gaseitigen Drucks. Zur Untersuchung der Abhängigkeit vom Lösungsmittelstrom wurde nur eine Vergleichsmessreihe durchgeführt.

Mit zunehmendem Lösungsmittelstrom nimmt die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks zu. In der Abbildung 23 ist dies am Beispiel des Membranmoduls II mit Lösungsmittelströmung im Lumen bei einem gaseitigen Druck von 3,0 bar gezeigt.

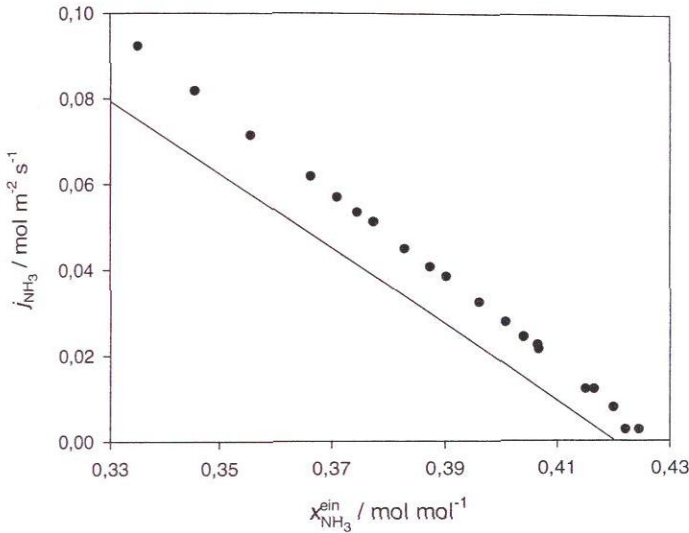
Die Abhängigkeit der Molenstromdichte vom Volumenstrom des Lösungsmittels ist aber relativ gering. Die Absorption verbessert sich bei höheren Lösungsmittelvolumenströmen geringfügig auf Grund des verbesserten Stoffübergangs durch die höhere Strömungsgeschwindigkeit. Gleichzeitig steigt auch die Ammoniakkonzentration im Lösungsmittel beim Durchströmen des Moduls auf Grund des höheren Volumenstroms langsamer an, dadurch erhöht sich das treibende Gefälle der Absorption.



**Abbildung 23:** Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit von der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels bei unterschiedlichen Volumenströmen des Lösungsmittels ( $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{gas}} = 3,0 \text{ bar}$ ): Messergebnisse für das Membranmodul II mit Lösungsmittelströmung im Hohlfaserrumen<sup>1</sup>

In allen bisherigen Messreihen betrug die Temperatur am Lösungsmiteleintritt der Membranmodule  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ . In der Abbildung 24 ist eine Messreihe dargestellt, die bei  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 37 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen wurde. Wie bei allen vorherigen Messungen zeigt sich, dass die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks mit zunehmender Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels abnimmt. Die Ammoniakkonzentrationsbestimmung ist lediglich im Bereich von 13 bis 23  $^\circ\text{C}$  angepasst, daher sind höhere Ungenauigkeiten bei diesen in der Abbildung 24 gezeigten Messwerten wahrscheinlich.

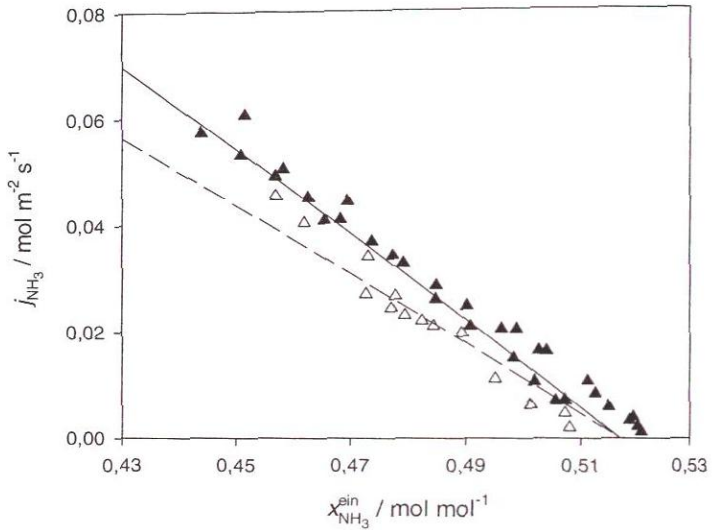
<sup>1</sup> Die in der Abbildung 23 gezeigten Ergebnisse wurden zu einem frühen Zeitpunkt ermittelt, zu dem die Messung des absorbierten Ammoniakstroms noch nicht ausführlich getestet und optimiert war. Die Absolutwerte der Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks weisen daher Fehler auf, der Vergleich der beiden gezeigten Messreihen miteinander ist aber möglich. Für genauere Messwerte bei  $\dot{V}_{\text{LM}} \approx 1 \text{ l/min}$  siehe Abbildung 20.



**Abbildung 24:** Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit von der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels bei erhöhter Versuchstemperatur ( $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{gas}} = 2,85 \text{ bar}$ ,  $\dot{V}_{\text{LM}} \approx 1,01 \text{ min}^{-1}$ ): Messergebnisse (Symbole) und Simulationsergebnisse (Linie,  $\zeta = 0,25$ ,  $R_p^2/\tau = 5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ ) für das Membranmodul II mit Lösungsmittelströmung im Hohlfaserlumen

### 4.4.3 Membranmodul III

Das Membranmodul III weist eine hohe Ähnlichkeit mit dem Membranmodul II auf. Das verwendete Membranbündel unterscheidet sich lediglich in der Länge vom Membranbündel im Membranmodul II. Daher ist zu erwarten, dass bei einer Lösungsmittelströmung im Lumen vergleichbare Ergebnisse zum Membranmodul II erzielt werden. Diese Erwartung wird bestätigt, in der Abbildung 25 wird ein Vergleich für Messungen bei  $p_{\text{gas}} = 2,5 \text{ bar}$  gezeigt. Die etwas niedrigere Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks beim Membranmodul III liegt in der Länge der Hohlfasern begründet. Je länger die Hohlfasern sind, desto geringer wird die Molenstromdichte, da die Absorption auf Grund des geringer werdenden treibenden Gefälles mit der Lauflänge immer geringer wird.



**Abbildung 25:** Vergleich Membranmodul II – Membranmodul III: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit von der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels für Lösungsmittelströmung im Hohlfaserlumen ( $\dot{V}_{\text{LM}} \approx 1,0 \text{ l min}^{-1}$ ,  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{gas}} = 2,5 \text{ bar}$ ): Messergebnisse mit Membranmodul II (gefüllte Symbole), Messergebnisse mit Membranmodul III (offene Symbole) und Simulationsergebnisse (Linien,  $\zeta = 0,25$ ,  $R_p^2/\tau = 5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ )

Einzelne Versuche mit Lösungsmittelströmung im Mantelraum ergaben, dass die Absorptionsleistung nur noch einen Bruchteil der Absorptionsleistung des Membranmoduls II bei vergleichbaren Bedingungen beträgt. Grund ist der konstruktiv bedingte, große Ringspalt zwischen dem Membranbündel und der Edelstahlhülle. In diesem Ringspalt kann das Lösungsmittel relativ ungehindert vom Lösungsmiteleintritt an den Austritt gelangen, ohne durch das Membranbündel zu fließen. Beim Membranmodul II ist der Ringspalt vernachlässigbar klein. Für den Einsatz des Membranmoduls III in der Absorptionskälteanlage ist daher ausschließlich eine Lösungsmittelströmung im Lumen sinnvoll, da trotz erhöhtem Druckverlust ein deutlich größerer Ammoniakstrom absorbiert wird.

## 4.5 Simulationen

### 4.5.1 Überblick und Vergleich mit Experimenten

Die in der Laboranlage durchgeführten Absorptionsversuche werden, wie aus den Abbildungen 18 bis 21 zu erkennen ist, durch das Simulationsmodell gut wiedergegeben. Der abgeschätzte Parameter  $R_p^2/\tau$  und der durch Vergleich zwischen Experiment und Simulation angepasste Parameter  $\zeta$  sind in der Tabelle 6 zusammengefasst; sie sind unabhängig vom gaseitigen Druck sowie der Temperatur und Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels.

Eine leichte Tendenz ist festzustellen, dass mit der vorliegenden Anpassung des Parameters  $\zeta$  der absorbierte Ammoniakstrom bei höheren Gasdrücken geringfügig überschätzt wird, während er bei niedrigen gaseitigen Drücken eher leicht unterschätzt wird. Für den hier betrachteten Druckbereich sind die Abweichungen sehr gering, so dass von einer zuverlässigen, druckunabhängigen Parameteranpassung ausgegangen werden kann.

Tabelle 6: Parameter  $R_p^2/\tau$  und  $\zeta$

Modul	MM I		MM II		MM III
	Lumen	Mantelraum	Lumen	Mantelraum	Lumen
$\zeta$	5	1,2	0,25	0,2	0,25
$R_p^2/\tau / \text{m}^2$	$1 \cdot 10^{-14}$		$5 \cdot 10^{-16}$		$5 \cdot 10^{-16}$

Die Anpassung der Parameter ergibt beim Membranmodul II  $\zeta$ -Werte, die kleiner als  $\epsilon$  sind. Wie im Kapitel 3.2.1 ausgeführt, werden für  $\zeta$  eigentlich Werte im Bereich zwischen  $\epsilon$  und 1 erwartet. Da aber durch  $\zeta$  weitere Widerstände, wie der Stofftransport durch den Meniskus, berücksichtigt werden und Ungenauigkeiten in den Sherwood-Korrelationen und in der Korrelation für den Diffusionskoeffizient ausgeglichen werden, sind auch kleinere Werte nicht überraschend.

Ein weiterer Einflussfaktor ist die ungleichmäßige Verteilung der Absorption. Bei Lösungsmittelströmung im Lumen nimmt der Ammoniakpartialdruck des Gases im Mantelraum zur Mitte des Hohlfaserbündels hin ab. Bei Lösungsmittelströmung im Mantelraum ist die Flüssigkeitsumströmung der einzelnen Hohlfasern ebenfalls ungleichmäßig. Zusätzlich kann eine unregelmäßige Anordnung der Hohlfasern zu einer geringeren Absorptionsleistung führen [80].

Das Modell lässt sich auch in bei anderen Temperaturen mit der gewählten Parameteranpassung verwenden. Dies wird beim Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messwerten der Versuchsreihe bei  $\vartheta_{LM}^{in} = 37 \text{ }^\circ\text{C}$  deutlich, vgl. Abbildung 24. Die Simulationen treffen die Steigung der Messungen sehr gut. Die Messungen zeigen lediglich in allen Messpunkten

bis zur Sättigung eine um 0,01 mol/mol höhere Ammoniakkonzentration. Dies dürfte, wie im Abschnitt 4.4.2 ausgeführt, von einem Messfehler der Ammoniakkonzentrationsbestimmung bei dieser Temperatur herrühren.

Die Parameteranpassung für die Lösungsmittelströmung im Lumen des Membranmoduls II kann direkt für das Membranmodul III übernommen werden. Da der Ringspalt im Mantelraum des Membranmoduls III größer ist als beim Membranmodul II, und die Sherwood-Korrelation den Ringspalt nicht berücksichtigt, kann die Korrelation für die Lösungsmittelströmung im Mantelraum nicht übertragen werden.

Für das Membranmodul I liefert die Parameteranpassung  $\zeta$ -Werte, die größer als 1 sind. Dies bedeutet, dass die Absorption deutlich besser abläuft, als es durch die Modellgleichungen a priori angenommen werden kann. Dabei spielen, wie bereits im Kapitel 4.4.2 erwähnt, mehrere Faktoren eine Rolle.

Bei der Lösungsmittelströmung im Lumen ( $\zeta = 5$ ) wurde dieselbe Sherwood-Korrelation wie beim Membranmodul II verwendet, sie ist aus der Nusselt-Korrelation für eine laminare Rohrströmung abgeleitet. Die vorliegende Strömung im Hohlfaserlumen ist aber turbulent, was einen deutlich besseren Stoffübergang zur Folge hat. Zusätzlich findet durch Gasdurchbrüche ein verbesserter Stofftransport durch die Nachabsorption der Gasblasen statt.

Die Parameteranpassung für die Lösungsmittelströmung im Mantelraum des Membranmoduls I ergibt einen Wert  $\zeta = 1,2$ , dabei liegt eine laminare Strömung vor. Die verwendete Sherwood-Korrelation wurde jedoch nicht für die vorliegende Geometrie hergeleitet, sondern für ein Bündel aus wenigen, lose gepackten Hohlfasern.

#### 4.5.2 Abschätzung und Anpassung der Parameter

Die Vorgehensweise der Abschätzung des Parameters  $R_p^2/\tau$  und der Anpassung des unbekannt Parameters  $\zeta$  an die experimentellen Daten wird anhand von zwei Beispielen verdeutlicht. Es wird die Lösungsmittelströmung im Lumen betrachtet, zunächst für das Membranmodul II, anschließend für das Membranmodul I.

Der Parameter  $R_p^2/\tau$  lässt sich näherungsweise aus den Geometriedaten bestimmen, siehe Tabelle 7. Darin sind die mittleren und maximalen Porenradien der beiden verwendeten Hohlfasermembranen verzeichnet, sowie auch der verwendete Wert zur Bestimmung von  $R_p^2/\tau$ , der zwischen dem mittleren und maximalen Porenradius liegen muss. Der mittlere Porenradius beruht auf dem arithmetischen Mittel, für die Berechnungen wäre hier aber das quadratische Mittel notwendig. Als Tortuosität wird vereinfachend der konstante Wert  $\tau = 2$  verwendet. Im Folgenden zeigt sich, dass diese näherungsweise Abschätzung ausreichend ist.

Tabelle 7: Abschätzung des Parameters  $R_p^2/\tau$ 

Membran	$R_p$ , mit / $\mu\text{m}$	$R_p$ , max / $\mu\text{m}$	$R_p$ , verwendet / $\mu\text{m}$	$\tau$ / -	$R_p^2/\tau$ / $\text{m}^2$
PP S6/2	0,10	0,32	0,141	2	$1 \cdot 10^{-14}$
X30	0,02	0,05	0,032	2	$5 \cdot 10^{-16}$

Zur Anpassung bei der Lösungsmittelströmung im Lumen des Membranmoduls II werden zunächst nur die Absorptionsmessungen bei dem gaseitigen Druck von 2,5 bar und einer Ammoniak-Eintrittskonzentration von 0,47 mol/mol betrachtet. In der Abbildung 26 ist die Abhängigkeit der Simulationsergebnisse von den beiden Parametern  $R_p^2/\tau$  und  $\zeta$  dargestellt. Die beiden horizontalen Linien kennzeichnen die Schwankungsbreite der zugehörigen Messungen.

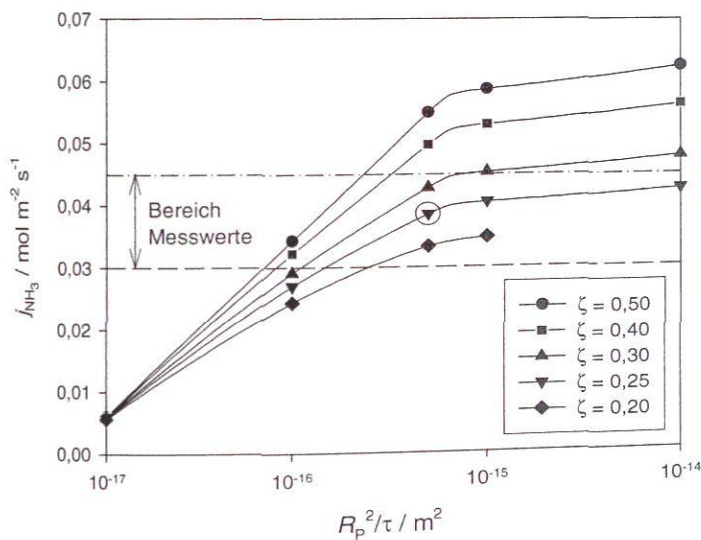


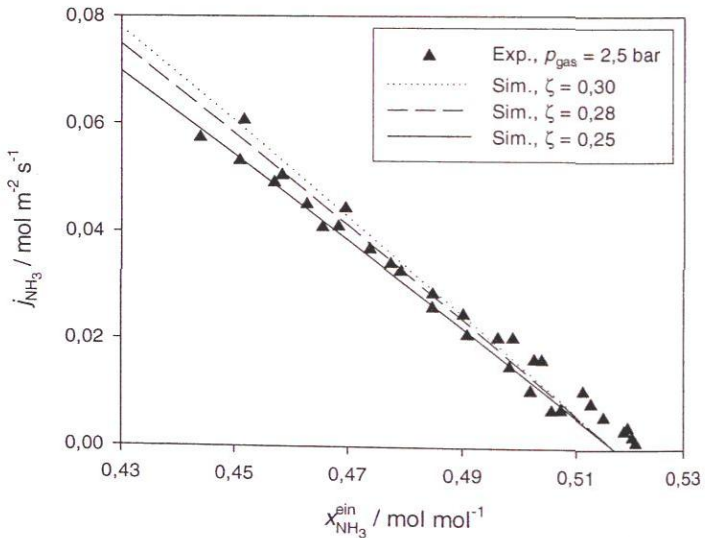
Abbildung 26: Parameteranpassung Membranmodule II und III: Simulationsergebnisse in Abhängigkeit der Parameter  $R_p^2/\tau$  und  $\zeta$  im Vergleich zu den Labormessergebnissen ( $\dot{V}_{LM} \approx 1,0 \text{ l min}^{-1}$ ,  $\vartheta_{LM}^{\text{ein}} = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{gas}} = 2,5 \text{ bar}$ ,  $x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} = 0,47 \text{ mol mol}^{-1}$ , Lösungsmittel im Hohlfaserlumen). Eingekreist: ausgewählter Wert

Aus der Abbildung 26 ist zu erkennen, dass die Wahl von  $R_p^2/\tau = 5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$  für das Membranmodul II mit der Porenmembran X30 sinnvoll ist. Mit zunehmender Porengröße ändert

sich der Simulationswert der Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks nur geringfügig. Lediglich für kleinere Porengrößen ist eine stärkere Abhängigkeit zu beobachten. Wenn die Molenstromdichte nur schwach von  $R_p^2/\tau$  abhängt, bedeutet dies gleichzeitig, dass der Transportwiderstand in der Pore gering ist im Vergleich zum Transportwiderstand in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht. Durch die deutlich größere Porengröße trifft dies sogar noch besser für die hier nicht dargestellte Porenmembran PP S6/2 zu. Damit ist der durch die Membran im Vergleich zu herkömmlichen Absorbieren zusätzlich eingebrachte Stoffübergangswiderstand sehr gering und beeinflusst den Stofftransport kaum. Die oben in der Tabelle 7 gewählten Werte für  $R_p^2/\tau$  können daher übernommen werden.

Entscheidend für die Absorption sind die Vorgänge auf der Lösungsmittelseite, d.h. der Stoffübergang von der Phasengrenze in den Bulk der Flüssigphase. Der Parameter  $\zeta$  beeinflusst daher das Modellierungsergebnis entscheidend. Mit zunehmendem  $\zeta$  nimmt auch die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks zu. Für die Lösungsmittelströmung im Lumen der Hohlfasern des Membranmoduls II stimmen die Simulationsergebnisse mit dem Bereich der Messergebnisse für  $\zeta$ -Werte im Bereich  $0,2 < \zeta < 0,3$  überein.

In der Abbildung 27 ist eine komplette Messreihe bei  $p_{\text{gas}} = 2,5$  bar dargestellt, zusätzlich sind die Simulationsergebnisse für  $\zeta = 0,25$ ,  $\zeta = 0,28$  und  $\zeta = 0,30$  eingezeichnet. Die Auswahl fiel auf  $\zeta = 0,25$ , da damit die meisten Messwerte gut getroffen werden.



**Abbildung 27:** Anpassung des Parameters  $\zeta$  für das Membranmodul II: Messergebnisse bei 2,5 bar ( $\dot{V}_{\text{LM}} \approx 1,01 \text{ min}^{-1}$ ,  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{in}} = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ , Lösungsmittel im Hohlfaserlumen) und Simulationsergebnisse für verschiedene Werte von  $\zeta$

Die Parameteranpassung für die Lösungsmittelströmung im Lumen des Membranmoduls I gestaltet sich deutlich schwieriger. In der Abbildung 28 sind die Messwerte für  $p_{\text{gas}} = 2,5 \text{ bar}$  dargestellt, zum Vergleich die Simulationsrechnungen für  $\zeta = 1$ ,  $\zeta = 2$ ,  $\zeta = 5$  und  $\zeta = 10$ . Die Streuung der Messergebnisse ist hoch, da der Flüssigkeitsdruck stark schwankt und auch die Blasenentstehung unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Bei höheren Ammoniakkonzentrationen des Lösungsmittels steigt der flüssigkeitsseitige Druck, da auch der Behälterdruck zunimmt, vgl. Kapitel 4.1 – damit verringert sich die Menge der entstehenden Gasblasen.

Bei einer Wahl von  $\zeta = 5$  werden die Messergebnisse mit höherer Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels relativ gut wiedergegeben, die Messergebnisse bei niedrigeren Ammoniakkonzentrationen aber unterschätzt. Dies lässt sich durch die oben genannten Effekte der stärkeren Blasenentstehung erklären.

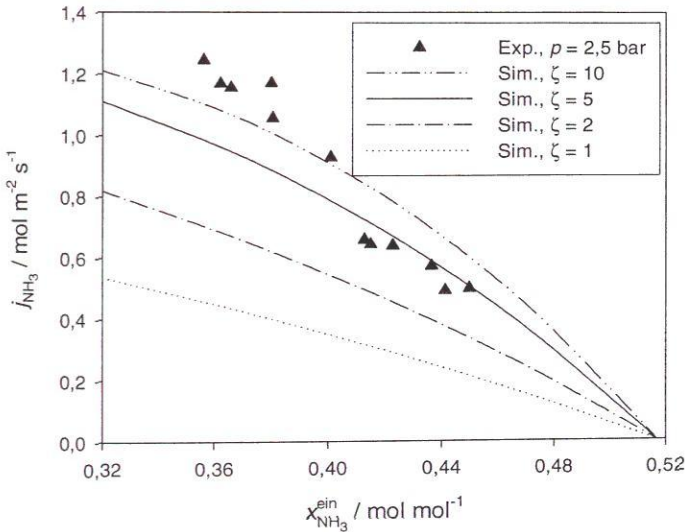
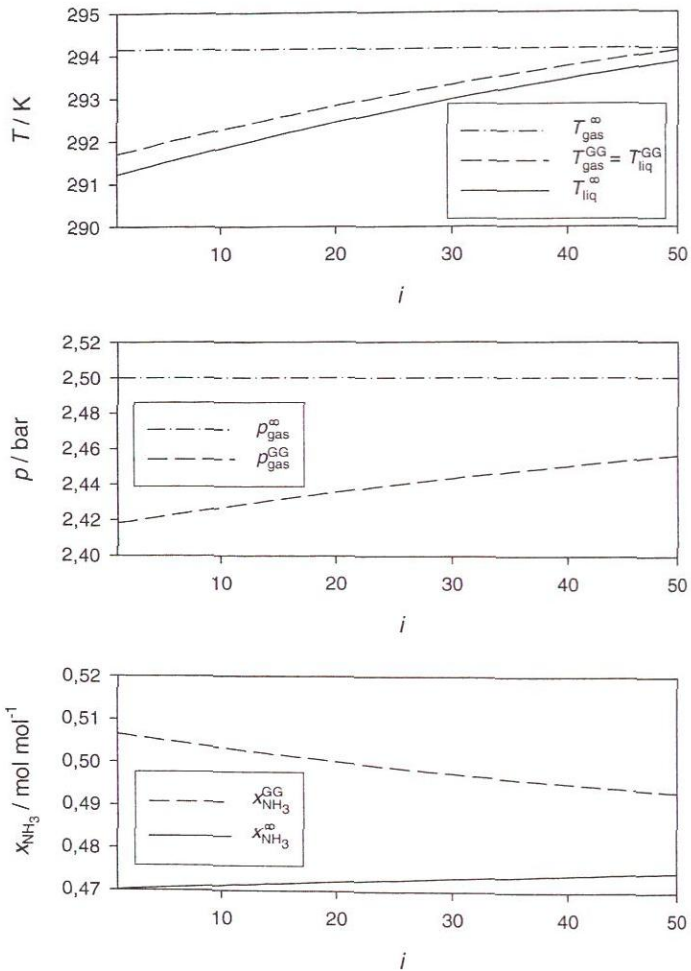


Abbildung 28: Anpassung des Parameters  $\zeta$  für das Membranmodul I: Messergebnisse bei 2,5 bar ( $\dot{V}_{\text{LM}} \approx 0,6 \text{ l min}^{-1}$ ,  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ , Lösungsmittel im Hohlfaserlumen) und Simulationsergebnisse für verschiedene Werte von  $\zeta$

### 4.5.3 Zustände an der Phasengrenze

Messtechnisch sind die Zustände an der Phasengrenze nicht zu erfassen, sie können lediglich über die Simulationen abgeschätzt werden. Dazu ist in der Abbildung 29 ein Beispiel gezeigt, wie sich die Temperaturen, Drücke und Ammoniakkonzentrationen im Inneren eines Membranmoduls einstellen.



**Abbildung 29:** Temperaturen, Drücke und Ammoniakkonzentrationen im Bulk und an der Phasengrenze – Simulationsergebnisse für das Membranmodul II mit Lösungsmittel im Lumen und 50 Diskretisierungselementen ( $\dot{V}_{\text{LM}} = 1,0 \text{ l min}^{-1}$ ,  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{gas}} = 2,5 \text{ bar}$ ,  $x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} = 0,47 \text{ mol mol}^{-1}$ ,  $\zeta = 0,25$ ,  $R_{\text{p}}^2/\tau = 5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ )

Die Temperatur an der Phasengrenze ist kaum höher als die Lösungsmitteltemperatur im Bulk, dagegen erhöht sich die Ammoniakkonzentration in der Flüssigphase deutlich vom Bulk bis hin zur Phasengrenze. Der geringe gassetige Transportwiderstand zeigt sich im geringen gasseitigen Druckunterschied zwischen Bulk und Phasengrenze.

## 5 Demonstrationsanlage

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Absorptionskälteanlage (Typ AK-10, Hersteller: Transparent Energy Systems, Pune, Indien) beschafft, die auf eine maximale Kälteleistung von 10 kW ausgelegt ist [48]. Die Absorptionskälteanlage wurde am ITT aufgestellt, Messinstrumente wurden implementiert. Für die Zu- und Abfuhr von Wärme wurde ein Konzept der so genannten Versorgungskreisläufe umgesetzt, dadurch werden Kühlsole, Kühlwasser und Heißwasser für die Absorptionskälteanlage bereit gestellt. Die Überwachung, Steuerung und Regelung des Gesamtprozesses wurde mit Hilfe der Software LabVIEW realisiert.

Parallel zum Plattenabsorber ist ein Bypass für den Einsatz von Membranabsorberrn vorgesehen. Dadurch ist es möglich, Experimente mit Membranabsorberrn, die aus mehreren Membranmodulen bestehen, durchzuführen. Anhand der an der Anlage durchgeführten Versuche mit den eigenen Modulen wird demonstriert, dass ein Einsatz von Membranabsorberrn in Absorptionskälteanlagen möglich ist.

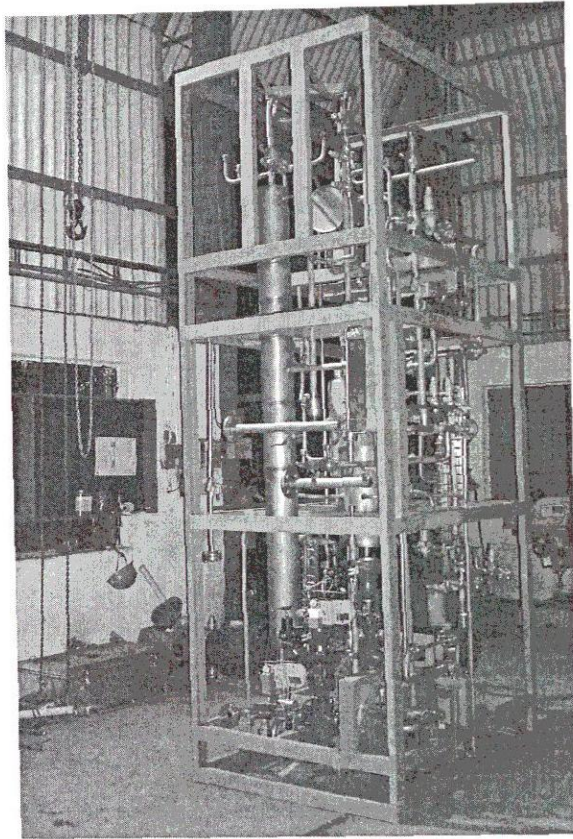
### 5.1 Beschreibung

#### 5.1.1 Kälteanlage

Die Abbildung 30 zeigt ein Foto der Absorptionskälteanlage ohne Instrumentierung und Versorgungskreisläufe, die Abbildung 31 eine Prinzipskizze mit den Hauptapparaten. Der Kältekreislauf basiert auf dem im Kapitel 2 gezeigten Schema einer Absorptionskälteanlage, weist aber einige Modifikationen auf. Die hier verwendeten Apparatebezeichnungen orientieren sich an den Herstellerbezeichnungen, siehe Anlagenschema im Anhang D.2.

Alle Apparate, Behälter und Rohrleitungen, die mit Ammoniak bzw. wässrigen Ammoniaklösungen in Kontakt sind, sind aus Edelstahl, so dass ein Zusatz von Korrosionsinhibitoren nicht notwendig ist. Damit wird eine Interaktion der Korrosionsinhibitoren mit den Membranmodulen vermieden; die Korrosionsinhibitoren neigen bei Druckabfällen zum Auskristallisieren. Der Verdampfer E15, der Absorber E04A, der Desorber E01, der Kondensator E06 und der Lösungsmittelwärmeübertrager E02 sind als Plattenapparate (Typ Alfa Nova, Hersteller: Alfa Laval, Lund, Schweden) ausgeführt. Parallel zum Plattenabsorber E04A, in den das Lösungsmittel in das gasförmige Ammoniak eingesprüht wird, kann der Membranabsorber E04B eingebaut werden, so dass die beiden Absorber wahlweise oder auch gleichzeitig betrieben wer-

den können.



**Abbildung 30:** Ammoniak/Wasser-Absorptionskälteanlage ohne Instrumentierung und Versorgungskreisläufe - Aufnahme der Firma Transparent Energy Systems, Pune, Indien vor dem Transport

Der Lösungsmittelkreislauf wird durch die Membranpumpe P4 (Typ DS-50, Hersteller: Bhide & Sons, Sangli, Indien) angetrieben. Die Ansteuerung der Membranpumpe P4 erfolgt über einen Frequenzumrichter (Typ FR-S 540, Hersteller: Mitsubishi Electric, Ratingen). Die reiche Lösung gelangt vom Absorber in den Lösungsmittelsammler V01, der als Pufferspeicher dient, und wird anschließend durch die Membranpumpe P4 durch den Lösungsmittelwärmeübertrager E02 in die Rektifikationskolonne A01 und nicht direkt in den Desorber E01 gefördert. In der Rektifikationskolonne A01, die als Bodenkolonne mit vier Böden realisiert ist, wird die reiche Lösung bereits vor dem Eintritt in den Desorber teilweise abgereichert.

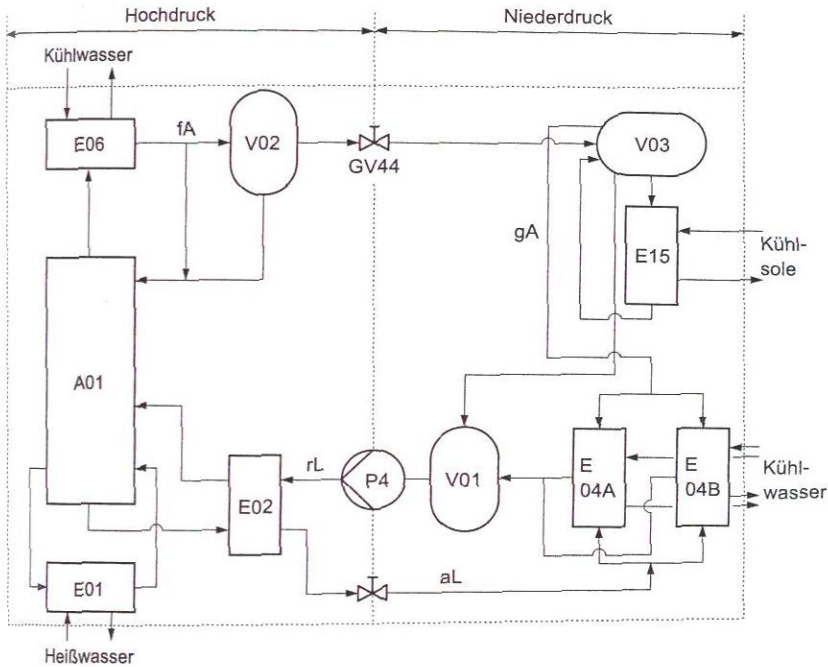


Abbildung 31: Prinzipschema der Ammoniak/Wasser-Absorptionskälteanlage (E01: Desorber, E02: Lösungsmittelwärmeübertrager, E04A: Plattenabsorber, E04B: Membranabsorber, E06: Kondensator, E15: Verdampfer, P4: Lösungsmittelpumpe, V01: Lösungsmittelsammler, V02: Ammoniaksammler, V03: Phasenabscheider, GV44: Drosselventil im Kältekreislauf, aL: arme Lösung, rL: reiche Lösung, fA: flüssiges Ammoniak, gA: gasförmiges Ammoniak)

Der Desorber ist an den Sumpf der Rektifikationskolonne A01 angeschlossen und übernimmt gleichzeitig die Funktion des Sumpfverdampfers der Kolonne. Aus dem Desorber E01, der im Naturumlauf betrieben wird, werden sowohl das entweichende Gas als auch die restliche Flüssigphase wieder dem Sumpf der Kolonne zugeführt. Der Kolonnensumpf dient als Sammelbehälter für die arme Lösung. Der Massenstrom der armen Lösung wird durch ein Regelventil (Typ 110, Hersteller: Pneucan Valves, Thane, Indien) eingestellt. Die Regelung des Ventils erfolgt über den Füllstand des Kolonnensumpfs, der über eine Differenzdruckmessung (Typ 1151 DP, Hersteller, Rosemount, Daman, Indien) überwacht und konstant gehalten wird. Bei der Messung wird ausgenutzt, dass der hydrostatische Druck der Flüssigkeitssäule mit schwankendem Füllstand variiert. Die Messung des Massenstroms der reichen und der armen Lösung erfolgt über Coriolis-Durchflussmessgeräte (Typ Promass 80 F, Herstel-

ler: Endress+Hauser, Reinach, Schweiz), die gleichzeitig auch die Ammoniakkonzentrationen überwachen. Die Genauigkeit der Konzentrationsmessung beträgt wie in der Laboranlage  $\pm 0,015$  mol/mol, der Fehler der Massenstrommessung beträgt maximal  $\pm 0,25$  % des Messwerts.

Die Rektifikationskolonne A01 verringert den Wasseranteil im gasförmigen Ammoniak, das dem Kondensator E06 zugeführt wird. Für einen stationären Anlagenbetrieb muss vermieden werden, dass Wasser vom Lösungsmittelkreislauf in den Kältemittelkreislauf gelangt, weil es sich sonst im Verdampfer E15 ansammelt. Das flüssige Ammoniak gelangt vom Kondensator E06 in einen Pufferbehälter, den Ammoniaksammler V02. Die zusätzliche Verbindung zwischen Ammoniaksammler V02 und Kolonnenkopf stellt einen Druckausgleich her und sorgt dafür, dass ein Abfließen des Kondensats in den Ammoniaksammler V02 möglich ist.

Das Drosselventil des Kältekreislaufs GV44 (Hersteller: Herl, Köln) zwischen Ammoniaksammler V02 und Phasenabscheider V03 wird manuell eingestellt. Für einen stationären Betrieb der Anlage ist es notwendig, dass sich ein konstanter Füllstand im Ammoniaksammler V02 einstellt. Vom Phasenabscheider V03, einem weiteren Pufferbehälter, wird flüssiges Ammoniak dem parallel geschalteten Verdampfer E15 zugeführt und gasförmiges Ammoniak für den Absorber E04 bereit gestellt. Gelangt unerwünschtes Wasser in den Verdampfer E15 bzw. den Phasenabscheider V03, so kann es über eine Bypassleitung direkt dem Lösungsmittelsammler V01 zugeführt werden.

Zur Messung der Temperaturen in allen Leitungen werden kalibrierte Pt100-Widerstandsthermometer (3-Leiter-Technik, Hersteller: Radix, Mumbai, Indien) verwendet. Da die Widerstandsthermometer in Hülsen und daher nicht medienberührend eingesetzt sind, kann die Messabweichung bis zu  $\pm 1$  K betragen. Für die Messung des Kondensator- und Verdampferdrucks stehen piezoresistive Drucksensoren (Typ S-10, Hersteller: WIKA, Klingenberg) zur Verfügung, die nicht kalibriert sind. Vom Hersteller wird die Genauigkeit zu  $\pm 15$  mbar für den Verdampferdruck und  $\pm 63$  mbar für den Kondensatordruck angegeben.

Handbetätigte Ventile (Hersteller: Herl, Köln) in der Anlage dienen dem Absperrern der Förderleitungen. Direkt neben dem Drosselventil des Kältekreislaufs GV44 ist ein Magnetventil (Typ EVRS 3, Hersteller: Danfoss, Nordborg, Dänemark) angebracht, das im Falle eines Stillstands der Anlage, insbesondere bei einer Notabschaltung, den Kondensatordruckteil der Anlage vom Verdampferdruckteil trennt. Dadurch wird ein schneller Druckausgleich und ein Leerlaufen des Ammoniaksammlers verhindert.

Weitere Sicherheitseinrichtungen minimieren die Gefahren beim Betrieb der Anlage [3]. Die Absorptionskälteanlage ist in einem eigens für den Betrieb der Anlage errichteten, separaten Maschinenraum aufgestellt, der in der Abbildung 32 hinter der Messwarte und dem Schaltschrank zu sehen ist. Dieser Raum besitzt eine Feuerfestigkeit von 60 Minuten und wird durch ein Gebläse mit einer Leistung von 200 l/min (Gas) belüftet, austretendes Ammoniak kann da-

mit gefahrlos an die Umwelt abgeführt und verdünnt werden. Die Anlage kann – zusammen mit den Versorgungskreisläufen – durch Not-Aus-Schalter stromlos geschaltet werden. Eine Abschaltung erfolgt bei Überschreiten des Kolonnendrucks von 20 bar durch Druckschalter (Typ RT6AS, Hersteller: Danfoss, Nordborg, Dänemark) und ebenfalls bei einer Ammoniakkonzentration von über 20 Vol.-% der unteren Explosionsgrenze (UEG), die über einen Sensor (Typ MWG WT 0238, Hersteller: GfG, Dortmund) überwacht wird. Ein weiterer Gaswarnsensor (Typ CS21, Hersteller: GfG, Dortmund) aktiviert den Lüfter und alarmiert die Personen im Umkreis der Anlage, sobald eine Ammoniakkonzentration von 200 ppm im Anlagenraum überschritten wird. Darüber hinaus sind an allen Behältern Sicherheitsventile (Typ ARI-SAFE TC - TRD 421 55943, Hersteller: ARI, Schloss Holte-Stukenbrock) angebracht, die ein Abblasen über die Ventilation bei einem Druck von 25 bar veranlassen. Der Boden des Anlagenraums ist zu einer Wanne ausgegossen, um im Falle eines Lösungsmittelaustritts ein Auffangbecken zur Verfügung zu haben. Die Absorptionskälteanlage wurde im Rahmen dieser Arbeit vor Inbetriebnahme bei einem Druck von 37 bar geprüft, damit ist ein Betriebsdruck von maximal 25 bar zulässig [2].

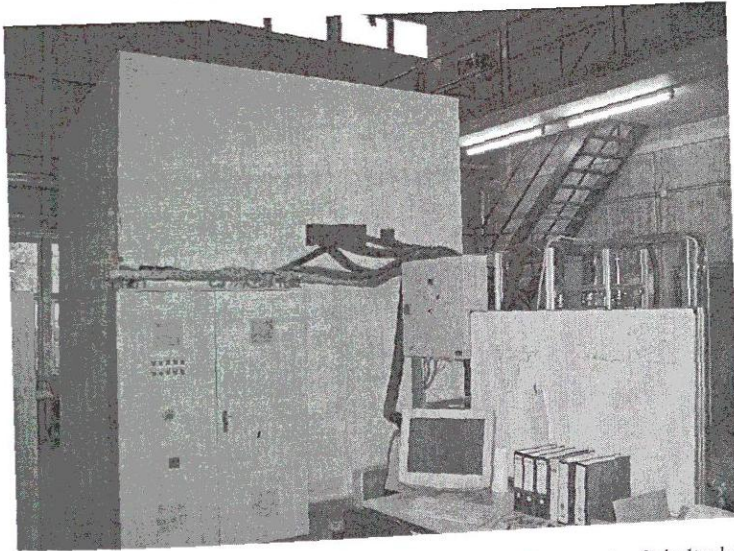


Abbildung 32: Umhausung der Absorptionskälteanlage mit Messwarte, Schaltschrank und Versorgungskreisläufen

### 5.1.2 Versorgungskreisläufe

Zum Betrieb der Absorptionskälteanlage ist die Zufuhr von Wärme auf hohem Temperaturniveau für den Desorber E01 über das Heißwasser und auf niedrigem Temperaturniveau für den Verdampfer E15 über die Kühlsole notwendig. Ferner werden im Kondensator E06 und Absorber E04 Wärme über das Kühlwasser abgeführt. Diese drei Kreisläufe, Kühlsole, Kühlwasser und Heißwasser, werden im Folgenden als Versorgungskreisläufe bezeichnet und sind schematisch in der Abbildung 33 dargestellt.

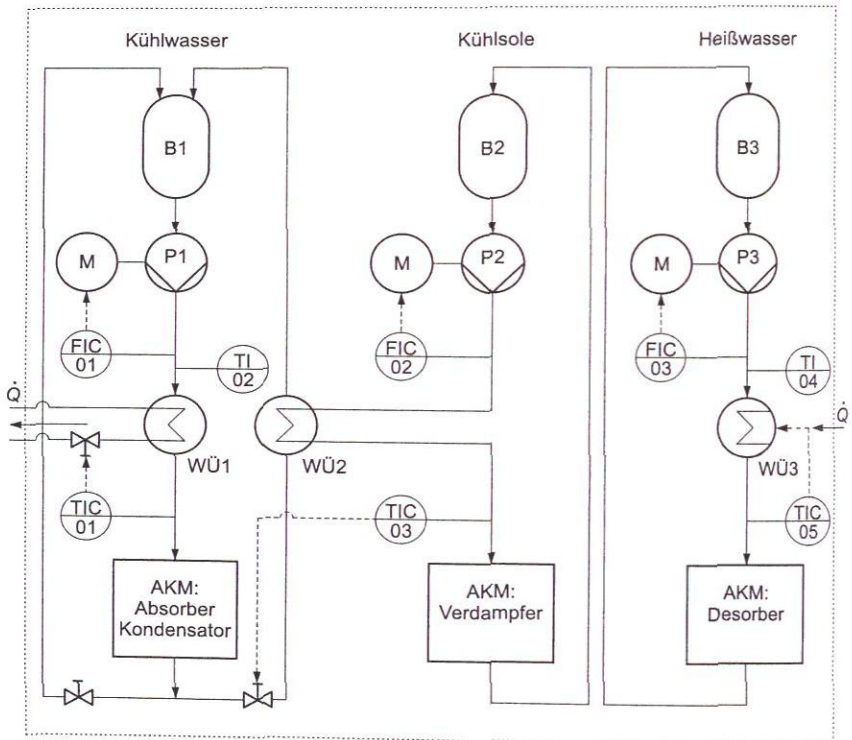


Abbildung 33: Prinzipschema der Versorgungskreisläufe

Das Heißwasser für den Desorber E01, bidestilliertes Wasser, wird durch den elektrisch betriebenen Strömungserhitzer WÜ3 (Typ HF/SE-22, Hersteller: Elmess, Uelzen) zur Verfügung gestellt, dessen maximale Leistung 22 kW beträgt. Die Temperaturregelung der Heißwasser-Kreislaufs erfolgt intern im Strömungserhitzer WÜ3.

Die Kreisläufe des Kühlwassers und der Kühlsole sind gekoppelt. Die Kühlsole, eine

Wasser-Ethylenglykol-Mischung mit einer Ethylenglykolkonzentration von 0,3 g/g, gibt im Verdampfer E15 Wärme ab und wird über das Kühlwasser im Wärmeübertrager WÜ2 wieder aufgewärmt.

Das Kühlwasser, gewöhnliches Leitungswasser, wird in der Absorptionskälteanlage auf den Kondensator E06, den Plattenabsorber E04A und den Membranabsorber E04B aufgeteilt – die Einstellung der Splitverhältnisse erfolgt manuell durch Kugelventile. Diese drei Kühlwasserströme werden nach der Wärmeaufnahme wieder zusammengeführt und müssen durch die Versorgungskreisläufe wieder abgekühlt werden. Da zur Abkühlung die Wärmeabgabe an die Kühlsol im Wärmeübertrager WÜ2 (Typ L25-10-GG, Hersteller: GEA Ecoflex, Sarstedt) nicht ausreicht, wird die restliche Wärme an den Kühlwasserkreislauf der Universität Stuttgart im Wärmeübertrager WÜ1 (Typ L25-10-GG, Hersteller: GEA Ecoflex, Sarstedt) abgegeben.

Zur Temperaturregelung der Kühlsolentemperatur am Verdampfereintritt (TIC03) dient ein Regelventil (Typ 3241, Hersteller: Samson, Frankfurt am Main). Über die Öffnung dieses Regelventils wird bestimmt, welche Kühlwassermenge in den Wärmeübertrager WÜ2 gelangt. Der restliche Kühlwasserstrom wird in einem Bypass daran vorbeigeleitet. Durch die im Wärmeübertrager WÜ1 abgegebene Wärme wird die Kühlwassertemperatur (TIC01) am Eintritt in die Absorptionskälteanlage geregelt – dazu wird über ein Regelventil (Typ 3241, Hersteller: Samson, Frankfurt am Main) die Durchflussmenge des Kühlwassers aus dem Universitätsnet: eingestellt.

Alle drei Versorgungskreisläufe werden durch Kreiselumpen (Typen IN-V2 bzw. IN-V4, Hersteller: Speck Pumpen, Roth) angetrieben, die über Frequenzumrichter (Typ FR-S 540, Hersteller: Mitsubishi Electric, Ratingen) geregelt werden. Als Ist-Werte der Regelkreise fungieren die Volumenströme, die über Schwebekörper-Durchflussmessgeräte (Typ H250, Hersteller: Krohne, Duisburg) mit einer Genauigkeit von  $\pm 1,6\%$  (nach der Richtlinie VDI/VDE 3513) gemessen werden. Pufferbehälter vereinfachen die Temperaturregelung der Kreisläufe. Die Temperaturen vor dem Eintritt in die Absorptionskälteanlage werden durch kalibrierte, medienberührende Pt100-Widerstandsthermometer (4-Leiter-Technik, Hersteller: Electronic Sensor, Heilbronn) ermittelt, deren Messgenauigkeit  $\pm 0,05$  K beträgt.

### 5.1.3 Prozessleitsystem

Die Absorptionskälteanlage ist mit einem Prozessleitsystem ausgestattet, über das die Regelung, ein Großteil der Steuerung sowie die komplette Messwerterfassung der Anlage bewältigt wird. Ein Schaltschrank (Hersteller: Götz Elektrotechnik, Weilheim/Teck) übernimmt die Stromverteilung sowie durch Digital/Analog-Wandler die Kommunikation mit Steuer-, Mess- und Regeleinrichtungen der Absorptionskälteanlage. Über einen USB 2.0 nach EIA-485-Wandler sind die Digital/Analog-Wandler mit einem Messrechner verbunden, die Steuerung, Regelung und Messdatenerfassung erfolgt über die Software LabVIEW.

## 5.2 Betrieb mit Plattenabsorber

Die Absorptionskälteanlage wurde zunächst mit dem Plattenabsorber betrieben. Dabei wurde ein Standardbetriebspunkt als Referenz festgelegt, die Absorptionsleistung des Plattenabsorbers bestimmt und Bedingungen für einen stabilen und reproduzierbaren Betrieb ermittelt. Im Anschluss daran wurden *Parametervariationen, ausgehend vom Standardbetriebspunkt*, durchgeführt. Da die Absorptionsleistung des Membranabsorbers nicht ausreicht, um die Absorptionskälteanlage mit voller Leistung zu betreiben, wurde in diesen Parametervariationen auch untersucht, ob ein stabiler Betrieb bei kleinerer Verdampferleistung möglich ist. Die Ergebnisse der Parametervariationen sind im Anhang E dokumentiert. Auf eine Optimierung der Leistungsziffer, des so genannten Coefficient of Performance (*COP*), siehe Gleichung 17, wurde verzichtet.

$$COP = \frac{\text{Kälteleistung}}{\text{zugeführte Wärme}} = \frac{\dot{Q}_V}{\dot{Q}_D} \quad (17)$$

### 5.2.1 Standardbetriebspunkt

Zur Festlegung eines Standardbetriebspunkts wurden mehrere Reproduktionen bei denselben Einstellungen gefahren und Mittelwerte und Schwankungsbreiten der Messdaten ermittelt. Zu den Einstellungen gehören folgende Vorgabegrößen: die Volumenströme der Versorgungskreisläufe, die Temperaturen der Kühlsole und des Kühlwassers am Eintritt in die Absorptionskälteanlage, die Leistung des Strömungserhitzers, die Drehzahl der Lösungsmittelpumpe sowie der Füllstand im Sumpf der Rektifikationskolonne. Zusätzlich kann die Absorptionskälteanlage durch die Stellung der handbetätigten Regelventile (Drosselventil des Kältekreislaufs GV44, Rücklaufventil der Rektifikationskolonne und das Ventil im Bypass zwischen Phasenabscheider und Lösungsmittelsammler) beeinflusst werden.

Die Kühlwassertemperatur am Eintritt zur Absorptionskälteanlage wurde auf 20 °C festgelegt, im Kondensator stellt sich dann ein Druck von 12,3 bar ein. Die Kühlsole wird am Eintritt in den Verdampfer auf 6 °C temperiert, der Verdampferdruck beträgt 3,7 bar. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Kühlsoletemperatur am Austritt des Verdampfers unter 0 °C fallen und ein Vereisen des Kühlwassers im Wärmeübertrager WÜ2 bewirken. Der Strömungserhitzer wird bei der maximalen Leistung von 22 kW betrieben, dabei stellt sich eine Heißwassertemperatur von ca. 80 °C am Eintritt des Desorbers ein. Die Ammoniakkonzentration der armen Lösung beträgt ca. 0,48 mol/mol.

Die Lösungsmittelpumpe wird mit einer Frequenz von 30 Hz angesteuert, damit stellt sich ein Massenstrom der reichen Lösung von 330 ±10 kg/h ein und die Kälteleistung beträgt 6,7 ±0,4 kW. Alle Kenndaten des Standardbetriebspunkts sind in der Tabelle 8 aufgeführt, die jeweiligen Ungenauigkeiten beziehen sich auf die Reproduzierbarkeit der Versuche. Insbeson-

dere die Desorbtemperatur, die Ammoniakkonzentrationen der armen und reichen Lösung sowie die Kälteleistung zeigen eine große Schwankungsbreite.

**Tabelle 8:** Standardbetriebspunkt der Absorptionskälteanlage

Versorgungskreisläufe	Kühlwasser	Kühlsole	Heißwasser
Volumenstrom $\dot{V}$ / m <sup>3</sup> /h	3,3 ± 0,002	1,8 ± 0,002	3,8 ± 0,002
Frequenz/Steuerung Pumpe $f$ / Hz	38,7 ± 0,4	37,3 ± 0,2	41,0 ± 0,1
Temperatur (Eintritt AKM) $\vartheta$ / °C	20 ± 0,01	6 ± 0,01	80 ± 2

Lösungsmittelkreislauf	arme Lösung	reiche Lösung
Massenstrom $\dot{m}$ / kg/h	300 ± 10	330 ± 10
Ammoniakkonzentration $x_{\text{NH}_3}$ / mol/mol	0,48 ± 0,01	0,52 ± 0,01

Drücke	
Verdampfer $p_V$ / bar	3,7 ± 0,05
Kondensator $p_K$ / bar	12,3 ± 0,1

Leistungsdaten	
Verdampferleistung (Kälteleistung) $\dot{Q}_V$ / kW	6,7 ± 0,4
Desorberleistung (Leistung des Strömungserhitzers) $\dot{Q}_D$ / kW	22
COP / %	30,5 ± 2

Im stabilen Betrieb sind Oszillationen der einzelnen Messwerte zu beobachten, die durch die Regler verursacht werden. Diese sind bei den über das Prozessleitsystem geregelten Messgrößen meist höher als die Schwankungsbreite der Reproduktionen, da im zeitlichen Mittel die Sollwerte meist sehr gut getroffen werden. Die Regelgenauigkeit der Kühlwassertemperatur beträgt ± 0,05 K, die der Kühlsoletemperatur ± 0,1 K und die der Heißwassertemperatur ebenfalls ± 0,1 K. Bei der Regelung der Volumenströme der Versorgungskreisläufe treten maximale Abweichungen von ± 0,02 m<sup>3</sup>/h auf. Sehr große Oszillationen bis zu ± 50 kg/h bei einem stabil bleibenden Mittelwert treten bei den Massenströmen der armen und reichen Lösung auf, da die Lösungsmittelpumpe pulsierend arbeitet, sich diese Pulsationen auch auf die Füllstandsregelung des Kolonnensumpfs auswirken und damit Schwankungen bei der Regelung des Drosselventils hervorrufen. Dagegen sind die Oszillationen der Verdampferleistung (± 0,1 kW) und der Ammoniakkonzentrationen (± 0,001 mol/mol) gering.

Das Gesamtsystem verhält sich auf Grund der großen Volumina der Pufferbehälter sehr träge. Wird eine Änderung der Regelgrößen im Prozessleitsystem oder eine Änderung einer Ventilstellung in der Absorptionskälteanlage vorgenommen, so dauert es ungefähr eine Stunde, bis

die Anlage wieder einen stabilen Betriebspunkt erreicht. Beim Anfahren aus dem Ruhezustand sind zwei Stunden Wartezeit notwendig, ehe Messungen durchgeführt werden können.

Entscheidend für einen stabilen Betrieb ist die Einstellung des Drosselventils GV44. Dadurch wird die Höhe des Ammoniakstroms vom Kondensator bzw. Ammoniakssammler zum Verdampfer bzw. Phasenabscheider eingestellt. Dieser Wert muss in Einklang mit der Absorber- und Desorberleistung stehen, ansonsten wird der Prozess instabil und die Füllstände der Pufferbehälter ändern sich. Die Stellung der übrigen handbetätigten Regelventile ist unkritisch, sofern sie nicht komplett geschlossen werden.

### 5.2.2 Variation Kühlwassertemperatur

In der Abbildung 34 ist das Ergebnis einer Variation der Kühlwassertemperatur gezeigt. Dabei wurde zunächst der Standardbetriebspunkt eingestellt und anschließend die Kühlwassertemperatur am Eintritt in den Absorber und Kondensator von 20 °C auf 30 °C erhöht. Im oberen Diagramm sind die Auswirkungen auf die Austrittstemperatur der Kühlsole aus dem Verdampfer, auf die Heißwassertemperatur am Eintritt des Desorbers sowie auf die Kälteleistung dargestellt, das untere Diagramm zeigt die Druckverhältnisse sowie die Ammoniakkonzentrationen der armen und reichen Lösung.

Bei einer Erhöhung der Kühlwassertemperatur steigt der Kondensatordruck, da das Kältemittel bei höherer Temperatur kondensiert wird. Der Verdampferdruck ändert sich kaum, da die Eintrittstemperatur der Kühlsole konstant bleibt. Durch die Erhöhung der Kühlwassertemperatur steigt auch die Temperatur im Absorber, was ein Absinken der Ammoniakkonzentration der reichen Lösung bewirkt. Durch die steigende Absorbentemperatur sinkt das treibende Gefälle für den Stoffübergang im Absorber und dadurch wird weniger Ammoniak absorbiert. Durch die geringere absorbierte Ammoniakmenge sinkt der Ammoniakstrom im Kältemittelkreislauf und damit auch die Kälteleistung, die Austrittstemperatur der Kühlsole aus dem Verdampfer steigt bei konstanter Eintrittstemperatur von 6 °C.

Die Leistung des Strömungserhitzers ist auf 22 kW eingestellt, bei geringer werdendem Kältemittelstrom erhöht sich die Heißwassertemperatur am Eintritt des Desorbers. Die Ammoniakkonzentration der armen Lösung wird beeinflusst von der Heißwassertemperatur am Eintritt des Desorbers und vom Desorberdruck, der ungefähr dem Kondensatordruck entspricht.

Gut zu sehen ist, dass sich die Drücke relativ schnell an die Temperatursprünge anpassen, die Ammoniakkonzentrationen und die Kälteleistung aber sehr träge reagieren. Bei der Kälteleistung sind deutlich die kurzperiodischen Oszillationen erkennbar.

Es zeigt sich, dass die Absorptionskälteanlage auch bei geringeren Kälteleistungen zuverlässig arbeitet. Mit einer geringen Kälteleistung verbunden ist auch eine geringere Absorberleistung. Dabei erhöht sich die Heißwassertemperatur am Eintritt des Desorbers auf 95 °C, da der

Strömungserhitzer nicht mehr am Limit arbeiten muss. Der Heißwasserkreislauf ist bei 95 °C abgeregelt, um ein Sieden zu vermeiden.

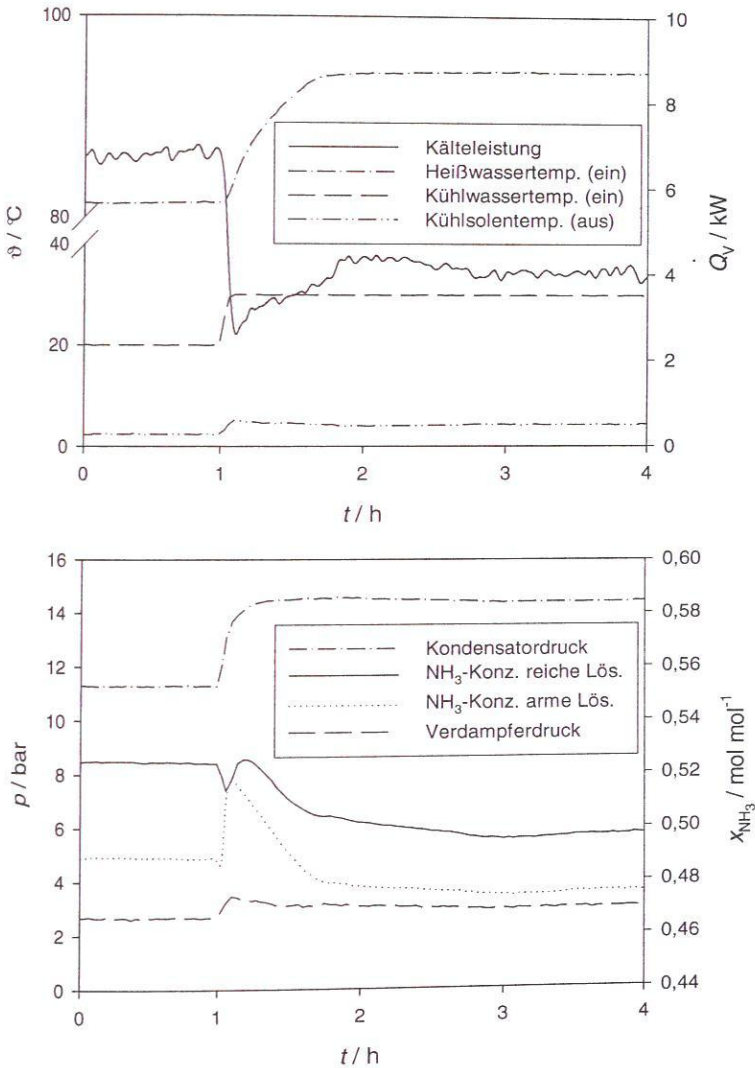
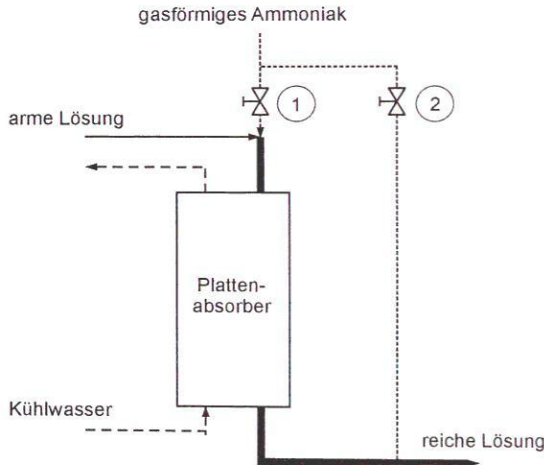


Abbildung 34: Eintrittstemperatur des Heißwassers in den Desorber, Austrittstemperatur der Kühlsole aus dem Verdampfer, Kälteleistung, Ammoniakkonzentrationen der armen und reichen Lösung sowie Drücke im Kondensator und Verdampfer bei Variation der Kühlwassertemperatur am Eintritt in Absorber und Kondensator

### 5.2.3 Variation Absorberkonfiguration

Eine weitere Möglichkeit, die Absorptionskälteanlage bei geringer Leistung zu betreiben, ergibt sich aus der Betriebsweise des Absorbers. Die Anschlüsse des Absorbers sind in der Abbildung 35 skizziert. In der Standardkonfiguration ist das Ventil 1 geöffnet und das Ventil 2 geschlossen, dabei wird das Lösungsmittel im Gleichstrom in die Gasphase eingesprüht.

Schließt man das Ventil 1 und öffnet das Ventil 2, so wird der Absorber überbrückt und die Absorption kann nur in einer Zweiphasenströmung in der Rohrleitung der reichen Lösung erfolgen.



**Abbildung 35:** Anschlüsse des Plattenabsorbers und Konfigurationen: Standard (Ventil 1 geöffnet, Ventil 2 geschlossen) und Überbrückung (Ventil 1 geschlossen, Ventil 2 geöffnet)

In einem Versuch wurde zunächst die Absorptionskälteanlage im Standardbetriebspunkt betrieben, dann wurde der Absorber überbrückt. Eine Absorption kann nun lediglich in einer Zweiphasenströmung im Rohr des Austritts der reichen Lösung stattfinden. Die für die Absorption zur Verfügung stehende Kontaktfläche ist dabei deutlich kleiner als die Kontaktfläche im Plattenabsorber.

In der Abbildung 36 ist sowohl der Verlauf der Ammoniakkonzentration der armen Lösung als auch die Kälteleistung in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der starke Abfall der Kälteleistung nach knapp 1,5 Stunden markiert das Umschalten der Absorberkonfiguration. Auffallend bei der geringeren Kälteleistung ist auch ein Absinken der Ammoniakkonzentrationen der armen und reichen Lösung, wie hier anhand der armen Lösung dargestellt. Verantwortlich

dafür ist die ansteigende Temperatur des Heißwasserkreislaufs am Eintritt des Desorbers – der Strömungserhitzer arbeitet bei geringer Kälteleistung der Absorptionskälteanlage nicht mehr mit voller Leistung.

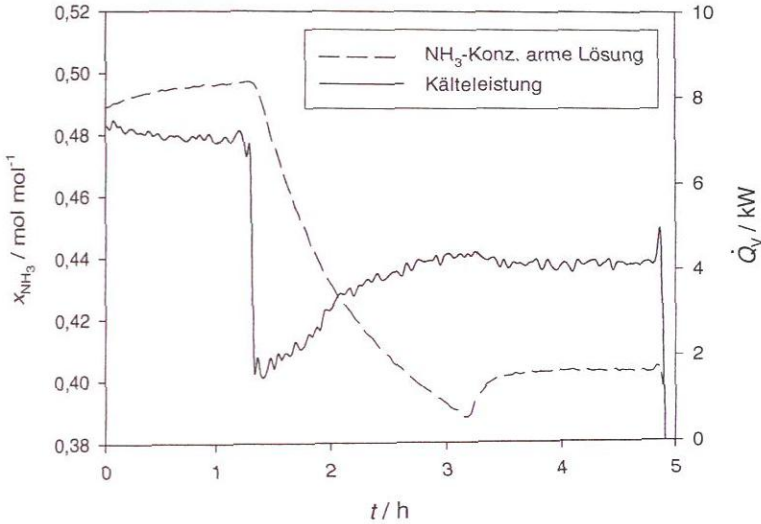


Abbildung 36: Ammoniakkonzentration der armen Lösung und Kälteleistung bei Variatic der Absorberkonfiguration

### 5.2.4 Fazit

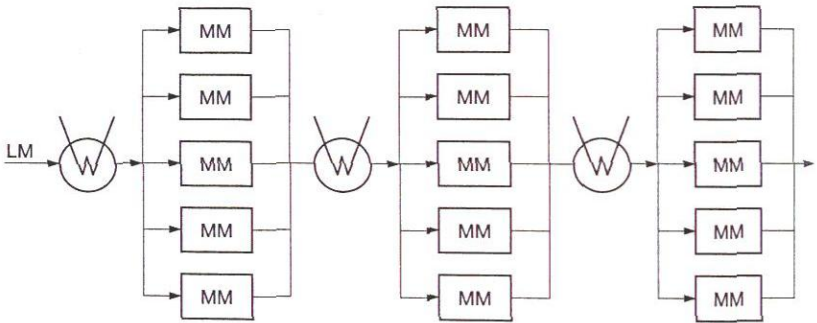
Die Experimente mit dem Plattenabsorber haben gezeigt, dass ein stabiler Betrieb der Absorptionskälteanlage bei unterschiedlichen Kälteleistungen möglich ist. Die spezifische, auf das Volumen des Plattenabsorbers bezogene Kälteleistung wird anhand der Versuchsdaten des Standardbetriebspunkts ermittelt. Dazu wird der Quotient aus der Kälteleistung und dem Absorbervolumen als spezifische Kälteleistung definiert, siehe Gleichung 18. Das Absorbervolumen des Plattenabsorbers beträgt  $0,0078 \text{ m}^3$ , damit ergibt sich eine spezifische Kälteleistung von  $859 \text{ kW/m}^3$ .

$$\dot{q}_V^* = \frac{\dot{Q}_V}{V_A} = 859 \text{ kW m}^{-3} \quad (18)$$

## 5.3 Betrieb mit Membranabsorber

### 5.3.1 Absorberkonzept

Für den Einsatz in der Absorptionskälteanlage wurde eine flexible Membranabsorberschaltung entworfen, die in der Abbildung 37 dargestellt ist. Dabei durchströmt das Lösungsmittel abwechselnd Plattenwärmeübertrager zur Abkühlung und so genannte Absorberbänke, in die Membranmodule des Typs III eingesetzt werden. Insgesamt stehen drei Wärmeübertrager und drei Absorberbänke zur Verfügung. Pro Absorberbank können bis zu fünf Membranmodule parallel eingesetzt werden, dabei verteilt sich der Lösungsmittelstrom in einer Absorberbank auf die Membranmodule.



**Abbildung 37:** Prinzipskizze der Membranabsorberschaltung mit drei Plattenwärmeübertragern und 15 Membranmodulen (MM) in drei Absorberbänken

Die Membranabsorberschaltung wurde zunächst mit jeweils vier Membranmodulen in den ersten beiden Absorberbänken bestückt – alle anderen Plätze für Membranmodule wurden überbrückt. Eine Fotografie dieser Anordnung ist in der Abbildung 38 gezeigt. Die Plattenwärmeübertrager sind dabei hinter den Blechen angebracht, die Membranmodule sind vertikal eingebaut.

Im Folgenden werden aber nur Experimente in der Absorptionskälteanlage gezeigt, bei denen lediglich die erste Absorberbank mit drei bzw. vier Membranmodulen bestückt war. Die Strömung des Lösungsmittels erfolgte im Lumen der Hohlfasern. Bei den eingestellten Betriebsbedingungen waren die Druckverluste der Lösungsmittelströmung mit 200 bis 500 mbar pro Absorberbank so hoch, dass beim Einsatz von Membranmodulen in zwei oder drei Absorberbänken Flüssigkeitsdurchbrüche am Eintritt in die erste Absorberbank auftraten. Diese Flüssigkeitsdurchbrüche entstanden insbesondere beim Anfahren sowie beim Auftreten von Druckspitzen, die z.B. durch eine kurzfristige Erhöhung des Lösungsmittelstroms durch die

interne Regelung der Absorptionskälteanlage ausgelöst werden. Durch auftretende Druckspitzen sind Flüssigkeitsdurchbrüche auch bei der Nutzung einer einzigen Absorberbank nicht auszuschließen. Für einen weiteren Betrieb der Membranabsorber reicht jedoch ein Ausschleusen der übergetretenen Flüssigkeit aus, sofern der Druckverlust wieder verringert wird.

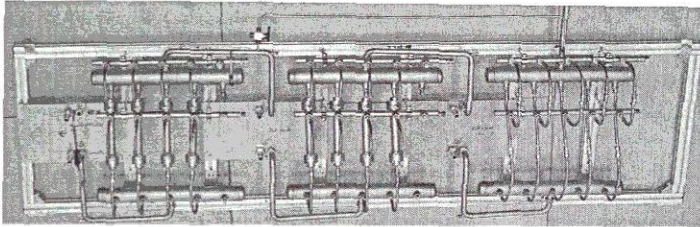


Abbildung 38: Membranabsorber, hier mit 2x4 Membranmodulen bestückt

Zusätzlich zu den Messstellen der Absorptionskälteanlage wurden beim Bau der Absorberschaltung weitere Sensoren eingesetzt. Die Temperaturen des Lösungsmittels am Ein- und Austritt der Absorberbänke werden über kalibrierte, medienberührende Pt100-Widerstandsthermometer (4-Leiter-Technik, Hersteller: Electronic Sensor, Heilbronn) gemessen, die Messgenauigkeit beträgt dabei  $\pm 0,05$  K. Der Differenzdruck zwischen Gas- und Flüssigphase sowie der Druckverlust der Lösungsmittelströmung werden über Differenzdrucksensoren gemessen (Typ IDP-10, Hersteller: Foxboro Eckardt, Stuttgart). Dabei beträgt die vom Hersteller angegebene Genauigkeit der Differenzdruckmessung zwischen Gas- und Flüssigphase  $\pm 2$  mbar, beim Druckverlust der Lösungsmittelströmung  $\pm 0,5$  mbar.

Für die Messung des zum Membranabsorber strömenden Ammoniaks ist ein Schwebekörper-Durchflussmessgerät (Typ H250, Hersteller: Krohne, Duisburg) vorhanden, das aber auf Grund kleiner und schwankender Ammoniakströme ungenaue Ergebnisse liefert. Die Ermittlung der absorbierten Ammoniakströme erfolgt daher analog zu den Gleichungen 14 und 15 im Kapitel 3.3 über eine Bilanzierung der gesamten Absorberbank mittels Komponentenmengebilanz und 1. Hauptsatz, dargestellt in den Gleichungen 19 und 20. Dabei sind bis auf den absorbierten Ammoniakstrom und die Ammoniak-Austrittskonzentration des Lösungsmittels alle Größen bekannt.

$$x_{\text{NH}_3}^{\text{aus}} \cdot \dot{n}_{\text{LM}}^{\text{aus}} = x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} \cdot \dot{n}_{\text{LM}}^{\text{ein}} + \dot{n}_{\text{NH}_3} \quad (19)$$

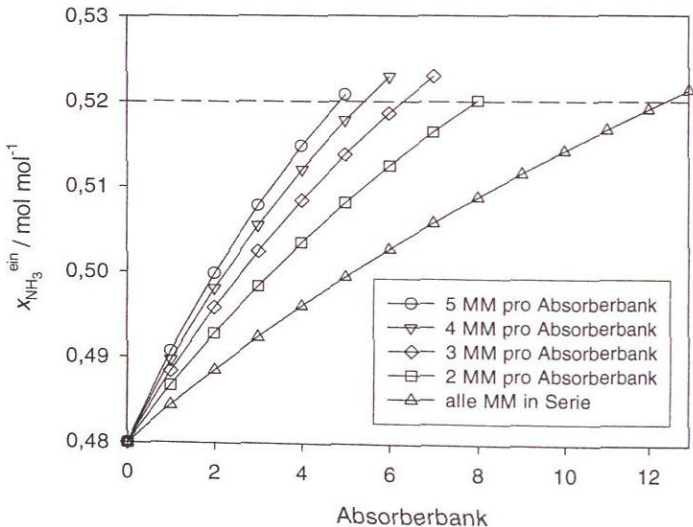
$$0 = \dot{n}_{\text{LM}}^{\text{ein}} \cdot \left[ h_{\text{LM}}^{\text{aus}} (v_{\text{LM}}^{\text{aus}}, x_{\text{NH}_3}^{\text{aus}}) - h_{\text{LM}}^{\text{ein}} (v_{\text{LM}}^{\text{ein}}, x_{\text{NH}_3}^{\text{aL}}) \right] + \dot{n}_{\text{NH}_3} \cdot \left[ h_{\text{LM}}^{\text{aus}} (v_{\text{LM}}^{\text{aus}}, x_{\text{NH}_3}^{\text{aus}}) - h_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} (p_{\text{V}}, v_{\text{NH}_3}^{\text{ein}}) \right] \quad (20)$$

Im Anhang A ist ein weiteres Konzept eines Membranabsorbers mit apparativer Integration von Membran- und Kühlmodulen dargestellt.

### 5.3.2 Auslegung des Membranabsorbers

Mittels des im Kapitel 3 entwickelten Modells wird abgeschätzt, welches Absorptionsverhalten mit den realisierbaren Absorberschaltungen zu erwarten ist und welche Schaltung notwendig wäre, um den Standardbetriebspunkt mit dem Plattenabsorber zu reproduzieren.

Die Ergebnisse der dazu durchgeführten Simulationen sind in der Abbildung 39 dargestellt. Als Ausgangspunkt der Simulationen dienen die Eintrittsbedingungen am Absorber aus dem Standardbetriebspunkt ( $x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} = 0,48 \text{ mol/mol}$ ,  $p_V = 3,7 \text{ bar}$ ,  $\dot{m}_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 300 \text{ kg/h}$ ). Die Bilanzierung der Wärmeübertrager wird überschlägig vorgenommen; bei einer Kühlwassertemperatur von  $\vartheta_{\text{KW}}^{\text{ein}} = 20^\circ\text{C}$  wird angenommen, dass sich das Lösungsmittel in jedem Wärmeübertrager auf  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 22^\circ\text{C}$  abkühlt und mit dieser Temperatur in jede Absorberbank eintritt.



**Abbildung 39:** Berechnung der notwendigen Anzahl von Absorberbänken im Membranabsorber auf Basis des Standardbetriebspunkts der Absorptionskälteanlage ( $x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} = 0,48 \text{ mol mol}^{-1}$ ,  $x_{\text{NH}_3}^{\text{aus}} = 0,52 \text{ mol mol}^{-1}$ ,  $p_V = 3,7 \text{ bar}$ ,  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 22^\circ\text{C}$ , Lösungsmittel im Lumen,  $R_p^2/\tau = 5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$ ,  $\zeta = 0,25$ ) in Abhängigkeit von der Zahl der Membranmodule pro Absorberbank

In jeder Absorberbank wird der Lösungsmittelvolumenstrom auf die Anzahl der dar-

in befindlichen Membranmodule aufgeteilt. Die absorbierte Ammoniakmenge und die Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels am Modulaustritt werden über das Modell der Membranabsorption bestimmt, die Modellparameter werden aus den Laborversuchen mit  $R_p^2/\tau = 5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$  und  $\zeta = 0,25$  übernommen. Die Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels am Modulaustritt ist gleichzeitig wieder die Ammoniakkonzentration am Eintritt der folgenden Absorberbank, die Temperatur ist dann durch die Wärmeübertragung wieder auf  $\vartheta_{LM}^{\text{ein}} = 22 \text{ °C}$  abgesenkt.

Diese Simulationen wurden für verschiedene Modulanordnungen durchgeführt. Dabei wird die Anzahl der Module in einer Absorberbank unterschieden. Die Anzahl der notwendigen errechneten Absorberbänke ergibt sich über die Ammoniak-Austrittskonzentration des Lösungsmittels  $x_{\text{NH}_3}^{\text{aus}} = 0,52 \text{ mol/mol}$  aus dem Standardbetriebspunkt.

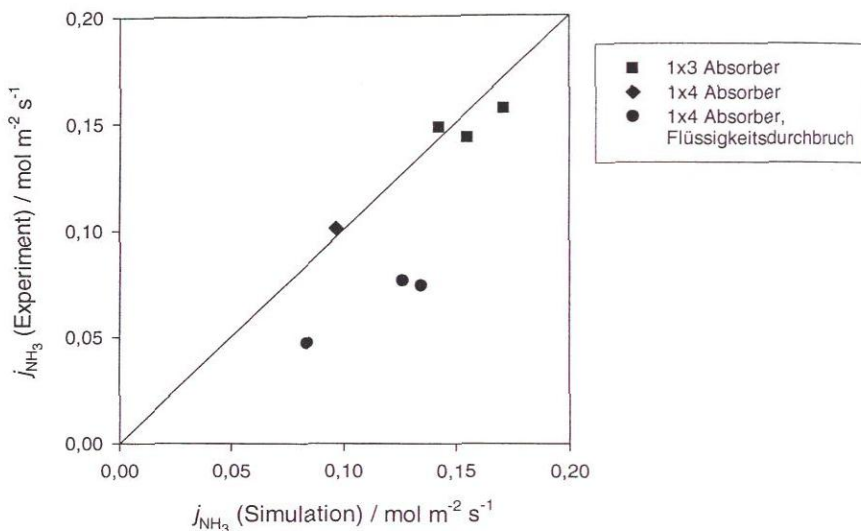
Die meisten Absorberbänke, insgesamt 13, werden benötigt, wenn pro Absorberbank lediglich ein Membranmodul eingesetzt wird, d.h. alle Membranmodule in Serie verschaltet werden. Mit zunehmender Anzahl an Membranmodulen pro Absorberbank sinkt die Anzahl der Absorberbänke und damit die Anzahl der benötigten Wärmeübertrager, die Gesamtzahl der benötigten Membranmodule steigt jedoch.

Mit der realisierten Membranabsorberschaltung, die mit maximal drei Absorberbänken mit jeweils fünf Membranmodulen bestückt werden kann, ist die erforderliche Ammoniakkonzentration am Absorberaustritt nicht erreichbar, mindestens fünf Absorberbänke wären notwendig. Beim Einsatz von drei bzw. vier Membranmodulen in der ersten Absorberbank ist zu erwarten, dass die Kälteleistung der Absorptionskälteanlage deutlich geringer im Vergleich zum Standardbetriebspunkt ist.

### 5.3.3 Experimente und Simulation

Für den Einsatz der Membranabsorber wurde die Anlage zunächst mit dem Plattenabsorber angefahren und die Gaszuführung zur Membranabsorberschaltung geöffnet, um sie komplett mit gasförmigem Ammoniak zu füllen und dadurch Flüssigkeitsdurchbrüche zu vermeiden. Schrittweise wurde dann der Lösungsmittelstrom durch den Membranabsorber erhöht und im Plattenabsorber bis auf Null gedrosselt. Dabei wurden mehrere stabile Versuchspunkte aufgenommen, alle Experimente sind im Anhang E.4 dokumentiert.

Eine Zusammenstellung aller aufgenommenen Versuchspunkte zeigt die Abbildung 40. Die dargestellten Simulationswerte wurden mit dem im Kapitel 3 entwickelten Modell berechnet, dazu wurden die aus den Experimenten bekannten Eintrittsbedingungen ( $\dot{m}_{LM}^{\text{ein}}, x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}}, \vartheta_{LM}^{\text{ein}}, \vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}}, p_V$ ) sowie die Parameter  $R_p^2/\tau = 5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$  und  $\zeta = 0,25$  verwendet.

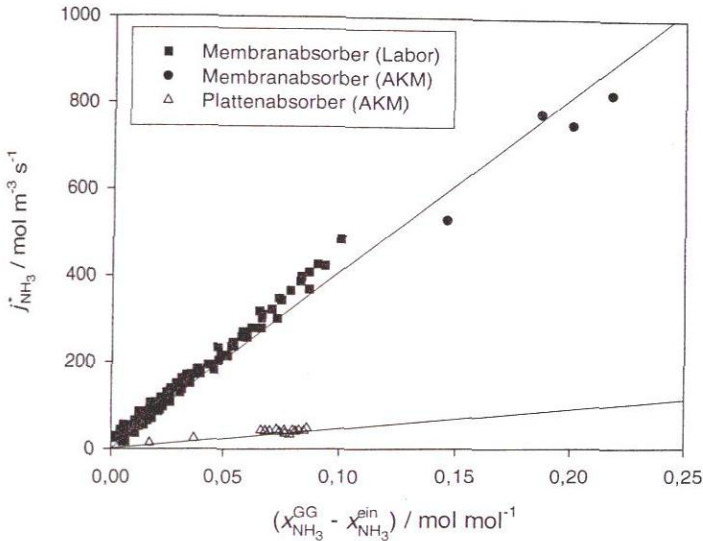


**Abbildung 40:** Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks für unterschiedliche Membranabsorber-Konfigurationen: Messergebnisse im Vergleich zu den Modellvorhersagen, Linie: Winkelhalbierende

Wie in der Abbildung 40 gezeigt, stimmen die Messergebnisse für vier stabile Messpunkte sehr gut mit den Simulationsergebnissen überein. Dies zeigt, dass das Modell, das an die Labormessungen angepasst wurde, auch im hier betrachteten Bereich zuverlässige Werte liefert. Drei weitere Messpunkte mit der Lösungsmittelströmung im Lumen erreichen nicht die erwarteten Simulationsergebnisse. Diese Diskrepanz wird durch dabei auftretende Flüssigkeitsdurchbrüche hervorgerufen, dadurch verringert sich die Stoffübergangsfläche und die Absorption verschlechtert sich. Dass die Membranmodule bei diesen Versuchen teilweise mit Lösungsmittel im Mantelraum gefüllt waren, ließ sich über die Außentemperatur der Membranmodule nachvollziehen; flüssigkeitsgefüllte Bereiche geben durch die höhere Lösungsmitteltemperatur mehr Wärme ab als gasgefüllte Bereiche.

Im Folgenden werden lediglich die vier Messwerte ohne Flüssigkeitsdurchbruch betrachtet. Sie sind in der Abbildung 41 den Laborexperimenten und den Versuchspunkten mit dem Plattenabsorber gegenübergestellt. Dabei ist, in Anlehnung an die Abbildung 22 im Kapitel 4.4, die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit von der Differenz der Ammoniak-Sättigungskonzentration und der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels dargestellt. Die Molenstromdichte ist in dieser Abbildung jedoch auf das jeweilige Absorbervolumen bezogen. Für alle Versuche in der Absorptionskälteanlage

wird die Ammoniak-Sättigungskonzentration beim Absorberdruck und einer Temperatur von  $\vartheta = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$  bestimmt.



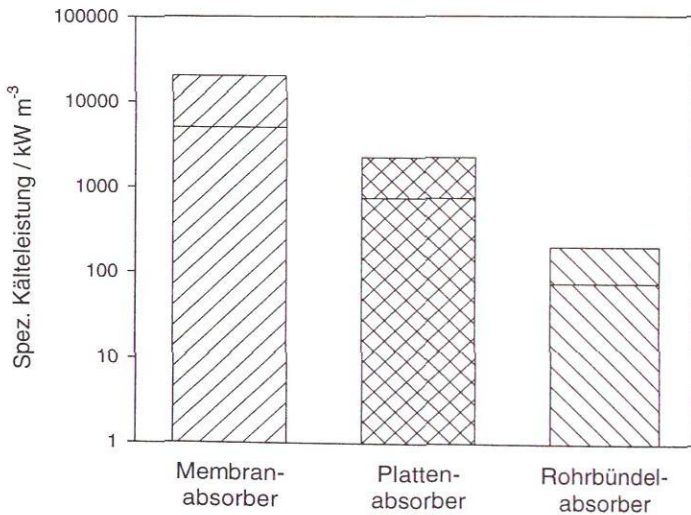
**Abbildung 41:** Auf das Volumen bezogene Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit vom treibenden Gefälle (Differenz Ammoniak-Sättigungskonzentration und Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels) für Membranabsorber im Labor- und Kälteanlagenmaßstab sowie den Plattenabsorber der Kälteanlage, Messergebnisse (Symbole) und Ausgleichsgeraden

Die mit dem Membranabsorber gemessenen Werte übertreffen die des Plattenabsorbers um ein Vielfaches. Wie bereits durch den Vergleich mit den Simulationen gesehen, werden die aus den Laborversuchen erwarteten Absorberleistungen in der Demonstrationsanlage voll bestätigt, lediglich das treibende Gefälle für den Stoffübergang ist höher als bei den Laborexperimenten.

Die Abbildung 42 zeigt einen Vergleich der erreichbaren volumenspezifischen Kälteleistungen unterschiedlicher Absorbertypen. In den Versuchen an der Absorptionskälteanlage wurden Werte im Bereich von 9.000 bis 15.000 kW/m<sup>3</sup> gemessen und mit dem Modell bestätigt. Dabei wurde die Kälteleistung über das Produkt aus dem absorbierten Ammoniakmolenstrom und der Verdampfungsenthalpie ermittelt. Bei geringerem treibenden Gefälle und durch das zusätzliche Volumen für die bisher nicht in die Membranmodule integrierte Kühlung sind geringere Werte der volumenspezifischen Kälteleistung zu erwarten, dies wurde in der Abbil-

Abbildung 42 durch die Angabe eines Bereichs der volumenspezifischen Kälteleistung berücksichtigt. Gleichzeitig kann durch eine in die Membranmodule integrierte Kühlung die gesamte Absorptionsleistung verbessert werden, da das treibende Gefälle für den Stoffübergang durch die niedrigeren Lösungsmitteltemperaturen im Membranabsorber dann höher ist.

Für den Plattenabsorber wurde bereits ein Wert von  $859 \text{ kW/m}^3$  im Standardbetriebspunkt ermittelt. Der eingetragene Bereich in der Abbildung 42 reicht bis zu Werten von  $1500 \text{ kW/m}^3$ , die durch eine Optimierung des Standardbetriebspunkts realisierbar scheinen. Die Daten zu Rohrbündelabsorbern stammen aus [48]. Diese Ergebnisse zeigen, dass durch den Einsatz von Membranen ein erhebliches Volumenreduktionspotenzial der Absorber besteht, die Größe wird im Vergleich zu Plattenabsorbern in einem Bereich zwischen 50 und 90 % verringert. Rohrbündelabsorber sind nochmals um einen Faktor 10 größer.



**Abbildung 42:** Vergleich der volumenspezifischen Kälteleistungen unterschiedlicher Absorbertypen

## 6 Zusammenfassung

Die Membrantechnologie kann einen wichtigen Beitrag leisten, um der Absorptionskältetechnik neue Anwendungsfelder im mobilen Bereich und in Haushalten zu eröffnen. Dies liegt hauptsächlich an den hohen volumenbezogenen Oberflächen der Membrankontaktoren im Vergleich zu konventionellen Absorbentien, an der Robustheit und am verbesserten Wärme- und Stoffübergang durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten.

In der vorliegenden Arbeit wurden Membranmodule konzipiert und in einer Laboranlage getestet. Ein Modell der Membranabsorption wurde entwickelt, anhand der Messergebnisse parametrisiert und in ein Simulationswerkzeug implementiert. Abschließend wurde ein Membranabsorbent in eine Absorptionskälteanlage eingebaut und erfolgreich betrieben. Dabei wurden die Laborergebnisse bestätigt: durch den Einsatz von Membranen kann die Absorbentgröße im Vergleich zum Plattenabsorbent um 50 bis 90 % reduziert werden. Rohrbündelabsorbent sind nochmals um einen Faktor 10 größer.

In den Laborversuchen am Absorbentprüfstand wurde die prinzipielle Eignung unterschiedlicher Membranmodule zur Ammoniakabsorption gezeigt. Bei der Herstellung der Module muss insbesondere auf eine zuverlässige Abdichtung geachtet werden, die Auswahl der Gehäuse- und Klebmaterialien ist eingeschränkt, da sie ammoniakbeständig sein müssen.

Als Membranen kamen poröse Polypropylen-Hohlfasern unterschiedlicher Durchmesser, Wandstärken und Porendurchmesser zum Einsatz, die Verklebung erfolgte durch Verpottung der Hohlfasern an ihren Enden mit Epoxidharz. Anhand von Parameterstudien auf Basis der Simulationen wurde ermittelt, dass bei den verwendeten Porengrößen von minimal  $0,1 \mu\text{m}$  der durch die Membran zusätzlich eingebrachte Stofftransportwiderstand sehr gering ist. Der Stofftransport wird dominiert vom Stoffübergangswiderstand in der Flüssigphase. Kleinere Porengrößen erhöhen den Stoffdurchgangswiderstand, während bei größeren Porendurchmessern die Gefahr von Flüssigkeitsdurchbrüchen ansteigt. Geringe Wanddicken der Membranen bedeuten ebenfalls einen geringen Transportwiderstand und niedrige Materialkosten, wobei aber gleichzeitig auch die mechanische Stabilität der Hohlfasern gewährleistet sein muss.

Flüssigkeitsdurchbrüche müssen beim Betrieb von Membranabsorbentern unbedingt vermieden werden. Füllt sich der Gasraum mit Lösungsmittel, so verringert sich die für den Stoffübergang zur Verfügung stehende Kontaktfläche und die Absorption verschlechtert sich. Bestimmend für Flüssigkeitsdurchbrüche ist der kritische Durchbruchsdruck, der vom Kontaktwinkel zwischen Membran und Lösungsmittel, der Oberflächenspannung des Lösungsmittels und

vom Porendurchmesser abhängt. Kritisch sind neben großen Porendurchmessern insbesondere auch Betriebsweisen, in denen der lösungsmittelseitige Druckverlust im Modul sehr hoch ist, so dass ein Flüssigkeitsdurchbruch am Lösungsmiteleintritt auftreten kann. Außerdem besteht die Gefahr von Flüssigkeitsdurchbrüchen bei An- und Abfahrvorgängen. Vergleichsweise unkritisch sind dagegen Gasdurchbrüche, sie erhöhen sogar die Absorptionsleistung durch die zusätzliche Kontaktfläche der Blasen.

Im Modell muss für die Simulationen je nach Modulgeometrie und Führung der Lösungsmittelströmung, im Lumen oder Mantelraum, eine passende Sherwood-Korrelation für den Stoffübergang verwendet werden. Ein Parameter des Modells muss an die Laborergebnisse angepasst werden – und zeigt lediglich eine Abhängigkeit von der Modulgeometrie und der Führung der Lösungsmittelströmung, ist jedoch unabhängig von Druck, Temperatur und Lösungsmittelzusammensetzung.

Beim Modulbau muss die Quellneigung der Polypropylen-Hohlfasern beachtet werden, dies kann zum Beispiel durch einen Ringspalt zwischen Membranbündel und Gehäuse realisiert werden. Ein Ringspalt eignet sich jedoch nicht für eine Lösungsmittelströmung im Mantelraum, da auf Grund eines entstehenden Flüssigkeitsbypasses die Ammoniakabsorption mit zunehmender Breite des Ringspalts abnimmt. Daher ist in der Regel die Lösungsmittelströmung im Lumen für den Stoffübergang besser, da sich höhere Strömungsgeschwindigkeiten einstellen, auch wenn dabei der Druckverlust höher ist als bei der Lösungsmittelströmung im Mantelraum.

Es wurde eine Absorptionskälteanlage mit einer maximalen Leistung von 10 kW aufgebaut, um darin Membranabsorber zu betreiben. Diese Absorptionskälteanlage wurde zunächst mit dem vorinstallierten Plattenabsorber betrieben und zeigte ein stabiles Betriebsverhalten. Ein Membranabsorber wurde aus Membranmodulen mit druckstabiler Edstahlhülle und Plattenwärmeübertragern zusammengesetzt und im Bypass zum Plattenabsorber in die Absorptionskälteanlage eingesetzt. Die im Membranabsorber verwendeten Membranhohlfasern des Typs X30 besitzen durch ihre kleine Porengröße einen vergleichsweise hohen kritischen Durchbruchsdruck, damit reduziert sich die Gefahr von Flüssigkeitsdurchbrüchen im Vergleich zur anderen untersuchten Membranhohlfaser PP S6/2.

Im Betrieb des Membranabsorbers wurden die Laborergebnisse voll bestätigt. Das Absorptionsverhalten wird durch das Modell sehr gut beschrieben, obwohl die Parameteranpassung bei anderen Bedingungen, insbesondere anderen Drücken, erfolgte. Der untersuchte Membranabsorber war lediglich zu klein, um die Absorptionskälteanlage auf einem vergleichbaren Leistungsniveau wie mit dem Plattenabsorber zu betreiben. Dazu wäre der Einsatz von deutlich mehr Membranmodulen notwendig gewesen, was mit den eingesetzten Membranmodulen zu hohen Druckverlusten der Lösungsmittelströmung geführt hätte und damit zu Flüssigkeitsdurchbrüchen. Die Leistung der Absorptionskälteanlage war beim Einsatz des Membranabsorbers gegenüber dem Nennbetrieb mit dem Plattenabsorber reduziert, das treibende Gefälle

der Absorption erhöht.

Die vielversprechenden Ansätze der Membranabsorption führten zur Gründung der Firma Makatec GmbH, die eine Weiterentwicklung der Membranabsorber bis zur Marktreife verfolgt. Im Mai 2007 gewann die Makatec GmbH den Innovationspreis "cyberOne" der Wirtschaftsinitiative Baden-Württemberg: Connected (bwcon), den wichtigsten Technologiepreis in Baden-Württemberg.

In weiterführenden Arbeiten wird durch Integration der Kühlung in die Membranmodule eine weitere Verbesserung der Absorption erwartet. Um zu einer Marktreife zu gelangen, müssen Packungsdichte der Membranen, Strömungsführung, Druckverlust und Porengeometrie in den Membranabsorbern optimiert werden – dabei gilt es, Flüssigkeitsdurchbrüche sicher zu vermeiden bzw. Vorkehrungen zu treffen, dass die Flüssigkeit wieder aus dem Gasraum entfernt werden kann. Darüber hinaus muss eine wirtschaftliche Fertigung mit kostengünstigen Materialien angestrebt werden. Wichtig ist ebenfalls eine zuverlässige Funktion der Klebe- und Dichtstellen.

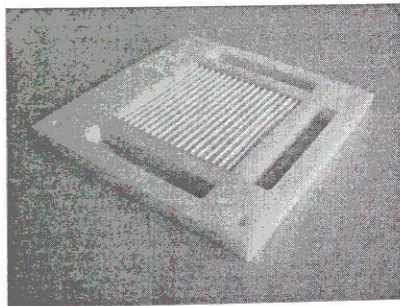
Weiteres Potenzial steckt in der Optimierung des Desorbers. Auch hier ist der Einsatz von Membranapparaten denkbar, wobei zumindest der Membranwerkstoff ausgetauscht werden muss, um die notwendige Temperaturbeständigkeit sicherzustellen. Eine Substitution der Stoffpaarung Ammoniak/Wasser könnte zum Beispiel durch Kohlendioxid als Kältemittel mit einem ionischen Fluid als Lösungsmittel erfolgen. Damit wäre das Gefahrenpotenzial des Ammoniaks in der Nähe des Menschen gebannt, gleichzeitig entfällt die Rektifikation des Kältemittels, da das Lösungsmittel nicht flüchtig ist und daher im Desorber reines Kältemittel ausgetrieben wird.



## Anhang

### A Konzept eines Membranabsorbers mit integrierter Kühlung

Für Versuche mit höheren Absorptionskapazitäten wurde ein modular aufgebauter Membranabsorber in Stackbauweise, das so genannte Stackmodul, entworfen und hergestellt. Das Stackmodul besteht aus Absorptionsmodulen, vgl. Abbildung 43, und Kühlmodulen, vgl. Abbildung 44. Die Absorptionsmodule bestehen aus 126 Hohlfasermembranen des Typs PP S6/2 der Länge 11 cm. Die Kühlmodule besitzen dieselbe Geometrie wie die Absorptionsmodule, statt der Hohlfasern werden Edelstahlröhrchen eingesetzt. Ähnliche Geometrien wurden bereits in Hinblick auf den Stofftransport untersucht [15, 21].



**Abbildung 43:** Absorptionsmodul für das Stackmodul

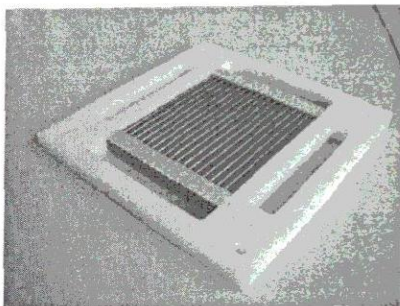


Abbildung 44: Kühlmodul für das Stackmodul

Besonders vorteilhaft ist der modulare Aufbau. Je nach gewünschter Absorptionsleistung kann die Anzahl der dafür notwendigen Absorptionsmodule bestimmt werden. Gleichzeitig lässt sich auch die erforderliche Kühlleistung und damit die Anzahl der Kühlmodule ermitteln. Eine mögliche Anordnung ist in der Abbildung 45 gezeigt. Dabei wird das Lösungsmittel im Zentralkanal geführt, beim Durchströmen der Kühlmodule abgekühlt und beim Durchströmen der Absorptionsmodule mit Ammoniak angereichert und dabei erwärmt. Die Hohlfasermembranen sind vertikal versetzt zu den Kühlröhrchen angebracht, so dass über zwei gegenüberliegende Seitenkanäle das Ammoniak zugeführt werden kann und das Kühlwasser durch die anderen Seitenkanäle mäandern kann. Kühlwasser und Lösungsmittel werden im Gegenstrom zugeführt.

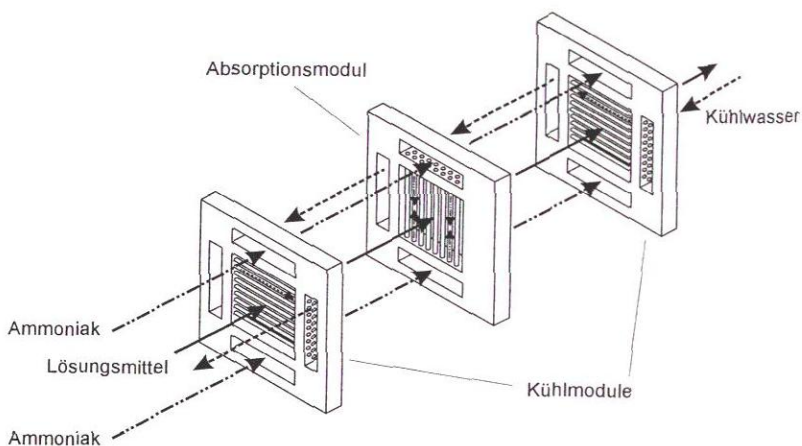
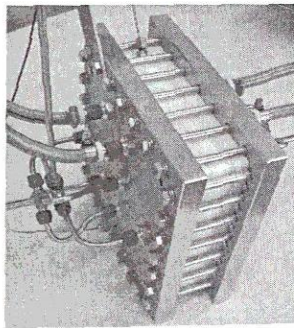


Abbildung 45: Explosionszeichnung Zusammenbau Stackmodul

Für den Einsatz in der Laboranlage kommt prinzipiell lediglich ein Stackmodul mit einem Absorptionsmodul in Frage, da die Leistung der Gasversorgung beschränkt ist. Der Zusammenbau mit einem Absorptionsmodul und zwei Kühlmodulen ist in der Abbildung 46 dargestellt.

Absorptionsexperimente wurden mit diesem Modul nicht durchgeführt, da keine vollständige Abdichtung zwischen den Modulplatten erzielt werden konnte. Für zukünftige Modulkonstruktionen sollte beachtet werden, dass die Packungsdichte der Hohlfasern und Kühlröhrchen sehr hoch zu wählen ist, so dass die Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels im Zentralkanal ausreichend hoch gehalten werden kann.



**Abbildung 46:** Zusammenbau Stackmodul aus einem Kühlmodul und zwei Absorptionsmodulen

## B Stoffdaten Ammoniak/Wasser

### B.1 Zustandsgleichung nach Ziegler

Zur Berechnung der Stoffdaten des Systems Ammoniak/Wasser werden im Folgenden die Gleichungen des Modells nach Ziegler [81] vollständig wiedergegeben.

Für Gas- und Flüssigphase werden separate Gleichungen verwendet, in welchen die molare freie Enthalpie eines (einphasigen) Gemisches aus den Beiträgen der reinen Komponenten, dem Term der idealen Mischung und der molaren Exzessfunktion  $g^E$  berechnet wird.

$$g = (1 - x_{\text{NH}_3}) g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{rein}} + x_{\text{NH}_3} g_{\text{NH}_3}^{\text{rein}} + \mathcal{R}T [(1 - x_{\text{NH}_3}) \ln(1 - x_{\text{NH}_3}) + x_{\text{NH}_3} \ln x_{\text{NH}_3}] + g^E \quad (21)$$

In reduzierter Form ergibt sich Gleichung 21 zu

$$g_{\text{R}} = (1 - x_{\text{NH}_3}) g_{\text{R,H}_2\text{O}}^{\text{rein}} + x_{\text{NH}_3} g_{\text{R,NH}_3}^{\text{rein}} + [(1 - x_{\text{NH}_3}) \ln(1 - x_{\text{NH}_3}) + x_{\text{NH}_3} \ln x_{\text{NH}_3}] + g_{\text{R}}^E \quad (22)$$

Die hier verwendeten reduzierten Zustandsgrößen sind

$$\begin{aligned} T_{\text{R}} &= T/T_{\text{B}} \\ p_{\text{R}} &= p/p_{\text{B}} \\ g_{\text{R}} &= g/(\mathcal{R}T_{\text{B}}) \\ c_{p,\text{R}} &= c_p/\mathcal{R} \\ h_{\text{R}} &= h/(\mathcal{R}T_{\text{B}}) \\ s_{\text{R}} &= s/\mathcal{R} \end{aligned}$$

mit  $T_{\text{B}} = 100 \text{ K}$ ,  $p_{\text{B}} = 10 \text{ bar}$  und  $\mathcal{R} = 8,31441 \text{ J}/(\text{mol K})$ .

Aus der Formulierung der Zustandsgleichung für die reduzierte freie Enthalpie  $g_{\text{R}}$  können die kalorischen Zustandsgrößen molare Entropie  $s_{\text{R}}$  und molare Enthalpie  $h_{\text{R}}$  in reduzierter Darstellung und das molare Volumen  $v$  der Mischung abgeleitet werden.

### B.1.1 Molare freie Enthalpie der Reinstoffe

Die Fundamentalgleichung nach Ziegler [81] für die molare freie Enthalpie  $g$  der reinen Komponenten ist in dimensionsloser Form gegeben durch die Gleichung 23 für die Gasphase und durch die Gleichung 25 für die Flüssigphase.

$$\begin{aligned}
 g_{\text{R}}^{\text{gas}} &= h_{0\text{R}}^{\text{gas}} - T_{\text{R}} \cdot s_{0\text{R}}^{\text{gas}} + \int_{T_{0\text{R}}}^{T_{\text{R}}} c_{p,\text{R}}^{\text{gas},0} dT_{\text{R}} - T_{\text{R}} \int_{T_{0\text{R}}}^{T_{\text{R}}} \frac{c_{p,\text{R}}^{\text{gas},0}}{T_{\text{R}}} dT_{\text{R}} + T_{\text{R}} \ln \left( \frac{p_{\text{R}}}{p_{0\text{R}}} \right) \\
 &+ C_1 (p_{\text{R}} - p_{0\text{R}}) + C_2 \left( \frac{p_{\text{R}}}{T_{\text{R}}^3} - 4 \frac{p_{0\text{R}}}{T_{0\text{R}}^3} + 3 p_{0\text{R}} \frac{T_{\text{R}}}{T_{0\text{R}}^4} \right) \\
 &+ C_3 \left( \frac{p_{\text{R}}}{T_{\text{R}}^{11}} - 12 \frac{p_{0\text{R}}}{T_{0\text{R}}^{11}} + 11 p_{0\text{R}} \frac{T_{\text{R}}}{T_{0\text{R}}^{12}} \right) \\
 &+ \frac{C_4}{3} \left( \frac{p_{\text{R}}^3}{T_{\text{R}}^{11}} - 12 \frac{p_{0\text{R}}^3}{T_{0\text{R}}^{11}} + 11 p_{0\text{R}}^3 \frac{T_{\text{R}}}{T_{0\text{R}}^{12}} \right) \quad (23)
 \end{aligned}$$

$$c_{p,\text{R}}^{\text{gas},0} = D_1 + D_2 T_{\text{R}} + D_3 T_{\text{R}}^2 \quad (24)$$

$$\begin{aligned}
 g_{\text{R}}^{\text{liq}} &= h_{0\text{R}}^{\text{liq}} - T_{\text{R}} \cdot s_{0\text{R}}^{\text{liq}} + \int_{T_{0\text{R}}}^{T_{\text{R}}} c_{p,\text{R}}^{\text{liq}} dT_{\text{R}} - T_{\text{R}} \int_{T_{0\text{R}}}^{T_{\text{R}}} \frac{c_{p,\text{R}}^{\text{liq}}}{T_{\text{R}}} dT_{\text{R}} \\
 &+ (A_1 + A_3 T_{\text{R}} + A_4 T_{\text{R}}^2) (p_{\text{R}} - p_{0\text{R}}) + \frac{A_2}{2} (p_{\text{R}}^2 - p_{0\text{R}}^2) \quad (25)
 \end{aligned}$$

$$c_{p,\text{R}}^{\text{liq}} = B_1 + B_2 T_{\text{R}} + B_3 T_{\text{R}}^2 \quad (26)$$

Zur Kopplung der Zustandsgleichungen beider Phasen werden als Bezugspunkte für Ammoniak  $p_0 = 20$  bar,  $T_0 = 322,52$  K und für Wasser  $p_0 = 30$  bar,  $T_0 = 507,05$  K gewählt. Die Koeffizienten  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  und  $D_i$  wurden durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt und sind der Tabelle 9 zu entnehmen.

**Tabelle 9:** Koeffizienten  $A_i, B_i, C_i$  und  $D_i$  der Gleichungen nach Ziegler [81] in reduzierter Form für Ammoniak und Wasser

Koeffizient	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
$A_1$	$3,971432 \cdot 10^{-2}$	$2,748796 \cdot 10^{-2}$
$A_2$	$-1,790557 \cdot 10^{-5}$	$-1,016665 \cdot 10^{-5}$
$A_3$	$-1,308905 \cdot 10^{-2}$	$-4,452025 \cdot 10^{-3}$
$A_4$	$3,752836 \cdot 10^{-3}$	$8,389246 \cdot 10^{-4}$
$B_1$	$1,634519 \cdot 10^1$	$1,214557 \cdot 10^1$
$B_2$	$-6,508119$	$-1,898065$
$B_3$	$1,448937$	$2,911966 \cdot 10^{-1}$
$C_1$	$-1,049377 \cdot 10^{-2}$	$2,136131 \cdot 10^{-2}$
$C_2$	$-8,288224$	$-3,169291 \cdot 10^1$
$C_3$	$-6,647257 \cdot 10^2$	$-4,634611 \cdot 10^4$
$C_4$	$-3,045352 \cdot 10^3$	$0,0$
$D_1$	$3,673647$	$4,019170$
$D_2$	$9,989629 \cdot 10^{-2}$	$-5,175550 \cdot 10^{-2}$
$D_3$	$3,617622 \cdot 10^{-2}$	$1,951939 \cdot 10^{-2}$

### B.1.2 Molare freie Exzessenthalpie der Mischung

Die Gasphase wird nach Ziegler [81] als Mischung idealer Gase betrachtet, weshalb hier die reduzierte molare freie Exzessenthalpie  $g^E$  zu Null gesetzt wird.

Zur Bestimmung der Exzessenthalpie der Flüssigphase wird folgender Ansatz verwendet:

$$\begin{aligned}
 g_R^{\text{E.liq}} = & \left\{ \left[ E_1 + E_2 p_R + (E_3 + E_4 p_R) T_R + \frac{E_5}{T_R} + \frac{E_6}{T_R^2} \right] \right. \\
 & + \left[ E_7 + E_8 p_R + (E_9 + E_{10} p_R) T_R + \frac{E_{11}}{T_R} + \frac{E_{12}}{T_R^2} \right] \cdot (2x_{\text{NH}_3} - 1) \\
 & \left. + \left[ E_{13} + E_{14} p_R + \frac{E_{15}}{T_R} + \frac{E_{16}}{T_R^2} \right] \cdot (2x_{\text{NH}_3} - 1)^2 \right\} x_{\text{NH}_3} (1 - x_{\text{NH}_3}) \quad (27)
 \end{aligned}$$

Die Tabelle 10 enthält die einzusetzenden Koeffizienten  $E_i$ .

**Tabelle 10:** Koeffizienten  $E_i$  der dimensionslosen Exzessfunktion nach Ziegler [81]

$E_1$	$-4,626129 \cdot 10^1$
$E_2$	$2,060225 \cdot 10^{-5}$
$E_3$	$7,292369$
$E_4$	$-1,032613 \cdot 10^{-2}$
$E_5$	$8,074824 \cdot 10^1$
$E_6$	$-8,461214 \cdot 10^1$
$E_7$	$2,452882 \cdot 10^1$
$E_8$	$9,598767 \cdot 10^{-3}$
$E_9$	$-1,475383$
$E_{10}$	$-5,038107 \cdot 10^{-3}$
$E_{11}$	$-9,640398 \cdot 10^1$
$E_{12}$	$1,226973 \cdot 10^2$
$E_{13}$	$-7,582637$
$E_{14}$	$6,012445 \cdot 10^{-4}$
$E_{15}$	$5,487018 \cdot 10^1$
$E_{16}$	$-7,667596 \cdot 10^1$

### B.1.3 Molare Entropie

Für Reinstoffe ergibt sich die molare Entropie aus der partiellen Ableitung der molaren freien Enthalpie der reinen Komponente nach der Temperatur.

$$s_R = - \left( \frac{\partial g_R}{\partial T_R} \right)_{p, x_{\text{NH}_3}} \quad (28)$$

Die Bestimmung der reduzierten molaren Entropie der flüssigen Mischung erfolgt analog zur Zustandsgleichung für das flüssige Gemisch nach folgender Gleichung:

$$s_R^{\text{liq}} = (1 - x_{\text{NH}_3}) \cdot s_{\text{R,H}_2\text{O}}^{\text{liq}} + x_{\text{NH}_3} \cdot s_{\text{R,NH}_3}^{\text{liq}} - \left[ (1 - x_{\text{NH}_3}) \ln(1 - x_{\text{NH}_3}) + x_{\text{NH}_3} \ln x_{\text{NH}_3} \right] - \left( \frac{\partial g_R^E}{\partial T_R} \right)_{p, x_{\text{NH}_3}} \quad (29)$$

Zur Berechnung der reduzierten molaren Entropie der Gasphase ist der Exzessterm der Mischung zu vernachlässigen.

### B.1.4 Molare Enthalpie

Aus der molaren freien Enthalpie und der molaren Entropie der Reinstoffe wird die molare Enthalpie durch

$$h_R = g_R + T_R \cdot s_R \quad (30)$$

berechnet.

Dies gilt sowohl für die reinen Komponenten als auch für die molare Enthalpie der Mischung. Durch Vernachlässigung der Exzessgrößen in der Gasphase kann die molare Enthalpie der Gasphase auch direkt aus den Reinstoffwerten durch

$$h^{\text{gas}} = (1 - y_{\text{NH}_3}) \cdot \overline{h}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}} + y_{\text{NH}_3} \cdot \overline{h}_{\text{NH}_3}^{\text{gas}} \quad (31)$$

bestimmt werden.

### B.1.5 Molares Volumen

Analog zur molaren Enthalpie erfolgt die Berechnung des molaren Volumens für Reinstoffe und Mischungen nach

$$v = \mathcal{R}T_B \left( \frac{\partial g_R}{\partial p} \right)_{T, x_{\text{NH}_3}} \quad (32)$$

Die Bestimmung des molaren Volumens der Gasphase kann auch über

$$v^{\text{gas}} = (1 - y_{\text{NH}_3}) \cdot v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{gas}} + y_{\text{NH}_3} \cdot v_{\text{NH}_3}^{\text{gas}} \quad (33)$$

aus den molaren Reinstoffvolumina von Ammoniak und Wasser erfolgen.

### B.1.6 Chemisches Potenzial

Das reduzierte chemische Potenzial wird für Wasser durch die folgende Gleichung aus der reduzierten freien Enthalpie der Mischung bestimmt [70].

$$\mu_{\text{R,H}_2\text{O}} = g_R - x_{\text{NH}_3} \left( \frac{\partial g_R}{\partial x_{\text{NH}_3}} \right)_{T,p} \quad (34)$$

Das chemische Potenzial von Ammoniak wird berechnet durch die Gleichung 35.

$$\mu_{\text{R,NH}_3} = g_R + (1 - x_{\text{NH}_3}) \left( \frac{\partial g_R}{\partial x_{\text{NH}_3}} \right)_{T,p} \quad (35)$$

So können z.B. durch Vorgabe von Druck und Temperatur die Zusammensetzungen von

Flüssig- und Gasphase im Phasengleichgewicht bestimmt werden, die wesentlicher Bestandteil der Berechnung des Stoffdurchgangs durch die Membran sind.

### B.1.7 Vereinfachter Zusammenhang zwischen Dichte und Ammoniakkonzentration

Zur Ammoniakkonzentrationsbestimmung in den Laborexperimenten und der Absorptionskälteanlage wird ein Coriolis-Durchflussmessgerät verwendet. Damit lässt sich die spezifische Dichte der flüssigen Mischung bestimmen. Da die spezifische Dichte von der Ammoniakkonzentration abhängt, kann ebenfalls von der spezifischen Dichte auf die Ammoniakkonzentration rückgeschlossen werden.

Eine explizite Funktion für die Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit von der spezifischen Dichte ist nicht verfügbar, über das Stoffdatenmodell von Ziegler [81] lassen sich jedoch über die molaren Volumina aus dem vorhergehenden Abschnitt für unterschiedliche Ammoniakkonzentrationen, Drücke und Temperaturen die jeweiligen molaren Dichten der flüssigen Mischung berechnen. Über die Ammoniakkonzentration und die molaren Massen ist der Zusammenhang zwischen der molaren und der spezifischen Dichte gegeben.

Dies wurde im für die Experimente relevanten Bereich für verschiedene Ammoniakkonzentrationen im Bereich zwischen 0 und 0,6 mol/mol bei den Temperaturen 286 K, 291 K und 296 K durchgeführt und aus den Ergebnissen wurden durch Parameteranpassung Polynome gefittet, die zur überschlägigen Bestimmung der Ammoniakkonzentration in Abhängigkeit der spezifischen Lösungsmitteldichte verwendet werden können, siehe Gleichung 36 und Tabelle 11. Die Dichteabhängigkeit vom Druck ist sehr gering, daher können diese Korrelationen im Bereich zwischen 1 und 5 bar angewendet werden. Der maximale Fehler, der sich insbesondere aus den Anpassungen der Korrelation von Ziegler [81] an die dabei berücksichtigten Messwerte ergibt, beträgt  $\pm 0,0125$  mol/mol. Der Fehler, der durch die Polynomannpassung an die mit der Korrelation von Ziegler [81] berechneten Daten entsteht, ist vernachlässigbar gering. Zusammen mit der Messunsicherheit der Coriolis-Dichtemessung erhält man, bezogen auf die Referenzdaten von Ziegler [81], einen maximalen Fehler von  $\pm 0,015$  mol/mol bei der Ammoniakkonzentrationsmessung über das Coriolis-Messgerät.

$$\frac{x_{\text{NH}_3}}{\text{mol mol}^{-1}} = \sum_{i=0}^4 F_i \left( \frac{\rho^{(m)}}{\text{kg dm}^{-3}} \right)^i \quad (36)$$

**Tabelle 11:** Koeffizienten für die Korrelation zur Bestimmung der Ammoniakkonzentration aus spezifischer Dichte und Temperatur des Lösungsmittels im Bereich von 1 bis 5 bar

$T/K$	$F_4$	$F_3$	$F_2$	$F_1$	$F_0$
286,0	160,71	-542,06	680,63	-379,94	80,659
291,0	159,93	-538,83	675,87	-376,88	79,919
296,0	157,33	-529,07	662,33	-368,61	78,029

## B.2 Transportgrößen

### B.2.1 Dynamische Viskosität

Die dynamische Viskosität wird für die Flüssigphase nach Panchenkov [56] mit Anpassungen von Butz [11] nach den Gleichungen 37 und 38 berechnet.

$$\eta_{\text{liq}} = 2 \mathcal{A} \nu^{-\frac{4}{3}} \sqrt{T} (\cosh E - 1) \quad (37)$$

$$E = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 \varepsilon_{11} + 2x_{\text{NH}_3} (1 - x_{\text{NH}_3}) \varepsilon_{12} + (1 - x_{\text{NH}_3})^2 \varepsilon_{22}}{\mathcal{R}T} \quad (38)$$

Die verwendeten Parameter sind:

$$\mathcal{A} = 10,9303 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-\frac{1}{3}} \text{ K}^{-\frac{1}{2}} \text{ s}^{-1} \quad (39)$$

$$\varepsilon_{11} = 11460 \text{ J mol}^{-1} \quad (40)$$

$$\varepsilon_{12} = 18210 \text{ J mol}^{-1} \quad (41)$$

$$\varepsilon_{22} = 15490 \text{ J mol}^{-1} \quad (42)$$

Die Gasphase wird im betrachteten Anwendungsbereich die konstante dynamische Viskosität  $\eta_{\text{gas}} = 10^{-5} \text{ Pa s}$  verwendet, die in guter Näherung mit den Reinstoffdaten von Ammoniak bei  $\vartheta = 20 \text{ °C}$  und  $p = 1 \text{ bar}$  übereinstimmt [75]. Diese Vereinfachung wird getroffen, da der Ammoniakanteil in der Gasphase sehr hoch ist. Genauere Formulierungen [25, 72] erhöhen lediglich den Rechenaufwand der Simulationen, ohne das Ergebnis entscheidend zu beeinflussen.

### B.2.2 Diffusionskoeffizient

Nach dem Ansatz von Frank [26] kann der binäre Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizient von Ammoniak in Wasser nach der Gleichung 43 berechnet werden. Die Gleichung gilt für flüssige Ammoniak/Wasser-Mischungen und wird vereinfachend auch für den in dieser Arbeit verwendeten Fickschen Diffusionskoeffizienten verwendet. Etwaige Unterschiede durch Nichtidealitäten der Mischung können mittels der Anpassung des Parameters  $\zeta$  ausgeglichen werden.

$$\frac{\mathcal{D}_{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}}}{\text{m}^2 \text{ s}^{-1}} = \left(1,65 + 2,47 \frac{x_{\text{NH}_3}}{\text{mol mol}^{-1}}\right) \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-16600}{\left(\frac{\mathcal{R}}{\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}\right) \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)}\right) \quad (43)$$

### B.2.3 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der flüssigen Mischung wird nach einem Ansatz von Conde [13] berechnet, siehe Gleichung 44.

$$\lambda = x_{\text{NH}_3} \cdot \lambda_{\text{NH}_3} + (1 - x_{\text{NH}_3}) \cdot \lambda_{\text{H}_2\text{O}} \quad (44)$$

Die Wärmeleitfähigkeit von Ammoniak bestimmt sich nach der Gleichung 45, die zugehörigen Koeffizienten sind in der Tabelle 12 hinterlegt.

$$\frac{\lambda_{\text{NH}_3}}{\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}} = \sum_{i=0}^2 \tilde{A}_i \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^i \quad (45)$$

**Tabelle 12:** Parameter zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Ammoniak

$\tilde{A}_0$	$\tilde{A}_1$	$\tilde{A}_2$
$8,902275 \cdot 10^2$	$-0,69235$	$-2,4010 \cdot 10^{-3}$

Die Wärmeleitfähigkeit von Wasser wird aus der IAPWS-Formulierung [71] übernommen, siehe Gleichung 46.

$$\frac{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}} = \lambda_0(T_R) + \lambda_1\left(\rho_R^{(m)}\right) + \lambda_2\left(T_R \cdot \rho_R^{(m)}\right) \quad (46)$$

Die Beiträge  $\lambda_0$ ,  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind in den Gleichungen 47 bis 54 dargestellt, die Tabelle 13 zeigt die Koeffizienten.

$$\lambda_0(T_R) = \sqrt{T_R} \cdot \sum_{k=0}^3 \tilde{a}_k T_R^k \quad (47)$$

$$\lambda_1(\rho_R^{(m)}) = \tilde{b}_0 + \tilde{b}_1 \cdot \rho_R^{(m)} + \tilde{b}_2 \cdot \exp\left[\tilde{B}_1 \cdot (\rho_R^{(m)} + \tilde{B}_2)^2\right] \quad (48)$$

$$\begin{aligned} \lambda_2(T_R, \rho_R^{(m)}) &= \left(\frac{\tilde{d}_1}{T_R^{10}} + \tilde{d}_2\right) \cdot \rho_R^{(m) \frac{9}{5}} \cdot \exp\left[\tilde{C}_1 \cdot \left(1 - \rho_R^{(m) \frac{14}{5}}\right)\right] \\ &+ \tilde{d}_3 \cdot \tilde{s} \cdot \rho_R^{(m) \tilde{Q}} \cdot \exp\left[\left(\frac{\tilde{Q}}{1 + \tilde{Q}}\right) \left(1 - \rho_R^{(m) 1 + \tilde{Q}}\right)\right] \\ &+ \tilde{d}_4 \cdot \exp\left(\tilde{C}_2 \cdot T_R^{\frac{3}{2}} + \frac{\tilde{C}_3}{\rho_R^{(m) 5}}\right) \end{aligned} \quad (49)$$

$$\tilde{Q} = 2 + \frac{\tilde{C}_5}{\Delta T_R^{\frac{3}{2}}} \quad (50)$$

$$\tilde{s} = \begin{cases} \frac{1}{\Delta T_R} & \text{für } T_R \geq 1 \\ \frac{C_6}{\Delta T_R^{\frac{3}{2}}} & \text{für } T_R < 1 \end{cases} \quad (51)$$

$$\Delta T_R = |T_R - 1| + \tilde{C}_4 \quad (52)$$

$$T_R = \frac{T}{647,26 \text{ K}} \quad (53)$$

$$\rho_R^{(m)} = \frac{\rho^{(m)}}{317,7 \text{ kg m}^{-3}} \quad (54)$$

**Tabelle 13:** Parameter zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit von Wasser

$i$	0	1	2	3	4	5	6
$\tilde{a}_i$	0,0102811	0,0299621	0,0156146	-0,00422464			
$\tilde{b}_i$	-0,397070	0,400302	1,060000				
$\tilde{B}_i$		-0,171587	2,392190				
$\tilde{C}_i$		0,642 857	-4,11717	-6,17937	0,00308976	0,0822994	10,0932
$\tilde{d}_i$		0,0701309	0,0118520	0,00169937	-1,0200		

### B.2.4 Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit der flüssigen Mischung wird vereinfachend durch lineare Interpolation aus den Reinstoffwerten von Ammoniak und Wasser bei  $T = 293,15 \text{ K}$  bestimmt [75].

Dabei gilt für den Reinstoffwert von Ammoniak  $a_{\text{NH}_3} = 0,17 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  und für reines Wasser  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ .

## C Ergänzungen zur Modellierung

### C.1 Sherwood-Korrelationen für Membrankontaktoren

In diesem Abschnitt werden unterschiedliche Sherwood-Korrelationen vorgestellt, die für die Längsanströmung von Membranbündeln im Mantelraum entwickelt wurden. Sie wurden von unterschiedlichen Forschergruppen für spezielle Modulgeometrien angepasst. Der Stoffübergang ist stark von der Packungsdichte abhängig, aber auch vom Ringspalt zwischen Membranbündel und Gehäuse. Daher ist auch die Anpassung des Parameters  $\zeta$  stark von der Korrelation abhängig – zum Vergleich werden die jeweiligen Anpassungen in den folgenden Übersichten mit aufgeführt.

Die Tabelle 14 zeigt zwei Korrelationen für das Membranmodul I mit einer Hohlfaser. Dabei wurde die erstgenannte Korrelation nach Yang [79] im Modell verwendet, die zweite wäre eine Alternative in Anlehnung an die korrespondierende Nu-Korrelation aus dem VDI-Wärmeatlas [75]. Sie ist aber weniger geeignet, da der Parameter  $\zeta$  mit 3,2 einen deutlich höheren Wert annehmen muss, um die experimentellen Daten mit den Simulationen nachzubilden. Die charakteristische Länge für das Membranmodul I ist in der Gleichung 55 definiert.

$$l_{\text{char}} = d_{\text{H}} = d_{\text{Ma}, i} - d_{\text{HF}, a} \quad (55)$$

Für die Membranmodule II und III ist in der Tabelle 15 eine Auswahl der verfügbaren Korrelationen dargestellt. Die erstgenannte Korrelation nach Costello [14] wurde im Modell für das Membranmodul II verwendet, da die Packungsdichte am besten übereinstimmt. Die charakteristische Länge entspricht für diese Korrelationen dem hydraulischen Durchmesser, wie in der Gleichung 56 gezeigt.

$$l_{\text{char}} = d_{\text{H}} = 4 \cdot \frac{A_{\text{Ma}, i} - n_{\text{HF}} \cdot A_{\text{HF}, a}}{\pi d_{\text{Ma}, i} + n_{\text{HF}} \cdot \pi d_{\text{HF}, a}} = \frac{d_{\text{Ma}, i}^2 - n_{\text{HF}} \cdot d_{\text{HF}, a}^2}{d_{\text{Ma}, i} + n_{\text{HF}} \cdot d_{\text{HF}, a}} \quad (56)$$

Tabelle 14: Sherwood-Korrelationen für das Membranmodul I

Autor(en)	Korrelation	Gültigkeit	$\zeta$	Modulcharakteristika, Bemerkungen
Yang, Cussler (1986) [79]	$Sh = 1,25 \cdot \left( Re \frac{d_H}{l_{HF}} \right)^{0,93} Sc^{0,33}$	$0,5 < Re < 500$ $\phi = 0,03$	1,2	Sehr geringe Packungsdichte, daher ganz gut geeignet; dennoch handelt es sich nicht um eine einzelne Hohlfasern; Anwendung: Desorption von $O_2$ aus $H_2O$ in $N_2$ .
VDI-WA [75]	$Sh = (Sh_1^3 + Sh_2^3)^{1/3}$ $Sh_1 = 3,66 + 1,2 \cdot \left( \frac{d_{Ma,i}}{d_{HF,a}} \right)^{-0,8}$ $Sh_2 = 1,615 \left( 1 + 0,14 \cdot \left( \frac{d_{Ma,i}}{d_{HF,a}} \right)^{-0,5} \right) \cdot \left( Re Sc \frac{l_{char}}{l_{HF}} \right)^{1/3}$	$Re < 2300$	3,2	Analog zur Nu-Korrelation für einen Ringspalt.

Tabelle 15: Sherwood-Korrelationen für die Membranmodule II und III

Autor(en)	Korrelation	Gültigkeit	$\zeta$	Modulcharakteristika, Bemerkungen
Costello et al. (1993) [14]	$Sh = (0,53 - 0,58 \cdot \phi) \cdot Re^{0,33} \cdot Sc^{0,33}$	$21 < Re < 324$ $0,32 < \phi < 0,76$	0,20	Gut passende Packungsdichte, Module wurden für unterschiedliche Packungsdichten untersucht; Anwendung: Desorption von O <sub>2</sub> aus H <sub>2</sub> O in N <sub>2</sub> .
Prasad, Sirkar (1988) [59]	$Sh = 5,8 \cdot [d_H \cdot (1 - \phi)] / HF \cdot Re^{0,6} \cdot Sc^{0,33}$	$0 < Re < 500$ , $0,04 < \phi < 0,4$	1,50	Aufbau ähnlich wie in dieser Arbeit; Packungsdichte innerhalb der hier angegebenen Grenze; unterschiedliche Module; Anwendung: Extraktion, unterschiedliche Stoffpaarungen.
Asimakopoulou, Karabelas (2006) [6]	$Sh = 1,45 (Re \cdot Sc \cdot d_{HF} / l)^{0,33}$	$0,05 < \phi < 0,45$	0,65	Module mit unterschiedlichen Packungsdichten Anwendung: Extraktion, unterschiedliche Stoffpaarungen.
Yang, Cussler (1986) [79]	$Sh = 1,25 \cdot (Re \cdot d_H / HF)^{0,93} \cdot Sc^{0,33}$	$0,5 < Re < 500$ $\phi = 0,03$	0,85	Sehr geringe Packungsdichte; Anwendung: Desorption von O <sub>2</sub> aus H <sub>2</sub> O in N <sub>2</sub> .
Yang, Cussler (1986) [79]	$Sh = 0,24$	$0,5 < Re < 500$ $\phi = 0,40$	14,0	Packungsdichte stimmt einigermaßen überein, Korrelation scheint aber sehr speziell zu sein; Anwendung: Desorption von O <sub>2</sub> aus H <sub>2</sub> O in N <sub>2</sub> .
Wickramasinghe et al. (1992) [78]	$Sh = 0,019 \cdot Gz$	$Gz < 60$	2,45	Kommerzielle Module: Hoechst-Celanese 5010-8010 und 5010-8020; Anwendung: Desorption von O <sub>2</sub> aus H <sub>2</sub> O in N <sub>2</sub> .
Dahuron, Cussler (1988) [19]	$Sh = 8,8 \cdot (Re \cdot d_H / l) \cdot Sc^{0,33}$	Laminare Strömung außerhalb der Membran	0,20	60 Hohlfasern ohne Angabe der Packungsdichte; Anwendung: Extraktion von Proteinen.
VDI-WA [75]	$Sh = (Sh_1^3 + 0,7^3 + (Sh_2 - 0,7)^3)^{1/3}$ $Sh_1 = 3,66$ $Sh_2 = 1,615 \cdot (Re \cdot Sc \cdot l_{char} / HF)^{1/3}$		0,13	Analog zur Nu-Korrelation für die Durchströmung eines nicht-kreisförmigen Rohres.

## C.2 Strömung durch Poren

Bei der Strömung durch eine Pore können je nach Größe der Pore und der Teilchen unterschiedliche Transportmechanismen überwiegen. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen der Knudsen-Diffusion und der Porenkonvektion, der zusätzlich eine gewöhnliche Diffusion überlagert sein kann [17, 41]. Im hier betrachteten Fall wird die Mehrkomponentendiffusion nicht betrachtet, da der Wasseranteil in der Gasphase sehr gering ist. Daher wird lediglich der Stofftransport des Ammoniaks durch die Pore berücksichtigt.

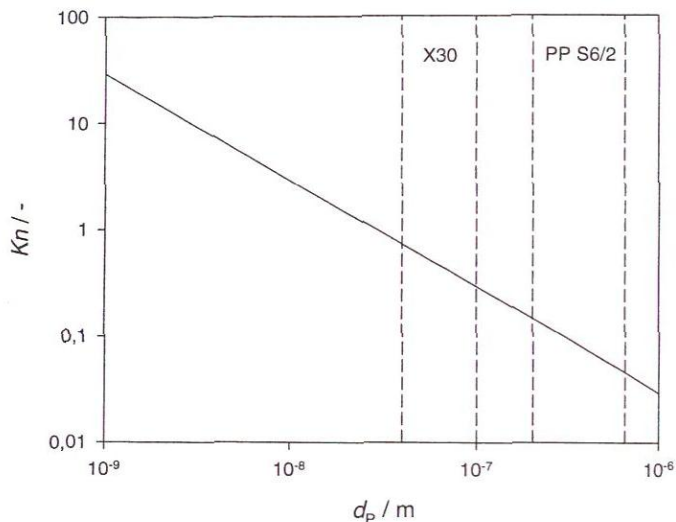
Zur Ermittlung des vorherrschenden Transportmechanismus wird die so genannte Knudsen-Zahl  $Kn$ , siehe Gleichung 57, herangezogen. Die Knudsen-Zahl beschreibt das Verhältnis von der mittleren freien Weglänge  $\Lambda$  eines Moleküls zum Porendurchmesser  $d_p$ .

$$Kn = \frac{\Lambda}{d_p} \quad (57)$$

Ist die Knudsen-Zahl größer als 1, so überwiegen Stöße mit der Porenwand im Vergleich zu Stößen zwischen den Molekülen, die Knudsen-Diffusion überwiegt. Für Knudsen-Zahlen kleiner 1 ist der Mechanismus der Porenkonvektion dominant. Die mittlere freie Weglänge ist über die Gleichung 58 definiert und über das molare Volumen  $v$  insbesondere von Druck und Temperatur abhängig. Der Moleküldurchmesser von Ammoniak beträgt  $\bar{\sigma}_{\text{NH}_3} = 3,376 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  [24].

$$\Lambda = \frac{v}{\sqrt{2}\pi \cdot \bar{\sigma}^2 \cdot N_A} \quad (58)$$

Die Knudsen-Zahlen für die beiden verwendeten Membrantypen PP S6/2 und X30 sind in der Abbildung 47 dargestellt. Die Knudsen-Zahlen wurden bei 293,15 K und 2,5 bar berechnet. Für beide Membranen sind jeweils die Bereiche zwischen dem mittleren Porendurchmesser (Nenn-Porendurchmesser) und dem maximalen Porendurchmesser angegeben, die Knudsen-Zahl ist für alle betrachteten Fälle kleiner als 1. Obwohl [36] vorschlägt, im so genannten Übergangsbereich  $0,01 < Kn < 1$  mit einer Überlagerung von Konvektion und Knudsen-Diffusion zu rechnen, wird hier ausschließlich der Konvektionsanteil berücksichtigt und damit der Stoffstrom geringfügig unterschätzt. Abschätzende Rechnungen haben ergeben, dass der Anteil der Knudsen-Diffusion den Stofftransportwiderstand in der Pore um maximal 20 % reduziert. Da der Stofftransportwiderstand der Pore im Membranabsorptionsprozess eine geringe Rolle spielt, hat der Anteil der Knudsen-Diffusion einen sehr kleinen Einfluss auf den absorbierten Ammoniakstrom und wird daher vernachlässigt.



**Abbildung 47:** Knudsen-Zahl  $Kn$  in Abhängigkeit vom Porendurchmesser  $d_p$  ( $T = 293,15 \text{ K}$ ,  $p = 2,5 \text{ bar}$ ) für die beiden verwendeten Hohlfasermembranen X30 und PP S6/2

Im Folgenden sind die Ansätze für Porenkonvektion und Knudsen-Diffusion vollständig dargestellt.

### C.2.1 Porenkonvektion

Bei einer Porenkonvektion wird der Stoffstrom nach der Gleichung 4 aus Kapitel 3.2.1 beschrieben. Diese Gleichung, die auf der Hagen-Poiseuille-Gleichung basiert, lässt sich aus der Formel für den Druckverlust einer laminaren Rohrströmung herleiten, siehe Gleichungen 59 bis 64.

Für gerade Rohrleitungen gilt:

$$\frac{\Delta p}{\rho^{(m)}} = \tilde{\lambda} \cdot \frac{l}{d} \cdot \frac{v^2}{2} \quad (59)$$

Für den Rohrreibungsbeiwert gilt im laminaren Fall:

$$\tilde{\lambda} = \frac{64}{Re} \quad (60)$$

Mit der Reynolds-Zahl und der Kontinuitätsgleichung ergibt sich, umgeformt nach dem Massenstrom, die Gleichung 61.

$$\dot{m} = \frac{A \cdot d^2}{32\nu \cdot l} \cdot \Delta p \quad (61)$$

Ersetzt man den Porendurchmesser durch den Porenradius, die kinematische durch die dynamische Viskosität, und dann die Dichte über das ideale Gasgesetz, folgt daraus die Gleichung 62.

$$\dot{m} = \frac{A \cdot R_p^2 \cdot p \cdot M_i}{8\eta \cdot \mathcal{R} \cdot T} \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad (62)$$

Setzt man nun das arithmetische Mittel zwischen dem Gasdruck im Bulk  $p_{\text{gas}}^\infty$  und dem Gleichgewichtsdruck  $p_{\text{gas}}^{\text{GG}}$  an der Phasengrenze für den Druck  $p$  ein und die Differenz aus den beiden Werten als  $\Delta p$ , teilt gleichzeitig die Gleichung durch die Molmasse  $M_i$ , so erhält man die Gleichung 63.

$$\frac{\dot{m}}{M_i} = \frac{A \cdot R_p^2}{8\eta \cdot \mathcal{R} \cdot T} \cdot \frac{p_{\text{gas}}^\infty + p_{\text{gas}}^{\text{GG}}}{2} \cdot \frac{p_{\text{gas}}^\infty - p_{\text{gas}}^{\text{GG}}}{l} \quad (63)$$

Schließlich werden die Druckterme zusammengefasst, als Länge die Membrandicke ( $l = \delta$ ) eingesetzt und beachtet, dass statt der gesamten Membranoberfläche  $A_M$  lediglich die reduzierte Fläche  $A = \varepsilon \cdot A_M$  und beim durchströmten Weg die Tortuosität  $\tau$  berücksichtigt werden müssen, siehe Gleichung 64.

$$\dot{n} = \frac{\varepsilon \cdot A_M}{16 \cdot \delta \cdot \eta \cdot \mathcal{R} \cdot T} \cdot \frac{R_p^2}{\tau} \cdot (p_{\text{gas}}^\infty - p_{\text{gas}}^{\text{GG}}) \quad (64)$$

## C.2.2 Knudsen-Diffusion

Der Stoffstrom bei einer Knudsen-Diffusion durch eine Membran mit der Porosität  $\varepsilon$  und einer Tortuosität  $\tau$  lässt sich nach der Gleichung 65 berechnen.

$$\dot{n} = \frac{A_M \cdot \varepsilon \cdot \mathcal{D}_i^{\text{Kn}}}{\mathcal{R} \cdot T \cdot \tau} \cdot \frac{p_{\text{gas}}^\infty - p_{\text{gas}}^{\text{GG}}}{\delta} \quad (65)$$

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient der Komponente  $i$  ist über die Gleichung 66 definiert.

$$\mathcal{D}_i^{\text{Kn}} = \frac{4}{3} \cdot R_p \cdot \sqrt{\frac{2\mathcal{R} \cdot T}{\pi \cdot M_i}} \quad (66)$$

## D Komponenten und Messinstrumente

### D.1 Laboranlage

In der Tabelle 16 sind die wesentlichen Komponenten der Laboranlage aufgelistet, die Messinstrumente sind separat in der Tabelle 17 verzeichnet.

**Tabelle 16:** Komponenten der Laboranlage

Bezeichnung	Typ	Hersteller
Druckbehälter	AR 40703, Durchmesser: 273 mm, Höhe: 500 mm, Füllmenge: 25 Liter	Apparatebau Rathenow, Rathenow
Filter	Kerzenfiltergehäuse EIT-057-10252 mit Filterkerzen EIT-057-10624 (Feinheit 100 $\mu\text{m}$ ) und EIT-057-10540 (Feinheit 10 $\mu\text{m}$ )	Elsässer Industrietechnik, Nufringen
Zahnradpumpe	Typ BVP-Z, 40 – 3950 ml/min	Ismatec, Wertheim
Kryostat	Phoenix P1-C41P	ThermoHaake, Karlsruhe
Multimeter	Integra Series 2100	Keithley Instruments, Cleveland, Ohio, USA
Armaturen	Nadel- und Absperrventile, Kupplungen, T-Stücke, Metallschläuche unterschiedlicher Typen	Parcom, Bad Schönborn

Tabelle 17: Messinstrumente der Laboranlage

Bezeichnung	Typ	Hersteller
Temperaturen	Widerstandsthermometer Pt100 A 20/10, 4-Leiter-Technik, Ungenauigkeit $\pm 0,05$ K	Electronic Sensor, Heilbronn
Volumenstrom Lösung	Flügelrad-Durchflussmessgerät, DF-K Messbereich 0,2 – 2,5 l/min, Ungenauigkeit $\pm 0,06$ l/min	Kobold, Hofheim/Taunus
Volumenstrom Ammoniak	Massenstromregler 1259-CY, Messbereich 0,1 – 20 sl/min, Ungenauigkeit: lt. Hersteller: $\pm 0,2$ sl/min, Abschätzung ITT: Istwert bis zu 10 % höher als Anzeigewert	MKS Instruments, München
Druck Ammoniak	Bourdon-Vakuummeter AAI-10-420 153, Messbereich 0 – 4 bar	Jumo, Fulda
Differenzdrücke	Differenzdrucksensor 1151 DP, Messbereich 0 – 20 mbar bzw. -930 – 930 mbar, Ungenauigkeit $\pm 0,05$ mbar bzw. $\pm 5$ mbar	Emerson, Wessling
Füllstand Druckbehälter	kapazitive Messsonde EL 21	VEGA, Schiltach
Ammoniak- konzentration	Coriolis-Durchflussmessgerät Promass 80 F, Ungenauigkeit $\pm 0,015$ mol/mol	Endress+Hauser, Reinach, Schweiz

## D.2 Absorptionskälteanlage

Die Absorptionskälteanlage stammt von der Firma Transparent Energy Systems, enthält aber mehrere zugekaufte Komponenten. Das detaillierte Anlagenschema ohne Versorgungskreisläufe ist in der Abbildung 48 dargestellt. Die Versorgungskreisläufe, die Membranabsorberschaltung sowie die gesamte Instrumentierung wurden in Stuttgart konzipiert und umgesetzt. Die wichtigsten Komponenten sind in den Tabellen 18, 20 und 22 aufgelistet, die Messinstrumente in den Tabellen 19, 21 und 23.

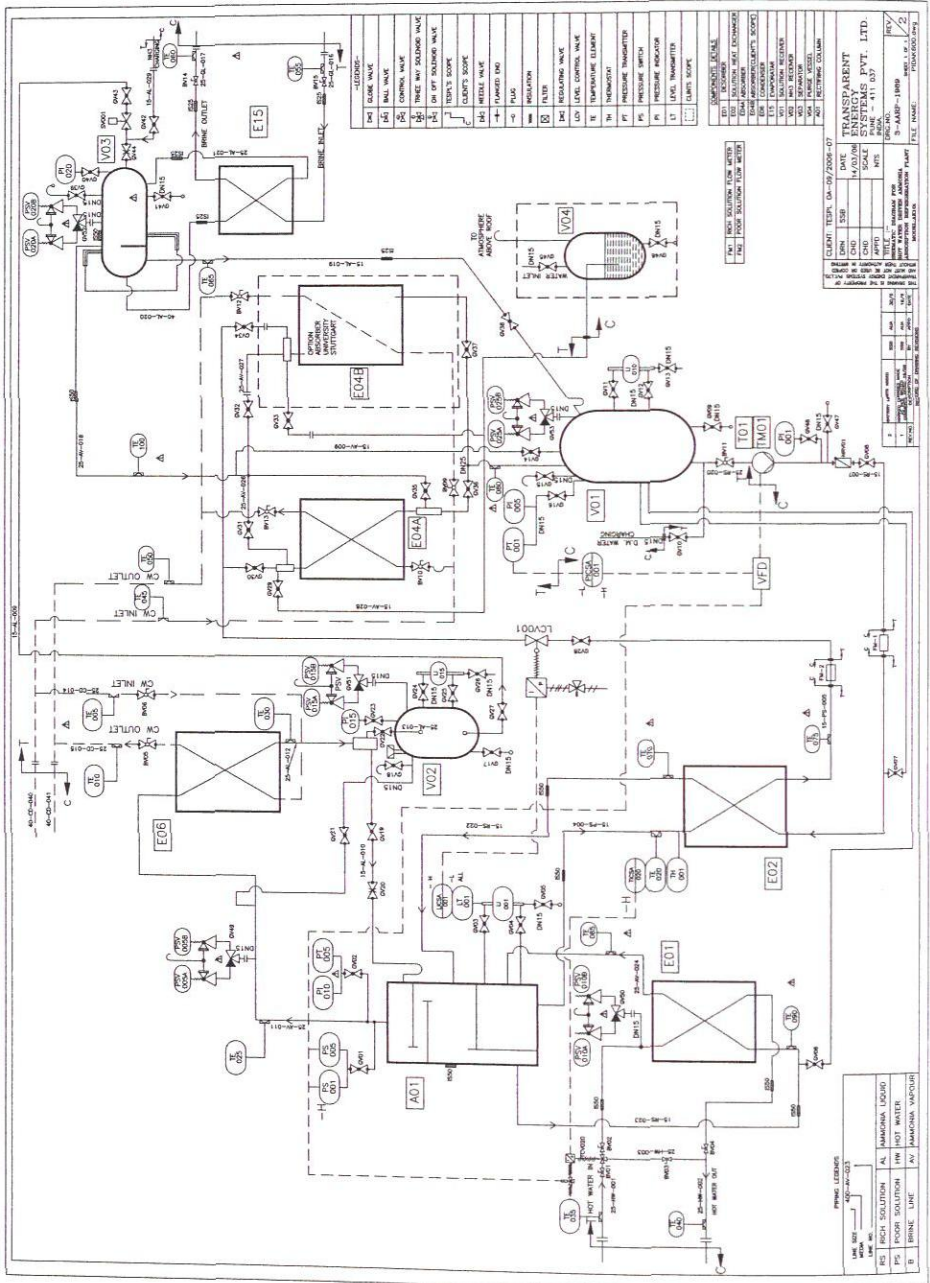


Abbildung 48: Anlagenschema der Absorptionskälteanlage von Transparent Energy Systems Pvt. Ltd. mit Bezeichnung aller Apparate, Behälter und Messstellen

Tabelle 18: Komponenten der Absorptionskälteanlage

Bezeichnung	Typ	Hersteller
Absorptionskälteanlage	AK-10	Transparent Energy Systems, Pune, Indien
Lösungspumpe P4	Membranpumpe DS-50	Bhide & Sons, Sangli, Indien
Verdampfer E15	Plattenwärmeübertrager Alfa Nova HP 52-20H	Alfa Laval, Lund, Schweden
Kondensator E06	Plattenwärmeübertrager Alfa Nova HP 52-20H	Alfa Laval, Lund, Schweden
Absorber E04A	Plattenwärmeübertrager Alfa Nova HP 52-50H	Alfa Laval, Lund, Schweden
Lösungswärmeübertrager E02	Plattenwärmeübertrager Alfa Nova HP 52-29H	Alfa Laval, Lund, Schweden
Desorber E01	Plattenwärmeübertrager Alfa Nova HP 27-80H	Alfa Laval, Lund, Schweden
Frequenzumrichter	FR-S 540	Mitsubishi Electric, Ratingen
Durchflussarme Lösung	Regelventil, pneumatische Steuerung, Typ 110	Pneucon Valves, Thane, Indien
Durchfluss Ammoniak	Drosselventil und: Magnetventil EVRS 3	Herl, Köln  Danfoss, Nordborg, Dänemark
Armaturen	Absperrventile	Herl, Köln
Ammoniak-sammler V02	Druckbehälter AR 40703, Durchmesser: 273 mm, Höhe: 500 mm, Füllmenge: 25 Liter	Apparatebau Rathenow, Rathenow
Druckschalter	RT6AS, Notaus bei 20 bar	Danfoss, Nordborg, Dänemark
Sicherheitsventile	ARI-SAFE TC - TRD 421 55942	ARI, Schloss Holte-Stukenbrock

Tabelle 19: Messinstrumente der Absorptionskälteanlage

Bezeichnung	Typ	Hersteller
Temperaturen	Widerstandsthermometer Pt100, 3-Leiter-Technik, Ungenauigkeit $\pm 1$ K	Radix, Mumbai, Indien
Verdampfer- druck	piezoresistiver Transmitter S-10, Messbereich 0 – 6 bar, Ungenauigkeit $\pm 15$ mbar	Wika, Klingenberg
Kondensator- druck	piezoresistiver Transmitter S-10, Messbereich 0 – 25 bar, Ungenauigkeit $\pm 63$ mbar	Wika, Klingenberg
Behälterdrücke	Bourdon-Manometer, Messbereich 0 – 40 bar	Wika, Klingenberg
Füllstand Kolonne	Differenzdruck-Transmitter 1151 DP	Rosemount, Bhopal, Indien
Ammoniak- konzentration und Massenströme	Coriolis-Durchflussmessgerät H250 Promass 80 F, Ungenauigkeit Konz. $\pm 0,015$ mol/mol, Ungenauigkeit Massenstrommessung $\pm 0,25$ % vom Messwert, maximaler Durchfluss 2000 kg/h	Endress+Hauser, Reinach, Schweiz
Gaswarn- sensoren	2 Gasmessanlagen GMA 81A mit den Sensoren MWG WT 0238, Notaus bei 20 Vol.-% UEG und: CS21, Alarm bei 200 ppm	GfG, Dortmund
Schaltschrank		Götz Elektrotechnik, Weilheim/Teck
D/A-Wandler	I-87013, I-87017, I-87024 im Gehäuse I-87K8	Spectra, Leinfelden-Echterdingen

**Tabelle 20:** Komponenten der Versorgungskreisläufe

Bezeichnung	Typ	Hersteller
Pumpe Kühlsole	IN-V2-20, 0,37 kW, Förderhöhe (ausgelegt): 15 m	Speck Pumpen, Roth
Pumpe Kühlwasser	IN-V4-40, 0,75 kW, Förderhöhe (ausgelegt): 28 m	Speck Pumpen, Roth
Pumpe Heißwasser	IN-V4-20, 0,37 kW, Förderhöhe (ausgelegt): 16 m	Speck Pumpen, Roth
Frequenz- umrichter	FR-S 540	Mitsubishi Electric, Ratingen
Strömungs- erhitzer WÜ3	HF/SE-22	Elmess, Uelzen
Durchfluss Uni-Kühlwasser	Regelventil, pneumatische Steuerung, Typ 3241	Samson, Frankfurt am Main
Durchflusst Rücklauf Kühlwasser	Regelventil, pneumatische Steuerung, Typ 3241	Samson, Frankfurt am Main
Wärmeübertrager WÜ1 und WÜ2	Plattenwärmeübertrager L25-10-GG	GEA Ecoflex, Sarstedt
Schmutzfänger Kühlwasser, Kühlsole	DIN 2999	Schoch Edelstahl, Hausach
Schmutzfänger Heißwasser	SF6.00	Mankenberg, Lübeck
Rückschlag- ventile	DIN 2999	Schoch Edelstahl, Hausach

**Tabelle 21:** Messinstrumente der Versorgungskreisläufe

Bezeichnung	Typ	Hersteller
Temperaturen	Widerstandsthermometer Pt100 A 20/10, 4-Leiter-Technik, Ungenauigkeit $\pm 0,05$ K	Electronic Sensor, Heilbronn
Durchfluss- messung	Schwebekörper-Durchflussmessgeräte, H250 M9, Genauigkeitsklasse 1,6 (nach VDI/VDE 3513)	Krohne, Duisburg

**Tabelle 22:** Komponenten des Membranabsorbers

Bezeichnung	Typ	Hersteller
Wärmeübertrager	Plattenwärmeübertrager Alfa Nova 14-20H	Alfa Laval, Lund, Schweden
Armaturen	Ventile, Verschraubungen, Edelstahlschläuche, Rohrleitungen	Herl, Köln, Bendler, Kämpfelbach-Bilfingen, Swagelok, Stuttgart, Edelstahlservice, Sulz, Witzenmann, Kieselbronn
Filter	Kerzenfiltergehäuse EIT-057-10252 mit Filterkerze EIT-057-10540 (Feinheit 10 $\mu\text{m}$ )	Elsässer Industrietechnik, Nufingen

**Tabelle 23:** Messinstrumente des Membranabsorbers

Bezeichnung	Typ	Hersteller
Temperaturen	Widerstandsthermometer Pt100 A 20/10, 4-Leiter-Technik, Ungenauigkeit $\pm 0,05$ K	Electronic Sensor, Heilbronn
Ammoniakstrom zum MA	Schwebekörper-Durchflussmessgerät, H250 M9, Genauigkeitsklasse 1,6 (nach VDI/VDE 3513)	Krohne, Duisburg
Differenzdruck Gas – LM	Differenzdrucksensor IDP-10, Messbereich -1000 – 1000 mbar, Ungenauigkeit $\pm 2$ mbar	Foxboro Eckardt, Stuttgart
Druckverlust LM	Differenzdrucksensor IDP-10, Messbereich 0 – 500 mbar, Ungenauigkeit $\pm 0,5$ mbar	Foxboro Eckardt, Stuttgart

## E Messdaten

### E.1 Laborversuche

In der Laboranlage wurden Messungen mit den Membranmodulen I, II und III durchgeführt. Dargestellt sind die Temperaturen des Lösungsmittels vor und nach der Absorption, die Temperatur des zugeführten Ammoniaks, die Volumenströme und Drücke des Lösungsmittels und des Ammoniaks sowie die Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels am Moduleintritt.

#### E.1.1 Membranmodul I

Für das Membranmodul I wurde jeweils eine Messreihe für die Drücke 2,0, 2,5 und 3,0 bar für das Lösungsmittel im Lumen und im Mantelraum durchgeführt.

**Tabelle 24:** Messergebnisse mit Membranmodul I, Lösungsmittel im Lumen,  $p_{\text{gas}} \approx 2,0$  bar

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{cin}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
2,00	1,95	0,57	0,884	0,356	17,88	19,83	27,51	2,32	1,018
2,00	1,65	0,57	0,882	0,361	18,02	19,72	27,64	1,93	0,844
2,00	1,46	0,52	0,881	0,365	17,84	19,53	27,24	1,70	0,744
2,01	1,26	0,52	0,876	0,380	17,90	19,44	26,90	1,71	0,751
2,00	1,47	0,57	0,877	0,379	18,02	19,28	24,49	1,60	0,701
1,99	1,45	0,57	0,869	0,403	17,95	19,20	27,27	1,28	0,559
2,01	1,58	0,57	0,863	0,423	18,04	18,79	24,64	0,75	0,327
2,00	1,58	0,57	0,859	0,436	17,80	18,56	25,89	0,68	0,298

**Tabelle 25:** Messergebnisse mit Membranmodul I, Lösungsmittel im Lumen,  $p_{\text{gas}} \approx 2,5$  bar

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
2,50	2,49	0,57	0,884	0,356	18,03	20,25	27,56	2,84	1,244
2,50	2,12	0,57	0,882	0,362	18,01	20,14	27,39	2,66	1,168
2,50	1,56	0,58	0,881	0,366	17,95	20,06	27,18	2,64	1,155
2,50	1,56	0,62	0,876	0,380	17,92	19,89	27,14	2,67	1,170
2,51	1,98	0,57	0,876	0,381	18,06	19,80	24,91	2,41	1,056
2,50	1,56	0,57	0,870	0,401	17,83	19,57	28,31	2,12	0,929
2,50	2,06	0,57	0,865	0,415	17,97	19,35	29,51	1,47	0,643
2,51	2,06	0,59	0,866	0,413	18,03	19,10	20,99	1,50	0,659
2,50	2,07	0,57	0,863	0,423	18,04	19,17	25,55	1,46	0,640
2,49	2,07	0,57	0,858	0,437	17,98	19,15	25,74	1,31	0,572
2,50	2,07	0,57	0,857	0,441	17,95	19,07	28,76	1,12	0,492
2,51	2,11	0,57	0,854	0,450	18,08	19,21	29,53	1,14	0,499

**Tabelle 26:** Messergebnisse mit Membranmodul I, Lösungsmittel im Lumen,  $p_{\text{gas}} \approx 3,0$  bar

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
3,00	2,06	0,57	0,880	0,368	17,87	20,56	29,52	3,66	1,606
3,00	2,06	0,57	0,876	0,382	17,90	20,57	27,08	3,57	1,564
3,01	2,07	0,57	0,876	0,383	18,00	20,31	25,40	3,13	1,371
3,01	2,07	0,57	0,869	0,405	17,94	20,24	29,85	2,99	1,309
3,02	2,58	0,58	0,865	0,415	17,84	19,66	30,33	2,20	0,962
3,00	2,55	0,58	0,866	0,414	17,97	19,44	23,07	2,21	0,968
3,00	2,57	0,57	0,864	0,419	17,94	19,61	24,61	2,33	1,022
3,01	2,58	0,57	0,862	0,424	18,14	19,77	26,13	2,25	0,987
3,00	2,58	0,57	0,858	0,437	18,01	19,61	26,60	2,01	0,882
3,00	2,57	0,57	0,857	0,441	17,91	19,45	29,99	1,90	0,834
3,01	2,58	0,57	0,854	0,450	18,01	19,54	29,91	1,79	0,785

**Tabelle 27:** Messergebnisse mit Membranmodul I, Lösungsmittel im Mantelraum,  
 $p_{\text{gas}} \approx 2,0$  bar

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
2,00	1,87	0,57	0,890	0,336	18,00	18,83	27,06	0,63	0,274
2,00	1,90	0,57	0,891	0,332	17,97	18,63	23,94	0,66	0,288
2,00	1,91	0,56	0,889	0,339	17,94	18,59	24,64	0,58	0,253
2,00	1,90	0,57	0,891	0,332	17,97	18,63	23,94	0,66	0,288
2,00	1,91	0,56	0,889	0,339	17,94	18,59	24,64	0,58	0,253
1,99	1,87	0,57	0,886	0,349	17,91	18,64	26,69	0,54	0,238
2,01	1,90	0,57	0,884	0,354	17,91	18,63	26,72	0,51	0,222
1,99	1,88	0,57	0,884	0,357	17,99	18,62	25,60	0,50	0,219
2,01	1,89	0,57	0,881	0,365	17,95	18,66	25,41	0,48	0,211
1,99	1,81	0,57	0,877	0,377	18,08	18,81	27,39	0,48	0,209
2,01	1,93	0,57	0,875	0,384	17,96	18,56	25,88	0,46	0,200
2,00	1,89	0,57	0,872	0,394	18,00	18,49	24,31	0,44	0,193

**Tabelle 28:** Messergebnisse mit Membranmodul I, Lösungsmittel im Mantelraum,  
 $p_{\text{gas}} \approx 2,5$  bar

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
2,50	2,44	0,57	0,891	0,333	17,97	18,81	24,81	0,87	0,380
2,50	2,41	0,59	0,889	0,340	17,97	18,76	25,21	0,84	0,368
2,50	2,44	0,57	0,891	0,333	17,97	18,81	24,81	0,87	0,380
2,50	2,41	0,59	0,889	0,340	17,97	18,76	25,21	0,84	0,368
2,50	2,40	0,57	0,886	0,350	17,95	18,83	28,24	0,80	0,350
2,49	2,43	0,57	0,884	0,356	18,05	18,97	27,19	0,76	0,331
2,51	2,39	0,57	0,884	0,357	17,99	18,72	25,96	0,73	0,321
2,51	2,42	0,57	0,882	0,364	17,85	18,65	26,08	0,73	0,321
2,51	2,44	0,56	0,878	0,376	18,01	18,87	26,53	0,74	0,323
2,51	2,41	0,57	0,875	0,385	17,95	18,68	26,35	0,72	0,317
2,51	2,38	0,57	0,872	0,396	17,97	18,71	25,95	0,68	0,300

**Tabelle 29:** Messergebnisse mit Membranmodul I, Lösungsmittel im Mantelraum,  
 $p_{\text{gas}} \approx 3,0$  bar

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
2,99	2,81	0,57	0,889	0,340	17,97	18,95	23,10	1,09	0,479
3,00	2,87	0,57	0,887	0,347	17,97	19,01	27,94	1,07	0,471
3,01	2,92	0,57	0,885	0,353	17,98	19,05	28,40	1,01	0,441
2,99	2,92	0,58	0,883	0,360	17,98	18,90	27,14	0,92	0,402
3,02	2,94	0,57	0,880	0,369	17,91	18,90	25,54	0,92	0,404
2,98	2,95	0,57	0,878	0,376	17,86	18,83	27,52	0,95	0,417
3,01	2,92	0,57	0,874	0,387	17,95	18,81	26,68	0,93	0,407
3,00	2,89	0,59	0,871	0,398	18,10	18,91	25,29	0,92	0,403

### E.1.2 Membranmodul II

Mit dem Membranmodul II wurden mehrere Messreihen mit dem Lösungsmittel im Lumen durchgeführt. Bei 2,5 und 3,0 bar sind daher jeweils zwei Messreihen dargestellt, die auch beide in den Abbildungen im Hauptteil dieser Arbeit berücksichtigt sind. Darüber hinaus ist eine Messreihe bei einem geringeren Lösungsmittelvolumenstrom verfügbar, zum Messzeitpunkt war aber die Kalibrierung des Massenstromreglers veraltet, so dass zum direkten Vergleich auch noch eine weitere Messreihe mit dem Standardvolumenstrom von ungefähr 1,0 l/min tabelliert ist; sie taucht aber lediglich im Vergleich mit den Messungen mit niedrigerem Volumenstrom in der Abbildung 23 im Kapitel 4.4.2 auf. Zusätzlich sind die Messwerte bei erhöhter Temperatur (37 °C) dargestellt.

Die letzten drei Tabellen in diesem Abschnitt zeigen die Messdaten mit Lösungsmittelströmung im Mantelraum der Module bei 2,5 und 3,0 bar, wobei die letzte Messreihe ohne Ablassen der Inertgase durchgeführt wurde und lediglich in der Abbildung 17 im Kapitel 4.3 verwendet wird.

Tabelle 30: Messergebnisse mit Membranmodul II, Lösungsmittel im Lumen,  $p_{\text{gas}} \approx 2,0$  bar

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
2,01	2,23	0,98	0,858	0,437	18,41	22,32	20,10	8,56	0,035
2,01	2,34	0,96	0,854	0,449	17,98	20,98	20,31	6,16	0,025
2,01	2,13	0,97	0,851	0,458	17,87	19,94	20,99	3,91	0,016
2,02	2,32	0,99	0,849	0,465	18,15	19,42	21,02	1,89	0,008
2,02	2,39	0,97	0,847	0,471	18,10	18,96	22,18	0,77	0,003
1,98	2,24	0,96	0,847	0,469	17,96	18,82	21,43	0,80	0,003
2,03	2,24	0,99	0,847	0,469	18,07	19,31	21,58	1,90	0,008
2,13	2,43	0,97	0,844	0,477	18,28	19,16	21,54	0,71	0,003

Tabelle 31: Messergebnisse mit Membranmodul II, Lösungsmittel im Lumen,  $p_{\text{gas}} \approx 2,5$  bar  
(erste Messreihe)

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
2,50	2,54	1,01	0,853	0,452	17,90	23,93	20,89	14,80	0,061
2,50	2,60	0,99	0,851	0,458	17,90	23,09	21,09	12,31	0,050
2,49	2,52	0,97	0,849	0,465	17,96	22,27	21,43	9,96	0,041
2,51	2,56	0,95	0,847	0,470	18,07	22,80	21,56	10,83	0,044
2,49	2,50	0,98	0,844	0,477	18,18	21,90	21,39	8,33	0,034
2,50	2,64	0,99	0,842	0,485	18,24	21,18	21,31	6,34	0,026
2,50	2,64	0,98	0,840	0,491	18,09	20,57	21,59	5,09	0,021
2,50	2,70	0,98	0,837	0,498	18,00	19,92	21,16	3,66	0,015
2,49	2,67	0,95	0,836	0,502	17,98	19,51	21,08	2,58	0,011
2,50	2,72	0,97	0,835	0,506	18,01	19,19	21,24	1,69	0,007
2,51	2,67	0,95	0,834	0,507	17,88	19,12	21,28	1,73	0,007

**Tabelle 32:** Messergebnisse mit Membranmodul II, Lösungsmittel im Lumen,  $p_{\text{gas}} \approx 2,5$  bar  
(zweite Messreihe)

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$P_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
2,50	2,30	0,96	0,856	0,444	18,19	23,63	27,14	14,00	0,057
2,50	2,35	0,95	0,854	0,451	18,05	23,10	28,21	12,97	0,053
2,50	2,40	0,96	0,851	0,457	17,97	22,63	27,47	11,98	0,049
2,50	2,44	0,93	0,850	0,463	17,97	22,30	28,12	11,01	0,045
2,50	2,48	0,94	0,848	0,468	17,97	21,91	28,32	10,01	0,041
2,50	2,52	0,95	0,846	0,474	17,97	21,55	28,29	8,99	0,037
2,50	2,56	0,94	0,844	0,479	17,99	21,17	28,45	7,99	0,033
2,50	2,60	0,93	0,842	0,485	18,00	20,77	28,27	6,97	0,029
2,50	2,60	0,93	0,842	0,485	18,00	20,77	28,27	6,97	0,029
2,50	2,63	0,93	0,840	0,490	18,02	20,42	28,65	6,03	0,025
2,50	2,68	0,93	0,838	0,496	18,01	20,03	27,56	4,98	0,020
2,50	2,68	0,95	0,837	0,499	17,99	19,82	21,08	4,97	0,020
2,50	2,72	0,95	0,836	0,503	18,09	19,57	23,00	4,00	0,016
2,50	2,73	0,95	0,835	0,504	18,04	19,58	23,94	3,98	0,016
2,50	2,79	0,94	0,833	0,511	18,08	19,16	23,82	2,61	0,011
2,50	2,79	0,94	0,832	0,513	18,03	18,90	26,38	2,04	0,008
2,50	2,81	0,94	0,831	0,515	18,12	18,73	24,58	1,43	0,006
2,50	2,83	0,93	0,830	0,519	18,14	18,64	23,17	0,98	0,004
2,50	2,83	0,93	0,830	0,519	18,01	18,49	24,90	0,81	0,003
2,50	2,86	0,94	0,829	0,520	18,13	18,52	27,71	0,54	0,002
2,50	2,86	0,94	0,829	0,521	18,06	18,41	27,30	0,29	0,001

**Tabelle 33:** Messergebnisse mit Membranmodul II, Lösungsmittel im Lumen,  $p_{\text{gas}} \approx 3,0$  bar  
(erste Messreihe)

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
3,00	3,04	1,00	0,853	0,453	17,98	26,62	20,92	22,56	0,092
3,04	3,09	0,95	0,850	0,460	17,93	25,93	21,12	19,69	0,081
3,05	3,09	0,94	0,848	0,467	18,02	25,27	21,56	17,17	0,070
3,02	3,12	0,95	0,847	0,470	18,12	25,66	21,66	18,53	0,076
3,03	3,03	1,00	0,844	0,480	18,15	24,59	21,49	16,19	0,066
3,03	3,08	1,00	0,841	0,487	18,03	23,83	21,97	14,43	0,059
2,50	2,71	0,96	0,835	0,506	17,98	19,18	21,25	1,69	0,007
2,75	2,79	0,98	0,835	0,505	17,99	20,80	21,25	6,05	0,025
2,75	2,79	0,96	0,835	0,505	17,96	20,79	21,26	6,05	0,025
2,75	2,79	0,96	0,835	0,506	17,93	20,77	21,29	6,05	0,025
2,75	2,79	0,96	0,835	0,506	17,93	20,76	21,32	6,04	0,025
3,05	3,01	0,95	0,838	0,496	18,03	23,24	21,46	12,56	0,051
3,02	3,03	0,99	0,837	0,500	17,97	22,69	21,23	11,41	0,047
3,00	3,07	0,96	0,835	0,503	17,97	22,21	21,22	10,04	0,041
3,00	3,04	1,02	0,835	0,506	17,91	21,77	22,39	9,43	0,039
3,04	3,03	0,95	0,834	0,508	17,94	21,61	21,64	8,43	0,035

**Tabelle 34:** Messergebnisse mit Membranmodul II, Lösungsmittel im Lumen,  $p_{\text{gas}} \approx 3,0$  bar  
(zweite Messreihe)

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
3,00	2,81	0,99	0,849	0,463	18,34	25,25	21,42	19,86	0,081
3,00	2,86	0,97	0,848	0,467	18,41	25,15	21,53	18,99	0,078
3,00	2,91	0,96	0,847	0,471	18,33	24,73	21,57	17,98	0,074
3,00	2,95	0,97	0,845	0,475	18,23	24,29	21,96	17,02	0,070
3,00	2,98	0,96	0,844	0,479	18,14	23,86	22,26	15,97	0,065
3,00	3,00	0,96	0,842	0,483	18,07	23,45	22,80	14,99	0,061
3,01	3,03	0,96	0,841	0,487	18,02	23,10	23,21	14,02	0,057
3,00	3,06	0,95	0,839	0,492	17,99	22,70	23,94	12,95	0,053
3,00	3,09	0,95	0,838	0,496	17,98	22,38	24,09	12,00	0,049
3,00	3,12	0,95	0,836	0,500	17,99	22,03	24,44	10,98	0,045
3,00	3,15	0,95	0,835	0,505	18,00	21,69	25,03	10,01	0,041
3,00	3,17	0,95	0,833	0,509	18,00	21,31	24,88	8,98	0,037
3,00	3,21	0,95	0,832	0,514	18,00	20,96	23,34	8,04	0,033
3,00	3,23	0,94	0,830	0,518	18,00	20,61	24,66	7,00	0,029
3,00	3,27	0,93	0,828	0,523	18,03	20,30	25,02	6,01	0,025
3,00	3,29	0,93	0,827	0,527	18,12	20,04	25,68	4,99	0,020
3,00	3,33	0,93	0,825	0,532	18,03	19,57	25,76	3,98	0,016
3,00	3,37	0,95	0,823	0,537	18,04	19,24	26,11	3,01	0,012
3,00	3,42	0,93	0,821	0,543	18,03	18,90	26,36	2,03	0,008

**Tabelle 35:** Messergebnisse mit Membranmodul II, Lösungsmittel im Lumen,  $p_{\text{gas}} \approx 3,0$  bar;  
Messreihe, die nur zum Vergleich mit der Messreihe mit niedrigerem Volumenstrom dient

$P_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$P_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
2,96	2,92	0,95	0,850	0,461	17,93	25,06	23,07	15,74	0,065
2,97	2,96	0,93	0,849	0,465	17,85	24,76	23,80	14,92	0,061
2,93	2,93	0,95	0,848	0,468	17,89	24,33	24,36	13,98	0,057
2,97	2,88	0,97	0,845	0,477	17,93	23,69	24,71	12,81	0,052
2,95	2,90	0,97	0,843	0,481	17,91	23,24	24,67	11,43	0,047
2,96	2,94	0,96	0,841	0,488	17,96	22,78	23,91	10,26	0,042
2,97	3,00	0,96	0,839	0,494	17,88	22,30	25,84	9,15	0,037
2,95	2,97	0,97	0,837	0,498	17,97	21,83	25,66	7,82	0,032
2,97	2,99	0,97	0,836	0,501	17,95	21,69	25,13	7,45	0,031
2,97	3,09	0,97	0,835	0,506	17,97	21,69	24,76	7,45	0,031
2,99	3,14	0,97	0,831	0,515	17,93	20,98	25,70	5,75	0,024
2,92	3,14	0,95	0,830	0,519	17,95	20,50	27,55	4,28	0,018
2,98	3,19	0,96	0,829	0,522	17,98	20,56	28,41	4,28	0,018
2,99	3,25	0,96	0,825	0,531	17,93	20,00	29,04	2,83	0,012
2,99	3,28	0,95	0,824	0,534	17,96	19,79	29,54	2,23	0,009
2,98	3,29	0,96	0,824	0,536	17,99	19,69	28,98	1,80	0,007
2,97	3,36	0,96	0,822	0,541	18,00	19,28	29,10	0,69	0,003
2,97	3,35	0,96	0,822	0,541	17,88	19,45	27,12	1,49	0,006
3,00	3,55	0,96	0,820	0,545	18,03	19,21	26,28	0,66	0,003

**Tabelle 36:** Messergebnisse mit Membranmodul II, Lösungsmittel im Lumen,  $p_{\text{gas}} \approx 3,0$  bar,  
 $\dot{V}_{\text{LM}} \approx 0,5$  l/min

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
2,99	3,07	0,47	0,849	0,465	17,71	28,55	26,80	12,46	0,051
2,99	3,09	0,47	0,844	0,478	17,83	27,24	28,03	10,23	0,042
2,99	3,03	0,47	0,842	0,485	17,89	26,42	28,31	9,42	0,039
2,99	3,07	0,47	0,840	0,490	17,87	26,09	28,06	9,00	0,037
2,99	3,09	0,45	0,838	0,495	17,83	25,71	28,25	7,87	0,032
2,99	3,12	0,47	0,836	0,503	17,57	24,56	28,63	7,19	0,029
2,99	3,19	0,47	0,832	0,513	17,77	23,61	28,30	5,42	0,022
2,99	3,17	0,47	0,832	0,514	17,65	23,47	29,29	5,43	0,022
2,99	3,24	0,47	0,830	0,519	17,61	22,85	28,84	4,68	0,019
2,99	3,25	0,47	0,829	0,521	17,83	22,58	28,93	3,99	0,016
3,00	3,13	0,47	0,829	0,522	18,13	22,42	23,07	4,10	0,017
2,99	3,15	0,47	0,827	0,527	17,94	21,90	24,53	3,52	0,014
2,99	3,14	0,46	0,826	0,530	17,89	21,55	24,63	2,98	0,012
2,99	3,48	0,47	0,826	0,530	17,76	21,76	27,01	3,08	0,013
3,00	3,35	0,47	0,825	0,533	17,76	21,66	26,81	3,08	0,013
2,99	3,17	0,47	0,824	0,534	17,75	21,04	25,74	2,51	0,010
2,99	3,19	0,47	0,824	0,536	17,79	20,67	26,43	1,84	0,008
2,98	3,25	0,46	0,820	0,545	17,81	19,92	24,45	0,92	0,004

**Tabelle 37:** Messergebnisse mit Membranmodul II, Lösungsmittel im Lumen,  
 $p_{\text{gas}} \approx 2,85 \text{ bar}$ ,  $\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} \approx 37 \text{ }^\circ\text{C}$

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
2,85	2,84	0,94	0,879	0,335	37,17	46,20	22,76	22,51	0,092
2,85	2,86	0,96	0,875	0,346	37,14	45,05	22,43	19,97	0,082
2,85	2,86	0,94	0,872	0,356	37,18	44,16	22,40	17,44	0,071
2,85	2,85	0,96	0,869	0,366	37,14	43,20	22,97	15,09	0,062
2,85	2,87	0,96	0,867	0,371	37,12	42,81	23,33	13,91	0,057
2,85	2,84	0,96	0,866	0,375	37,16	42,38	23,64	13,04	0,053
2,85	2,86	0,95	0,865	0,378	37,12	42,16	23,46	12,51	0,051
2,85	2,88	0,96	0,863	0,383	37,17	41,61	23,78	10,97	0,045
2,85	2,91	0,95	0,861	0,388	37,17	41,23	24,35	9,94	0,041
2,85	2,92	0,95	0,861	0,390	37,15	40,99	24,33	9,41	0,039
2,85	2,95	0,94	0,859	0,396	37,19	40,40	25,13	7,91	0,032
2,85	2,98	0,95	0,857	0,401	37,14	39,95	25,44	6,79	0,028
2,85	3,00	0,94	0,856	0,404	37,17	39,65	25,82	5,95	0,024
2,85	3,02	0,95	0,855	0,407	37,16	39,36	25,96	5,24	0,021
2,85	2,96	0,93	0,855	0,407	37,19	39,49	25,45	5,48	0,022
2,85	3,09	0,94	0,852	0,415	37,17	38,48	25,51	2,96	0,012
2,85	3,08	0,94	0,852	0,417	37,17	38,50	25,81	2,95	0,012
2,85	3,11	0,94	0,850	0,420	37,15	38,07	25,77	1,90	0,008
2,85	3,24	0,95	0,850	0,422	37,19	37,64	25,49	0,64	0,003
2,85	3,16	0,94	0,849	0,425	37,14	37,62	25,03	0,64	0,003

**Tabelle 38:** Messergebnisse mit Membranmodul II, Lösungsmittel im Mantelraum,  
 $p_{\text{gas}} \approx 2,5 \text{ bar}$

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
2,51	2,57	0,99	0,839	0,492	18,04	20,28	21,23	4,98	0,020
2,50	2,59	0,99	0,839	0,493	18,10	20,17	21,24	4,51	0,018
2,50	2,60	0,98	0,838	0,495	18,08	20,02	21,03	4,15	0,017
2,50	2,62	0,99	0,837	0,498	18,01	19,61	20,72	3,28	0,013
2,51	2,65	0,98	0,837	0,499	18,05	20,00	20,96	4,23	0,017
2,51	2,66	0,98	0,836	0,502	18,06	19,58	21,03	3,13	0,013
2,50	2,67	0,98	0,836	0,503	17,94	19,53	22,15	3,22	0,013
2,51	2,65	0,98	0,835	0,504	18,14	19,40	21,04	2,41	0,010

**Tabelle 39:** Messergebnisse mit Membranmodul II, Lösungsmittel im Mantelraum,  
 $p_{\text{gas}} \approx 3,0 \text{ bar}$

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} / \text{bar}$	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} / \text{bar}$	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} / \text{l/min}$	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} / \text{kg/l}$	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} / \text{mol/mol}$	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	$\dot{V}_{\text{NH}_3} / \text{sl/min}$	$j_{\text{NH}_3} / \text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$
3,00	3,03	0,94	0,831	0,516	18,04	20,96	21,01	7,96	0,033
3,00	3,06	0,95	0,830	0,518	18,02	20,92	21,02	7,99	0,033
3,00	3,08	0,95	0,830	0,519	18,02	20,75	20,86	7,51	0,031
3,00	3,09	0,94	0,829	0,521	18,04	20,61	20,71	7,04	0,029
3,00	2,96	0,93	0,829	0,520	18,15	21,10	21,09	7,96	0,033
3,00	3,03	0,93	0,829	0,522	18,15	20,93	21,01	7,54	0,031
3,00	3,05	0,94	0,828	0,524	18,13	20,63	20,70	6,99	0,029
3,00	3,07	0,95	0,827	0,527	18,09	20,41	20,48	6,49	0,027
3,00	3,09	0,96	0,826	0,529	18,01	20,18	20,31	6,03	0,025
3,00	3,11	0,94	0,825	0,531	18,02	20,00	20,14	5,47	0,022
3,00	3,13	0,95	0,824	0,534	18,05	19,85	20,01	5,00	0,020
3,00	3,16	0,95	0,823	0,537	18,03	19,51	19,68	4,00	0,016
3,00	3,17	0,95	0,822	0,540	18,06	19,37	19,50	3,49	0,014
3,00	3,18	0,94	0,821	0,542	18,02	19,18	19,39	3,00	0,012
3,01	3,14	0,94	0,821	0,543	17,98	19,08	19,19	3,00	0,012
3,00	3,17	0,95	0,820	0,544	18,09	19,03	19,16	2,53	0,010
3,00	3,18	0,91	0,820	0,546	18,08	18,87	18,99	2,01	0,008
3,00	3,19	0,93	0,819	0,548	18,07	18,68	18,83	1,50	0,006
3,00	3,22	0,94	0,818	0,552	17,99	18,51	18,69	1,16	0,005
3,02	3,26	0,91	0,816	0,555	18,08	18,40	18,52	0,60	0,002

**Tabelle 40:** Messergebnisse mit Membranmodul II, Lösungsmittel im Mantelraum,  
 $p_{\text{gas}} \approx 3,0$  bar; Messreihe ohne Ausschleusung von Inertgasen

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
3,01	3,07	0,96	0,829	0,522	18,04	20,88	21,59	6,42	0,026
3,01	3,03	0,99	0,828	0,524	17,95	20,51	21,78	5,87	0,024
3,01	3,09	0,94	0,827	0,525	18,02	20,42	22,16	5,07	0,021
3,02	3,13	0,95	0,826	0,529	18,04	20,71	20,89	6,05	0,025
3,01	3,10	0,97	0,825	0,531	18,05	20,41	20,55	5,28	0,022
3,00	3,11	0,97	0,825	0,532	18,06	20,15	20,52	4,47	0,018
3,00	3,13	0,97	0,825	0,533	17,99	19,83	22,03	3,82	0,016
3,00	3,13	0,95	0,824	0,535	18,00	19,53	22,15	2,98	0,012
3,00	3,13	0,96	0,823	0,536	18,18	19,49	21,58	2,37	0,010
3,00	3,13	0,96	0,823	0,538	18,06	19,32	20,34	2,35	0,010
3,01	3,12	0,96	0,823	0,537	18,07	19,64	21,97	4,06	0,017
3,00	3,14	0,96	0,823	0,538	18,17	19,44	21,24	3,01	0,012
3,00	3,16	0,98	0,822	0,540	18,09	19,20	20,54	2,29	0,009
3,01	3,19	0,97	0,821	0,542	18,05	18,95	22,18	1,50	0,006
3,00	3,20	0,97	0,821	0,543	18,04	18,73	21,80	0,87	0,004
3,00	3,22	0,97	0,820	0,545	18,01	18,76	22,26	0,88	0,004
3,02	3,22	0,97	0,820	0,545	18,08	19,13	21,91	1,69	0,007
3,00	3,22	0,97	0,820	0,546	18,05	18,76	24,26	0,90	0,004
3,02	3,22	0,96	0,819	0,547	18,13	19,03	23,29	1,53	0,006
3,00	3,22	0,97	0,819	0,548	18,01	18,68	21,64	0,68	0,003
3,00	3,23	0,96	0,819	0,549	18,03	18,74	21,35	0,91	0,004
3,01	3,24	0,96	0,819	0,548	17,98	18,82	22,78	1,39	0,006
3,00	3,23	0,96	0,819	0,549	18,02	18,68	23,12	0,75	0,003

### E.1.3 Membranmodul III

Mit dem Membranmodul III wurde eine Vergleichsmessreihe in der Laboranlage aufgenommen, die im Folgenden dargestellt ist.

**Tabelle 41:** Messergebnisse mit Membranmodul III, Lösungsmittel im Lumen,  $p_{\text{gas}} \approx 2,5$  bar

$p_{\text{gas}}^{\text{ein}} /$ bar	$p_{\text{liq}}^{\text{aus}} /$ bar	$\dot{V}_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ l/min	$\rho_{\text{LM}}^{(m)\text{ein}} /$ kg/l	$x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ mol/mol	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} /$ °C	$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} /$ °C	$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} /$ °C	$\dot{V}_{\text{NH}_3} /$ sl/min	$j_{\text{NH}_3} /$ mol/(m <sup>2</sup> s)
2,50	2,67	0,95	0,846	0,473	18,48	23,65	27,63	10,17	0,027
2,49	2,74	0,95	0,845	0,477	17,99	22,82	27,29	9,16	0,024
2,49	2,76	0,95	0,844	0,479	17,96	22,63	27,27	8,66	0,023
2,49	2,78	0,95	0,843	0,482	17,79	22,34	27,36	8,27	0,022
2,49	2,79	0,95	0,842	0,484	17,70	22,09	27,42	7,89	0,021
2,50	2,80	0,95	0,841	0,489	17,70	21,67	27,33	7,41	0,020
2,50	2,82	0,95	0,838	0,495	18,73	21,40	27,51	4,18	0,011
2,49	2,83	0,95	0,836	0,501	18,54	20,17	28,26	2,35	0,006
2,49	2,82	0,95	0,836	0,501	18,49	20,15	28,43	2,34	0,006
2,50	2,82	0,95	0,834	0,507	18,12	19,67	27,96	1,76	0,005
2,49	2,86	0,94	0,834	0,508	17,79	19,37	27,63	0,74	0,002
2,51	2,58	0,99	0,864	0,416	19,11	30,42	21,93	27,60	0,073
2,49	2,62	0,97	0,864	0,418	19,03	29,95	22,00	26,69	0,071
2,51	2,50	0,98	0,872	0,391	18,95	32,97	19,59	34,39	0,091
2,50	2,52	0,98	0,870	0,399	19,19	32,07	19,44	31,95	0,085
2,50	2,54	0,95	0,866	0,412	18,95	30,84	19,33	28,64	0,076
2,50	2,50	0,96	0,851	0,457	18,33	25,53	19,77	17,13	0,045
2,50	2,53	0,95	0,850	0,462	18,23	24,77	19,91	15,23	0,040
2,49	2,50	0,94	0,846	0,473	17,78	23,39	20,21	12,82	0,034
2,49	2,55	0,94	0,844	0,478	18,45	23,19	21,28	10,02	0,027

## E.2 Diskussion Genauigkeit Massenstromregler

Im Kapitel 4.1.2 wurde beschrieben, dass die Messwerte für den absorbierten Ammoniakstrom aus der Anzeige des Massenstromreglers übernommen wurden. Im Folgenden wird nun auf zwei unterschiedliche Arten abgeschätzt, ob die vom Hersteller angegebene Messgenauigkeit von  $\pm 0,2$  sl/min erreicht wird.

Bilanziert man die Messungen über den 1. Hauptsatz der Thermodynamik, vgl. Gleichung 20, und die Komponentenmengenbilanz, vgl. Gleichung 19, erhält man einen um über 25 % erhöhten absorbierten Ammoniakstrom. Gezeigt ist dies am neunten Messpunkt aus der Tabelle 34 – die berechneten Größen sind in der Tabelle 42 gezeigt.

**Tabelle 42:** Ergebnisse der Überprüfung des 1. Hauptsatzes, Lösungsmittel im Lumen,  $p \approx 3,0$  bar (zweite Messreihe)

$\dot{n}_{LM}^{ein} /$ mol/s	$h_{LM}^{ein} /$ J/mol	$h_{LM}^{aus} /$ J/mol	$\dot{h}_{NH_3}^{ein} /$ J/mol	$x_{NH_3}^{aus} /$ mol/mol	$\dot{n}_{NH_3} /$ mol/s	$\dot{J}_{NH_3} /$ (berechn.) mol/(m <sup>2</sup> s)	$\dot{J}_{NH_3} /$ (gemessen) mol/(m <sup>2</sup> s)	Abw. / %
0,8017	-2.917	-2.555	22.666	0,503	0,0115	0,063	0,049	28,6

In allen Auswertungen wurden die konservativen Werte der Anzeige des Massenstromreglers verwendet. Dieses Vorgehen wird durch die Ergebnisse aus den Versuchen an der Absorptionskälteanlage bestätigt, wie aus der Abbildung 41 aus Kapitel 5.3.3 hervorgeht. Die Messungen des absorbierten Ammoniakstroms in den Experimenten an der Absorptionskälteanlage wurden durch eine Bilanzierung des Membranabsorbers durchgeführt. Sie stimmen gut mit den Laborergebnissen überein, daher können die Messwerte des Massenstromreglers als zuverlässig angesehen werden. Bei der Bilanzierung über den 1. Hauptsatz ist eine Aufsummierung mehrerer kleiner Messfehler wahrscheinlich. Zusätzlich sind zwei Effekte bei der Bilanzierung vereinfachend vernachlässigt: die Wärmeübertragung mit der Umgebung und der lösungsmittelseitige Druckverlust, der eine kleine Temperaturerhöhung zur Folge hat.

Eine Vergleichsmessung zeigt, dass der Fehler der Ammoniakstrommessung deutlich geringer ist als über die Bilanzierung mit dem 1. Hauptsatz abgeschätzt. Dabei wurde mit dem Massenstromregler ein konstanter Ammoniakstrom eingestellt, dieser in eine Kühlfalle geleitet und die Massendifferenz der Kühlfalle bestimmt. Es wurde festgestellt, dass der Massenstromregler einen ungefähr 8 % geringeren Ammoniakmassenstrom anzeigt als die Messungen mit der Waage ergaben, die Messwerte sind in der Tabelle 43 dargestellt.

**Tabelle 43:** Messung der Genauigkeit des Ammoniak-Massenstromreglers mittels einer Kühlfalle

$\dot{V}_{\text{FIC}} /$ sl/min	$\dot{m}_{\text{FIC}} /$ g/s	$\dot{m}_{\text{Waage}} /$ g/s	Abweichung / %
3	0,038	0,041	8,02
7	0,089	0,095	7,68
10	0,126	0,137	8,64

### E.3 Absorptionskälteanlage mit Plattenabsorber

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse aus den Versuchen mit dem Plattenabsorber in der Absorptionskälteanlage aufgelistet. In der Tabelle 45 sind die Messergebnisse aus den gezeigten Parametervariationen dargestellt. Die Tabelle 46 gibt eine Übersicht über zwei weitere Messreihen, die hier nur kurz beschrieben werden. In den Kopfzeilen der beiden Tabellen sind jeweils Kurzbezeichnungen für die Messreihen eingefügt, die in der Tabelle 44 erklärt sind.

Lagen keine Messwerte vor, so ist dies mit einem (o) gekennzeichnet. Die Sensoren zur Messung des Verdampfer- bzw. Kondensatordrucks sind nicht kalibriert, daher entspricht der Verdampferdruck nicht dem Sättigungsdampfdruck bei Verdampfertemperatur und der Kondensatordruck nicht dem Sättigungsdampfdruck bei Kondensatortemperatur.

Neben den Messdaten sind einige berechnete Größen mit aufgeführt: die zum Absorberdruck und der Absorbentemperatur passende Sättigungs-Ammoniakkonzentration, die Kälteleistung, die daraus ermittelten Molenstromdichten des absorbierten Ammoniaks und die Leistungsziffer *COP*.

**Tabelle 44:** Bezeichnungen der Messreihen, AKM mit Plattenabsorber

Messreihe	Beschreibung
A	Standardbetriebspunkt (erstmalige Einstellung)
B	Variation der Kühlwassertemperatur
C	Variation der Absorberkonfiguration
D	Variation der Kühlsolentemperatur
E	Variation der Drehzahl der Lösungsmittelpumpe

Tabelle 45: Messergebnisse AKM mit Plattenabsorber – dargestellte Versuchsreihen

Bezeichnung Messreihe		A	B				C	
$\dot{V}_{KW} / \text{m}^3/\text{h}$	FIC 01	4,50	3,30	3,30	3,30	4,50	4,50	
$\dot{V}_{KS} / \text{m}^3/\text{h}$	FIC 02	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	
$\dot{V}_{HW} / \text{m}^3/\text{h}$	FIC 03	3,50	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80	
$\vartheta_{KW}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	TIC 01	20,00	20,00	30,00	35,00	19,98	20,00	
$\vartheta_{KW}^{\text{aus}} / ^\circ\text{C}$	TI 02	23,80	25,09	34,29	38,61	23,77	23,28	
$\vartheta_{KS}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	TIC 03	6,00	6,00	6,00	6,00	6,01	6,00	
$\vartheta_{HW}^{\text{aus}} / ^\circ\text{C}$	TI 04	74,75	76,30	89,72	91,36	71,56	89,90	
$\vartheta_{HW}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	TIC 05	80,25	81,46	94,51	95,66	76,60	94,64	
$\vartheta_{aL}^{\text{D, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 020	75,03	76,16	88,94	90,31	71,75	89,36	
$\vartheta_{aL}^{\text{LWÜ, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 075	29,92	29,59	39,44	43,44	28,71	45,32	
$\vartheta_{rL}^{\text{LWÜ, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 070	66,60	67,77	81,07	83,51	63,92	82,43	
$\vartheta_{rL}^{\text{A, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 080	23,89	23,38	32,09	35,96	22,98	34,03	
$\vartheta_{KS}^{\text{V, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 060	2,77	2,35	4,23	5,44	2,28	4,23	
$\vartheta_{KS}^{\text{V, ein}} / ^\circ\text{C}$	TE 055	6,93	6,76	6,86	6,93	6,88	6,91	
$\vartheta_{NH_3}^{\text{K, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 030	27,99	31,21	39,03	42,53	28,78	27,16	
$\vartheta_{NH_3}^{\text{A, ein}} / ^\circ\text{C}$	TE 100	3,49	3,56	7,30	10,81	3,01	7,65	
$\vartheta_{NH_3}^{\text{PA, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 065	-0,01	-0,99	1,76	3,71	-0,82	1,90	
$\vartheta_{NH_3}^{\text{K, ein}} / ^\circ\text{C}$	TE 025	28,60	31,68	39,38	42,82	29,26	27,98	
$x_{NH_3}^{\text{al}} / \text{mol/mol}$		0,473	0,489	0,476	0,493	0,496	0,403	
$x_{NH_3}^{\text{rL}} / \text{mol/mol}$		0,512	0,524	0,497	0,503	0,532	0,437	
$\dot{m}_{aL} / \text{kg/h}$		298,7	298,8	306,8	310,6	297,4	319,2	
$\dot{m}_{rL} / \text{kg/h}$		328,9	327,1	325,9	324,8	324,6	337,9	
$p_V / \text{bar}$	PI 005	○	2,67	2,99	3,47	2,72	3,32	
$p_K / \text{bar}$	PI 010	○	11,29	14,43	16,01	10,39	9,80	
$x_{NH_3}^{\text{GG}} / \text{mol/mol}$		○	0,557	0,513	0,511	0,563	0,517	
$\dot{Q}_V / \text{kW}$		6,40	6,78	4,05	2,30	7,07	4,13	
$j_{NH_3} / \text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$		0,118	0,125	0,075	0,042	0,131	0,076	
$J_{NH_3}^* / \text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$		38,63	40,91	24,43	13,88	42,67	24,91	
$COP / \%$		28,48	29,68	19,04	12,10	31,64	19,67	

Tabelle 46: Messergebnisse AKM mit Plattenabsorber – weitere Versuchsreihen

Bezeichnung Messreihe		D			E	
$\dot{V}_{KW} / \text{m}^3/\text{h}$	FIC 01	4,50	4,50	4,50	4,50	4,50
$\dot{V}_{KS} / \text{m}^3/\text{h}$	FIC 02	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
$\dot{V}_{HW} / \text{m}^3/\text{h}$	FIC 03	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80
$\vartheta_{KW}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	TIC 01	19,99	20,01	20,01	20,00	20,00
$\vartheta_{KW}^{\text{aus}} / ^\circ\text{C}$	TI 02	23,69	23,88	23,91	23,83	23,92
$\vartheta_{KS}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	TIC 03	3,00	5,98	8,99	6,00	6,01
$\vartheta_{HW}^{\text{aus}} / ^\circ\text{C}$	TI 04	75,18	74,51	71,87	82,14	78,95
$\vartheta_{HW}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	TIC 05	80,24	79,59	77,00	87,36	84,20
$\vartheta_{\text{al}}^{\text{D, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 020	74,96	74,41	71,81	81,16	77,93
$\vartheta_{\text{al}}^{\text{LWÜ, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 075	29,43	29,55	29,24	32,96	30,46
$\vartheta_{\text{rL}}^{\text{LWÜ, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 070	66,83	66,31	63,93	72,17	69,09
$\vartheta_{\text{rL}}^{\text{A, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 080	23,16	23,43	23,59	25,15	24,07
$\vartheta_{KS}^{\text{V, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 060	-0,38	2,22	4,62	2,06	2,52
$\vartheta_{KS}^{\text{V, ein}} / ^\circ\text{C}$	TE 055	4,03	6,84	9,74	6,91	6,94
$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{K, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 030	28,54	28,75	29,09	27,27	28,56
$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{A, ein}} / ^\circ\text{C}$	TE 100	1,79	3,39	4,77	2,36	2,99
$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{PA, aus}} / ^\circ\text{C}$	TE 065	-2,85	-0,29	2,01	-1,46	-0,88
$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{K, ein}} / ^\circ\text{C}$	TE 025	29,07	29,28	29,64	29,92	29,45
$x_{\text{NH}_3}^{\text{al}} / \text{mol/mol}$		0,477	0,482	0,499	0,439	0,464
$x_{\text{NH}_3}^{\text{rL}} / \text{mol/mol}$		0,510	0,519	0,540	0,477	0,504
$\dot{m}_{\text{al}} / \text{kg/h}$		302,2	299,1	293,2	373,6	296,7
$\dot{m}_{\text{rL}} / \text{kg/h}$		330,1	326,1	323,6	406,9	331,2
$p_V / \text{bar}$	PI 005	2,49	2,76	3,18	○	○
$p_K / \text{bar}$	PI 010	10,31	10,38	10,52	○	○
$x_{\text{NH}_3}^{\text{GG}} / \text{mol/mol}$		0,548	0,562	0,585	○	○
$\dot{Q}_V / \text{kW}$		6,79	7,11	7,87	7,47	6,80
$j_{\text{NH}_3} / \text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$		0,125	0,131	0,145	0,138	0,126
$J_{\text{NH}_3}^* / \text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$		40,98	42,89	47,48	45,06	41,04
$COP / \%$		30,25	31,55	34,53	32,26	29,24

## E.4 Absorptionskälteanlage mit Membranabsorber

Insgesamt wurden sieben stabile Messpunkte mit der Membranabsorberschaltung aufgenommen und in der Tabelle 47 aufgelistet. Dabei sind die wichtigsten Messdaten aus der Absorptionskältemaschine aufgeführt, sowie auch die Messungen direkt am Membranabsorber. Die Messungen wurden jeweils in stabilen Betriebsphasen von 2 bis 20 Minuten Länge durchgeführt. Bei kurzen Betriebsphasen sind insbesondere die Mittelungen des Massenstroms der armen Lösung ungenau, da dieser Massenstrom starken Pulsationen unterliegt.

**Tabelle 47:** Messergebnisse der Versuche mit dem Membranabsorber, Bezeichnung der Messreihen nach dem Schema "Anzahl besetzte Modulbänke x Anzahl darin befindlicher Membranmodule (Nummer der Versuchsreihe)"

Bezeichnung	1x4 (1)	1x4 (2)	1x4 (3)	1x4 (4)	1x3 (1)	1x3 (2)	1x3 (3)
$\dot{V}_{KW} / \text{m}^3/\text{h}$	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
$\dot{V}_{KS} / \text{m}^3/\text{h}$	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80
$\dot{V}_{HW} / \text{m}^3/\text{h}$	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80	3,80
$\vartheta_{KW}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	20,02	19,95	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
$\vartheta_{KW}^{\text{aus}} / ^\circ\text{C}$	23,65	22,45	23,45	23,60	23,60	23,63	23,76
$\vartheta_{KS}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	6,00	6,03	6,03	6,01	6,00	6,00	6,00
$\vartheta_{HW}^{\text{aus}} / ^\circ\text{C}$	78,48	87,78	91,97	91,30	90,57	89,44	89,04
$\vartheta_{HW}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	83,33	91,33	96,08	95,58	94,90	93,65	93,37
$x_{\text{NH}_3}^{\text{al}} / \text{mol}/\text{mol}$	0,467	0,398	0,389	0,393	0,391	0,398	0,402
$x_{\text{NH}_3}^{\text{rl}} / \text{mol}/\text{mol}$	0,518	0,405	0,423	0,430	0,430	0,436	0,451
$\dot{m}_{\text{al}} / \text{kg}/\text{h}$	173,2	226,4	230,7	244,1	258,4	268,1	264,2
$\dot{m}_{\text{rl}} / \text{kg}/\text{h}$	192,2	252,5	240,9	244,6	280,5	288,2	277,5
$p_V / \text{bar}$	4,47	3,01	4,17	4,00	4,32	3,94	4,26
$p_K / \text{bar}$	11,04	9,88	10,20	10,29	10,23	10,22	10,31
$\Delta p_{\text{liq}} / \text{bar}$	342,8	277,3	147,7	159,0	246,9	400,5	395,1
$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	22,0	23,6	26,6	26,9	26,8	27,3	27,6
$\vartheta_{\text{LM}}^{\text{aus}} / ^\circ\text{C}$	34,0	28,3	33,7	33,8	36,8	36,4	36,5
$\vartheta_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	8,1	14,2	9,3	9,0	12,5	12,9	13,5
$\dot{m}_{\text{NH}_3} / \text{kg}/\text{h}$	6,93	3,25	5,09	5,24	8,08	7,63	7,38
$j_{\text{NH}_3} / \text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$	0,1010	0,0473	0,0741	0,0764	0,1569	0,1482	0,1434
$j_{\text{NH}_3}^* / \text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$	438,3	205,4	321,5	331,5	680,9	643,2	622,1
$\frac{\dot{Q}_V}{V} / \text{kW}/\text{m}^3$	9266	4342	6796	7008	14393	13597	13150
$j_{\text{NH}_3}^* \text{Sim} / \text{mol}/(\text{m}^3\text{s})$	0,0970	0,0838	0,1345	0,1263	0,1708	0,1423	0,1548

## Literaturverzeichnis

- [1] DE 103 24 300, Thermodynamische Maschine und Verfahren zur Aufnahme von Wärme. Patent.
- [2] Norm DIN EN 373: Kälteanlagen und Wärmepumpen, Sicherheitstechnische und umweltrelevante Anforderungen, Teil 2: Konstruktion, Herstellung, Prüfung, Kennzeichnung und Dokumentation (September 2000).
- [3] Norm DIN EN 373: Kälteanlagen und Wärmepumpen, Sicherheitstechnische und umweltrelevante Anforderungen, Teil 3: Aufstellungsort und Schutz von Personen (September 2000).
- [4] WO 98/12487, Wärmetauschverfahren und Wärmetauscher. Patent.
- [5] W. ALBRECHT, R. HILKE, K. KNEIFEL, T. WEIGEL, K.-V. PEINEMANN: Selection of microporous hydrophobic membranes for use in gas/liquid contactors: An experimental approach. *Journal of Membrane Science* **263** (2005) 66–76.
- [6] A. ASIMAKOPOULOU, A. KARABELAS: A study of mass transfer in hollow-fiber membrane contactors—The effect of fiber packing fraction. *Journal of Membrane Science* **282** (2006) 430–441.
- [7] H. BAEHR, P. STEPHAN: Wärme- und Stoffübertragung. Springer, Berlin, 5. Auflage (2006).
- [8] S. BINKOWSKI, H. FAHLENKAMP: Membrane Contactors - A Technology To Enhance Absorption In Gas Separations? Proceedings des 10. Aachener Membran Kolloquiums (2005).
- [9] R. BIRD, W. STEWART, E. LIGHTFOOT: Transport Phenomena. John Wiley & Sons, New York, 2. (überarbeitete) Auflage (2007).
- [10] T. BRENDEL, K. SPINDLER, H. MÜLLER-STEINHAGEN: Aufbau einer Versuchs- und Demonstrationsanlage zur solaren Kühlung am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart. Tagungsberichte Deutsche Kälte-Klima-Tagung, Bremen, ISBN 3-932715-36-5 (2004).

- [11] D. BUTZ: Modellbildung und dynamische Simulation einer Absorptionswärmepumpe auf der Grundlage experimenteller Untersuchungen. Dissertation, Universität Stuttgart (1988).
- [12] J. CHEN, H. CHANG, S.-R. CHEN: Simulation study of a hybrid absorber–heat exchanger using hollow fiber membrane module for the ammonia–water absorption cycle. *Int. Journal of Refrigeration* **29** (2006) 1043–1052.
- [13] M. CONDE: Thermophysical Properties of { NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O } Solutions for the Industrial Design of Absorption Refrigeration Equipment (2004).
- [14] M. COSTELLO, A. FANE, P. HOGAN, R. SCHOFIELD: The effect of shell side hydrodynamics on the performance of axial flow hollow fibre modules. *Journal of Membrane Science* **80** (1993) 1–11.
- [15] J. CRESPO, K. BÖDDEKER (Herausgeber): Membrane Processes in Separation and Purification, Kapitel Membrane Gas Absorption Processes in Environmental Applications, 343–356. Kluwer Academic Publishers (1994).
- [16] H. VON CUBE (Herausgeber): Lehrbuch der Kältetechnik. Band 1: Physik, Chemie, Kälteerzeugung, Montage. C. F. Müller, Heidelberg, 4. Auflage (1997).
- [17] E. CUSSLER: Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge University Press, Cambridge (1997).
- [18] E. CUSSLER: Non-selective membranes for separations. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **781** (2003) 98–102.
- [19] L. DAHURON, E. CUSSLER: Protein Extractions with Hollow Fibers. *AIChE Journal* **34** (1988) 130–136.
- [20] V. DINDORE, D. BRILMAN, G. VERSTEEG: Hollow fiber membrane contactor as a gas-liquid model contactor. *Chem. Eng. Science* **60** (2005) 467–479.
- [21] V. DINDORE, D. BRILMAN, G. VERSTEEG: Modelling of cross-flow membrane contactors: physical mass transfer processes. *Journal of Membrane Science* **251** (2005) 209–222.
- [22] E. DRIOLI, E. CURCIO, G. DI PROFIO: State of the Art and Recent Progresses in Membrane Contactors. *Chemical Engineering Research and Design* **83** (2005) 223–233.
- [23] E. DRIOLI, E. FONTANANOVA: Membrane Technology and Sustainable Growth. *Chemical Engineering Research and Design* **82** (2004) 1557–1562.

- [24] B. ECKL, J. VRABEC, H. HASSE: An optimized molecular model for ammonia. *Molecular Physics* **106** (2008) 1039–1046.
- [25] A. FENGHOUR, W. WAKEHAM, V. VESOVIC, J. WATSON, J. MILLAT, E. VOGEL: The Viscosity of Ammonia. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **24** (1995) 1649–1667.
- [26] M. FRANK, J. KUIPERS, W. VAN SWAAJ: Diffusion Coefficients and Viscosities of  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$  Liquid Mixtures. *J. Chemical and Engineering Data* **41** (1996) 297–302.
- [27] A. GABELMAN, S.-T. HWANG: Hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science* **159** (1999) 61–106.
- [28] M. HACKNER: Modellierung, Simulation und Analyse der Absorption in horizontalen Rohrbündelabsorbern von Sorptionsanlagen. Dissertation, Universität Stuttgart (2003).
- [29] K. HEROLD, R. RADERMACHER, S. KLEIN: Absorption Chillers and Heat Pumps. CRC Press, Boca Raton (1996).
- [30] I. HORUZ: Vapor Absorption Refrigeration in Road Transport Vehicles. *Journal of Energy Engineering* **125** (1999) 48–58.
- [31] I. HORUZ, T. CALLANDER: Experimental investigation of a vapor absorption refrigeration system. *Int. Journal of Refrigeration* **27** (2004) 10–16.
- [32] S. IVERSEN, V. BHATIA, K. DAM-JOHANSEN, G. JONSSON: Characterization of microporous membranes for use in membrane contactors. *Journal of Membrane Science* **130** (1997) 205–217.
- [33] U. JAKOB: Neue Entwicklungen im Bereich der solaren Kühlung. Proceedings of the 2nd Energy Forum – Solararchitektur & Solares Bauen, Brixen (2007).
- [34] U. JAKOB: Cooles Klima dank sengender Sonne. *Sonne Wind & Wärme* **2** (2008) 82–90.
- [35] U. JAKOB, U. EICKER: Solare Kühlung in Gebäuden. Tagungsband 9. Energietag Rheinland-Pfalz, FH Bingen – Transferstelle Bingen (2006).
- [36] W. KAST, C.-R. HOHENTANNER: Mass transfer within the gas-phase of porous media. *Int. Journal of Heat and Mass Transfer* **43** (2000) 807–823.
- [37] N. KHARTCHENKO: Thermische Solaranlagen. Verlag für Wissenschaft und Forschung (VWF), Berlin, 2. Auflage (2004).
- [38] K.-S. KIM, B.-K. SHIN, H. LEE, F. ZIEGLER: Ionic Liquids as new working fluids for use in absorption heat pumps or chillers: Their thermodynamic properties. Tagungsberichte 15th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, CO, USA (2003).

- [39] R. KLAASSEN, P. FERON, A. JANSEN: Membrane Contactors in Industrial Applications. *Chemical Engineering Research and Design* **83** (2005) 234–246.
- [40] A. KOÇ, A. BULGAN, N. ÖZTÜRK: Design and analysis of a water-ammonia absorption refrigeration system. *Proc. Instn. Mech. Engrs.* **214** (2000) 449–454.
- [41] J. KÄRGER, D. RUTHVEN: Diffusion in zeolites and other microporous solids. John Wiley & Sons, Hoboken (1992).
- [42] J. KÖHLER, J. TEGETHOFF, D. WESTPHALEN, M. SONNEKALB: Absorption refrigeration system for mobile applications utilizing exhaust gases. *Heat and Mass Transfer* **32** (1997) 333–340.
- [43] A. KÜHN, M. HARM, P. KOHLENBACH, S. PETERSEN, C. SCHWEIGLER, F. ZIEGLER: Betriebsverhalten einer 10 kW Absorptionskälteanlage für solare Kühlung. *KI Luft- und Kältetechnik* **7** (2005) 263–266.
- [44] H. LAUE: Regional report Europe: "heat pumps – status and trends". *Int. Journal of Refrigeration* **25** (2002) 414–420.
- [45] M. LÉVÊQUE: Les lois de la transmission de chaleur par convection. *Ann. Mines* **13** (1928) 201–299.
- [46] D. LI, R. WANG, T.-S. CHUNG: Fabrication of lab-scale hollow fiber membrane modules with high packing density. *Separation Purification Technology* **40** (2004) 15–30.
- [47] J.-L. LI, B.-H. CHEN: Review of CO<sub>2</sub> absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors. *Separation Purification Technology* **41** (2005) 109–122.
- [48] H. MATTES: Persönliche Mitteilung (2006).
- [49] H. MATTES, F. SCHAAL, H. HASSE, N. STROH, T. WEIMER: Membranapparate für umweltfreundliche Absorptionskälteanlagen und -wärmepumpen. Abschlussbericht über das Forschungsvorhaben – Aktenzeichen 20967/2 – gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (2006).
- [50] M. MAVROUDI, S. KALDIS, G. SAKELLAROPOULOS: A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes. *Journal of Membrane Science* **272** (2006) 103–115.
- [51] T. MELIN: Membrantechnik. *Chemie Ingenieur Technik* **75** (2003) 1464–1467.
- [52] T. MELIN, R. RAUTENBACH: Membranverfahren. Springer, Berlin, 3. Auflage (2007).
- [53] L. MI, S.-T. HWANG: Correlation of concentration polarization and hydrodynamic parameters in hollow fiber modules. *Journal of Membrane Science* **159** (1999) 143–165.

- [54] T. NISHIMURA: "Heat pumps – status and trends" in Asia and the Pacific. *Int. Journal of Refrigeration* **25** (2002) 405–413.
- [55] S. P. NUNES, K.-V. PEINEMANN (Herausgeber): *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Wiley-VCH, 2. Auflage (2006).
- [56] G. PANCHENKOV: Viskosität flüssiger Gemische. *Russian Journal of Physical Chemistry* **20** (1946) 1011–1020.
- [57] T. PETERS, M. KRAUME: Entwicklungen und Perspektiven druckgetriebener Membranverfahren. *Chemie Ingenieur Technik* **77** (2005) 473–485.
- [58] W. PIATKIEWICZ, S. ROSIŃSKI, D. LEVIŃSKA, J. BUKOWSKI, W. JUDYCKI: Determination of pore size distribution in hollow fibre membranes. *Journal of Membrane Science* **153** (1999) 91–102.
- [59] R. PRASAD, K. SIRKAR: Dispersion-Free Solvent Extraction with Microporous Hollow-Fiber Modules. *AIChE Journal* **34** (1988) 177–188.
- [60] K. RICHTER: Multi-Stage Absorption Refrigeration Systems. *Int. Journal of Refrigeration* 105–111.
- [61] H.-W. RÖSLER: Membrantechnologie in der Prozessindustrie – Polymere Membranwerkstoffe. *Chemie Ingenieur Technik* **77** (2005) 487–503.
- [62] F. SCHAAL, T. WEIMER, H. HASSE: Einsatz gekühlter Membranabsorber in der Absorptionskältetechnik. Tagungsberichte Deutsche Kälte-Klima-Tagung, Würzburg, ISBN 3-932715-38-1 (2005).
- [63] F. SCHAAL, T. WEIMER, H. MATTES, H. HASSE: Experimentelle Untersuchung gekühlter Membranabsorber in einer Absorptionskälteanlage. Tagungsberichte Deutsche Kälte-Klima-Tagung, Hannover (2007).
- [64] F. SCHAAL, T. WEIMER, N. STROH, E. WALITZA, H. MATTES, H. HASSE: Membrane Contactors for Absorption Refrigeration. Proceedings des 10. Aachener Membran Kolloquiums (2005).
- [65] J. SCHNEIDER: Persönliche Mitteilung (2007).
- [66] M. SEMMENS, D. FOSTER, E. CUSSLER: Ammonia Removal from Water Using Microporous Hollow Fibers. *Journal of Membrane Science* **51** (1990) 127–140.
- [67] M. SEN, S. PAOLUCCI: Using Carbon Dioxide and Ionic Liquids for Absorption Refrigeration. Tagungsberichte 7th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Trondheim, Norwegen (2006).

- [68] W. SHICHANG, X. SHICHANG, Q. YINGJIE: Mass Transfer in Membrane Absorption-Desorption of Ammonia from Ammonia Water. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **1** (1993) 160–170.
- [69] P. SRIKHIRIN, S. APHORNRATANA, S. CHUNGAIBULPATANA: A review of absorption refrigeration technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **5** (2001) 343–372.
- [70] P. STEPHAN, K. SCHABER, K. STEPHAN, F. MAYINGER: Thermodynamik, Band 2: Mehrstoffsysteme. Springer, Berlin, 14. Auflage (1999).
- [71] THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR THE PROPERTIES OF WATER AND STEAM: Revised Release on the IAPS Formulation 1985 for the Thermal Conductivity of Ordinary Water Substance (1998).
- [72] THE INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR THE PROPERTIES OF WATER AND STEAM: Revised Release on the IAPS Formulation 1985 for the Viscosity of Ordinary Water Substance (2003).
- [73] R. TILLNER-ROTH, D. FRIEND: A Helmholtz Free Energy Formulation of the Thermodynamic Properties of the Mixture {Water + Ammonia}. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **27** (1998) 63–96.
- [74] M. ULBRICHT: Advanced functional polymer membranes. *Polymer* **47** (2006) 2217–2262.
- [75] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE: VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang. VDI-Verlag, Düsseldorf, 10. Auflage (2006).
- [76] S. WANG: Handbook of Air Conditioning and Refrigeration. McGraw-Hill, New York, 2. Auflage (2001).
- [77] S. WICKRAMASINGHE, M. SEMMENS, E. CUSSLER: Better hollow fiber contactors. *Journal of Membrane Science* **62** (1991) 371–388.
- [78] S. WICKRAMASINGHE, M. SEMMENS, E. CUSSLER: Mass transfer in various hollow fiber geometries. *Journal of Membrane Science* **69** (1992) 235–250.
- [79] M.-C. YANG, E. CUSSLER: Designing Hollow-Fiber Contactors. *AIChE Journal* **32** (1986) 1910–1916.
- [80] J.-M. ZHENG, Z.-K. XU, J.-M. LI, S.-Y. WANG, Y.-Y. XU: Influence of random arrangement of hollow fiber membranes on shell side mass transfer performance: a novel model prediction. *Journal of Membrane Science* **236** (2004) 145–151.

- 
- [81] B. ZIEGLER, C. TREPP: Equation of state for ammonia-water mixtures. *Int. Journal of Refrigeration* **7** (1984) 101–106.
- [82] F. ZIEGLER: Recent developments and future prospects of sorption heat pump systems. *Int. Journal of Thermal Science* **38** (1999) 191–208.
- [83] F. ZIEGLER: State of the art in sorption heat pumping and cooling technologies. *Int. Journal of Refrigeration* **25** (2002) 450–459.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Geburtsdatum: 14. Mai 1977

Geburtsort: Mannheim

Familienstand: ledig

## Ausbildung

1983 – 1987 Grundschule in Schorndorf-Miedelsbach

1987 – 1996 Burg-Gymnasium in Schorndorf

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

1996 – 1997 Zivildienst

1997 – 2003 Studium an der Universität Stuttgart

Studiengang: Maschinenwesen

Vertiefungsrichtungen: Angewandte Thermodynamik

Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre

Abschluss: Dipl.-Ing.

2000 – 2001 Studium an der George Washington University, Washington, D.C., USA

Studiengang: Civil and Environmental Engineering

Vertiefungsrichtung: Transportation Safety Engineering

Abschluss: M.S.

2003 – 2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am

Institut für Technische Thermodynamik und

Thermische Verfahrenstechnik der

Universität Stuttgart

Prof. Dr.-Ing. H. Hasse

Seit 2008 Wacker Chemie AG, Burghausen

Zentrale Ingenieurtechnik, Process Development & Simulation

**Logos Verlag Berlin**

**ISBN 978-3-8325-2143-1**