

mattes engineering GmbH, Berlin

# **Membranapparate für umweltfreundliche Absorptionskälteanlagen und -wärmepumpen**

Abschlussbericht

über das Forschungsvorhaben

- Aktenzeichen 20967/2 -

gefördert von der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt

**Dipl.-Ing. Helmut Mattes**

mattes engineering GmbH, Berlin

**Dipl.-Ing. Frank Schaal, Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse**

Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart

**Dipl.-Ing. Norbert Stroh**

Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik, Universität Stuttgart

**Dr.-Ing. Thomas Weimer**

Makatec GmbH, Sindelfingen

Berlin, Oktober 2006





## ***Ergebnisse und Diskussion***

- Prinzipieller Machbarkeitsnachweis der Membranabsorption erbracht.
- Gute Datenbasis zur Abschätzung der Absorptionskapazität unterschiedlicher Membrankontaktoren mit Hilfe der Laboranlage gewonnen.
- Hohlfasern sollten einen möglichst kleinen Faserdurchmesser haben, um hohe Packungsdichten in den Membrankontaktoren erzielen zu können. Dabei ist es sinnvoll, das Lösungsmittel im Hohlfaserlumen strömen zu lassen.
- Die Betriebsbedingungen müssen sorgfältig eingestellt werden, um einen Flüssigkeitsdurchbruch auf die Gasseite zu vermeiden. Dies war in den Laborversuchen am Absorberprüfstand nicht immer möglich. In der Laboranlage ist für eine Gasentlüftung zu sorgen.
- Der Stoffübergangswiderstand in den Poren ist im für den Betrieb der Membranabsorber relevanten Bereich (Ammoniak-Konzentrationen nahe der Sättigung) vernachlässigbar gering. Daher stellt die Membran eigentlich kein Hindernis für den Stoffdurchgang dar. Es ist lediglich zu beachten, dass nicht die komplette Oberfläche für den Stoffübergang zur Verfügung steht.
- MATLAB-Modell lässt die Auslegung von Membranabsorbern zu. Dazu müssen lediglich Versuche mit einem baugleichen Membrankontaktor zur Parameteranpassung vorliegen. Die Versuche sind für diverse Rohrbündelmodule im Rahmen des Projekts durchgeführt worden.
- Am ITT existiert eine Demonstrationsanlage, an der in Zukunft verschiedene Membranabsorber bis zu einer Leistung von 10 kW getestet werden können.
- Membranabsorptionskälteanlagen haben ein hohes wirtschaftliches Einsparpotenzial gegenüber konventionellen Kompressionsanlagen, da der Primärenergieverbrauch deutlich reduziert werden kann. Durch den geringeren Primärenergieverbrauch (Öl, Gas) entsteht weniger Kohlendioxid, was eine ökologische Entlastung zur Folge hat.
- Märkte für Membranabsorptionskältemaschinen und –wärmepumpen liegen im stationären Bereich (Gebäudeklimatisierung und –heizung) sowie im mobilen Sektor (Klimaanlage und Standheizung für Nkws und im Freizeitbereich, z.B. Yachten).
- In Zukunft lässt sich absehen, dass ionische Fluide, z.B. in Kombination mit Kohlendioxid als Kältemittel, die Arbeitsstoffpaarung Ammoniak/Wasser ablösen könnten.

## ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

- Vorstellung der Ergebnisse auf wissenschaftlichen Tagungen und auf dem DBU-Stand der Messe IKK (Internationale Fachmesse Kälte, Klima, Lüftung).
- Gründung der Makatec GmbH zur Vermarktung der Technologie.

## ***Fazit***

- Projektziele wurden weitgehend erreicht. Die Inbetriebnahme wird im Januar 2007 durchgeführt werden.
- Membrankontaktoren versprechen mehrere Verbesserungen in der Absorptionskältetechnik und bei Absorptionswärmepumpen: Größenreduktion, Kostenreduktion & Reduktion der Kohlendioxid-Emissionen.
- Makatec GmbH plant Markteinführung von Membranabsorbern für Absorptionskälteanlagen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>Verzeichnis von Bildern und Tabellen</b>	<b>III</b>
<b>Formelzeichen</b>	<b>VI</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>X</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Laborexperimente</b>	<b>6</b>
2.1 Module .....	6
2.2 Versuchsanlage.....	11
2.3 Sicherheit .....	14
2.4 Versuchsdurchführung und –ergebnisse.....	14
<b>3 Modellierung und Simulation der Membranabsorption</b>	<b>29</b>
3.1 Modellierung.....	29
3.2 Simulationen .....	35
3.3 Alternative Stoffpaarungen.....	36
<b>4 Demonstrationsanlage</b>	<b>37</b>
4.1 Leistungsdaten.....	41
4.2 Realisierung Versorgungskreisläufe .....	41
4.3 Sicherheitsvorkehrungen .....	42
4.4 Modulkonzept .....	43

---

<b>5</b>	<b>Wirtschaftlichkeit Membranabsorptionskälte</b>	<b>44</b>
5.1	Hintergrund.....	44
5.2	Handlungsbedarf.....	44
5.3	Einsatzgebiete der Membranabsorption .....	45
5.4	Wirtschaftlichkeitsuntersuchung .....	48
<b>6</b>	<b>Verbreitung der Ergebnisse</b>	<b>52</b>
<b>7</b>	<b>Fazit</b>	<b>53</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>55</b>

## Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildung 1: Absorptionskälteanlage (links) und Kompressionskälteanlage (rechts) .....	2
Abbildung 2: Schema eines Schlauchmoduls .....	8
Abbildung 3: Schlauchmodul.....	8
Abbildung 4: Absorptionsmodul.....	9
Abbildung 5: Kühlmodul .....	9
Abbildung 6: Explosionszeichnung des ‚Stackmoduls‘ .....	10
Abbildung 7: Rohrbündelmodule I, II und III: PMMA-Hülle mit PP S6/2 (links), PMMA-Hülle mit X30 (Mitte) und Edelstahl-Hülle mit X30 (rechts) .....	11
Abbildung 8: Anlagenschema des Membranabsorbers .....	12
Abbildung 9: Versuchsergebnisse Schlauchmodul mit Hohlfaser PP S6/2 bei Lösungsmittelanströmung im Mantelraum: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit des Druckes für verschiedene Ammoniak-Eintrittskonzentrationen des Lösungsmittels ( $\dot{V}_{LM} = 0,61 \text{ min}^{-1}$ , $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ ).....	16
Abbildung 10: Versuchsergebnisse Schlauchmodul mit Hohlfaser PP Q3/2 bei Lösungsmittelanströmung im Mantelraum: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit des Druckes für verschiedene Ammoniak-Eintrittskonzentrationen des Lösungsmittels ( $\dot{V}_{LM} = 0,61 \text{ min}^{-1}$ , $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ ).....	17
Abbildung 11: Versuchsergebnisse Schlauchmodul mit Hohlfaser PP S6/2 bei Lösungsmittelanströmung im Mantelraum: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels für verschiedene Drücke ( $\dot{V}_{LM} = 0,61 \text{ min}^{-1}$ , $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ ).....	18
Abbildung 12: Versuchsergebnisse Schlauchmodul mit Hohlfaser PP Q3/2 bei Lösungsmittelanströmung im Mantelraum: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels für verschiedene Drücke ( $\dot{V}_{LM} = 0,61 \text{ min}^{-1}$ , $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ ).....	19
Abbildung 13: Versuchsergebnisse Stackmodul mit Hohlfaser PP S6/2: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit des Druckes ( $\dot{V}_{LM} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ , $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ , $x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} = 0,285 \text{ molmol}^{-1}$ ).....	20

Abbildung 14: Versuchsergebnisse Rohrbündelmodul I mit Hohlfaser PP S6/2 bei Lösungsmittelanströmung im Mantelraum: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit des Druckes für verschiedene Ammoniak-Eintrittskonzentrationen des Lösungsmittels ( $\dot{V}_{LM} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ , $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ ).....	21
Abbildung 15: Versuchsergebnisse Rohrbündelmodul I mit Hohlfaser PP S6/2 bei Lösungsmittelanströmung im Mantelraum: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels für verschiedene Drücke ( $\dot{V}_{LM} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ , $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ ).....	22
Abbildung 16: Versuchsergebnisse Rohrbündelmodul II mit Hohlfaser X30 bei Lösungsmittelanströmung im Lumen: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels für verschiedene Drücke ( $\dot{V}_{LM} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ , $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ ) .....	24
Abbildung 17: Versuchsergebnisse Rohrbündelmodul II mit Hohlfaser X30 bei Lösungsmittelanströmung im Lumen: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit des treibenden Gefälles (Differenz Ammoniak-Sättigungskonzentration und Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels) für verschiedene Drücke ( $\dot{V}_{LM} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ , $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ ) .....	25
Abbildung 18: Gegenüberstellung Versuchsergebnisse Rohrbündelmodul II und III mit Hohlfaser X30 bei Lösungsmittelanströmung im Lumen: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels ( $\dot{V}_{LM} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ , $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ , $p_{\text{NH}_3} = 2,5 \text{ bar}$ ).....	26
Abbildung 19: Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse aller Schlauch- und Rohrbündelmodule: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels ( $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ , $p_{\text{NH}_3} = 2,5 \text{ bar}$ ) ..	27
Abbildung 20: Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse aller Schlauch- und Rohrbündelmodule: Auf das Absorbervolumen (Innenraum) bezogener absorbiertes Ammoniakstrom in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels ( $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ , $p_{\text{NH}_3} = 2,5 \text{ bar}$ ).....	28
Abbildung 21: Einfluss der Anzahl der differenziellen Elemente auf die Genauigkeit der Modellrechnung am Beispiel des Minimoduls II ( $\dot{V}_{LM} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ , $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ , $p_{\text{NH}_3} = 2,5 \text{ bar}$ , $x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} = 0,35 \text{ mol mol}^{-1}$ , $z = 0,23$ ).....	30
Abbildung 22: Konzentrations- und Druckprofil längs einer Pore .....	33
Abbildung 23: Anpassung des Modellparameters $z$ am Beispiel des Rohrbündelmoduls II mit Lösungsmittelanströmung im Lumen der Hohlfasern ( $\dot{V}_{LM} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ , $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ , $p_{\text{NH}_3} = 2,5 \text{ bar}$ ).....	36
Abbildung 24: 10 kW Ammoniak/Wasser-Absorptionskälteanlage .....	38



---

Abbildung 25: Separater Maschinenraum und Versorgungskreisläufe .....	39
Abbildung 26: Separater Maschinenraum und Messwarte .....	39
Abbildung 27: Verfahrensfließbild der Absorptionskälteanlage .....	40
Abbildung 28: Darstellung eines Membranabsorbers mit neun Rohrbündelmodulen (RB) und drei Plattenwärmeübertragern.....	43
Abbildung 29: Szenario zukünftige effiziente Gebäudeheizung.....	45
Abbildung 30: Membrananlage mit Solarkollektor im Gebäude .....	46
Tabelle 1: Geometriedaten der unterschiedlichen Module .....	7
Tabelle 2: Sh-Korrelationen der unterschiedlichen Membranmodule .....	32
Tabelle 3: Leistungsdaten der Kältemaschine.....	41
Tabelle 4: Kenndaten der Hauptströme in der Kälteanlage .....	41
Tabelle 5: Daten der Versorgungskreisläufe .....	42
Tabelle 6: Marktgröße für Heizungsanlagen.....	49

## Formelzeichen

### Lateinisch:

$A$	$[\text{m}^2]$	Fläche
$d$	$[\text{m}]$	Durchmesser
$D_{i,j}$	$[\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$	Diffusionskoeffizient von $i$ in $j$
$h_i^{\text{rein}}$	$[\text{J mol}^{-1}]$	molare Enthalpie des Reinstoffs $i$
$h_i^{\text{mix}}$	$[\text{J mol}^{-1}]$	partielle molare Enthalpie des Stoffs $i$
$j$	$[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$	Molenstromdichte
$l$	$[\text{m}]$	Länge
$\dot{m}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom
$n$	$[-]$	Anzahl
$\dot{n}$	$[\text{mol s}^{-1}]$	Molenstrom
$p$	$[\text{bar}]$	Druck
$\dot{Q}$	$[\text{W}]$	Wärmestrom
$R$	$[\text{m}]$	Radius
$\mathfrak{R}$	$[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	Universelle Gaskonstante
$T$	$[\text{K}]$	Temperatur
$\dot{V}$	$[\text{l min}^{-1}]$	Volumenstrom
$\dot{W}_t$	$[\text{W}]$	Technische Leistung
$w$	$[\text{m s}^{-1}]$	Geschwindigkeit
$x$	$[\text{mol mol}^{-1}]$	Molenbruch

**Griechisch:**

<b><i>a</i></b>	$[W m^{-2} K^{-1}]$	Wärmeübergangskoeffizient
<b><i>b</i></b>	$[m s^{-1}]$	Stoffübergangszahl
<b><i>d</i></b>	$[m]$	Membrandicke
<b><i>e</i></b>	$[-]$	Porosität
<b><i>f</i></b>	$[-]$	Packungsdichte
<b><i>h</i></b>	$[Pa s]$	Dynamische Viskosität
<b><i>J</i></b>	$[^{\circ}C]$	Temperatur
<b><i>r</i></b>	$[mol m^{-3}]$	(Molare) Dichte
<b><i>q</i></b>	$[-]$	Randwinkel
<b><i>s</i></b>	$[N m^{-1}]$	Oberflächenspannung
<b><i>t</i></b>	$[-]$	Tortuosität
<b><i>z</i></b>	$[-]$	Korrekturparameter

**Dimensionslose Kennzahlen:**

<b><i>Gz</i></b>	Graetz-Zahl
<b><i>Re</i></b>	Reynolds-Zahl
<b><i>Sc</i></b>	Schmidt-Zahl
<b><i>Sh</i></b>	Sherwood-Zahl

**Tiefgestellt:**

A	Absorber
a	außen
abs	Absorption
AKM	Absorptionskältemaschine
char	charakteristisch
D	Desorber
e	effektiv
GG	Gleichgewicht
gas	Gas
H	hydraulisch
HF	Hohlfaser
i	innen
K	Kondensator
LM	Lösungsmittel
liq	flüssig
M	Membran
Ma	Mantel
max	maximal
N	Nenn-
P	Pore
V	Verdampfer
*	auf Bulkphase bezogen

**Hochgestellt:**

aus	Austritt
ein	Eintritt
GG	Gleichgewicht
mix	Mischung
$\infty$	Bulk-Phase

**Abkürzungen:**

AKM	Absorptionskältemaschine
BHKW	Blockheizkraftwerk
COP	Coefficient of Performance
HWK	Heißwasserkreislauf
IGVT	Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik
IKK	Internationale Fachmesse Kälte, Klima, Lüftung
ITT	Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik
IVE	Ingenieurbüro für Verfahrens- und Energietechnik
KfW	Kreditanstalt für Wiederaufbau
KWP	Kompressionswärmepumpe
Lit.	Literatur
Lkw	Lastkraftwagen
LM	Lösungsmittel
MAKA	Makatec-Klimaanlage
MAWP	Makatec-Wärmepumpe
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
Nkw	Nutzkraftwagen
OEM	Original Equipment Manufacturer
Pkw	Personenkraftwagen
PMMA	Polymethylacrylat
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PWK	Parallelwasserkreislauf (Kühlwasser)
RB	Rohrbündelmodul
RW	Raumwärme
UEG	Untere Explosionsgrenze
UW	Umweltwärme
WEGK	Wasser-Ethylenglykol-Kreislauf (Kaltwasser)

## Zusammenfassung

Der Einsatz von Membranen in der Absorptionskältetechnologie ermöglicht es, die Baugröße von Absorbern und Desorbern erheblich zu reduzieren, die Investitionskosten zu senken und die Robustheit gegenüber Erschütterungen zu erhöhen. Dadurch eröffnet sich für die Absorptionskältetechnik der Weg in neue Märkte, z.B. für mobile Anwendungen. Ökonomisch und ökologisch ist dies interessant, da Absorptionskälteanlagen beinahe ohne mechanische Antriebsenergie auskommen. Besonders attraktiv ist die Technologie dort, wo Abwärme zur Beheizung zur Verfügung steht.

Der Einsatz von Membranabsorbern wird im vorliegenden, von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projekt mit dem Aktenzeichen 20697/2 untersucht. Das Projekt wurde in Kooperation bearbeitet von mattes engineering GmbH, Berlin, dem Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) an der Universität Stuttgart, dem Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik (IGVT) an der Universität Stuttgart und von der Makatec GmbH, Sindelfingen.

Dieser Bericht fasst die Ergebnisse des zweiten, einjährigen Abschnitts des Projekts zusammen. Im ersten Projektabschnitt wurde eine Versuchsanlage im Labor aufgebaut, an der mittels eines einfachen Moduls die Absorptionskapazität von polymeren Hohlfasermembranen für das System Ammoniak-Wasser ermittelt wurde. Dabei wurde festgestellt, dass die Erwartungen bezüglich der Absorptionskapazität voll erfüllt werden. Auf der Basis der Versuchsergebnisse wurde ein Modell der Membranabsorption von Ammoniak in Wasser entwickelt. Anhand von Anwendungsszenarien wurden bereits mögliche Einsatzgebiete der Membranabsorptionstechnik aufgezeigt.

Im zweiten Projektabschnitt wurden in der Laboranlage am ITT weitere Daten zur Absorption an einer Einzelfaser gewonnen. Anschließend dienten Messungen an unterschiedlichen Rohrbündelmodulen zusammen mit dem erweiterten Simulationsmodell als Grundlage zur Auslegung eines gekühlten Absorbers, der modular aus Rohrbündelmodulen und Plattenwärmeübertragern aufgebaut ist. Die Rohrbündelmodule wurden vom IGVT konzipiert und gefertigt. Zur Verifizierung der Funktionsweise des Absorbers wurde von mattes engineering eine 10 kW-Absorptionskälteanlage ausgelegt und beschafft, am ITT installiert und mit Messinstrumenten ausgestattet. Parallel dazu wurden von der Firma Makatec GmbH Märkte lokalisiert, in denen eine Vermarktung wirtschaftlich sinnvoll erscheint.

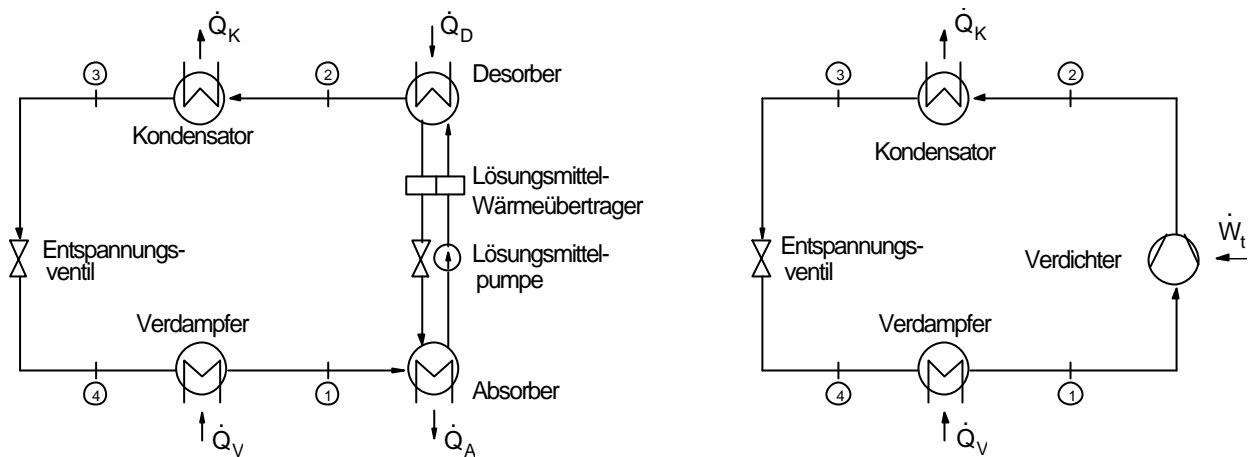
# 1 Einleitung

Kälteanlagen und Wärmepumpen, wie sie in der Kälte-, Klima- und Heizungstechnik eingesetzt werden, sind heute üblicherweise als Kompressionsanlagen ausgeführt. Absorptionsanlagen, in denen die mechanische Kompression durch einen Absorber-Desorber-Kreislauf ersetzt wird, haben sich trotz signifikanter Vorteile bislang nur in engen Marktsegmenten durchsetzen können. In Absorptionsanlagen werden derzeit praktisch ausschließlich Rohrbündelabsorber [12] eingesetzt, die relativ teuer und groß sind. In jüngster Zeit gibt es auch Versuche, Plattenabsorber zu etablieren, die bei ähnlicher Funktionsweise wie die Rohrbündelapparate durch eine einfachere Fertigung zu einer Kostenreduktion führen könnten. Durch intelligente, innovative Lösungen können die bestehenden Defizite überwunden werden.

Ziel der Arbeiten am ITT ist es daher, Membranen in der Absorptionskältetechnik zu verwenden. Durch den Einsatz von Membranen lässt sich sowohl eine Miniaturisierung als auch eine deutlich günstigere Fertigung für Absorptionskälteanlagen realisieren, was der energetisch und ökologisch günstigeren Absorptionskältetechnik weitere Anwendungsfelder erschließen kann.

Hier werden als Anwendungsgebiete der neuen Membranabsorber bzw. –desorber nur Kälteanlagen und Wärmepumpen näher diskutiert. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die neue Technik z.B. auch für die so genannte Wärmetransformation eignet. Ferner können unabhängig von den hier diskutierten energietechnischen Anwendungen gekühlte oder beheizte Membranapparate auch für andere Anwendungen der Absorption bzw. Desorption, z.B. in der Gasreinigung, Reaktionstechnik oder Biotechnologie eingesetzt werden [9], [16], [22].

Im Folgenden wird die konventionelle Absorptionstechnik der konventionellen Kompressionstechnik am Beispiel einer Kälteanlage gegenübergestellt. Die Abbildung 1 zeigt Schemata einer Absorptionskälteanlage sowie einer Kompressionskälteanlage. Beide Anlagen benötigen einen Verdampfer, der die Wärme von dem zu kühlenden Objekt über eine Verdampfung bei tiefer Temperatur und geringem Druck aufnimmt, und einen Kondensator, in dem das auf höheren Druck verdichtete Kältemittel bei hoher Temperatur unter Wärmeabgabe an die Umgebung kondensiert.



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

Während bei einer Kompressionskälteanlage der mechanisch angetriebene Gasverdichter den Kältemitteldampf auf den zur Kondensation benötigten hohen Druck verdichtet, übernimmt diese Funktion bei einer Absorptionskälteanlage der so genannte „thermische Verdichter“. Absorber bzw. Desorber werden auf dem Druckniveau des Verdampfers bzw. des Kondensators betrieben. Bei der Absorption des Kältemittels muss Wärme abgeführt werden, bei der Desorption wird Wärme zugeführt. Um eine Kühlung gegen die Umgebung zu ermöglichen, erfolgt die Absorption auf dem Temperaturniveau des Kondensators. Für die Desorption muss Wärme bei höherer Temperatur bereitgestellt werden. Die Antriebsleistung der Pumpe, die benötigt wird, um das beladene Absorptionsmittel vom Verdampferdruck auf den Kondensatordruck zu fördern, ist im Vergleich zur Antriebsleistung des Kompressors bei der Kompressionskälteanlage gering. Damit wird zur Bereitstellung der Kälteleistung in der Absorptionskälteanlage im Wesentlichen nur die Heizwärme zum Betrieb des Desorbers benötigt.

Die Anwendung der Absorptionskältetechnik ist also dort hoch interessant, wo die Wärme zum Betrieb des Desorbers günstig zur Verfügung gestellt werden kann, z.B. als Abwärme oder über solare Beheizung, da sie die Bereitstellung von Kälte praktisch ohne Einsatz von Primärenergie ermöglicht. Daraus folgen auch niedrige Betriebskosten. Zudem sind Absorptionskälteanlagen bekannt für ihre Langlebigkeit (oft über 30 Jahre) und ihren geringen Wartungsaufwand. Die geringen Geräuschemissionen von Absorptionskälteanlagen können für Anwendungen in unmittelbarer Nähe von Menschen ein entscheidender Vorteil sein.

Für den Betrieb von Absorptionskälteanlagen werden darüber hinaus keine FCKWs benötigt. Vielmehr arbeiten Absorptionsanlagen mit so genannten „natürlichen“ Kältemitteln, hauptsächlich mit den Arbeitsstoffpaaren Ammoniak / Wasser und Wasser / Lithiumbromid. Während ersteres überwiegend in Absorptionskälteanlagen zur Erzeugung von Nutzkälte unter 0 °C verwendet wird, findet letzteres in Klimaanlage oder bei der



Kaltwassererzeugung Anwendung. Allerdings werden zur Zeit auch Kompressionskältemaschinen mit alternativen Kältemitteln entwickelt [35].

Die hier für die Absorptionskälteanlagen getroffenen Aussagen gelten für die Absorptionswärmepumpen analog.

### **Defizite der Absorptionskältetechnik**

Trotz der geschilderten Vorteile wird die Absorptionstechnik derzeit noch vergleichsweise selten zur Kälteerzeugung oder in Wärmepumpen eingesetzt. Dies liegt im Wesentlichen an den hohen Investitionskosten, die deutlich über denen vergleichbarer Kompressionsanlagen liegen. Der Vorteil der geringen Betriebskosten von Absorptionsanlagen schlägt bei wirtschaftlichen Vergleichen, bei denen der Horizont nur wenige Jahre beträgt (meist nur drei bis fünf Jahre), nicht ausreichend zu Buche. Der Absorber ist das teuerste Aggregat der Absorptionskälteanlage und bestimmt entscheidend die Investitionskosten.

Insbesondere im Sektor der Transportkühlung/-klimatisierung konnte die Absorptionstechnologie bislang nicht Fuß fassen, obwohl erste Untersuchungen viel versprechende Ergebnisse gebracht haben und die Vorteile gegenüber der Kompressionstechnologie belegen (Untersuchungen zu Abgas betriebenen Absorptionskälteanlagen für Nutzfahrzeuge [17] und zum Einsatz von Absorptionskälteanlagen auf Kühlschiffen unter Verwendung der Motorabwärme [31]). Eine der größten technischen Schwierigkeiten beim Einsatz der Absorptionstechnik im mobilen Bereich ist die Empfindlichkeit der üblichen Absorber gegen mechanische Erschütterungen. In diesen Absorbern liegen rieselnde Fallfilme vor. Mechanische Einflüsse stören die Strömungsmuster dabei i.a. erheblich und führen schnell zu nicht mehr akzeptablen Einbußen in der Apparateleistung.

### **Handlungsbedarf**

Die im Vergleich zu Kompressionsanlagen zu hohen Investitionskosten, ein zu großes Bauvolumen des Absorbers und mangelnde Robustheit gegen Erschütterungen sind wesentliche Hemmnisse, die eine weitere Verbreitung der Absorptionstechnologie in Kälteanlagen und Wärmepumpen behindern und dazu führen, dass auch bei günstigen energetischen Randbedingungen, wie der Möglichkeit der Abwärmenutzung, häufig Kompressionsanlagen eingesetzt werden.

Daraus können folgende Schlussfolgerungen für die Weiterentwicklung von Absorptionsanlagen abgeleitet werden:

- Der Erfolg der Absorptionstechnologie hängt wesentlich von der Reduzierung der Investitionskosten ab. Die Investitionskosten selbst sind entscheidend von der kostengünstigen Fertigung des Absorbers abhängig. Auf die Verbesserung des Absorbers sind somit die Anstrengungen zu konzentrieren.

- Zur Erschließung neuer Märkte im dezentralen und mobilen Bereich muss die Absorptionskälteanlage kompakt, leicht und robust gegen mechanische Erschütterungen sein.

Grundsätzlich gilt, dass sich dort die größten Anreize für den Einsatz von Absorptionskälteanlagen bieten, wo Wärme günstig zur Verfügung steht, z.B. in Form von Abwärme oder solarer Beheizung.

### **Ziel der Projekts**

Ziel des Projekts ist die Entwicklung von neuartigen gekühlten bzw. geheizten Membranabsorbern bzw. –desorbern für den Einsatz in Absorptionskälteanlagen bzw. –wärmepumpen. Dabei soll ein Entwicklungssprung gegenüber dem existierenden Stand der Technik (Rohrbündelabsorber) erreicht werden, der zu einer Verkleinerung der Apparate und einer Kostensenkung führt sowie zu einer Robustheit gegen Erschütterungen. Dies ist die Voraussetzung für eine deutliche Anhebung des Marktanteils von Absorptionskälteanlagen und –wärmepumpen und die Erschließung neuer Märkte, insbesondere in dezentralen Anlagen und im mobilen Bereich. Es soll eine deutliche Verringerung des Primärenergiebedarfs für den Betrieb von Kälteanlagen und Wärmepumpen erreicht werden und eine damit verbundene Reduktion der Emission von Schadstoffen.

Das beantragte Projekt wurde in zwei Abschnitte unterteilt. Im ersten Projektabschnitt wurden experimentelle Daten zu den mit den neuen Membranapparaten erreichbaren Leistungen ermittelt. Hierfür wurde eine Laboranlage aufgebaut, als Arbeitsstoffpaar wurde Ammoniak-Wasser verwendet. Die Absorptionsleistung einer einzelnen Membranhohlfaser wurde untersucht und erfüllte die Erwartungen. Parallel dazu wurde ein Simulationsmodell in MATLAB erstellt und an die Experimente angepasst.

Im hier dargestellten zweiten Projektabschnitt wurden weitere experimentelle Arbeiten an der Laboranlage am ITT durchgeführt. Mit einer verbesserten Ammoniak-Konzentrationsmessung wurde die Datenbasis der Absorptionseigenschaften einer Einzelfaser verbreitert. Parallel dazu galt es, das Design des Membranabsorbers dahingehend zu verbessern, dass eine wirtschaftliche Fertigung möglich ist und eine erhöhte Zuverlässigkeit erreicht wird. Dafür wurden insbesondere andere Membrangeometrien in Betracht gezogen. Die neu konzipierten Module wurden ebenfalls in der Laboranlage getestet.

Eine Absorptionskälteanlage im Leistungsbereich von ca. 10 kW wurde als Demonstrationsanlage für die Membranabsorptionskältetechnik am ITT angeschafft, instrumentiert und ein Bypass zur Implementierung des gekühlten Membranabsorbers integriert.

Das MATLAB-Modell wurde im zweiten Projektabschnitt weiter ausgebaut und insbesondere an die unterschiedlichen Modulgeometrien angepasst. Die experimentell ermittelten Ergebnisse fließen weiter in die Modellentwicklung ein. Ziel war es, das Modell so weiterzuentwickeln, dass das Modell es ermöglicht, im Rahmen des konzeptionellen

Verfahrensentwurfs zu einer fundierten Einschätzung des Potenzials der neuen Technologie für ein gegebenes Einsatzfeld zu kommen.

Auf der Basis einer Schätzung der Investitions- und Betriebskosten der neuen Technologie wurde deren Wirtschaftlichkeit, auch unter Betrachtung anderer Arbeitsstoffpaare, u.a. Systemen vom Typ Kohlendioxid / wässrige Amin- bzw. Karbonatlösungen, in verschiedenen Marktsegmenten untersucht. Dabei wurde als Referenz die Kompressionsanlage verwendet. Ferner wurde die neue Membranabsorptionstechnik der konventionellen Absorptionstechnik mit Rohrbündelapparaten gegenübergestellt und anhand der Marktstudie das wirtschaftliche Potenzial der Technologie aufgezeigt. Darauf aufbauend sollen in Zukunft Industriepartner gefunden werden, mit deren Hilfe die Membranabsorptionstechnik weiter entwickelt und vermarktet werden kann.

## 2 Laborexperimente

Neben der Bestimmung der Absorptionsleistung einer einzelnen Membranhohlfaser im so genannten Schlauchmodul wurden mehrere unterschiedliche Modulkonzepte entworfen und diese Module in der Laboranlage vermessen. Durch die Implementierung eines Coriolis-Durchflussmessgeräts wurde die Genauigkeit der Ammoniak-Konzentrationsmessung im Lösungsmittel deutlich erhöht.

### 2.1 Module

Alle Module sind so genannte Membrankontaktoren, bestehen also aus porösen, nicht-selektiven Membranen [20]. Die Membran soll die beiden Phasen (gasförmiges Ammoniak und flüssiges, ammoniakhaltiges Lösungsmittel) getrennt halten, aber gleichzeitig einen Stoffübergang des Ammoniaks in das Lösungsmittel ermöglichen. Wenn die Druckverhältnisse korrekt gewählt werden, verhindert die Membran sowohl ein Übertreten der Flüssigphase in die Gasphase als auch eine Blasenbildung in der Flüssigphase. Bewährt haben sich hydrophobe Polypropylenmembranen mit Porositäten von circa 40 %.

Die Module unterscheiden sich in der Membrandicke sowie der implementierten Membranoberfläche. Lediglich im Stackmodul ist eine Kühlung integriert, alle anderen Module sind reine Membranmodule. Die Daten aller Module sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Geometriedaten der untersuchten Module

Modul	Schlauch- modul I	Schlauch- modul II	Stackmodul	Rohrbündel modul I	Rohrbündel modul II	Rohrbündel modul III
<b>Gehäuse</b>						
Material	PVC	PVC	POM	PMMA	PMMA	Edelstahl
Innendurchmesser / mm	10	10	Kanal 11 cm x 11 cm	40	20	22
<b>Membranen<sup>1</sup></b>						
Typ	PP S6/2	PP Q3/2	PP S6/2	PP S6/2	X30	X30
Polymer	PP	PP	PP	PP	PP	PP
Anzahl Hohlfasern	1	1	120	80	2100	2100
Innendurchmesser / mm	1,8	0,6	1,8	1,8	0,17	0,17
Wandstärke / mm	0,45	0,2	0,45	0,45	0,04	0,04
Nutzbare Faserlänge / mm	200	200	110	200	110	170
Porengröße / $\mu\text{m}$						
- Maximum	0,64	0,64	0,64	0,64	0,1	0,1
- Mittlere / effektive	0,2	0,2	0,2	0,2	0,04	0,04

<sup>1</sup> Alle Membranen sind Produkte der Membrana GmbH, Wuppertal

### 2.1.1 Schlauchmodul

Mit dem so genannten Schlauchmodul wurde ein einfaches Konzept realisiert, um die Absorptionskapazität der Hohlfasermembranen unter gut nachvollziehbaren Verhältnissen untersuchen zu können. Dabei wurde, wie aus Abbildung 2 und Abbildung 3 zu erkennen ist, eine einzelne Membranhohlfaser in einem zum Teil durchsichtigen Kunststoffschlauch angebracht, wodurch sich auch eine eventuelle Blasenbildung in der Flüssigphase beobachten lässt. Es wurden zwei Hohlfasern unterschiedlicher Geometrie vermessen, PP S6/2 und PP Q3/2 [25].

Die Hohlfasern führen im Innern das gasförmige Ammoniak. Im Mantelraum des Schlauchs wird das Lösungsmittel, das flüssige Wasser-Ammoniak-Gemisch, im Gegenstrom geleitet. Die Absorption findet quer zur Hohlfaserrichtung durch die Membran statt. Eine Lösungsmitteldurchströmung der Hohlfasern sollte in weiterführenden Studien betrachtet werden. Durch die schnellere Strömung im engeren Querschnitt ist eine Verbesserung des Stoffübergangs zu erwarten.

Für eine spätere Anwendung ist dieses Modul ungeeignet, da das Verhältnis von Lösungsmittel- zu Absorptionsmittelstrom sehr hoch ist. Vorteilhaft dabei ist aber, dass die Temperaturerhöhung durch die Absorption relativ gering ist und somit quasiisotherme Bedingungen im Modul herrschen.

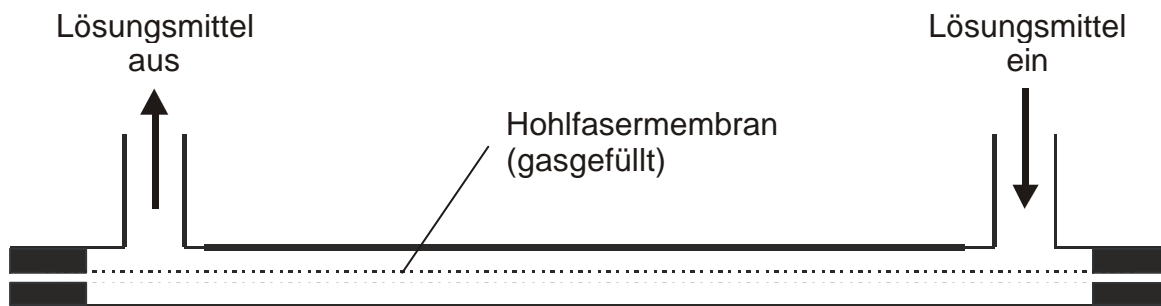


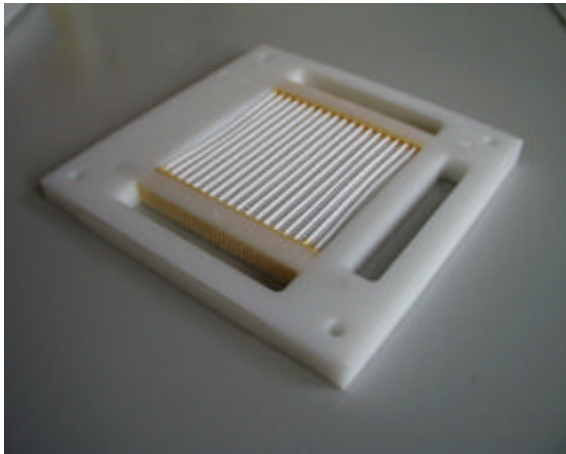
Abbildung 2: Schema eines Schlauchmoduls



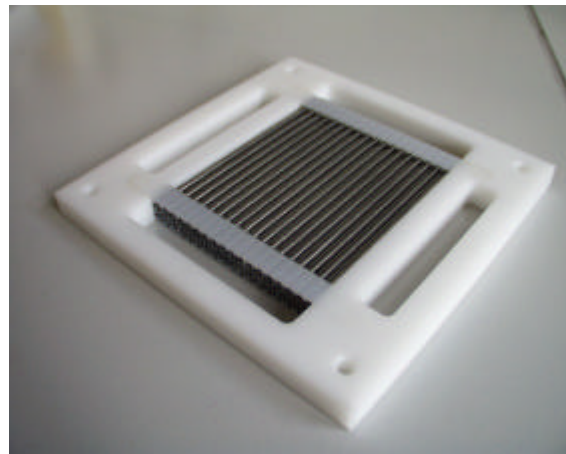
Abbildung 3: Schlauchmodul

### 2.1.2 Stackmodul

Für zukünftige Versuche mit höheren Absorptionskapazitäten wurde ein modular aufgebauter Membranabsorber in Stackbauweise entworfen und hergestellt [15], der aus Absorptionsmodulen, so genannten Membrankontaktoren, vgl. Abbildung 4, und Kühlmodulen, vgl. Abbildung 5, besteht. Die Absorptionsmodule bestehen aus 126 Hohlfasermembranen der Länge 11 cm. Die Kühlmodule sollen für eine konstante Absorptionstemperatur sorgen und damit verhindern, dass durch eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht früher erreicht wird und damit die Absorption zum Erliegen kommt.

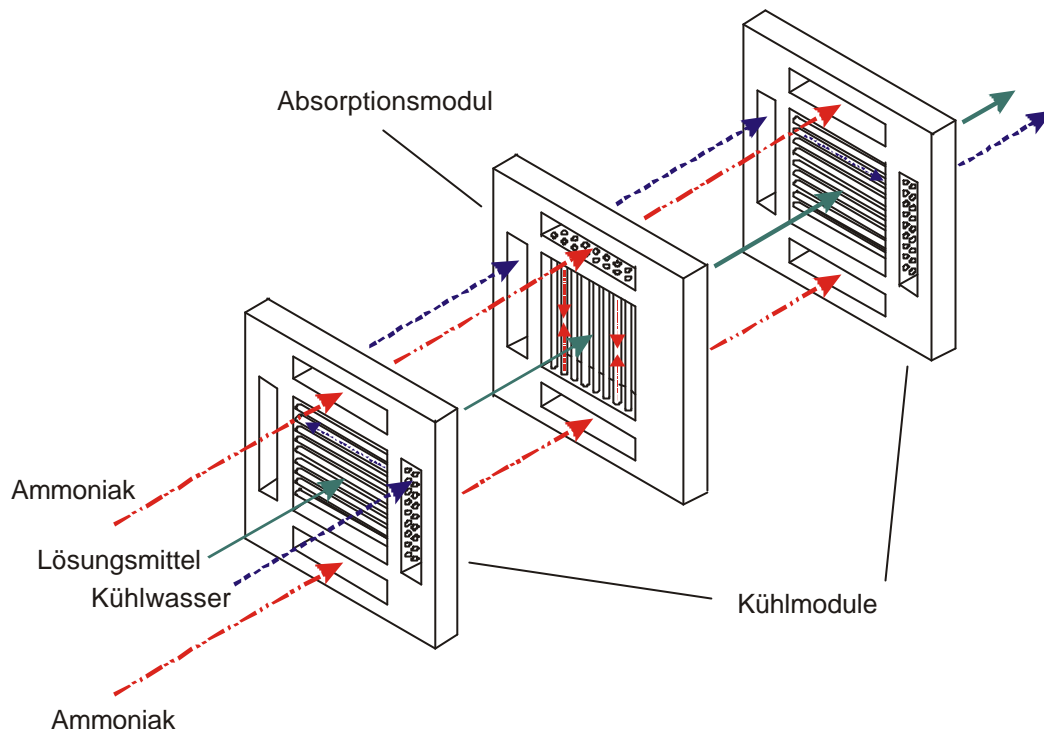


**Abbildung 4:** Absorptionsmodul



**Abbildung 5:** Kühlmodul

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 beispielhafte Anordnung ist in der Abbildung 6 gezeigt.



**Abbildung 6:** Explosionszeichnung des ‚Stackmoduls‘

Für den Einsatz in der ITT-Laboranlage kommt prinzipiell lediglich ein Stackmodul mit einem oder zwei Absorptionsmodulen in Frage, da die Leistung der Gasversorgung beschränkt ist und die Anlage keinen Desorber zur Wiederaufbereitung des Ammoniaks besitzt. Beim Zusammenbau des Stackmoduls stellte sich heraus, dass eine Abdichtung der Platten gegeneinander nicht unter vertretbarem Aufwand realisierbar ist. In Laborexperimenten wurden wiederholt Undichtigkeiten festgestellt, die von diesem Design abrücken ließen.

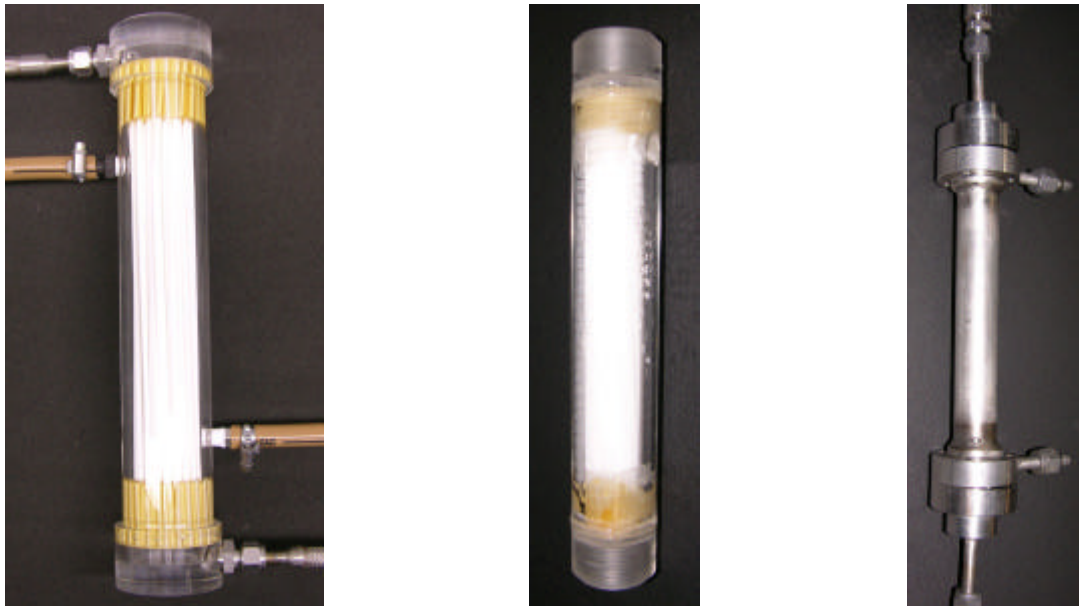
Ersatzweise wird ein neues Konzept vorgestellt. Es sieht vor, Membrankontaktoren in Form von Rohrbündeln mit Plattenwärmeübertragern in Serie zu schalten. Dieses Konzept lässt sich vergleichsweise einfach realisieren und handhaben, zielt aber nicht auf eine kleine Baugröße ab.

### 2.1.3 Rohrbündelmodule

Im Rahmen dieses Projekts wurden drei unterschiedliche Rohrbündelmodule vom IGVT gefertigt, siehe Abbildung 7. Das erste Modul dieser Reihe hat eine Plexiglas-Hülle und ist aus 80 Hohlfasermembranen des Typs PP S6/2 mit einem Innendurchmesser von  $d_{\text{HF},i} = 1,8 \text{ mm}$  aufgebaut [1]. Beim Rohrbündelmodul II wurde die Baugröße reduziert, gleichzeitig eine Membran mit geringerem Innendurchmesser  $d_{\text{HF},i} = 0,17 \text{ mm}$  und geringerer Wanddicke verwendet. Dadurch bleibt die Membranoberfläche relativ konstant. Die Membranen, Typ X30 der Firma Membrana GmbH, sind trotz ihrer geringen Durchmesser gut handhabbar, da sie zu Matten verwoben sind. Das Modul beinhaltet ca. 2100 Membranhohlfasern. Das dritte Rohrbündelmodul verfügt über genau dasselbe



Membranbündel mit der X30-Membran, die Hülle besteht insbesondere für den Einsatz unter höherem Druck aus Edelstahl [5].



**Abbildung 7:** Rohrbündelmodule I, II und III: PMMA-Hülle mit PP S6/2 (links), PMMA-Hülle mit X30 (Mitte) und Edelstahl-Hülle mit X30 (rechts)

Alle drei Module eignen sich sowohl für eine Lösungsmittelzufuhr im Mantelraum sowie im Hohlfaserinnenraum. Genaue Daten zur Absorptionsleistung, insbesondere für das Modul mit PMMA-Hülle und X30-Membran, werden im Kapitel 3 vorgestellt.

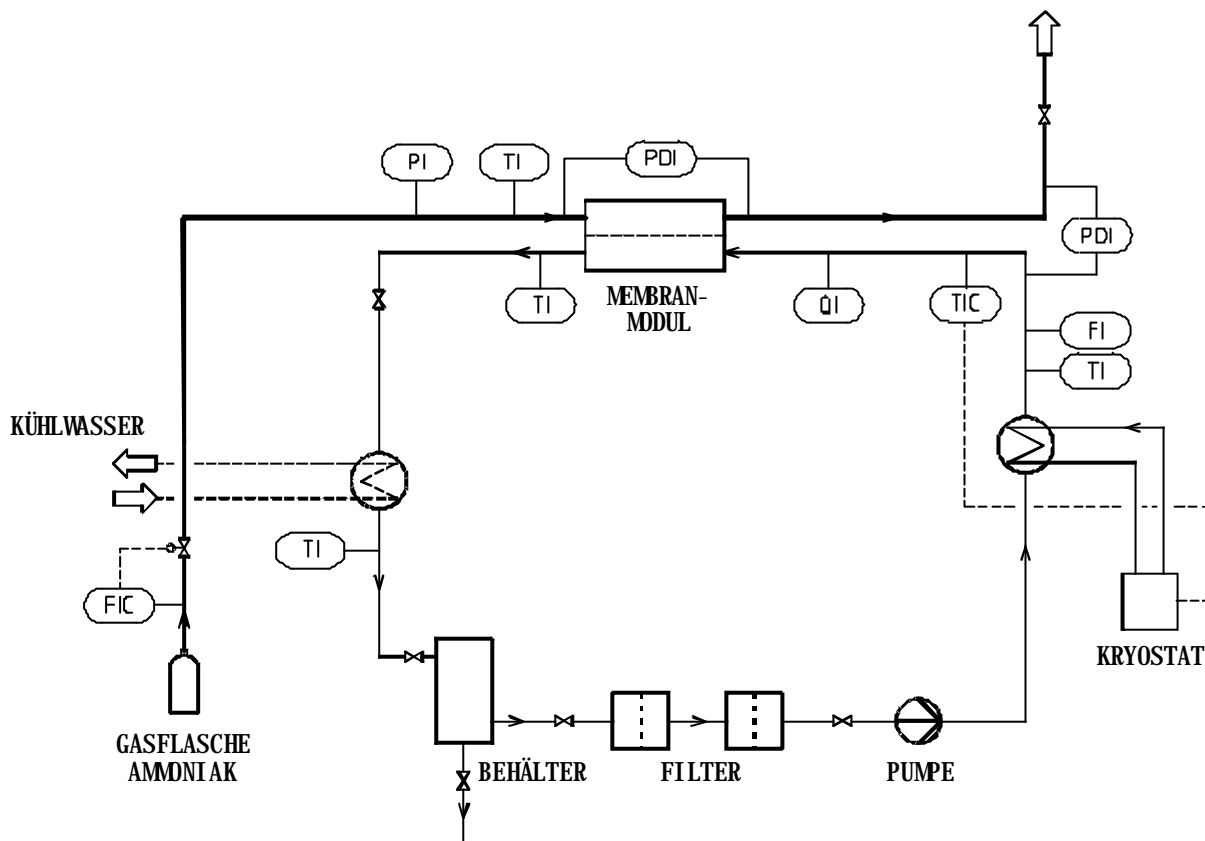
Um einen gekühlten Membranabsorber zu realisieren, müssen mehrere Rohrbündelmodule zusammen mit Plattenwärmeübertragern verschaltet werden. Dabei ist eine Serienschaltung, beginnend mit einem Wärmeübertrager und endend mit einem Membrankontaktor, sinnvoll. Dazwischen werden abwechselnd Membrankontaktoren und Wärmeübertrager eingesetzt. Sollte der Lösungsmittelstrom zu hoch für ein einzelnes Rohrbündelmodul sein, so kann er durch mehrere parallel geschaltete Membrankontaktoren aufgeteilt werden.

## 2.2 Versuchsanlage

Für die Messung der Absorptionskapazität des Schlauchmoduls wurde am ITT bereits im ersten Projektabschnitt eine Versuchsanlage aufgebaut [14], die nun auch für die Vermessung des Stackmoduls und der Rohrbündelmodule eingesetzt wurde. Die Abbildung 8 zeigt eine schematische Darstellung der Anlage mit den Messstellen für Durchfluss, Druck, Temperatur und Ammoniak-Konzentration. Das Lösungsmittel wird aus dem Druckbehälter mittels einer Zahnradpumpe durch den Membranabsorber gepumpt. Vor der Pumpe wurden in diesem Projektabschnitt Filter installiert, um Rostpartikel aus dem Lösungsmitteltank von den Membranmodulen fernzuhalten. Vor dem Eintritt in das Absorbermodul wird das Lösungsmittel in einem Wärmeübertrager temperiert. Im Modul strömt es entweder im Mantelraum oder im Lumen der Hohlfasern. In den verbliebenen, durch die Membran

separierten Raum wird Ammoniak von einer Gasflasche mittels eines Massenstromreglers zugeführt. Durch die nach dem Absorbermodul angebrachte Drossel kann der Flüssigkeitsdruck im Modul eingestellt werden. Die vorgesehene Nachkühlung war im Gegensatz zum ersten Projektabschnitt nicht mehr in Betrieb. Das beladene Lösungsmittel wird wieder in den Druckbehälter zurückgeführt, wodurch sich die Ammoniak-Konzentration im Behälter langsam erhöht.

Für den Einsatz des Stackmoduls wurde der Kryostat zur Bereitstellung des Kühlwassers der Kühlmodule eingesetzt. Die Vortemperierung entfiel.



**Abbildung 8:** Anlagenschema des Membranabsorbers

### Temperaturmessung

Für die Temperaturmessung werden Widerstandsthermometer vom Typ PT100 Klasse A verwendet. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Messungen eine maximale Ungenauigkeit von 0,05 K haben, was für alle experimentellen Untersuchungen ausreichend ist. Gemessen und aufgezeichnet werden, wie im Schema (Abbildung 8) eingezeichnet, insbesondere folgende Temperaturen: Lösung im Zulauf zum Modul, Lösung im Ablauf vom Modul, Ammoniakzulauf, Lösung nach der Kühlung und die Umgebungstemperatur.

### **Volumenstrommessung**

Um die Strömungsverhältnisse in der Anlage konstant halten zu können, wird der Volumenstrom der Lösung im Zulauf zum Modul gemessen. Er kann über die Drehzahl der Pumpe im Bereich von 0 bis  $3,5 \text{ l min}^{-1}$  eingestellt werden.

Der Zulauf des Ammoniaks wird von einem automatischen Volumenstromregler im Bereich von  $0,1$  bis  $20 \text{ sl min}^{-1}$ \* geregelt, wobei der maximal verfügbare Volumenstrom vom Füllstand und der Umgebungstemperatur der Gasflasche abhängt. Die Ungenauigkeit liegt bei maximal  $0,2 \text{ sl min}^{-1}$ .

### **Druckmessung und –steuerung**

Zur Druckmessung werden insgesamt drei Sensoren eingesetzt. Der Druck des zugeführten Ammoniaks wird direkt gemessen. Der gaseitige Druckverlust wird mittels eines Differenzdrucksensors mit einem Messbereich von 0 bis 20 mbar (maximale Abweichung 0,05 mbar) bestimmt. Ein zweiter Differenzdrucksensor misst den Druckunterschied zwischen dem Lösungsmittel im Modul und dem eintretenden Ammoniak in einem Bereich von -930 bis 930 mbar mit einer maximalen Abweichung von 5 mbar.

Insbesondere die Messung des Differenzdrucks zwischen Gas- und Flüssigphase ist zum Einstellen sinnvoller Betriebsdaten wichtig, wie in Kapitel 3.1.3 später noch erläutert wird. Der Druck der Gasphase stellt sich abhängig vom eingestellten zugeführten Ammoniak-Volumenstrom ein, der Flüssigphasendruck ist anhand des Drosselventils der Anlage steuerbar.

### **Füllstandsmessung**

Der Druckbehälter hat ein Fassungsvermögen von ungefähr 25 Litern. Da der Auslass nicht ganz unten 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.

Die Füllstandsmessung ist durch eine kapazitive Messsonde realisiert. Angezeigt wird der entnehmbare Füllstand, d.h. bei einem Füllstand von 0 bis 5 Litern wird eine Null angezeigt.

### **Konzentrationsmessung**

Vor dem Einströmen des Lösungsmittels in das Modul wird die Dichte mit einem Coriolis-Durchflussmessgerät gemessen. Durch eine temperaturabhängige Korrelation lässt sich daraus die Ammoniak-Konzentration des eintretenden Lösungsmittels bestimmen. Der Messfehler beträgt  $0,001 \text{ kg/l}$ , was einem Fehler in der Ammoniak-Konzentrationsmessung von  $0,0025 \text{ mol/mol}$  entspricht. Mit diesem Messverfahren wurde eine deutlich zuverlässigere

---

\* 1 sl: 1 Standardliter, d.h. 1 Liter bei  $0 \text{ °C}$  und  $1,013 \text{ bar}$  (Standardbedingungen)

Messung der Ammoniak-Konzentration als mit Hilfe der Titration bzw. eines Biegeschwingers realisiert.

### Messwerterfassung

Die Messwerterfassung erfolgt automatisch über einen angeschlossenen Messrechner. Alle Messgeräte sind an ein zentrales Multimeter angeschlossen, die Messwerte werden über den GPIB-Bus des Rechners eingelesen. Zur Messwerterfassung wird das kommerzielle Programm LabVIEW<sup>2</sup> verwendet. Alle Messwerte liegen somit zur weiteren Verarbeitung digital vor.

## 2.3 Sicherheit

Ammoniak (CAS-Nummer: 1336-21-6) ist ein farbloses, stechend riechendes, hochgiftiges Reizgas, von dem bereits 1,5 bis 2,5 g m<sup>-3</sup> in der Atemluft tödlich wirken. Um entstehende Dämpfe abzuführen, ist die Anlage in einem Abzug aufgebaut. Die Anlage selbst ist nur während der Versuche mit der Ammoniaklösung gefüllt bzw. durchströmt. Nach Beendigung der Experimente wird die gesamte Ammoniaklösung in den Druckbehälter gefüllt und der Rest der Anlage geleert.

Alle Ammoniak führenden Leitungen und Behälter müssen einem Nenndruck von  $p_N = 25\text{bar}$  standhalten. Auf Grund der stark alkalischen Eigenschaften der Ammoniaklauge sind alle eingesetzten Armaturen, Anschlüsse und der Pumpenkopf aus Edelstahl gefertigt; insbesondere Buntmetalle und Aluminium sind sehr korrosionsanfällig und dürfen deshalb keinesfalls verwendet werden. Dichtungen und Ventilsitze müssen aus PTFE hergestellt sein, um Undichtigkeiten durch Sprödigkeit vorzubeugen. Als Verbindungen werden flexible Metallschläuche verwendet. Sie halten den Druckbelastungen stand.

## 2.4 Versuchsdurchführung und –ergebnisse

Im experimentellen Teil des Projekts wurde das Absorptionsverhalten unterschiedlicher Membranmodule untersucht. Bei den Experimenten wurde der Volumenstrom des Lösungsmittels konstant gehalten, für die Versuche mit dem Schlauchmodul bei  $\dot{V}_{LM} = 0,61\text{min}^{-1}$ , für alle restlichen Versuche bei  $\dot{V}_{LM} = 1,01\text{min}^{-1}$ . Die Eintrittstemperatur in das Modul wurde auf 18,0 °C geregelt. Eine Kühlung des Moduls fand nicht statt, so dass sich die Lösung im Modul durch die Absorption erwärmte. Diese Erwärmung lag, abhängig von der absorbierten Ammoniakmenge, im Bereich von 0,5 K bis knapp über 10 K.

Flüssigkeits- und Gasdruck wurden so eingestellt, dass die maximale Differenz 100 mbar betrug, um einen Flüssigkeits- und Gasdurchbruch zu vermeiden. Durch Druckschwankungen kam es dennoch zu Flüssigkeitsdurchbrüchen, insbesondere beim Start der Experimente. Der

---

<sup>2</sup> Produkt der National Instruments Corp., Austin, TX, USA

Gasaustritt wurde geschlossen gehalten und nur von Zeit zu Zeit zwischen einzelnen Versuchen zum Ablassen von Inertgasen oder der unerwünschten Flüssigkeit nach Flüssigkeitsdurchbrüchen geöffnet. Damit entspricht die Menge des zugeführten Ammoniaks im stationären Betrieb auch der absorbierten Menge; eine Messung der Konzentrationsdifferenz über das Modul zur Bestimmung der Absorption ist folglich nicht notwendig. Die Messung der Eintrittskonzentration erfolgte, wie im Kapitel 2.2 beschrieben, über einen Coriolis-Durchflussmesser. Es hat sich gezeigt, dass in den ersten Minuten des Einsatzes eines ‚trockenen‘ Moduls die Absorptionsleistung stark abfällt, danach der Effekt nur noch unwesentliche Änderungen hervorruft.

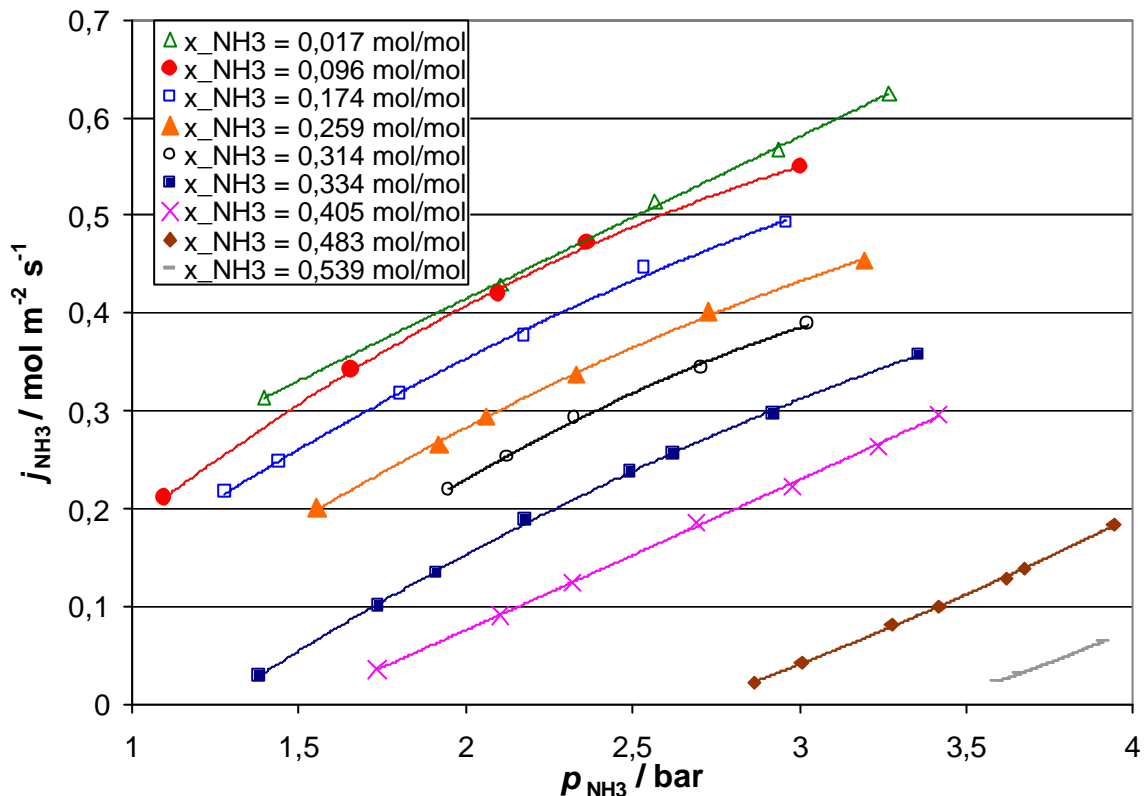
Beim Schlauchmodul, Stackmodul und dem Rohrbündelmodul I wurde bei annähernd konstanter Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels der zugeführte Ammoniakmolenstrom erhöht und dabei der Druck beobachtet. Innerhalb einer Messreihe stieg die Konzentration auf Grund der hohen Umlaufmenge, circa 15 Liter, nur um maximal  $0,02 \text{ mol mol}^{-1}$ . Angegeben ist jeweils die durchschnittliche Ammoniak-Konzentration.

Bei späteren Experimenten mit den Rohrbündelmodulen II und III wurde dagegen der Gasdruck konstant gehalten, während sich die Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels durch die Absorption allmählich erhöhte. Die Konstanz des Gasdrucks ließ sich durch ein kontinuierliches Anpassen des zugeführten Ammoniakmolenstroms realisieren. Diese Fahrweise ist insbesondere dann günstig, wenn durch große Membranoberflächen hohe Absorptionsströme erzielt werden, die wiederum eine schnelle Erhöhung der Ammoniakkonzentration des Lösungsmittels zur Folge haben.

Für das Schlauchmodul, das Stackmodul und das Rohrbündelmodul I ist jeweils die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit vom Gasdruck für die unterschiedlichen Messreihen bei verschiedenen Ammoniak-Eintrittskonzentrationen des Lösungsmittels dargestellt. Dabei ist der Molenstrom stets auf die Außenfläche der Hohlfasermembranen bezogen. Für konstante Drücke (2 bar, 2,5 bar und 3 bar) wurden daraus Diagramme entwickelt, die die Abhängigkeit der Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks von der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels zeigen. Für die Rohrbündelmodule II und III sind ausschließlich diese Diagramme dargestellt.

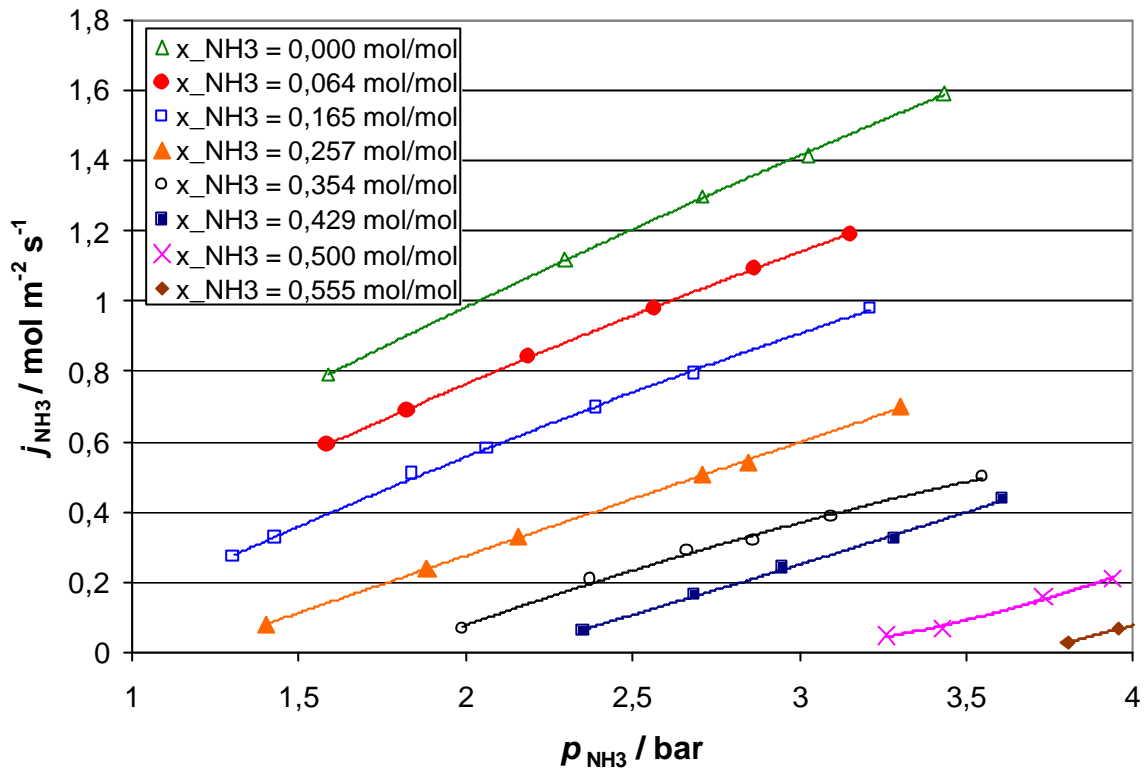
### 2.4.1 Schlauchmodule I und II

Die Abbildung 9 zeigt die Abhängigkeit der Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks vom Gasphasendruck bei verschiedenen Ammoniak-Eintrittskonzentrationen des Lösungsmittels für das Schlauchmodul I mit der Hohlfasermembran PP S6/2. Mit zunehmendem Gasphasendruck nimmt die Absorptionskapazität zu, wohingegen mit zunehmender Ammoniakkonzentration die Absorptionskapazität abnimmt. In beiden Fällen bewirkt ein größeres treibendes Gefälle eine bessere Absorption.



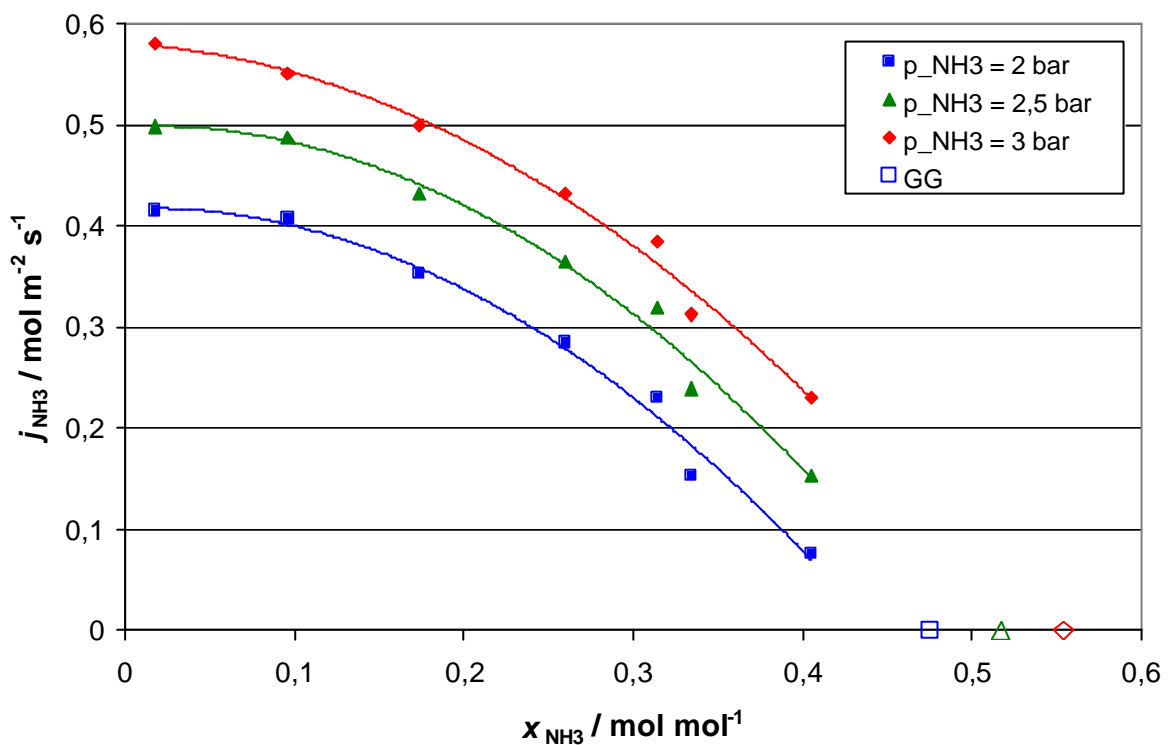
**Abbildung 9:** Versuchsergebnisse Schlauchmodul mit Hohlfaser PP S6/2 bei Lösungsmittelanströmung im Mantelraum: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit des Druckes für verschiedene Ammoniak-Eintrittskonzentrationen des Lösungsmittels ( $\dot{V}_{\text{LM}} = 0,61 \text{ min}^{-1}$ ,  $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18^\circ \text{C}$ )

In der Abbildung 10 ist derselbe Zusammenhang für die Hohlfaser PP Q3/2 gezeigt, die in einem weiten Konzentrationsbereich aufgrund einer geringeren Wanddicke höhere flächenbezogene Absorptionsleistungen ermöglicht.



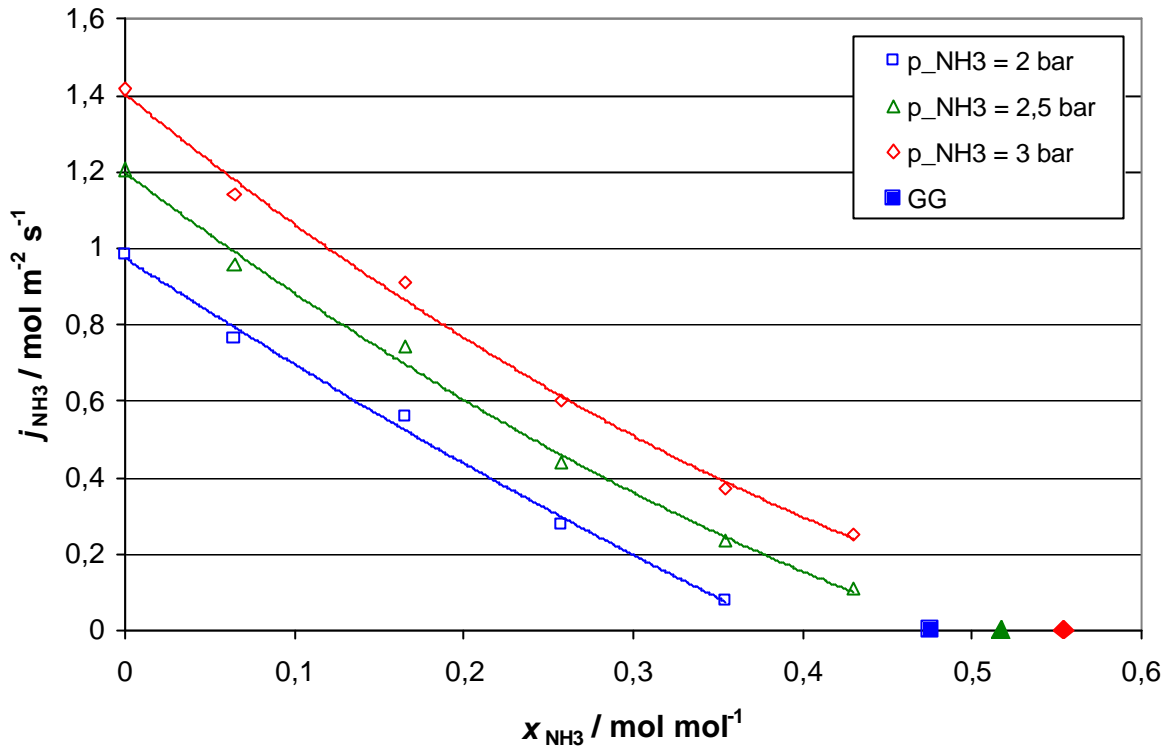
**Abbildung 10:** Versuchsergebnisse Schlauchmodul mit Hohlfaser PP Q3/2 bei Lösungsmittelanströmung im Mantelraum: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit des Druckes für verschiedene Ammoniak-Eintrittskonzentrationen des Lösungsmittels ( $\dot{V}_{\text{LM}} = 0,61 \text{ min}^{-1}$ ,  $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ )

In der Abbildung 11 und der Abbildung 12 ist jeweils die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit von Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels aufgetragen. Die Daten wurden bei drei verschiedenen Drücken aus den Messdaten der Abbildung 9 und der Abbildung 10 interpoliert. Im Bereich nahe der Sättigung sind keine Messungen möglich, da die absorbierten Ströme durch die einzelne Hohlfaser dann so gering sind, dass sie mit dem zur Verfügung stehenden Massenstromregler nicht mehr zuverlässig gemessen werden können. Es lässt sich aber erahnen, dass im Bereich hoher Ammoniak-Konzentrationen nahe der Sättigung ein beinahe linearer Zusammenhang zwischen der Ammoniak-Konzentration bei konstantem Gasphasendruck und der Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks besteht. Die Ammoniak-Sättigungskonzentrationen, bei denen die Absorption zum Erliegen kommen muss, sind in den Diagrammen ebenfalls eingezeichnet.



**Abbildung 11:** Versuchsergebnisse Schlauchmodul mit Hohlfaser PP S6/2 bei Lösungsmittelanströmung im Mantelraum:  
Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels für verschiedene Drücke ( $\dot{V}_{\text{LM}} = 0,61 \text{ min}^{-1}$ ,  $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18^\circ \text{C}$ )

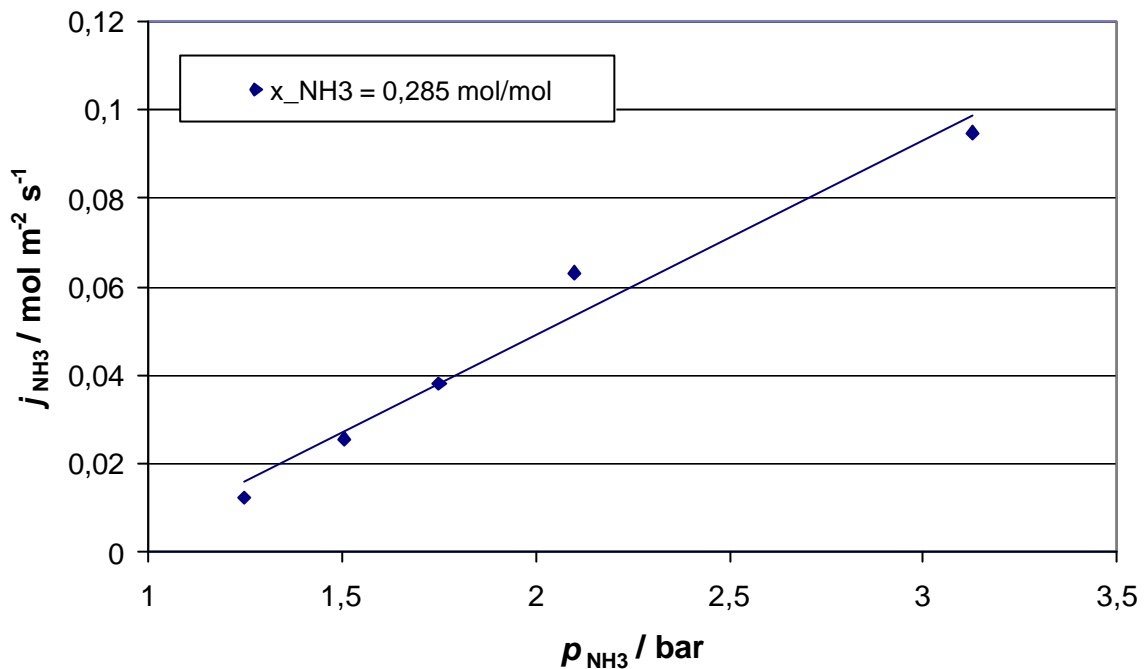




**Abbildung 12:** Versuchsergebnisse Schlauchmodul mit Hohlfaser PP Q3/2 bei Lösungsmittelanströmung im Mantelraum:  
Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels für verschiedene Drücke ( $\dot{V}_{\text{LM}} = 0,61 \text{min}^{-1}$ ,  $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ )

### 2.4.2 Stackmodul

Aufgrund von Dichtungsproblemen der einzelnen Kühl- und Absorptionsmodule wurde nur eine Messreihe bei konstanter Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels von  $x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} = 0,285 \text{ mol mol}^{-1}$  durchgeführt, vgl. Abbildung 13. Die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks ist im Vergleich zu den Schlauchmodulen deutlich geringer, was an der langsameren Lösungsmittelanströmung und schlechteren Lösungsmittelverteilung auf die einzelnen Hohlfasern im Zentralkanal liegt.

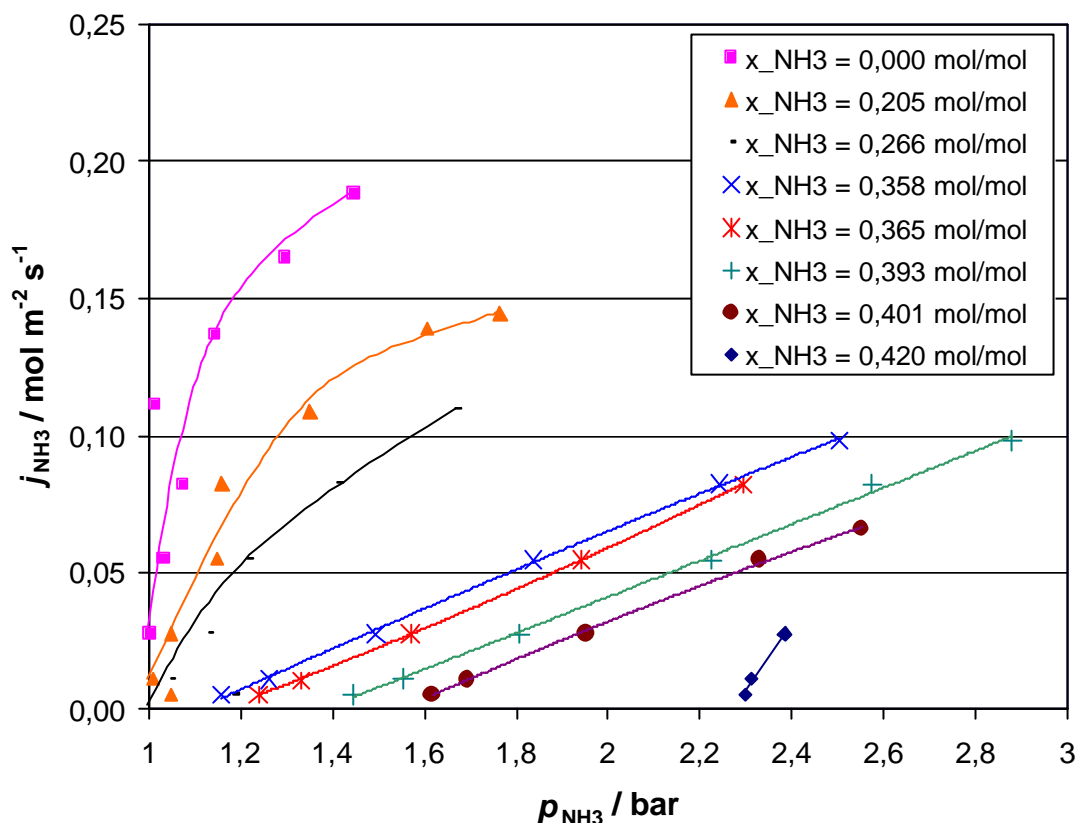


**Abbildung 13:** Versuchsergebnisse Stackmodul mit Hohlfaser PP S6/2:

Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit des Druckes ( $\dot{V}_{\text{LM}} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ ,  $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18^\circ \text{C}$ ,  $x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} = 0,285 \text{ mol mol}^{-1}$ )

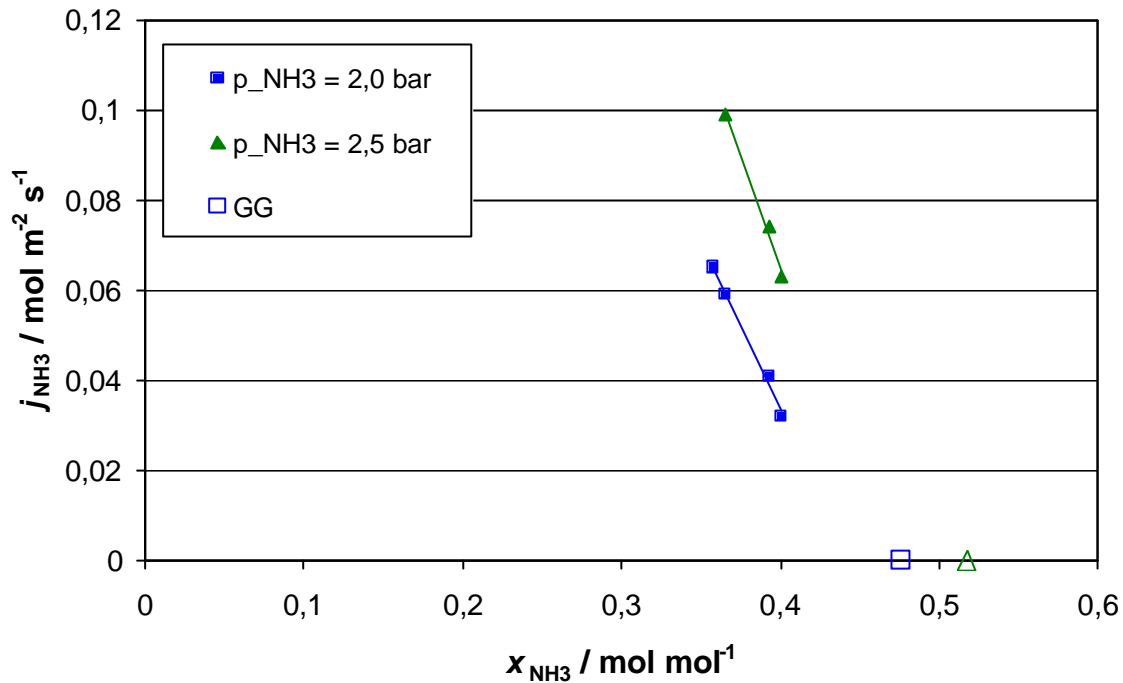
### 2.4.3 Rohrbündelmodul I

Die Abbildung 14 zeigt die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks aus den Versuchen mit dem Rohrbündelmodul I in Abhängigkeit des Gasphasendruckes für verschiedene Ammoniak-Eintrittskonzentrationen des Lösungsmittels. Die Absorptionsleistung ist durch die ungünstigeren Strömungsverhältnisse reduziert im Vergleich zu den Schlauchmodulen. Im Vergleich zum Stackmodul ist die Absorption dagegen deutlich verbessert, Grund dafür ist eine höhere Fließgeschwindigkeit des Lösungsmittels im Modul und damit ein verbesserter Stoffübergang.



**Abbildung 14:** Versuchsergebnisse Rohrbündelmodul I mit Hohl faser PP S6/2 bei Lösungsmittelanströmung im Mantelraum: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit des Druckes für verschiedene Ammoniak-Eintrittskonzentrationen des Lösungsmittels ( $\dot{V}_{\text{LM}} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ ,  $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ )

In der Abbildung 15 ist die Absorptionskapazität wiederum in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels dargestellt. Niedrige Ammoniak-Konzentrationen konnten nicht berücksichtigt werden, da die Menge des dazu notwendigen Ammoniaks von der Gasflasche nicht bereitgestellt werden konnte.



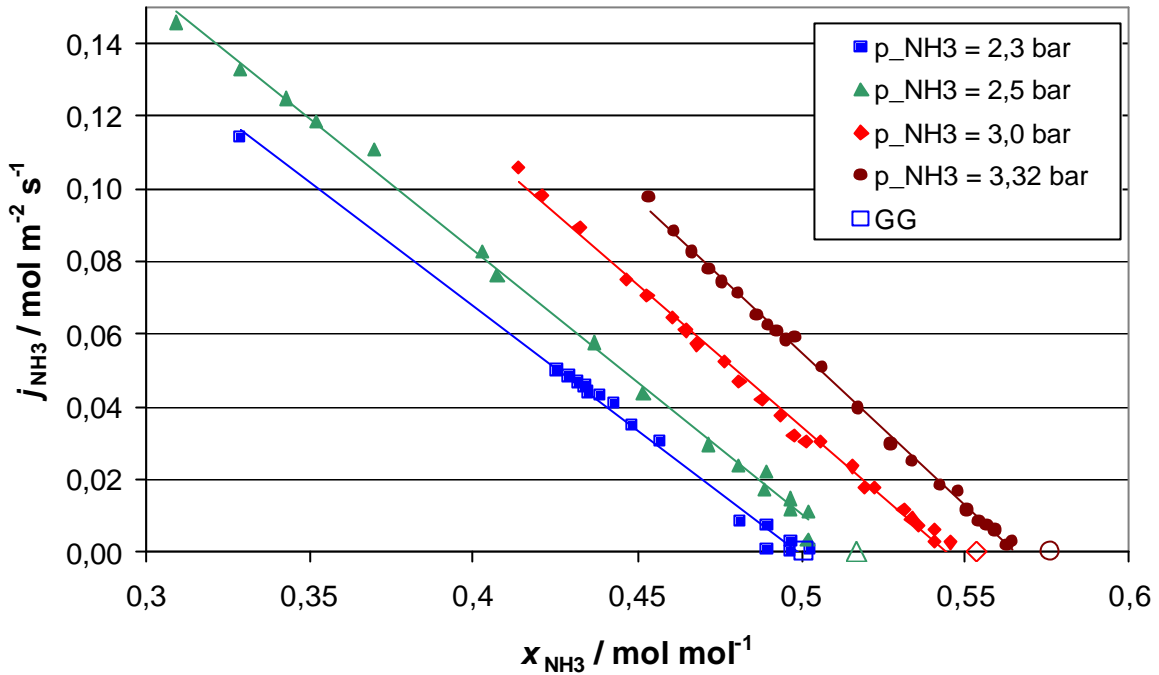
**Abbildung 15:** Versuchsergebnisse Rohrbündelmodul I mit Hohlfaser PP S6/2 bei Lösungsmittelanströmung im Mantelraum: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels für verschiedene Drücke ( $\dot{V}_{\text{LM}} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ ,  $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18^\circ \text{C}$ )

#### 2.4.4 Rohrbündelmodul II

Beim Rohrbündelmodul II wurden Absorptionskapazitäten bis nahe an die Sättigung gemessen. Im Gegensatz zum Schlauchmodul war das möglich, weil durch die deutlich größere Membranfläche im Modul die insgesamt zugeführte und damit absorbierte Ammoniakmenge deutlich größer ist. In der Abbildung 16 sind die Messdaten für vier unterschiedliche Gasphasendrucke dargestellt. Sehr gut ist der annähernd lineare Zusammenhang zwischen Ammoniakkonzentration und der Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks zu erkennen. Geringe Abweichungen der Messdaten, insbesondere im Nahbereich der Sättigungszusammensetzung, sind durch Ungenauigkeiten in der Ammoniak-Konzentrationsmessung zu erklären.

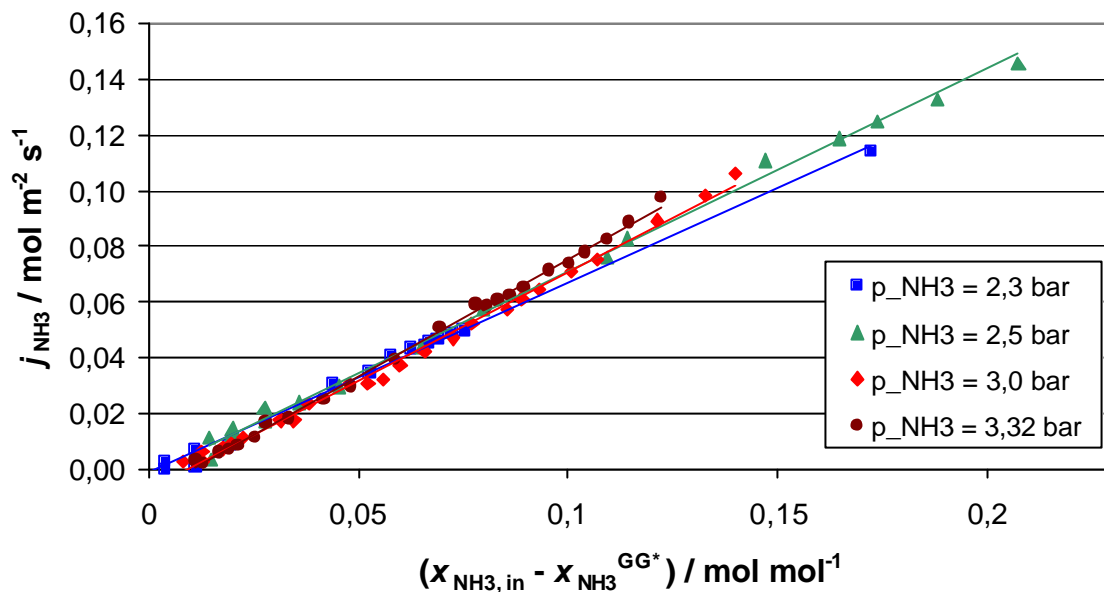
Im vorliegenden Fall wurde das Lösungsmittel im Gegensatz zu den vorhergehenden Experimenten im Inneren der Hohlfasern geführt. Im Vergleich zur Lösungsmittelanströmung im Mantelraum steht dabei zwar eine geringere Stoffübergangsfläche auf der Lösungsmittelseite zur Verfügung, die Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels erhöht sich bei konstantem Volumenstrom aber deutlich, so dass dadurch ein besserer Stoffübergang gewährleistet wird.

Bei sehr kleinen Hohlfaserdurchmessern nimmt außerdem die Streuung der Messergebnisse bei Lösungsmittelanströmung im Mantelraum zu. Es reicht der Flüssigkeitsdurchbruch eines Tropfens, um eine Hohlfaser-Kapillare zu füllen.



**Abbildung 16:** Versuchsergebnisse Rohrbündelmodul II mit Hohlfaser X30 bei Lösungsmittelanströmung im Lumen:  
Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels für verschiedene Drücke ( $\dot{V}_{\text{LM}} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ ,  $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18^\circ \text{C}$ )

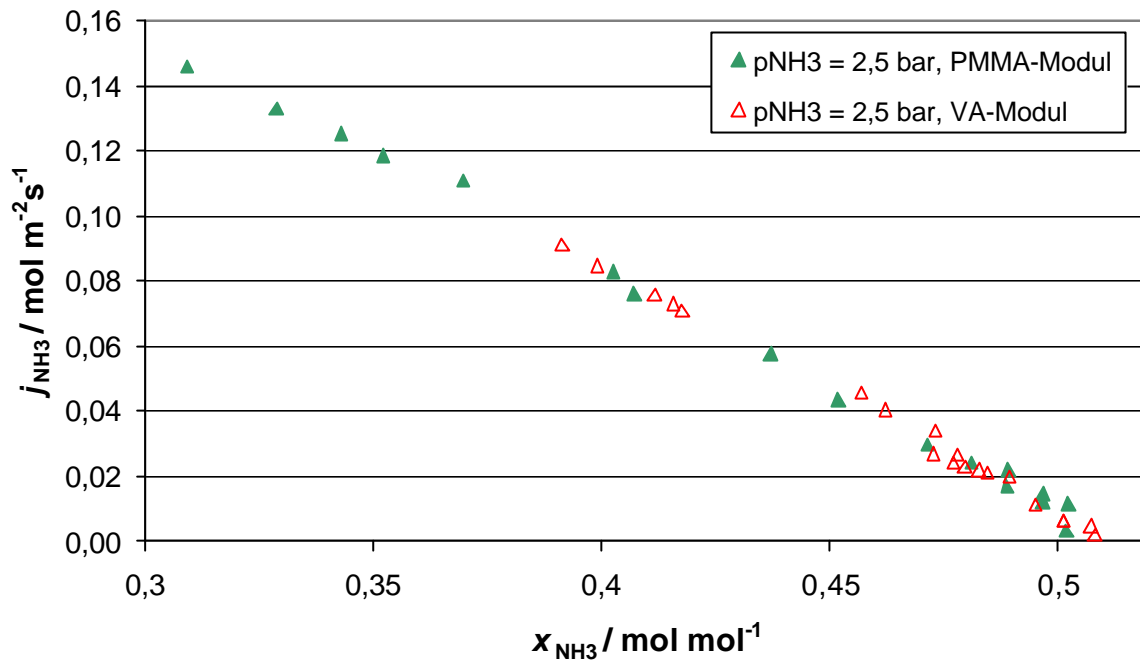
In der Abbildung 17 ist der lineare Zusammenhang zwischen der Lösungsmittel-Zusammensetzung und der Absorptionskapazität noch verdeutlicht. Dabei ist die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit der Differenz zwischen der Ammoniak-Sättigungskonzentration bei gegebenem Gasphasendruck und der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels aufgetragen. Dabei ergibt sich ein linearer Zusammenhang, der nur sehr geringfügig vom Gasphasendruck abhängt.



**Abbildung 17:** Versuchsergebnisse Rohrbündelmodul II mit Hohlfaser X30 bei Lösungsmittelanströmung im Lumen:  
Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit des treibenden Gefälles (Differenz Ammoniak-Sättigungskonzentration und Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels) für verschiedene Drücke ( $\dot{V}_{LM} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ ,  $T_{LM}^{\text{ein}} = 18^\circ \text{C}$ )

### 2.4.5 Rohrbündelmodul III

Exemplarisch sind in der Abbildung 18 für das Rohrbündelmodul III lediglich die Versuchsergebnisse bei einem Gasphasendruck von 2,5 bar dargestellt. Die Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie beim Rohrbündelmodul II. Somit können alle Ergebnisse des Rohrbündelmoduls II auch auf das Rohrbündelmodul III übertragen werden.



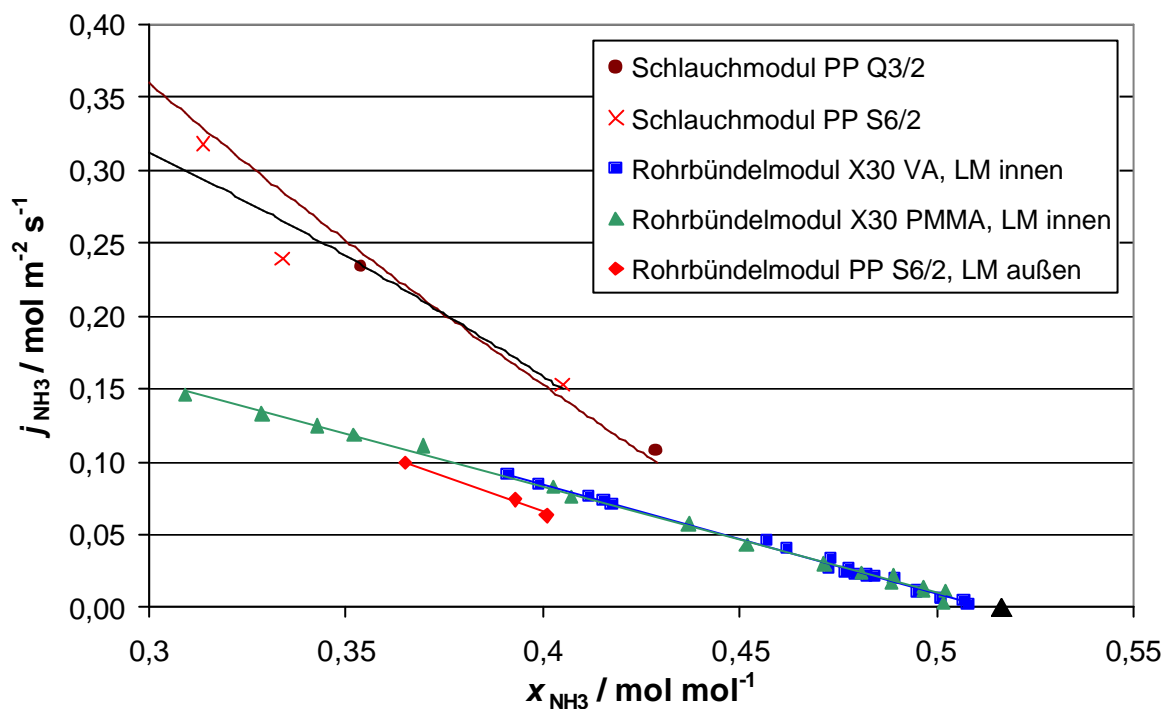
**Abbildung 18:** Gegenüberstellung Versuchsergebnisse Rohrbündelmodul II und III mit Hohlfaser X30 bei Lösungsmittelanströmung im Lumen: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels ( $\dot{V}_{\text{LM}} = 1,0 \text{ l min}^{-1}$ ,  $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18^\circ \text{C}$ ,  $p_{\text{NH}_3} = 2,5 \text{ bar}$ )



### 2.4.6 Vergleich

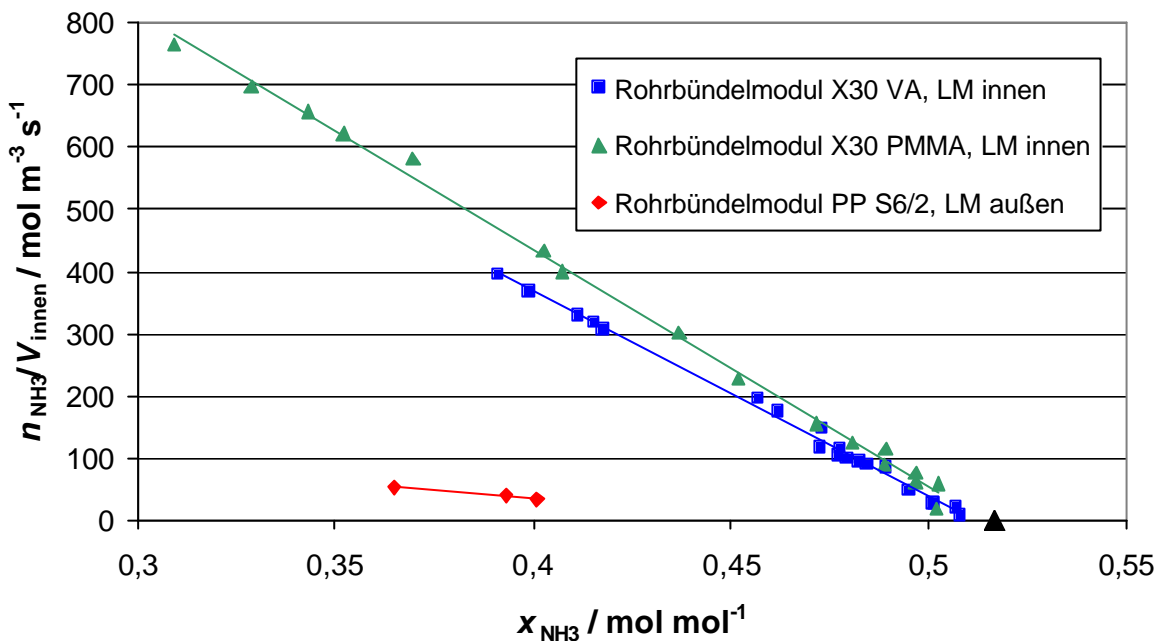
Die Abbildung 19 zeigt einen Vergleich der Absorptionsleistung aller Schlauch- und Rohrbündelmodule in Form der absorbierten Molenstromdichte des Ammoniaks in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration. Die Strömungsverhältnisse im Schlauchmodul an der Einzelfaser sind am besten, im Gegensatz zu den Rohrbündelmodulen kommt es auch zu keiner gegenseitigen Beeinflussung der Hohlfasern. Aus diesen Gründen ist die flächenbezogene Absorptionsleistung im Schlauchmodul am größten.

Trotz geringerer Wanddicke ist die Absorptionskapazität der PP Q3/2-Membran im Bereich hoher Ammoniakkonzentrationen nicht besser. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Stoffübergangswiderstand in der Membranpore vernachlässigbar gering ist. Auf diesen Sachverhalt wird im Kapitel 3.2 detaillierter eingegangen.



**Abbildung 19:** Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse aller Schlauch- und Rohrbündelmodule: Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels ( $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{NH}_3} = 2,5\text{bar}$ )

Für den Einsatz von Membranmodulen in der Absorptionskälte ist die Baugröße der Absorber entscheidend. Daher zeigt die Abbildung 20 den absorbierten Ammoniak-Molenstrom bezogen auf das Innenvolumen des Membrankontaktors. Nicht berücksichtigt ist das Volumen des äußeren Gehäuses sowie der notwendigen Kühlung. Es zeigt sich eindeutig, dass die kleinen Durchmesser der X30-Membran, wie in den Rohrbündelmodulen II und III eingesetzt, eine klare Volumenreduktion bewirken. Beim nicht dargestellten Schlauchmodul sind die Werte erwartungsgemäß sehr gering.



**Abbildung 20:** Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse aller Schlauch- und Rohrbündelmodule: Auf das Absorbervolumen (Innenraum) bezogener absorbiertes Ammoniakstrom in Abhängigkeit der Ammoniak-Eintrittskonzentration des Lösungsmittels ( $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{NH}_3} = 2,5\text{bar}$ )

#### 2.4.7 Fazit

Sinnvoll für den Einsatz in Membranabsorbern sind Hohlfasermembranen mit Durchmessern im Bereich unter 1 mm. Der Stoffübergang ist besser, wenn das Lösungsmittel im Innern der Hohlfaser geführt wird und der Mantelraum dem Ammoniak-Gas zur Verfügung steht. Die Absorption ist auch in Bereichen nahe der Sättigungskonzentration noch möglich.

Beim Betrieb des Absorbers muss darauf geachtet werden, dass sich anstauende Inertgase immer wieder abgelassen werden, dies war im Laboraufbau durchschnittlich alle 1-2 Stunden notwendig. Die Betriebsbedingungen müssen sorgfältig eingestellt werden, um Flüssigkeitsdurchbrüche auf die Gasseite zu vermeiden.

### **3 Modellierung und Simulation der Membranabsorption**

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieses Projekts abgeleiteten Grundlagen der Modellierung der Membranabsorption für unterschiedliche Modulgeometrien dargestellt. Da nicht alle Parameter rein prädiktiv sind, müssen diese verbleibenden Unbekannten mit Hilfe der experimentell ermittelten Absorptionsleistungen angepasst werden. Die Simulationsergebnisse werden abschließend mit Experimenten verglichen. Die Modellannahmen unterscheiden sich teilweise signifikant von bereits veröffentlichten einer anderen, rein theoretisch arbeitenden Forschergruppe [6].

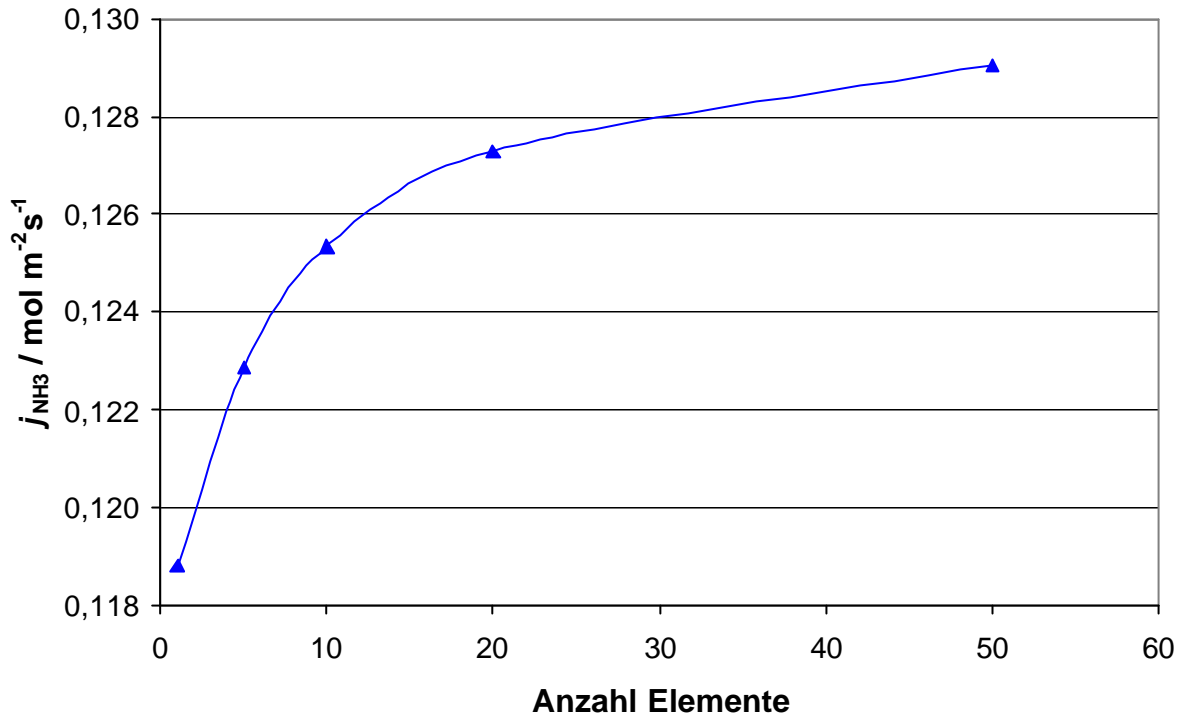
#### **3.1 Modellierung**

Die Modellierung der Membranabsorption erfolgt durch einen differenziellen Ansatz. Dazu werden die Module in Längsrichtung in mehrere Abschnitte unterteilt. Die Ergebnisse der Berechnungen hängen von der Zahl der Diskretisierungselemente ab, vergleiche auch Abbildung 21. In den Simulationen wurde mit 20 Elementen gerechnet. Da die breiteste experimentelle Datenbasis für das Rohrbündelmodul mit Flüssigdurchströmung im Hohlfaserlumen vorliegt, werden dafür auch die numerischen Simulationen durchgeführt.

Für alle übrigen Module sowie für die Flüssigdurchströmung des Rohrbündelmoduls im Mantelraum werden die Modellierungsansätze vorgestellt.

Für die Modellierung sind insbesondere der Stoffdurchgang des Ammoniaks und die Abfuhr der bei der Absorption entstehenden Wärme relevant. Die zugehörigen Transportansätze werden im Folgenden aufgezeigt. Außerdem werden die Vorgänge an der Phasengrenze erläutert.

Die Stoffdaten des Systems Ammoniak-Wasser werden durch die Zustandsgleichung nach Ziegler [34] für die Gibbs-Energie berechnet. Im Gegensatz zur Fundamentalgleichung nach Tillner-Roth [29] 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 lässt sich jedoch eine ausreichende Genauigkeit erzielen, wie bereits im ersten Projektabschnitt gezeigt wurde.



**Abbildung 21:** Einfluss der Anzahl der differenziellen Elemente auf die Genauigkeit der Modellrechnung am Beispiel des Minimoduls II ( $\dot{V}_{\text{LM}} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ ,  $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18^\circ \text{C}$ ,  $p_{\text{NH}_3} = 2,5 \text{ bar}$ ,  $x_{\text{NH}_3}^{\text{ein}} = 0,35 \text{ mol mol}^{-1}$ ,  $z = 0,23$ )

Die dynamische Viskosität wird für die Flüssigphase nach der Gleichung von Panchenkov [21] mit Anpassungen von Butz [1] berechnet. Für die Gasphase ist ein konstanter Wert von  $h_{\text{gas}} = 10 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  [30] ausreichend. Die Wärmeleitfähigkeit der flüssigen Mischung wird ebenfalls als konstant mit  $I_{\text{liq}} = 0,575 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  angenommen [30]. Der Diffusionskoeffizient von Ammoniak in Wasser ist aus einem Ansatz von Frank [10] übernommen.

### 3.1.1 Modellierung des Stoffdurchgangs

Bei der Modellierung des Stoffdurchgangs 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 Flüssigphasengrenzschicht [28].

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 Gegensatz zu Wasser ist der Wasseranteil in der Gasphase sehr gering und wird deshalb in den hier durchgeführten Berechnungen vernachlässigt. Aus demselben Grund muss die gasseitige Diffusion nicht betrachtet werden, und der Transport durch die Poren wird von der Konvektion bestimmt. Die Konvektion ist laminar; der Stoffstrom kann durch die Gleichung von Hagen-Poiseuille beschrieben werden, siehe Gleichung (1). Dieser Gleichung liegt die Annahme zugrunde, dass es sich bei Ammoniak um ein ideales Gas handelt.

$$\dot{n}_p = \frac{\mathbf{e} \cdot A_M \cdot R_p^2}{16 \cdot \mathbf{t} \cdot \mathbf{d} \cdot \mathbf{h} \cdot \mathfrak{R} \cdot T} (p_{\text{gas}}^2 - p_{\text{gas,GG}}^2) \quad (1)$$

Die Porengröße  $R_p$  und die Tortuosität  $\mathbf{t}$  sind nur ungenau bekannt, so dass sie an die experimentellen Daten angepasst werden müssen.

Der Stofftransport auf der Flüssigkeitsseite wird durch das Ficksche Gesetz beschrieben, vgl. Gleichung (2). Dabei wird berücksichtigt, dass der Gesamtstrom des Wassers Null ist.

$$\dot{n}_{\text{liq}} = \mathbf{z} \cdot A_M \cdot \mathbf{b} \cdot \mathbf{r} \cdot \ln \frac{1 - x_{\text{NH}_3}^\infty}{1 - x_{\text{NH}_3}^{\text{GG}}} \quad (2)$$

Der Stoffübergangskoeffizient  $\mathbf{b}$  wird anhand einer Sherwood-Korrelation berechnet, die abhängig von der Modulgeometrie ist. Eine Übersicht dazu gibt die Tabelle 2. Weitergehende Informationen, insbesondere auch zur Herkunft der Korrelationen, sind den angegebenen Referenzen sowie [11] zu entnehmen.

Der Faktor  $\mathbf{z}$  wird eingeführt, um die Differenz zwischen nomineller und effektiver Stoffübergangsfläche zu berücksichtigen und um etwaige Ungenauigkeiten der Sherwood-Korrelation auszugleichen. Sinnvollerweise sollte dieser Parameter maximal einen Wert von 1 annehmen, minimal aber den der Porosität  $\mathbf{e}$ .

Im stationären Fall sind die Molenströme aus den Gleichungen (1) und (2) gleich. Diese beiden Gleichungen sind darüber hinaus durch das nach Ziegler berechnete Phasengleichgewicht gekoppelt.

**Tabelle 2:** Sh-Korrelationen der unterschiedlichen Membranmodule

Modul	Strömung Lösungsmittel	Korrelation(en), Bemerkungen	Lit.
Schlauch- modul	Mantelraum	$Sh = 1,25 \cdot \left( Re \cdot \frac{d_H}{l_{HF}} \right)^{0,93} Sc^{0,33}$ $(d_H = l_{char} = d_{Ma,i} - d_{HF,a})$	[33]
	Lumen	$Sh = 1,62 \cdot \left( \frac{d_{HF,i}^2 \cdot w_{liq}}{l_{HF} \cdot D_{N_{H_2, H_2O}}} \right)^{0,33}$ $(l_{char} = d_{HF,i})$	[18]
Stackmodul	Zentralkanal	$Sh = 0,9 Re^{0,5} Sc^{0,33} (l_{char} = d_{HF,a})$	[13]
		$Sh = 0,15 Re^{0,8} Sc^{0,33} (l_{char} = d_{HF,a})$	[31]
		$Sh = 1,38 Re^{0,34} Sc^{0,33} (l_{char} = d_{HF,a})$	[33]
Rohrbündel- modul	Mantelraum	$Sh = (0,53 - 0,58 \cdot f) Re^{0,53} Sc^{0,33}$	[4]
		$Sh = 1,25 \left( Re \cdot \frac{d_e}{l_{HF}} \right)^{0,93} Sc^{0,33}$	[33]
		$Sh = 0,019 Gz$	[31]
		$Sh = 8,8 \left( Re \cdot \frac{d_e}{l_{HF}} \right) Sc^{0,33}$	[7]
		$Sh = 5,8 \frac{d_e (1-f)}{l_{HF}} Re^{0,6} Sc^{0,33}$ $\left( f = n_{HF} \cdot \frac{d_{HF,a}^2}{d_{Ma,i}^2}, d_e = l_{char} = 4 \frac{A_{Ma,i} - n_{HF} \cdot A_{HF}}{p d_{Ma,i} - n_{HF} \cdot p d_{HF,i}} \right)$	[23]
	Lumen	$Sh = 1,62 \cdot \left( \frac{d_{HF,i}^2 \cdot w_{liq}}{l_{HF} \cdot D_{N_{H_2, H_2O}}} \right)^{0,33}$ $(l_{char} = d_{HF,i})$	[18]

### 3.1.2 Modellierung des Wärmeübergangs

Bei der Absorption von Ammoniak in Wasser wird an der Phasengrenzfläche Energie freigesetzt, wie durch die rechte Seite der Gleichung (3) repräsentiert. Dabei wird die Enthalpieänderung des Ammoniaks aus der Gasphase in die Flüssigphase (partielle molare Enthalpie  $h_{\text{NH}_3,\text{liq}}^{\text{mix}}$ ) betrachtet.

Diese Energie wird als Wärmestrom komplett abgeführt, sofern der Prozess stationär ist. Dabei wird angenommen, dass die Wärme komplett an das Lösungsmittel abgegeben wird. Eine Wärmeabgabe an das zugeführte Gas ist nicht möglich, die Wärmeabgabe an die Umgebung über das Modulgehäuse ist vernachlässigbar gering.

Die linke Seite der Gleichung (3) zeigt den durch Konvektion von der Grenzschicht an den Bulk der Flüssigphase übertragenen Wärmestrom. Der Wärmeübergangskoeffizient wird unter Berücksichtigung der Modulgeometrie nach dem VDI-Wärmeatlas [30] berechnet. Zusätzlich kann noch ein multiplikativer Faktor  $\mathbf{z}$  in diese Gleichung eingefügt werden, um der ungleichmäßigen Wärmeentstehung über der Membranoberfläche Rechnung zu tragen.

$$\mathbf{a} \cdot A_M \cdot (T_{\text{GG}} - T_{\text{liq}}) = \dot{n}_{\text{NH}_3} \cdot \left[ h_{\text{NH}_3,\text{liq}}^{\text{mix}} (p_{\text{liq}}, T_{\text{GG}}, x_{\text{NH}_3}^{\text{GG}}) - h_{\text{NH}_3,\text{gas}}^{\text{rein}} (p_{\text{gas}}, T_{\text{gas}}) \right] \quad (3)$$

### 3.1.3 Vorgänge an der Phasengrenze

Die Abbildung 22 zeigt eine Skizze einer Pore mit einem Profil des Gesamtdruckverlaufs sowie des Konzentrationsverlaufs des Ammoniaks. Der Druckverlust in der Pore entsteht durch die Reibung bei der Konvektion, die Druckdifferenz an der Grenzschicht durch Kapillarkräfte.

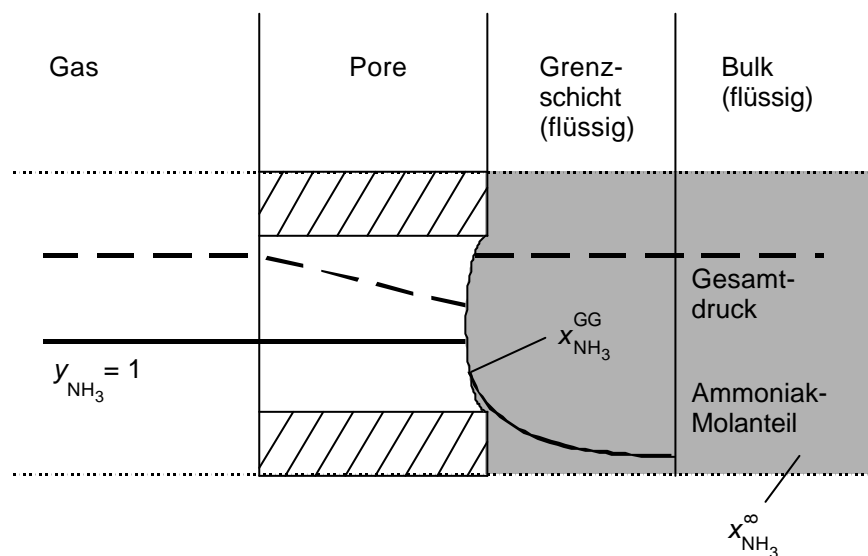


Abbildung 22: Konzentrations- und Druckprofil längs einer Pore

In den Simulationen wird vereinfachend davon ausgegangen, dass der Flüssigkeitsmeniskus eben ist. Dadurch wird der Stoffstrom geringfügig überschätzt, da keine Diffusion durch das

annähernd ruhende Medium im Meniskus notwendig ist. Gleichzeitig wird in den Simulationen aber trotzdem eine Druckdifferenz an der Grenzfläche zugelassen.

Diese Druckdifferenz zwischen dem Flüssigphasendruck und dem Gasdruck direkt an der Grenzfläche muss immer positiv sein, um einen Gasdurchbruch zu vermeiden. Sie darf aber den in Gleichung (4) angegebenen Grenzwert nicht überschreiten, sonst gibt es einen Flüssigkeitsdurchbruch durch die Pore. Bei den vorliegenden Porengrößen und Membrandicken liegt der Durchbruchsdruck typischerweise zwischen 1 und 2 bar.

$$\Delta p_{\max} = p_{\text{gas,GG}} - p_{\text{liq}} = \frac{4s \cos \theta}{d_p} \quad (4)$$

In den Simulationen wird mit annähernd gleichem Druck in den Bulk-Phasen, sowohl auf der Flüssig- als auch auf der Gasseite, gerechnet. Dabei wird angenommen, dass weder ein Flüssigkeits- noch ein Gasdurchbruch auftritt.

Flüssig- und Gasphase stehen darüber hinaus im stofflichen Gleichgewicht an der Phasengrenze. Durch die Temperatur und Zusammensetzung der Flüssigkeit an der Phasengrenze sind Gasphasenzusammensetzung und -druck bestimmt. Das Phasengleichgewicht wird mit dem Modell nach Ziegler [34] berechnet.

### 3.1.4 Algorithmus

Für den ersten zu bilanzierenden Abschnitt sind Flüssigphasenzusammensetzung, Gasdruck sowie die Temperaturen der Bulk-Phasen bekannt. Unbekannt ist der Zustand an der Phasengrenze, also der Gleichgewichtsdruck auf der Gasseite, und die Ammoniak-Konzentration und die Temperatur auf der Flüssigseite. Nun werden die Temperatur an der Phasengrenze sowie der gasseitige Gleichgewichtsdruck so lange variiert, bis die beiden Ströme für den Transport in der Pore und in der flüssigseitigen Grenzschicht gleich groß sind und gleichzeitig auch die durch Konvektion abgeführte Wärme der durch Absorption freigesetzten Energie entspricht. Nun lassen sich Austrittszusammensetzung und -temperatur des Lösungsmittels berechnen, die als Eintrittsbedingungen für den nächsten Abschnitt verwendet werden.



### 3.2 Simulationen

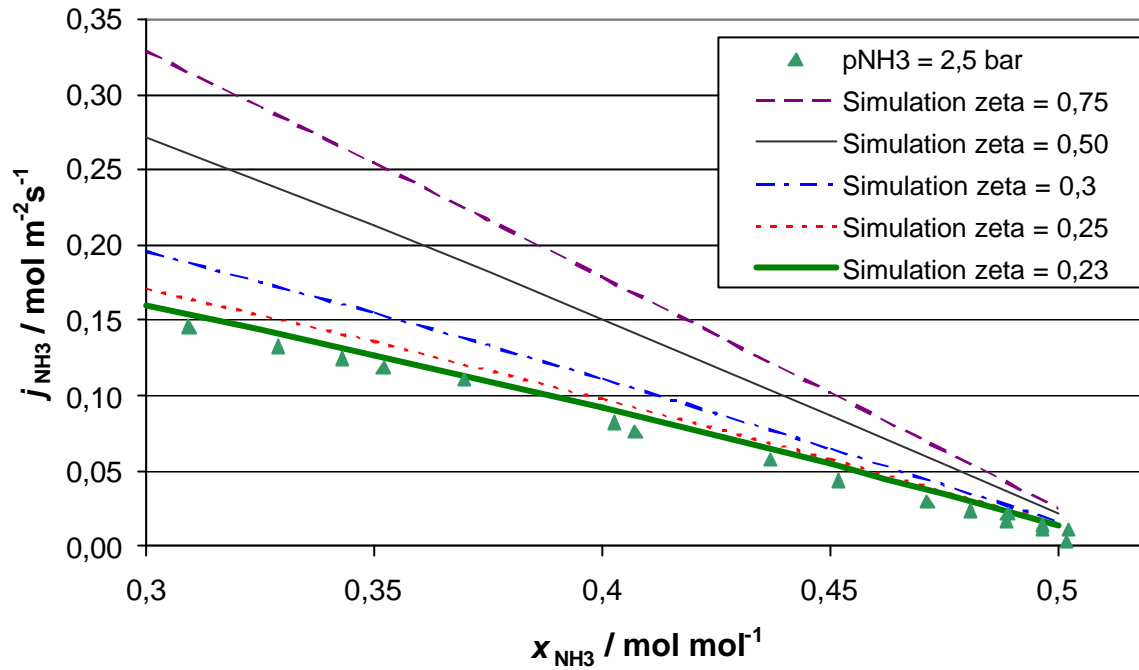
Exemplarisch für alle Simulationen wird hier nur eine Versuchsreihe des Rohrbündelmoduls II nachgebildet. Im Modell sind zwei Parameter nicht genau bekannt. Dabei handelt es sich zum einen um den Parameter  $z$ , zum anderen um den Parameter  $R_p^2/t$ , der aus einer Zusammenfassung des unbekanntes Porenradius mit der unbekanntes Tortuosität entsteht. Der Parameter  $z$  sollte im Bereich zwischen  $z = e$  und  $z = 1$  liegen, kann aber nicht genau gemessen werden. Daher muss er aus den Messwerten bestimmt werden.

Der Porenparameter  $R_p^2/t$  beinhaltet nur Geometriedaten der Poren, die aber vom Membranhersteller nicht exakt spezifiziert werden. Eine Abschätzung der Größenordnung des Porenparameters gibt die Gleichung (5).

$$R_p^2/t = \frac{(0,1 \text{ mm})^2}{2} = 5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \quad (5)$$

Eine Variation von  $R_p^2/t$  um einen Faktor 10 ruft keine merkliche Veränderung der Simulationsergebnisse hervor. Daher kann der Parameter  $R_p^2/t$  im hier betrachteten Ammoniak-Konzentrationsbereich  $x_{\text{NH}_3} > 0,3 \text{ mol mol}^{-1}$  als konstant mit  $R_p^2/t = 5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  betrachtet werden. Wenn dieser Parameter keinen merklichen Einfluss auf den absorbierten Ammoniakstrom hat, muss der zugehörige Stoffübergangswiderstand durch die Pore vernachlässigbar gering sein. Dies zeigt sich auch, wenn man in den Simulationen den gaseitigen Gleichgewichtsdruck in der Pore an der Phasengrenze betrachtet – er ist nur geringfügig kleiner als der Gasphasendruck.

Ganz anders und damit entscheidend für die Absorption verhält sich der Parameter  $z$ , wie in der Abbildung 23 gezeigt wird. Je größer  $z$  gewählt wird, desto größer ist der berechnete absorbierte Ammoniak-Strom. Um die Messwerte bei einem Druck von  $p_{\text{NH}_3} = 2,5 \text{ bar}$  zu treffen, muss  $z = 0,23$  gewählt werden. Damit ist  $z$  kleiner als  $e$ , was sich nur durch zusätzliche Widerstände, wie z.B. die Diffusion durch den Meniskus, erklären lässt. Für alle anderen Messungen lässt sich auch eine Anpassung durchführen, wobei das optimale  $z$  prinzipiell mit steigendem Druck leicht ansteigt.



**Abbildung 23:** Anpassung des Modellparameters  $z$  am Beispiel des Rohrbündelmoduls II mit Lösungsmittelanströmung im Lumen der Hohlfasern ( $\dot{V}_{\text{LM}} = 1,01 \text{ min}^{-1}$ ,  $T_{\text{LM}}^{\text{ein}} = 18^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{NH}_3} = 2,5 \text{ bar}$ )

### 3.3 Alternative Stoffpaarungen

Anstelle von Ammoniak/Wasser wird auch die Stoffpaarung Wasser/Lithiumbromid mit Wasser als Kältemittel und Lithiumbromidlösung als Absorptionsmittel in Absorptionskälteanlagen eingesetzt. Aufgrund der niedrigen Drücke und der zu erwartenden Druckverluste im Membranabsorber scheint diese Arbeitsstoffpaarung ungeeignet für die Membranabsorptionstechnik zu sein.

Der Einsatz von Kohlendioxid als Kältemittel zur Absorption in einer wässrigen Monoethanolaminlösung wurde thermodynamisch untersucht [19]. Dabei stellte sich aber heraus, dass die zu erwartenden Wirkungsgrade deutlich geringer als beim System Ammoniak/Wasser sind. Daher wurde diese Stoffpaarung nicht weiter verfolgt. In Zukunft versprechen aber ionische Flüssigkeiten, diese Defizite zu überwinden.

## 4 Demonstrationsanlage

Um die entwickelten Membranabsorber auch in einer Absorptionskälteanlage testen zu können, wurde von mattes engineering eine Absorptionskälteanlage mit einer Leistung von 10 kW geplant und bei der indischen Firma Transparent Energy Systems Pvt. Ltd., Pune in Auftrag gegeben. Die Absorptionskälteanlage wurde am ITT aufgestellt [2].

Als Alternative wurde geprüft, den Absorber in einer bestehenden Anlage zu testen, diese Option musste aber verworfen werden. Aus wirtschaftlichen Aspekten lässt sich ein Testlauf in einer Industrieanlage nicht realisieren, da ein eventueller Komplettausfall nicht ausgeschlossen werden kann. Darüber hinaus sind die meisten verfügbaren Absorptionskälteanlagen aus Kostengründen nicht aus Edelstahl gefertigt, so dass zum Schutz vor Korrosion Inhibitoren verwendet werden. Die Interaktion der Membranen mit den Korrosionsinhibitoren, die bei Druckabfällen zum Auskristallisieren neigen, ist unbekannt und würde als weiterer Risikofaktor den Erfolg der Experimente gefährden.

Die Absorptionskälteanlage wurde komplett in Indien gefertigt, wobei alle Ammoniak führenden Leitungen und Behälter aus Edelstahl bestehen. Lediglich die Versorgungskreisläufe sind aus Eisen und daher korrosionsanfälliger. Die Versorgungskreisläufe mit Heißwasser für den Desorber, Kühlwasser für Kondensator und Absorber und Kaltwasser für den Verdampfer wurden in Stuttgart geplant und aufgebaut, ebenso wie das Mess- und Regelsystem, das mit der Software LabVIEW realisiert wurde.

Im Rahmen der Projektlaufzeit wurden keine Experimente durchgeführt, da aufgrund von Lieferverzögerungen und Transportschäden der Zeitplan nicht eingehalten werden konnte. Im Rahmen der Forschungsarbeiten werden die Inbetriebnahme und der Absorbertest am ITT in Zukunft noch durchgeführt und mittels Veröffentlichungen in Fachzeitschriften der Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Daher wird in diesem Kapitel lediglich auf die grundlegenden Charakteristika der Absorptionskälteanlage eingegangen.

Die Abbildung 24 zeigt die Absorptionskälteanlage ohne Instrumentierung und Versorgungskreisläufe. Wie später ausführlicher erläutert, muss die Anlage in einem so genannten separaten Maschinenraum betrieben werden, der in der Abbildung 25 zusammen mit den Versorgungskreisläufen zu sehen ist. In der Abbildung 26 ist zusätzlich noch die Leitwarte abgebildet. Das Verfahrensfließbild der Absorptionskälteanlage ohne detaillierte Beschreibung der Versorgungskreisläufe ist in der Abbildung 27 dargestellt.



**Abbildung 24:** 10 kW Ammoniak/Wasser-Absorptionskälteanlage



Abbildung 25: Separater Maschinenraum und Versorgungskreisläufe



Abbildung 26: Separater Maschinenraum und Messwarte



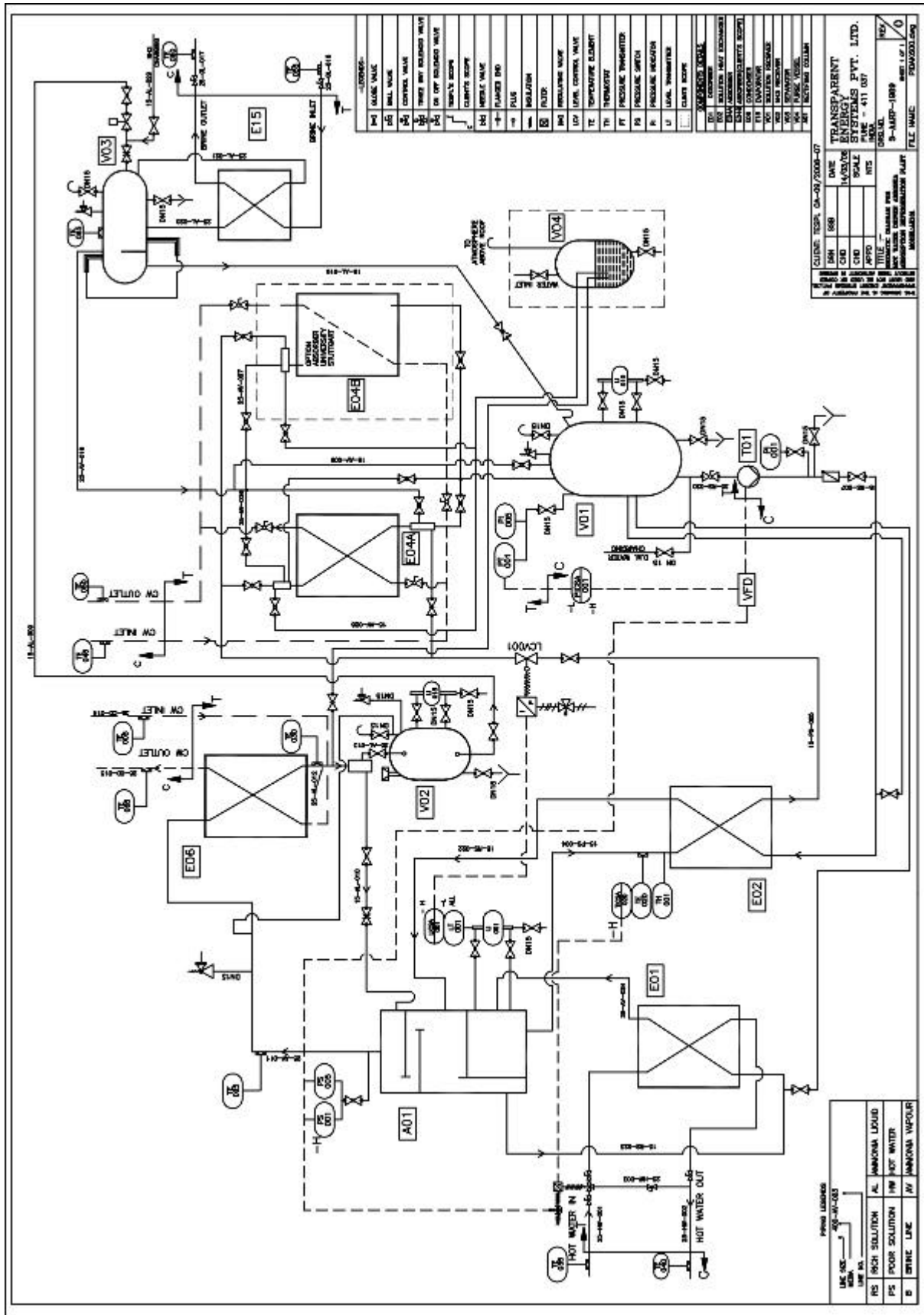


Abbildung 27: Verfahrensfließbild der Absorptionskälteanlage

#### 4.1 Leistungsdaten

Die Absorptionskälteanlage ist auf eine Leistung von 10 kW ausgelegt. Hauptelemente sind der Verdampfer (E15), der Absorber (E04A bzw. E04B), der Desorber (E01), der Kondensator (E06) und der Lösungswärmetauscher (E02). Alle diese Apparate sind als Plattenwärmetauscher ausgeführt. Im Absorber wird das Lösungsmittel eingesprüht. Die Leistungsdaten dieser Hauptelemente sind in der Tabelle 3 dargestellt.

**Tabelle 3:** Leistungsdaten der Kältemaschine

	Verdampfer	Absorber	Desorber	Kondensator
$J^{\text{aus}} / ^\circ\text{C}$	-10,0	36,9	101,5	30,4
$p / \text{bar}$	2,85	2,85	11,77	11,77
$\dot{Q} / \text{kW}$	10,0	16,7	21,8	15,1

Zusätzlich beinhaltet die Anlage noch diverse Behälter, die hauptsächlich als Pufferspeicher konzipiert sind: den Lösungssammler (V01) für die reiche Lösung, den Ammoniaksammler (V02) für das flüssige Ammoniak und den Phasenabscheider (V03), der mit dem Verdampfer parallel geschaltet ist, flüssiges Ammoniak dem Verdampfer zuführt und das gasförmige Ammoniak für den Absorber bereit hält. Das Gas, das den Desorber verlässt, muss noch vom Wasser gesäubert werden, diese Aufgabe übernimmt die Rektifikationskolonne (A01), die als Bodenkolonne mit vier Böden realisiert ist. Der Sumpf der Rektifikationskolonne dient gleichzeitig als Sammelbehälter für die arme Lösung. Als Besonderheit wird die reiche Lösung nicht dem Desorber zugeführt, sondern zunächst der Kolonne, in der sie bereits abgereichert wird. Die dann abgereicherte Lösung wird im Sumpf der Kolonne entnommen und dem Desorber zugeführt.

Die Kenndaten der für die Absorptionskälteanlage wesentlichen Ströme sind in der Tabelle 4 aufgezeigt.

**Tabelle 4:** Kenndaten der Hauptströme in der Kälteanlage

	Ammoniak	Arme Lösung	Reiche Lösung
$\dot{m} / \text{kg h}^{-1}$	36,8	418,8	382,0
$x_{\text{NH}_3} / \text{g g}^{-1}$	1,00	0,3327	0,3911
$x_{\text{NH}_3} / \text{mol mol}^{-1}$	1,00	0,3455	0,4048

#### 4.2 Realisierung Versorgungskreisläufe

Die Versorgungskreisläufe sollen den stationären Betrieb der Anlage gewährleisten und sollten daher keine zusätzlichen Störgrößen ins System einbringen. Die Kenndaten der

Versorgungskreisläufe (WEGK = Wasser-Ethylenglykol-Kreislauf, PWK = Parallelwasserkreislauf, HWK = Heißwasserkreislauf) sind aus der Tabelle 5 ersichtlich.

**Tabelle 5:** Daten der Versorgungskreisläufe

	WEGK	PWK	HWK
Medium	Wasser/Ethylenglykol	Wasser	Wasser
$\dot{V} / \text{m}^3 \text{h}^{-1}$	1,82	4,5	3,8
$J_{\text{AKM}}^{\text{ein}} / ^\circ\text{C}$	0	20	105,9
$J_{\text{AKM}}^{\text{aus}} / ^\circ\text{C}$	-5	26,1	100,6

Der Heißwasserkreislauf wird durch einen elektrisch betriebenen Strömungserhitzer auf die gewünschte Eintrittstemperatur für den Desorber gebracht. Der WEGK dient zur Beheizung des Verdampfers. Die Wasser-Ethylenglykol-Mischung, das Kaltwasser, muss vor dem Eintreten in die Absorptionskälteanlage aufgeheizt werden, dies geschieht durch einen Plattenwärmetauscher, der vom Kühlwasser (PWK) durchströmt wird. Um die Eintrittstemperatur des WEGK genau zu regeln, wird nur ein Teil des Kühlwassers durch den Wärmetauscher geleitet, der Split wird mittels eines Regelventils geregelt. Das Kühlwasser wird in der Absorptionskälteanlage sowohl für die Kühlung des Kondensators als auch den Absorbers verwendet. Dazu wird der Split manuell in der Absorptionskälteanlage eingestellt. Die Abkühlung des Kühlwassers geschieht zunächst über Wärmeabfuhr an den Kaltwasserkreislauf. Diese Wärme ist aber noch zu wenig, die restliche Wärme wird über einen weiteren Plattenwärmetauscher an das Kühlwassernetz der Universität Stuttgart abgegeben. Zur Regelung der Eintrittstemperatur des Kühlwassers in die Absorptionskälteanlage dient ein Regelventil, über das die Menge des Universitäts-Kühlwassers bestimmt wird.

### 4.3 Sicherheitsvorkehrungen

Maßgeblich für den Betrieb von Absorptionskälteanlagen ist die DIN EN 378. Bei der Füllmenge von ca. 50 Litern Ammoniak ist die Anlage in einem so genannten separaten Maschinenraum zu betreiben. Die Umbauung der Raumes muss 60 Minuten feuerbeständig (F60) sein, die selbst schließende Tür mindestens F30. Im Raum ist eine Zwangsbelüftung mit einer Leistung von 200 l/min Gas installiert, ebenso eine ans Notstromnetz gekoppelte Beleuchtung. Um entweichende Flüssigkeiten aufnehmen zu können, ist der Boden als Wanne ausgestaltet. Ein Gassensor steuert bei Erreichen einer Ammoniakkonzentration von 200 ppm den Lüfter an, bei einem Wert von 20 % UEG wird die komplette Absorptionskälteanlage abgeschaltet. Die Abschaltung ist ebenso durch ein in der Anlage installiertes Not-Aus realisierbar. Die Anlage schaltet sich ebenfalls selbst ab, wenn der Druck im Kopf der Rektifikationskolonne 20 bar überschreitet.



Die Absorptionskälteanlage selbst wurde bei einem Druck von 36 bar geprüft, ausgelegt ist sie für 25 bar. Für die Betreiber der Anlage sind Atemschutzgeräte, Notduschen und eine Erste-Hilfe-Ausrüstung vorhanden.

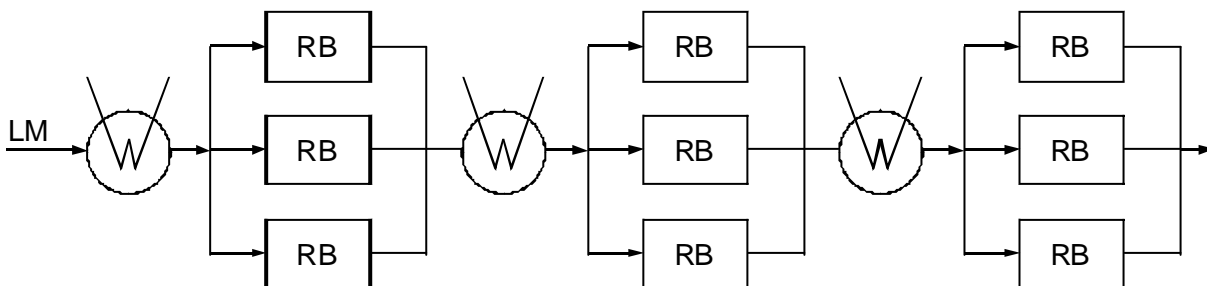
#### 4.4 Modulkonzept

Im Rahmen des Projekts haben sich insbesondere die Rohrbündelmodule als zuverlässig für den Einsatz in Membranabsorbern erwiesen. Daher wird ein Membranabsorber aus einer Kombination der Rohrbündelmodule III (mit Edelstahlgehäuse) und Plattenwärmeübertragern zusammengesetzt. Da der Lösungsmittelstrom mit ca.  $\dot{m}_{LM} = 400 \text{ kg h}^{-1}$  sehr hoch für die Durchströmung eines einzelnen Rohrbündelmoduls ist, wird der Lösungsmittelstrom auf mehrere Rohrbündelmodule aufgesplittet. Nach Verlassen der Module werden die Ströme wieder zusammengeführt und das Lösungsmittel wird in einem einzelnen Plattenwärmeübertrager wieder auf die Eintrittstemperatur von  $J_{LM}^{in} = 36,9^\circ\text{C}$  abgekühlt.

Die Bestimmung der dafür notwendigen Modulanzahl soll hier überschlägig anhand der gezeigten experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 2.4 erfolgen, eine Bestimmung mittels des in Kapitel 3 entwickelten Modells führt auf ein vergleichbares Ergebnis.

Die mittlere Lösungsmittelkonzentration im Absorber beträgt  $\bar{x}_{\text{NH}_3} = 0,3751 \text{ mol mol}^{-1}$ , die Ammoniak-Sättigungskonzentration im Absorber  $x_{\text{NH}_3}^{GG*} = 0,4208 \text{ mol mol}^{-1}$ . Mit dem mittleren treibenden Konzentrationsgefälle von  $\Delta\bar{x}_{\text{NH}_3} = 0,0457 \text{ mol mol}^{-1}$  lässt sich aus der Abbildung 17 dazu eine Molenstromdichte des absorbierten Ammoniaks von ca.  $j_{\text{abs}} = 0,03 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  ablesen. Das bedeutet bei 2100 Hohlfasern der Länge 17 cm und mit einem Außendurchmesser von  $d_{a,HF} = 0,25 \text{ mm}$  einen absorbierten Molenstrom pro Rohrbündelmodul von  $\dot{n}_{\text{abs}} = 30,28 \text{ mol h}^{-1}$ .

Insgesamt muss ein Massenstrom von  $\dot{m}_{\text{NH}_3} = 36,8 \text{ kg h}^{-1}$  absorbiert werden, dies entspricht einem Gesamtmolenstrom von  $\dot{n}_{\text{NH}_3} = 2165 \text{ mol h}^{-1}$ . Damit wären 72 Rohrbündelmodule für den Absorber notwendig. Konzipiert wurde ein Membranabsorber mit lediglich 9 Rohrbündelmodulen, die wie in Abbildung 28 skizziert angeordnet werden. Damit sollte sich die Gesamtleistung der Kältemaschine auf ca.  $9/72$  reduzieren, was dann noch eine Kälteleistung 1,25 kW anstatt der ursprünglichen 10 kW bedeuten würde.



**Abbildung 28:** Darstellung eines Membranabsorbers mit neun Rohrbündelmodulen (RB) und drei Plattenwärmeübertragern

## 5 Wirtschaftlichkeit Membranabsorptionskälte

### 5.1 Hintergrund

In den letzten Jahren sind die Märkte für technische Gebäudeausrüstung und mobile Klimatisierung stark gewachsen. Kälteanlagen und Wärmepumpen, wie sie in der Kälte-, Klima- und Heizungstechnik eingesetzt werden, sind heute üblicherweise als Kompressionsanlagen ausgeführt. Der große mechanische Energieaufwand dieser Anlagen verursacht dabei Betriebskosten, die durch intelligente Lösungen deutlich reduziert werden können. Die Absorptionstechnik kann zwar das Problem hoher Betriebskosten überwinden, weshalb auch in verschiedenen Projekten solche Anlagen eingebaut werden. Im Bereich kleiner Leistungen wird sich die konventionelle Absorptionstechnologie voraussichtlich aber nicht durchsetzen. Grund dafür ist sowohl die benötigte Baugröße einer Absorptionsanlage als auch die im Vergleich zu einer Kompressionsmaschine wesentlich höhere Anschaffungsinvestition. Des Weiteren wird ein Absorptionskreislauf durch Erschütterungen in seiner Funktionsweise beeinträchtigt und ist deshalb in Klimaanlageanlagen für den mobilen Einsatz ungeeignet.

### 5.2 Handlungsbedarf

Gegenstand der Entwicklung im Rahmen des Projekts ist die Verbesserung der herkömmlichen Absorptionstechnik, um deren Vorteile zu nutzen und gleichzeitig die Nachteile gegenüber der Kompressionstechnik zu überwinden. Dies gelingt durch Verwendung von Membranen in der Absorptionstechnik. Die prinzipiellen Vorteile der so entstandenen Membranabsorptionstechnologie wurden im ersten Abschnitt dieses von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projekts nachgewiesen.

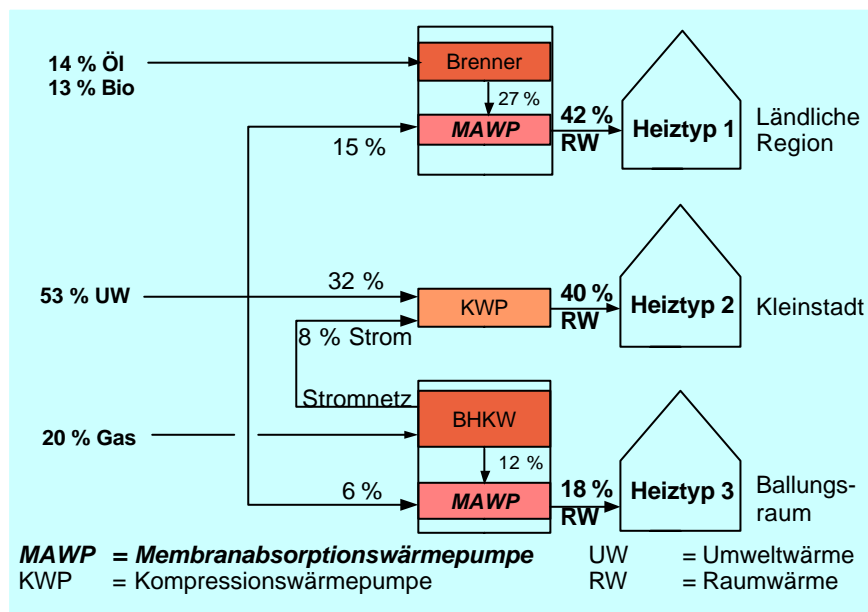
Insbesondere in dezentralen Anlagen und im mobilen Bereich sollen Anwendungsfelder untersucht werden. Dort hat die umweltfreundliche Membranabsorptionstechnik besondere Vorteile gegenüber der konventionellen Kompressionstechnik. In Verbindung mit der Nutzung von Abwärme oder solarer Beheizung arbeiten die Membranabsorptionsanlagen praktisch ohne Einsatz von Primärenergie, so dass diese technische Lösung konkurrenzlos in der Einsparung von fossilen Energieträgern ist, und somit durch ihre Verbreitung Emissionsreduktionen und eine Verringerung des Primärenergiebedarfs erreicht werden.

### 5.3 Einsatzgebiete der Membranabsorption

Die Membranabsorptionstechnik eignet sich für den Einsatz in Klimaanlage, zur Nutzkälteerzeugung und für den Einsatz in Wärmepumpen. Eine besonders umweltfreundliche Anwendung ist der Einsatz im Gebäude zur solaren Klimatisierung im Sommer und die Nutzung als Wärmepumpe im Winter. Als weitere Anwendung wird eine abgasbeheizte Klimaanlage im mobilen Einsatz untersucht.

#### 5.3.1 Membranabsorptionsanlagen im Gebäude

Gegenüber konventionellen Heizungsbrennern mit maximalen Wirkungsgraden von 110 % zeichnet sich die Makatec-Wärmepumpe (MAWP) durch einen bis zu 60 % höheren energetischen Wirkungsgrad bezogen auf den Brennstoffeinsatz, und somit einer Reduktion des Brennstoffbedarfs um bis zu 40 % aus. In einem von Makatec entwickelten Szenario zur Bereitstellung von Raumwärme wird 60 % der benötigten Raumwärme durch MAWPs bereitgestellt, welche entweder mit Blockheizkraftwerken (BHKW) oder Brennern für Öl bzw. Biomasse gekoppelt sind. Die restlichen 40 % an Raumwärme werden mit Kompressionswärmepumpen (KWP) erzeugt. Der Strombedarf der KWP wird von den BHKWs erzeugt, sodass die Raumwärmeversorgung zu keiner Zusatzbelastung der konventionellen Stromerzeugung führt.

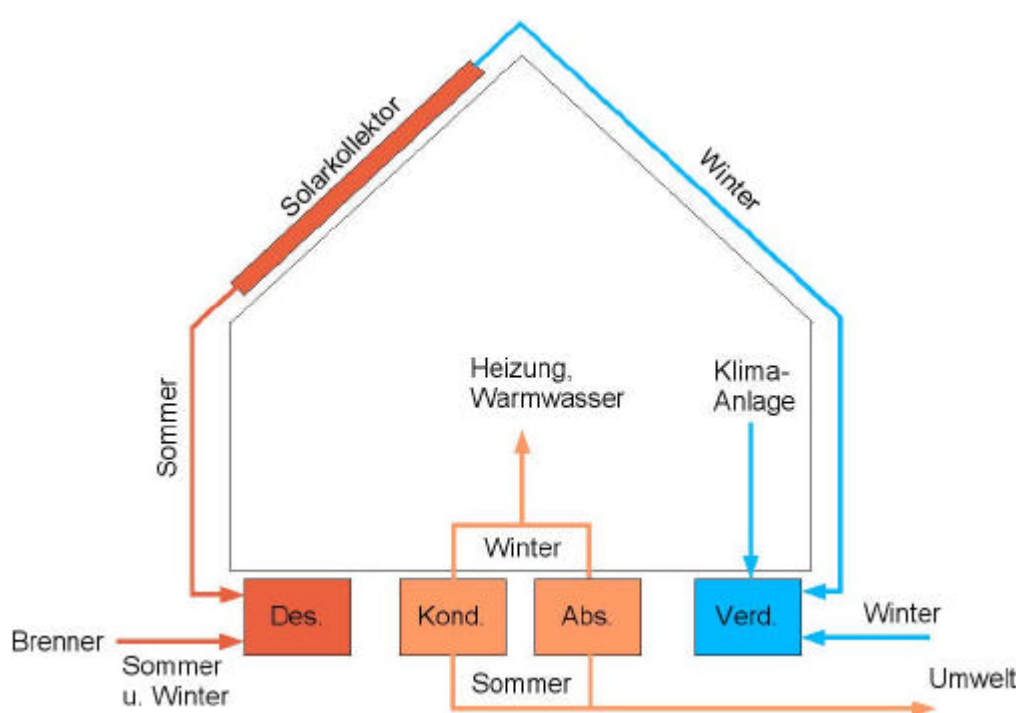


**Abbildung 29:** Szenario zukünftige effiziente Gebäudeheizung

Das Szenario in Abbildung 29 führt zu einem Einsatz von 0,34 Einheiten fossiler Energieträger zur Erzeugung von einer Einheit Raumwärme. Es wird ein Wirkungsgrad für die Raumwärmeerzeugung von 300 % bezogen auf den Einsatz fossiler Energieträger erreicht! Im Sommerbetrieb können 53 % der installierten Wärmeleistung zur Klimatisierung eingesetzt werden. Hierzu werden die Ölbrenner basierten MAWP-Anlagen mit einer zusätzlichen Solaranlage ausgerüstet, so dass für diese kein fossiler Energiebedarf anfällt.

Die Verschaltung für eine solche Anlage ist in der Abbildung 30 dargestellt. Besonders geeignet ist die Kombination der Membrananlage mit modernen Ölbrennern der Firma Ryll-Tech, die auch bei Vorlauftemperaturen der Heizung von 90 °C Wirkungsgrade nahe 100 % erreichen. Diese hohen Vorlauftemperaturen werden benötigt, wenn der Vorlauf aus dem Ölbrenner auf den Desorber der Membrananlage geschaltet wird.

Bezogen auf das Gesamtszenario erhält man einen Wirkungsgrad von 265 % für die Erzeugung von Klimakälte bezogen auf den verbleibenden Erdgaseinsatz für die BHKWs. Auch die Erzeugung von Klimakälte führt zu keiner Belastung des konventionellen Kraftwerksparks.



**Abbildung 30:** Membrananlage mit Solarkollektor im Gebäude

### 5.3.2 Membranabsorptionsanlagen im mobilen Einsatz

Die Makatec-Klimaanlage (MAKA) ist aufgrund ihrer mechanischen Robustheit auch für den Einsatz im mobilen Bereich geeignet. Aufgrund des großen Marktvolumens wird hier vor allem die mobile Klimatisierung im Pkw fokussiert. Die nachfolgenden Ausführungen sind jedoch auch für den Bereich der Transportkühlung gültig.

Auch mit heutigen Technologien kann eine Temperaturregulierung des Fahrgastraums von Pkws realisiert werden. Soll dies während der Fahrt und auch im Stand möglich sein, werden folgende Komponenten benötigt

- eine Kompressionsklimaanlage
- eine Standheizung
- ein Kältespeicher

Mit diesen Komponenten sind die folgenden Prozesse möglich:

- Heizen im Fahrbetrieb mit Abwärme des Motors
- Standheizung mit Brenner
- Klimatisierung im Fahrbetrieb mit mechanischer Energie
- Standklimatisierung mit Hilfe von Kältespeichern

Die oben aufgezählten Aggregate können alternativ durch eine einzige MAKAs ersetzt werden. Die Vorteile der neuen Technologie speziell im mobilen Einsatz können wie folgt zusammengefasst werden:

- Kein Kraftstoffbedarf für die „Fahrtklimatisierung“
- Mechanische Entkoppelung der Kälteanlage vom Motor
- Hohe Standklimatisierungskapazität, lediglich durch die Kraftstoffmenge limitiert
- Das „Temperaturregulierungsmodul“ kann komplett vorgefertigt werden
- Ausreichende Heizleistung auch bei modernen effizienten Motoren, da Umweltwärme zur Heizung mitgenutzt werden kann
- Standheizung mit reduziertem Kraftstoffbedarf

Man erhält durch die MAKAs die Möglichkeit, den Kraftstoffbedarf der Fahrzeugklimatisierung (im Fahrbetrieb um 100 %) als auch einer Standheizung (um ca. 40 %) deutlich zu reduzieren. Somit ist der Einsatz von MAKAs im mobilen Bereich unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten besonders interessant, wenn man bedenkt, dass Kompressionsklimaanlagen einen zusätzlichen Kraftstoffbedarf von bis zu 1,5 l/100 km verursachen (Berechnungsgrundlage: COP=1,5, 4 kW Kälteleistung, Wirkungsgrad der Stromerzeugung mit Motor 20 %).

Zudem ist mit der MAKAs-Technologie eine Reduzierung der Motorleistung durch die Klimatisierung ausgeschlossen. Dies ist insbesondere für Fahrzeuge mit geringem Energiebedarf und somit auch geringerer zur Verfügung stehender Motorleistung hochinteressant. Durch die einfache Realisierung der Standklimatisierung mit MAKAs kann zudem die maximal notwendige Kälteleistung deutlich reduziert werden. Das Fahrzeug wird bereits vor Fahrtantritt angenehm klimatisiert, und es ist daher nicht notwendig, das Fahrzeug bei Fahrtantritt unter großer Geräusentwicklung mit hoher Kälteleistung schnell abzukühlen.

Im mobilen Freizeitbereich wie auch im Nkw-Bereich kann als weiterer Vorteil die geringe Lärmemission einer MAKAs-Anlage angeführt werden. Weder ein Verbrennungsmotor noch ein Gaskompressor sind zum Betrieb notwendig. Die Klimaanlage kann also auch während Ruhe- oder Schlafzeiten genutzt werden.

Eine weitere sehr interessante zukünftige Anwendung ist der Einsatz der MAKa-Technologie in so genannten Hybridfahrzeugen. Bei diesen ist die Speicherkapazität der Batterien die kritische Komponente. Wird somit die Klimaanlage mit mechanischem Verdichter durch eine MAKa ersetzt, muss die gespeicherte elektrische Energie nicht für die Klimaanlage aufkommen, wodurch die benötigte Batteriekapazität deutlich gesenkt werden kann.

Es wird eine mechanisch robuste und geräuscharme, kompakte Anlage zur Erzeugung von maximal 4 kW Klimakälte angenommen, die nach Anschluss von Beheizung, Kühlwasser und Kühlsole einsatzbereit ist und unabhängig vom Motorbetrieb funktioniert und somit auch zur Standklimatisierung einsetzbar ist. Der Brennstoffbedarf beträgt ca. 0,8 l/h Benzin oder Diesel bei 4 kW Kälteleistung. Als Brenner dient ein konventionelles Standheizungsaggregat (Annahme 80 % Brennerwirkungsgrad).

Als Einstiegsmarkt bietet sich der Freizeitbereich an, in dem hohe Preise realisiert werden können. Nach der erfolgreichen Einführung in diesem Bereich kann in einem nächsten Schritt die Anwendung im Automobil / Nkw erschlossen werden. Hier wird zusätzlich während des Fahrbetriebs die Motorabwärme als Antriebsenergie der MAKa genutzt. Allerdings ist mit langen Vorlaufzeiten für Forschung und Entwicklung vor einer Produkteinführung zu rechnen, weshalb die Kooperation mit einem OEM-Ausstatter sinnvoll wäre.

## **5.4 Wirtschaftlichkeitsuntersuchung**

Während für den Einsatz der MAWP im Gebäude eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung aufgrund der Brennstoffeinsparung einfach durchführbar ist, ist diese für den mobilen Bereich, speziell für den Freizeitbereich, schwieriger. Auf der Basis von Materialkosten und der benötigten Fertigungstechnologie wurde im Rahmen des Businessplans der Makatec GmbH ein Werksabgabepreis für die anschlussfertigen Membrananlagen mit 12 kW Heizleistung und ca. 4,5 kW Klimakälte von 2500 € ermittelt.

### **5.4.1 Wirtschaftlichkeit der MAWP im Gebäude**

Die MAWP wird hier zusätzlich zu einem konventionellen Heizungs Brenner benötigt. Zur vereinfachten Betrachtung der Wirtschaftlichkeit wird angenommen, dass die Kosten für die zudem benötigte Solaranlage für die Raumklimatisierung und Warmwasserbereitung aufgebracht werden müssen. Dann muss sich die Membrananlage über die Heizkostenersparnis amortisieren.

Als Rechenexempel wird ein modernes Gebäude mit einem maximalen Wärmebedarf von 12 kW (ca. 200m<sup>2</sup> Wohnfläche à 60 W m<sup>-2</sup>) bei 2500 jährlichen Volllaststunden angenommen. Mit einer modernen konventionellen Ölheizung (Wirkungsgrad 100 %) resultiert ein Heizölbedarf vom ca. 2700 l Heizöl.

Durch die Membrananlage kann der Wirkungsgrad der Anlage bezogen auf den Brennstoffeinsatz auf bis zu 160 % gesteigert werden, wodurch eine Reduktion des Ölbedarfs auf

1700 l/Jahr resultiert. Der Einsparung von 1000 l Öl/Jahr entspricht einer Kosteneinsparung (Stand Dezember 2006) von ca. 600 €/Jahr. Dies entspricht einer zulässigen Investition für die Membrananlage von ca. 4200 € unter der Annahme einer Annuität der Kapitalkosten von 0,14 und unter Vernachlässigung der sicher zu erwartenden Energiepreissteigerung. Bei einem Kaufpreis von 3500 € für den Endkunden ist die MAWP also auch eine wirtschaftlich lohnende Investition in den Umweltschutz.

Zusätzlich kann ein Klimakältebedarf von ca. 4500 kWh (4,5 kW mit 1000 Volllaststunden/Jahr) umweltneutral mit Hilfe der Solaranlage gedeckt werden. Der Solarkollektor benötigt dann im Hochsommer eine maximale Wärmeleistung von ca. 8 kW bei Temperaturen von ca. 90 °C, und im Winter eine thermische Leistung von 4,5 kW bei Temperaturen größer 10 °C. Die benötigte Kollektorfläche kann mit 15 m<sup>2</sup> abgeschätzt werden (800 W m<sup>-2</sup> max. Solarstrahlung im Sommer mit 70 % Wirkungsgrad). Im Winter ist dann eine Solarstrahlung von 400 W m<sup>-2</sup> für die Erreichung der maximalen Heizleistung ausreichend.

Allerdings muss bei dieser Verschaltung darauf geachtet werden, dass die maximale Heizleistung und der maximale Heizwärmebedarf nicht zeitgleich auftreten. Es muss entweder ein Pufferspeicher in das Heizsystem integriert werden, oder das Gebäude selbst muss über ausreichend Speichermasse verfügen. Ein geeignetes System bestehend aus einem Schichtspeicher und Solarkollektor wird beispielsweise von der Firma SOLVIS angeboten.

### Marktgröße

Aus der Tabelle 6 ist ersichtlich, dass in Deutschland allein für den Neubaubereich jährlich über 200.000 Heizungsanlagen benötigt werden, und im Durchschnitt etwas mehr als zwei Wohnungen je Gebäude vorhanden sind.

**Tabelle 6:** Marktgröße für Heizungsanlagen

Gebäude und Wohnungen in D (statistisches Bundesamt)			
	2002	2003	2004
Baugenehmigungen	278.340	298.787	271.944
davon Wohngebäude			227.750
Gebäude insgesamt			17.458.815
Wohnungen insgesamt	38.924.836	39.141.543	39.362.909

Nach Statistiken von Eurostat existieren in der EU 15 ca. 155 Mio. Haushalte. Wenn man auf Basis der Zahlen für Deutschland vorsichtig eine Heizungsanlage für drei Haushalte und eine Lebensdauer von zwanzig Jahren für die Heizungsanlage annimmt, ergibt sich in der EU 15 ein jährlicher Ersatzbedarf an Heizungsanlagen in der Größenordnung von 2,5 Mio.

Einheiten. Nimmt man an, dass das von Makatec entwickelte Szenario konkurrenzlos in der Einsparung fossiler Energieträger ist, ergibt sich in der EU 15 für die MAWP ein Marktpotenzial von ca. 60 % dieser Heizungsanlagen, entsprechend 1,5 Mio. Einheiten à 2.500 €. Bei voller Abschöpfung des Marktpotenzials in Europa kann ein jährlicher Umsatz von 3,7 Mrd. € erzielt werden. Aufgrund der Vorteile der Anlagen sind zudem weitere sehr große Marktpotenziale in Asien und Amerika erschließbar.

#### **5.4.2 Wirtschaftlichkeit der MAKAs im mobilen Freizeitbereich**

Im Freizeitbereich kann an Stelle einer Wirtschaftlichkeitsberechnung lediglich ein Vergleich der MAKAs-Preise mit konventionellen Technologien unter Berücksichtigung der zusätzlichen Vorteile der MAKAs für den Kunden durchgeführt werden.

Im Einzelhandel werden Klimatisierungsmodule für Wohnmobile zu Preisen von 1.000 – 1.500 € bei einer Kühlleistung im Bereich von 2 kW angeboten (s. Katalog Hymer 2005). Komfortable Standheizungsaggregate mit modulierender Leistung werden beispielsweise von Webasto (Modell Thermo 90 ST) ab ca. 1.200 € angeboten. Somit kann von einem Nettopreis für die benötigten Aggregate zur Klimatisierung und Beheizung von Wohnmobilen von ca. 2.500 € ausgegangen werden.

Die Preise für die Klimatisierung und Beheizung von Yachten sind dem Katalog der Firma Vetus (2005) entnommen. Für eine reine Klimaanlage mit 5 kW Kälteleistung wird ein Nettopreis von 3.625 € angegeben (in Edelstahlausführung 3.911 €). Ein Gerät zur Klimatisierung (5 kW) und Beheizung kostet 5.554 € (in Edelstahlausführung 5.801 €). In den USA kostet eine reine Bootsklimaanlage mit 5 kW Kälteleistung ca. 2.000 USD, wobei 1.445 USD für das Gerät selbst und ca. 500 USD für notwendiges Zubehör zu bezahlen sind (Internetpreise Fa. Mermaid). In Europa werden somit wesentlich höhere Preise erzielt.

Die MAKAs mit 4 kW Kälteleistung und 12 kW Heizleistung im Wärmepumpenbetrieb soll zu einem Nettopreis von ca. 3.000 € verkauft werden. Dies erscheint marktgerecht, da die MAKAs zusätzliche Vorteile für den Kunden aufweist, die von keiner anderen konventionellen Technologie geleistet werden:

- Standklimatisierung und Entfeuchtung mit geringem Stromverbrauch ohne Motorbetrieb möglich
- Geräuscharme Klimatisierung, Entfeuchtung und Heizung
- Im Heizbetrieb bis zu 40 % Kraftstoffersparnis gegenüber konventionellen Standheizungen durch Wärmepumpenprinzip
- Wartungsarm und langlebig, da kein Gasverdichter



## **Marktgröße**

Im Jahr 2004 wurden allein in Europa 123.630 Caravans und 73.340 Motorcaravans zugelassen. Insgesamt beläuft sich der Bestand (Fahrzeuge, die in Nutzung sind) in Europa auf rund 4,3 Millionen Wohnwagen und über 900.000 Reisemobile (Quelle: European Caravaning Association). Der Bestand an angemeldeten Wohnmobilen in Deutschland betrug 363.780 Fahrzeuge am 1.1.2003 (Quelle: Kraftfahrtbundesamt). Bei den von der IBI ([www.ibinews.com](http://www.ibinews.com)) im Internet bereitgestellten Zahlen für Boote in Europa wird leider weder eine eindeutige Klassifizierung der erfassten Bootstypen noch der Erfassungszeitraum angegeben.

Von besonderem Interesse ist das Segment der Yachten zwischen 9 und 16 Metern Länge, und zwar vor allem das Segment der Segelyachten, da hier die Vorteile der Technologie am besten zum Tragen kommen. Die größten Werften in diesem Segment sind Bavaria und Hanse (beide Deutschland) sowie Jeanneau und Bénéteau (beide Frankreich). Allerdings ist dieser Markt auch im Bereich Nachrüstung sehr attraktiv, da Yacht-Eigner dazu tendieren sehr viel Geld in die technische Aufrüstung ihres Bootes zu investieren und innovativen Technologien gegenüber sehr aufgeschlossen sind. Auf der Basis verschiedener Vergleichsquellen wie beispielsweise nationale Verbände der Wassersportindustrie ist für Europa von einem Bestand an Booten in der Größenklasse 9 – 16 m von ca. 0,5 Millionen auszugehen, entsprechend 10 % der Gesamtzahl der Boote in den größten Bootsnationen Europas.

Sowohl preislich als auch technologisch ist der Markteintritt im Bereich Boot und Yacht am einfachsten realisierbar. Dort sind gerade bei Segelyachten die Vorteile der Membrantechnologie am prägnantesten. Bei der Membrananlage können die herkömmlichen, korrosionsanfälligen Materialien durch Polymere ersetzt werden und es wird kein Motor benötigt, um zu heizen oder zu klimatisieren. Es wird angenommen, dass bis zu je 10.000 MAKAs in Booten (2 % des Bestands 9 – 16 m) und anderen Freizeitanwendungen abgesetzt werden können.

### **5.4.3 Wirtschaftlichkeit der MAKAs im Pkw**

In Kraftfahrzeugen gehört die Klimaanlage mittlerweile beinahe zur Serienausstattung. Da die Entwicklung eines auf Membranabsorption basierenden Produktes für Pkw und Lkw jedoch die höchsten Anforderungen hinsichtlich Preisdruck, Anlagengröße und –gewicht sowie Dynamik und Robustheit aufweist, wird als einzige realistische Möglichkeit zur Etablierung der Technologie eine langfristige Entwicklungskooperation mit einem etablierten Hersteller von Pkw-Klimaanlagen angesehen.

## 6 Verbreitung der Ergebnisse

Unter der Bezeichnung “Thermodynamische Maschine und Verfahren zur Aufnahme von Wärme” wurde kurz vor Aufnahme der Arbeiten am DBU-Projekt beim Deutschen Patentamt in München eine Patentschrift eingereicht [4], in der die neue Technologie beschrieben ist.

Es wurden Kontakte zu potenziellen Interessenten geknüpft, u.a. zu den Firmen Eberspächer, Behr und Webasto. Ziel ist es, einen Partner für die Markteinführung im mobilen Bereich zu gewinnen. Für den stationären Bereich wurde bereits die Firma Daikin Industries Ltd., Japan angesprochen. Von allen Firmen wurde bescheinigt, dass es sich um eine interessante Technologie handelt. Eine Kooperation kam aber nicht zu Stande, da sich die Entwicklung noch in einer sehr frühen Phase befand.

Aus der Überzeugung, dass die Technologie ein großes Marktpotenzial besitzt, wurde von Herrn Thomas Weimer, im ersten Projektabschnitt Projektpartner über das Ingenieurbüro IVE Weimer, die Firma Makatec GmbH gegründet. Dazu erklärte sich die KfW (Kreditanstalt für Wiederaufbau) zur Förderung der Unternehmensgründung bereit. Ziel der Makatec GmbH ist es, im Jahr 2007 einen funktionsfähigen Membranabsorber auf den Markt zu bringen.

Ein Teil der bislang erzielten Projektergebnisse wurde auf einem Poster beim 10. Aachener Membrankolloquium im März 2005 vorgestellt [26]. Darüber hinaus wurden die Projektideen und der Stand der Forschung auf der DKV-Jahrestagung [27] und an der TU Berlin [31] vorgestellt. Auf dem Gemeinschaftsstand der DBU auf der Internationalen Fachmesse Kälte, Klima, Lüftung (IKK) waren die Projektpartner ebenfalls vertreten.

Im Laufe des Jahres 2007 sind nach der Durchführung der Versuche an der Demonstrationsanlage weitere Veröffentlichungen in einschlägigen Fachzeitschriften geplant.

## 7 Fazit

Die Ziele des zweiten Projektabschnitts wurden fast komplett erreicht. Zu unterschiedlichen Membranmodulen wurden in der Laboranlage am ITT Messreihen durchgeführt, die eine Bestimmung der Absorptionskapazität dieser Module möglich machen. Es stellte sich dabei heraus, dass Membranhohlfasern mit kleinen Hohlfaserdurchmessern im Bereich unter 1 mm für den Einsatz in Membranabsorbern für Absorptionskälteanlagen geeignet sind. Das Lösungsmittel ist im Hohlfaserlumen zuzuführen.

Beim Betrieb des Absorbers in der Laboranlage ist für eine Gasentlüftung für sich anstauende Inertgase zu sorgen. Durch sinnvolle Wahl der Betriebsbedingungen werden Flüssigkeitsdurchbrüche vermieden, was in den Laborversuchen nicht immer möglich war.

Der Stoffübergangswiderstand in den Poren ist im für den Betrieb der Membranabsorber relevanten Bereich (Ammoniak-Konzentrationen nahe der Sättigung) vernachlässigbar gering. Daher stellt die Membran eigentlich kein Hindernis für den Stoffdurchgang dar. Es ist lediglich zu beachten, dass nicht die komplette Oberfläche für den Stoffübergang zur Verfügung steht.

Das im Zusammenspiel aller Projektpartner entstandene Modell ist von einer Parameteranpassung an vorhandene Messungen abhängig, kann daher nur bedingt prädiktiv eingesetzt werden. Dennoch erzielt es eine gute Genauigkeit für bereits bekannte Module und kann daher in Zukunft auch zur Modulauslegung, insbesondere bei Verschaltung mehrerer Membranmodule, verwendet werden.

Am ITT der Universität Stuttgart wurde eine Demonstrationsanlage, eine Absorptionskälteanlage mit einer Kälteleistung von 10 kW, installiert, die es in Zukunft erlaubt, Membranabsorber im Betrieb zu testen. Die Planung der Anlage erfolgte durch mattes engineering, die Fertigung durch Fremdleistungen der Firma Transparent Energy Systems Pvt. Ltd. aus Pune, Indien. Aufgrund unvorhergesehener Lieferschwierigkeiten und eines Transportschadens verzögerte sich der Aufbau, so dass die Inbetriebnahme erst im Januar 2007 erfolgt. Für diese Absorptionskälteanlage wurde ein Membranabsorber, bestehend aus Rohrbündelmodulen und Plattenwärmeübertragern, konzipiert.

Die Firma Makatec GmbH hat durch eine Wirtschaftlichkeitsstudie Märkte lokalisiert, in denen eine große Nachfrage nach der Membranabsorptionskältetechnik zu erwarten sind. Im stationären Bereich kann die Technologie insbesondere als kombinierte Wärmepumpe und Klimaanlage eingesetzt werden. Dabei wird im Vergleich zu herkömmlichen öl- oder gasbefeuerten Anlagen der Primärenergieeinsatz deutlich reduziert, was zu ökonomischen und

ökologischen Einsparpotenzialen führt. Im mobilen Sektor ist ein Einsatz vor allem in Nkws und im Freizeitsektor in Yachten attraktiv. Auch hier verspricht eine Kombination von Klimatisierung und Wärmepumpe deutliche Einsparpotenziale in ökonomischer und ökologischer Hinsicht.

Alternative Arbeitsstoffpaarungen sind zum jetzigen Zeitpunkt nicht genauer erforscht. Mit Wasser als Kältemittel und Lithiumbromid als Lösungsmittel sind Probleme durch Druckverluste durch die Membran zu erwarten. Der Einsatz von Kohlendioxid zur Absorption in wässrige Monoethanolaminlösungen hat sich als nicht sinnvoll herausgestellt. In Zukunft verspricht aber der Einsatz von ionischen Fluiden in Kombination mit Kohlendioxid als Kältemittel eine Alternative zu den heute gebräuchlichen Stoffpaarungen zu werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] BETZ, K.: *Membrankontaktoren für die Absorptionskältetechnik*. Studienarbeit, Universität Stuttgart, 2005.
- [2] BEZJAK, D.: *Installation und Inbetriebnahme einer Absorptionskältemaschine mit einem gekühlten Membrankontaktor*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2006.
- [3] BUTZ, D.: *Modellbildung und dynamische Simulation einer Absorptionswärmepumpe auf der Grundlage experimenteller Untersuchungen*. Dissertation, Universität Stuttgart, 1988.
- [4] COSTELLO, M.; FANE, A.; HOGAN, P.; SCHOFIELD, R.: *The effect of shell side hydrodynamics on the performance of axial flow hollow fibre modules*. Journal of Membrane Science, 80 (1993) 1-11.
- [5] COTRADO, M.: *A New Concept of a Modular Membrane Absorber - Experiments and Simulation*. Master's Thesis, Universität Stuttgart, 2006.
- [6] CHEN, J.; CHANG, H.; CHEN, S.-R.: *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.
- [7] DAHURON, L.; CUSSLER, E.: *Protein extractions with hollow fibers*. AIChE Journal 34(1) (1988) 130-136.
- [8] DE 103 24 300.3, *Thermodynamische Maschine und Verfahren zur Aufnahme von Wärme*
- [9] DRIOLI, E.; CURCIO, E.; DI PROFIO, G.: *State of the Art and Recent Progresses in Membrane Contactors*. Chemical Engineering Research and Design, 83 (2005) 223-233.
- [10] FRANK, M.; KUIPERS, J.; VAN SWAAIJ, W.: *Diffusion Coefficients and Viscosities of  $CO_2 + H_2O$ ,  $CO_2 + CH_3OH$ ,  $NH_3 + H_2O$ , and  $NH_3 + CH_3OH$  Liquid Mixtures*. J. Chemical and Engineering Data, 41 (1996) 297-302.
- [11] GABELMAN, A.; HWANG, S.: *Hollow fiber membrane contactors*. Journal of Membrane Science, 159 (1999) 61-106.
- [12] HACKNER, M.: *Modellierung, Simulation und Analyse der Absorption in horizontalen Rohrbündelapparaten von Sorptionsanlagen*. Dissertation, Universität Stuttgart, 2003.

- [13] JANSEN, A.; KLAASSEN, R.; FERON, P.: *Membrane Processes in Separation and Purification*, Kapitel „Membrane Gas Absorption Processes in Environmental Applications, Seiten 343-356. Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [14] JENNEWEIN, P.: *Optimierung der Ammoniak- Absorption in einem Membranabsorber. Studienarbeit*, Universität Stuttgart, 2004.
- [15] KAZMIERCZAK, R.: *Membranabsorption mit simultaner Kühlung: Herstellung eines gekühlten Membranabsorbers und Aufbau der Versuchsanlage. Studienarbeit*, Universität Stuttgart, 2004.
- [16] KLAASSEN, R.; FERON, P.; JANSEN, A.: *Membrane Contactors in Industrial Applications*. Chemical Engineering Research and Design, 83 (2005) 234-246.
- [17] KÖHLER, J.; TEGETHOFF, J.; WESTPHALEN, D.; SONNEKALB, M.: *Absorption refrigeration system for mobile applications utilizing exhaust gases*. Heat and Mass Transfer, 32(5) (1997) 333-340.
- [18] LÉVÊQUE, M.A.: *Les lois de la transmission de chaleur par convection*, Ann. Mines, 13 (1928) 201-299.
- [19] MA, Y.: *Thermodynamic Analysis of Membrane Absorption Refrigeration Cycles*. Master's Thesis, Universität Stuttgart, 2005.
- [20] MELIN, T.; RAUTENBACH, R.: *Membranverfahren*, 2. Aufl., Springer, Berlin, 2003.
- [21] PANCHENKOV, G. M.: *Viskosität flüssiger Gemische*. Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 20(9) (1946) 1011-1020.
- [22] PETERS T.; KRAUME, M.: *Entwicklungen und Perspektiven druckgetriebener Membranverfahren*. Chemie Ingenieur Technik, 77(5) (2005) 473-485.
- [23] PRASAD, R.; SIRKAR, K.: *Dispersion-free solvent extraction with microporous hollow-fiber modules*. AIChE Journal, 34(2) (1988) 177-188.
- [24] REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E.: *The Properties of Gases and Liquids*, 5<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 2001.
- [25] RISTIC, D.: *Experimental Study of Hollow Fiber Membranes for Application in Absorption Refrigeration Cycles*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2005.
- [26] SCHAAL, F.; WEIMER, T.; STROH, N.; WALITZA, E.; MATTES, H.; HASSE, H.: *Membrane Contactors for Absorption Refrigeration*. Proceedings zum 10. Aachener Membrankolloquium 2005.
- [27] SCHAAL, F.; WEIMER, T.; HASSE, H.: *Einsatz gekühlter Membranabsorber in der Absorptionskältetechnik*. Deutsche Kälte-Klima-Tagung, 17.-18. November 2005, Würzburg (Vortrag).

- [28] STUTZENBERGER, L.: *Modellierung und Simulation der Ammoniak-Absorption in einem simultan gekühlten Membrankontaktor*. Studienarbeit, Universität Stuttgart, 2005.
- [29] TILLNER-ROTH, R.; FRIEND, D.: *A Helmholtz Free Energy Formulation of the Thermodynamic Properties of the Mixture {Water + Ammonia}*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 27(1) (1998) 63-96.
- [30] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE [HRSG.]: *VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, 9. Auflage; VDI-Verlag, Düsseldorf, 2002.
- [31] WEIMER, T.; SCHAAL, F.; HASSE, H.: *Einsatz poröser Membranen in der Kältetechnik - neue Perspektiven für die Absorptionskälte*. Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein (DKV), Hermann-Rietschel-Institut, TU Berlin, 29. November 2005, Berlin (Vortrag).
- [32] WICKRAMASINGHE, S.; SEMMENS, M.; CUSSLER, E.: *Mass transfer in various hollow fiber geometries*. Journal of Membrane Science, 69 (1992) 235-250.
- [33] YANG, M; CUSSLER, E.: *Designing Hollow-Fiber Contactors*. AIChE Journal, 32(11) (1986) 1910-1916.
- [34] ZIEGLER, B.; TREPP CH.: *Equation of state for ammonia-water mixtures*. Int. Journal of Refrigeration, 7(2) (1984) 101-106.
- [35] *Untersuchung der Eignung einer Kältemaschine mit CO<sub>2</sub> als Arbeitsmedium zur Fahrzeugklimatisierung*. DBU, AZ 05279