

Konvekta Thermosysteme AG
Am Nordbahnhof 5
34613 Schwalmstadt

Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH
Carl-Zeiss-Straße 18-20
55129 Mainz

**Realisierung eines Funktionsmusters einer
Absorptionskältemaschine auf der Basis
mikrotechnischer Komponenten, ionischer
Flüssigkeiten und überkritischen Kohlendioxids**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt
Gefördert unter dem AZ: 29700-24/2
von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr.-Ing. Michael Sonnekalb, Prof. Dr.-Ing. Gunther Kolb,
Dr. Karl-Peter Schelhaas

September 2013

Rückseite Deckblatt

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	29700	Referat	24	Fördersumme	48.409,- EUR
Antragstitel		Realisierung eines Funktionsmusters einer Absorptionskältemaschine auf der Basis mikrotechnischer Komponenten, ionischer Flüssigkeiten und überkritischen Kohlendioxids – 1. Phase			
Stichworte		Absorptionskältemaschine, ionische Flüssigkeiten, überkritisches Kohlendioxid, mikrotechnische Wärmetauscher			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
12 Monate	15.06.2012	14.06.2013	1		
Zwischenberichte					
Bewilligungsempfänger		KONVEKTA AG Am Nordbahnhof 5 Projekt 34613 Schwalmstadt		Tel	06691-760
				Fax	08891-76111
				Projektleitung	
				Dr.-Ing. Michael Sonnekalb	
				Bearbeiter	
Kooperationspartner		Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH Carl-Zeiss-Str. 18-20 55129 Mainz			
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Der vermehrte Einsatz von Klimatisierungstechnik in Fahrzeugen, insbesondere in Nutzfahrzeugen, stellt einen signifikanten Beitrag zur Umweltbelastung dar, weil durch den Betrieb derartiger Anlagen der Kraftstoffverbrauch der Fahrzeuge ansteigt. Effiziente Absorptionskältemaschinen, welche die im Überfluss vorhandene Abwärme des Fahrzeuges für die Klimatisierung nutzen, stellen daher einen spürbaren Beitrag zur Umweltentlastung dar. Ziel ist, ein Funktionsmuster einer Absorptionskältemaschine mit einer Kühlleistung von 1 bis 5 kW auf der Basis mikrotechnischer Komponenten zu entwickeln, die eine ionische Flüssigkeit als Absorptionsmittel und überkritisches Kohlendioxid als Kältemittel zum Einsatz bringt. Anwendungsfall ist die Klimatisierung der Kabine einer Erntemaschine im Feldeinsatz.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Um die Projektziele zu erreichen, waren die Arbeiten in fünf Pakete aufgeteilt. Im Rahmen von Arbeitspaket 1 wurde eine Spezifikation des Systems erarbeitet. Das System wurde in Aspen Plus modelliert, wobei mehrere ionische Flüssigkeiten als mögliche Absorptionsmittel untersucht wurden. Mit Hilfe der so gewonnenen Spezifikationen der Komponenten sollten diese dann ausgelegt und ein CAD Modell des Komplettsystems erstellt werden. Parallel zu den Simulations- und Auslegungsarbeiten war geplant, im Rahmen von Arbeitspaket 2 Testkomponenten des Absorbers und Generators aufzubauen und zu testen, um eine größere Sicherheit bei der Auslegung der dann größeren Komponenten des Funktionsmusters zu gewinnen. Aufbauend auf den Ergebnissen der ersten beiden Arbeitspakete sollten die Komponenten des Funktionsmusters im Rahmen von Arbeitspaket 3 baut und in Arbeitspaket 4 zu einem Komplettsystem integriert werden. Das Funktionsmuster sollte in Arbeitspaket 5 eingehenden Tests unterzogen werden. Die Arbeiten wurden aber nach Arbeitspaket 1 eingestellt.</p>					
<small>Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de</small>					

Ergebnisse und Diskussion

Arbeitspaket 1 befasst sich mit der thermodynamischen Auslegung einer auf dem Stoffpaar CO₂/ionische Flüssigkeit (IL) basierenden Absorptionskältemaschine und der Auslegung der Systemkomponenten. Die Auswahl von drei ionischen Flüssigkeiten für den Prozess erfolgte auf Grundlage ihrer thermophysikalischen Eigenschaften. Als prinzipiell geeignet erwiesen sich [emim][Tf₂N], [bmpyrr][Tf₂N] und [hmim][Tf₂N]. Zur thermodynamischen Auslegung der Absorptionskältemaschine wurde das kommerzielle Simulationsprogramm Aspen Plus benutzt. Dazu war es notwendig, die Parameter der verwendeten SRK-Zustandsgleichung an Messdaten der CO₂-Absorption anzupassen, die aus der Literatur verfügbar sind. Es wurden identische Simulationen für die ausgewählten ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Es zeigte sich, dass [emim][Tf₂N] zwar die besten Resultate liefert, eine Absorptionskältemaschine mit dieser ionischen Flüssigkeit aber dennoch nicht bei der für den Feldeinsatz vorgesehenen maximalen Außentemperatur von 40 °C funktionsfähig ist. Vergleichssimulationen für eine entsprechende CO₂-Kompressionskältemaschine ergaben, dass diese im gesamten Temperaturbereich bessere COP-Werte aufweist.

Bereits begonnene Messungen des CO₂-Massentransferkoeffizienten von [emim][Tf₂N], der für eine Auslegung des Absorbers zwingend benötigt wird, wurden nach Bekanntwerden der ungünstigen Simulationsergebnisse abgebrochen.

Absorptionskältemaschinen sind deutlich komplexer im Aufbau als Kompressionskältemaschinen. Sie haben deutlich mehr Wärmeaustauscher. Das Mehrvolumen und Mehrgewicht und nicht zuletzt der Mehrpreis sind ökonomisch nur sinnvoll, wenn die Betriebskosten durch die Verwendung von Abwärme deutlich geringer sind. Dies ist bei der untersuchten Absorptionskältemaschine nicht gegeben.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Fazit

Die Untersuchungen in Arbeitspaket 1 haben gezeigt, dass eine mit dem Stoffpaar CO₂/[emim][Tf₂N] betriebene Absorptionskältemaschine, mit der die Kabine einer Erntemaschine im Feldeinsatz klimatisiert werden soll, bei einer vorgesehenen maximalen Außentemperatur von 40 °C nicht funktionsfähig ist. Ihre COP-Werte liegen auch bei niedrigeren Temperaturen immer unter denen einer CO₂-Kompressionskältemaschine. Die erhoffte Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades der Erntemaschine durch Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung kann somit nicht realisiert werden. Das Projekt wurde daher nach Arbeitspaket 1 eingestellt.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abbildungen	6
Verzeichnis der Tabellen	8
Zusammenfassung	9
1. Einleitung	10
2. Funktionsweise einer CO ₂ /IL –Absorptionskältemaschine	12
3. Ermittlung der thermischen Randbedingungen einer Erntemaschine im Feldeinsatz (Spezifikationen)	13
4. Ermittlung der thermodynamischen Daten einer möglichst großen Zahl ionischer Flüssigkeiten, Auswahl einer optimalen ionischen Flüssigkeit	14
5. Statische Simulation des Systems mit Aspen Plus	19
5.1. Stoffdatenmodell und Parameterermittlung für Prozesssimulation	20
5.2. Aspen Plus-Simulation von CO ₂ /IL –Absorptionskältemaschinen	25
5.3. Vergleich mit CO ₂ -Kompressionskältemaschinen	29
6. Auslegung der Komponenten der Kältemaschine	29
7. Schlussfolgerungen	31
Literaturverzeichnis	32
Anhang	35

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1:	Schematischer Aufbau einer einstufigen Kompressions- (links) und Absorptionskältemaschine (rechts)	13
Abb. 2:	Abhängigkeit der Schmelzpunkte ionischer Flüssigkeiten mit $[C_n\text{mim}]$ -Kation von der Alkylkettenlänge	16
Abb. 3:	Abhängigkeit der Schmelzpunkte ionischer Flüssigkeiten mit $[C_n\text{mim}]$ -Kation von der Anionenart	16
Abb. 4:	Effekt des Kations auf die Dichten ionischer Flüssigkeiten mit $[\text{Tf}_2\text{N}]$ -Anion	16
Abb. 5:	Effekt des Anions auf die Dichten ionischer Flüssigkeiten mit $[C_4\text{mim}]$ -Kation	16
Abb. 6:	Viskosität ionischer Flüssigkeiten mit C_n -Kationen bei 25 °C	17
Abb. 7:	Temperaturabhängigkeit der Viskosität ionischer Flüssigkeiten mit C_4 -Kationen	17
Abb. 8:	Druck- und Temperaturabhängigkeit der CO_2 -Absorption von $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	18
Abb. 9:	Druckabhängigkeit der CO_2 -Absorption verschiedener ionischer Flüssigkeiten mit $[\text{Tf}_2\text{N}]$ - und $[\text{xFAP}]$ -Anionen bei 25 °C	18
Abb. 10:	Druckabhängigkeit der CO_2 -Absorption verschiedener ionischer Flüssigkeiten mit $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ und $[\text{xFAP}]$ -Anionen bei 60 °C	18
Abb. 11:	Druck- und Temperaturabhängigkeit der CO_2 -Absorption in $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$; Symbole: Messdaten, Linien: angepasstes SRK-Modell	24
Abb. 12:	Druck- und Temperaturabhängigkeit der CO_2 -Absorption in $[\text{bmpyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$; Symbole: Messdaten, Linien: angepasstes SRK-Modell	24

Abb. 13:	Druck- und Temperaturabhängigkeit der CO ₂ -Absorption in [hmim][Tf ₂ N]; Symbole: Messdaten, Linien: angepasstes SRK-Modell	23
Abb. 14:	Druck- und Temperaturabhängigkeit des molaren Volumens von CO ₂ /[hmim][Tf ₂ N]; Symbole: Messdaten, Linien: angepasstes SRK-Modell	24
Abb. 15:	Druck- und Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von CO ₂ /[hmim][Tf ₂ N]; Symbole: Messdaten, Linien: angepasstes SRK-Modell	24
Abb. 16:	Aspen Plus-Simulation einer einstufigen Absorptionskältemaschine mit Stoffpaar CO ₂ /[emim][Tf ₂ N]; Drücke: $p_L = 40$ bar, $p_H = 100$ bar, Temperaturen: $T_E = 5$ °C, $T_A = T_K = 25$ °C, $T_G = 100$ °C	26
Abb. 17:	Aspen Plus-Simulation einer einstufigen Absorptionskältemaschine mit Stoffpaar CO ₂ /[bmpyrr][Tf ₂ N]; Drücke: $p_L = 40$ bar, $p_H = 100$ bar, Temperaturen: $T_E = 5$ °C, $T_A = T_K = 25$ °C, $T_G = 100$ °C	26
Abb. 18:	Aspen Plus-Simulation einer einstufigen Absorptionskältemaschine mit Stoffpaar CO ₂ /[hmim][Tf ₂ N]; Drücke: $p_L = 40$ bar, $p_H = 100$ bar, Temperaturen: $T_E = 5$ °C, $T_A = T_K = 25$ °C, $T_G = 100$ °C	27
Abb. 19:	Aspen Plus-Simulation einer einstufigen CO ₂ -Kompressionskältemaschine; Drücke: $p_L = 40$ bar, $p_H = 100$ bar, Temperaturen: $T_E = 5$ °C, $T_K = 25$ °C	27
Abb. 20:	Differenz der CO ₂ -Beladung der Lösung im Absorberkreislauf vor Eintritt in den Generator und nach Austritt aus dem Generator in Abhängigkeit von Absorbtemperatur und Generatordruck für [emim][Tf ₂ N]	28
Abb. 21:	COP einer CO ₂ -Kompressions- und CO ₂ /[emim][Tf ₂ N]-Absorptionskältemaschine bei konstanter Kondensator-/Absorbtemperatur von 25 °C als Funktion der Generatortemperatur für Generator-	

	drücke von 75 und 100 bar	30
Abb. 22:	COP einer CO ₂ -Kompressions- und CO ₂ /[emim][Tf ₂ N]-Absorptionskältemaschine bei konstanter Generator-temperatur von 100 °C als Funktion der Kondensator-/Absorb-temperatur für Generator- drücke von 75 und 100 bar	30
Abb. 23:	Schema der Versuchsanlage zur Messung des CO ₂ -Massen- transfer- koeffizienten	31

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1:	Für Simulationen ausgewählte ionische Flüssigkeiten	19
Tab. 2:	Kritische Daten und azen- trischer Faktor berechnet mit der modifi- zierten Lydersen-Joback-Reid-Gruppenbeitragsmethode nach Valderrama	21
Tab. 3:	Angepasste SRK-Parameter $k_{ij}^{(1,2,3)}$ und $l_{ij}^{(1,2,3)}$ für CO ₂ /[emim][Tf ₂ N]	22
Tab. 4:	Angepasste SRK-Parameter $k_{ij}^{(1,2,3)}$ und $l_{ij}^{(1,2,3)}$ für CO ₂ /[bmpyrr][Tf ₂ N]	22
Tab.5:	Angepasste SRK-Parameter $k_{ij}^{(1,2,3)}$ und $l_{ij}^{(1,2,3)}$ für CO ₂ /[hmim][Tf ₂ N]	22
Tab. 6:	Vergleich der Simulationsergebnisse für die ionischen Flüssigkeiten [emim][Tf ₂ N], [bmpyrr][Tf ₂ N] und [hmim][Tf ₂ N]	28
Tab. 7:	Stromtabelle der Aspen-Simulation einer Absorptionskältemaschine mit Stoffpaar CO ₂ /[emim][Tf ₂ N]	36
Tab.8:	Stromtabelle der Aspen-Simulation einer Absorptionskältemaschine mit Stoffpaar CO ₂ /[bmpyrr][Tf ₂ N]	37
Tab. 9:	Stromtabelle der Aspen-Simulation einer Absorptionskältemaschine mit Stoffpaar CO ₂ /[hmim][Tf ₂ N]	38

Zusammenfassung

Arbeitspaket 1: Thermodynamische Auslegung des Systems und Auslegung der Komponenten

Ziel des Projektes ist, den Gesamtwirkungsgrad einer Erntemaschine im Feldeinsatz durch Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung zu verbessern, indem die Kompressionskältemaschine zur Klimatisierung der Kabine durch eine Absorptionskältemaschine ersetzt wird. Dabei soll ein Teil der Kompressionsenergie durch Motorabwärme substituiert werden.

Das Arbeitspaket 1 befasst sich mit der thermodynamischen Auslegung einer auf dem Stoffpaar CO_2 /ionische Flüssigkeit (IL) basierenden Absorptionskältemaschine und der Auslegung der Systemkomponenten.

Nach einer Funktionsbeschreibung der beiden Typen von Kälteanlagen werden die thermischen Randbedingungen der Erntemaschine festgelegt. Die Auswahl von drei ionischen Flüssigkeiten für den Prozess erfolgte auf Grundlage ihrer thermophysikalischen Eigenschaften. Als prinzipiell geeignet erwiesen sich [emim][Tf₂N], [bmpyrr][Tf₂N] und [hmim][Tf₂N]. Zur thermodynamischen Auslegung der Absorptionskältemaschine wurde das kommerzielle Simulationsprogramm Aspen Plus benutzt. Dazu war es notwendig, die Parameter der verwendeten SRK-Zustandsgleichung an Messdaten der CO_2 -Absorption anzupassen, die aus der Literatur verfügbar sind. Es wurden identische Simulationen für die ausgewählten ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Es zeigte sich, dass [emim][Tf₂N] zwar die besten Resultate liefert, eine Absorptionskältemaschine mit dieser ionischen Flüssigkeit aber dennoch nicht bei der für den Feldeinsatz vorgesehenen maximalen Außentemperatur von 40 °C funktionsfähig ist. Vergleichssimulationen für eine entsprechende CO_2 -Kompressionskältemaschine ergaben, dass diese im gesamten Temperaturbereich bessere COP-Werte aufweist.

Bereits begonnene Messungen des CO_2 -Massentransferkoeffizienten von [emim][Tf₂N], der für eine Auslegung des Absorbers zwingend benötigt wird, wurden nach Bekanntwerden der ungünstigen Simulationsergebnisse abgebrochen.

Das Projekt wird eingestellt.

1. Einleitung

Der vermehrte Einsatz von Klimatisierungstechnik in Fahrzeugen, insbesondere in Nutzfahrzeugen, stellt einen signifikanten Beitrag zur Umweltbelastung dar, weil durch den Betrieb derartiger Anlagen der Kraftstoffverbrauch der Fahrzeuge ansteigt. Effizienter Lösungen, welche die im Überfluss vorhandene Abwärme des Fahrzeuges für die Klimatisierung nutzen, stellen daher einen spürbaren Beitrag zur Umweltentlastung dar.

Absorptionskältemaschinen finden seit mehr als einem halben Jahrhundert Anwendung in zahlreichen Klimatisierungsaufgaben, wurden jedoch zunächst durch die Verbrennungswärme von z.B. Erdgas mit Energie versorgt, weshalb der Prozess, der einen geringeren Wirkungsgrad (Coefficient of Performance, COP; Verhältnis von Kühlleistung zur Summe der Leistung für Kompression und Desorption) aufweist als Kompressionskältemaschinen, von letzteren abgelöst wurde.

Werden Absorptionskältemaschinen jedoch durch die Niedertemperaturabwärme eines anderen Prozesses angetrieben, so beispielsweise durch die Abwärme des Verbrennungsmotors, können wesentlich höhere Wirkungsgrade erreicht werden, im Idealfall kann die eingesetzte Pumpenergie für das Absorptionsmittel vollständig in Kühlleistung umgesetzt werden^[1], wobei die Abwärme natürlich zusätzlich vorhanden sein muss. Durch die Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung ist der Gesamtsystemwirkungsgrad des klimatisierten Nutzfahrzeugs deutlich höher und es kann im Idealfall der mechanisch angetriebene Klimakompressor entfallen.

Kommerzielle Absorptionskältemaschinen werden hauptsächlich auf der Basis der Stoffkombinationen LiBr/H₂O oder NH₃/H₂O hergestellt. Erstere leiden unter Korrosions- und Kristallisationsproblemen, die auch die Verdichterpumpe des Absorptionsmittels schädigen und der Gefahr des Einfrierens des Wassers, letztere unter dem engen Kühltemperaturbereich und Problemen bei der Abtrennung des Kühlmittels vom Absorptionsmittel, wodurch eine teure destillative Abtrennung des Wassers vom Ammoniak erforderlich wird^[1]. Daher wird weltweit nach alternativen Stoffkombinationen geforscht^[2], wobei organische Absorptionsmittel häufig Probleme der Brennbarkeit und Toxizität aufweisen. Stoffpaare bestehend aus CO₂ und einer ionischen Flüssigkeit (IL) sind prinzipiell in der Lage, die hohen Anforderungen an Umweltverträglichkeit und Sicherheit zu erfüllen.

CO₂ ist ein umweltfreundliches Kühlmittel, das bisher nur aus Mangel an einem geeigneten Absorptionsmittel nicht in Absorptionskälteanlagen eingesetzt wird. Die Größe der Kälteanlage und damit die Fertigungskosten hängen zu einem großen Teil von den

physikalischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit ab. Deren Ermittlung und die daraus resultierende Auswahl eines optimalen Lösungsmittels stellen einen wesentlichen Faktor bei der erfolgreichen Auslegung der Kältemaschine dar.

Für das im Projekt avisierte Funktionsmuster wurde eine Erntemaschine ausgewählt, da diese im regulären Betrieb eine sehr gleichmäßige Drehzahl des Motors aufweist, was eine gleichmäßige Verfügbarkeit der Abwärme sicherstellt. Dadurch wird der Betrieb der neuartigen Kältemaschine erleichtert.

Die von der ionischen Flüssigkeit durchströmten Bauteile sind bezüglich des Stoff- und Wärmetransports als kritisch für die Funktion der Anlage einzustufen. Die notwendige hohe Effizienz soll durch mikrostrukturierte Komponenten erreicht werden. Alle Komponenten, bei denen der Einsatz mikrostrukturierter Bauteile keinen Vorteil verspricht, sind in konventioneller Technik vorgesehen.

Im **Arbeitspaket 1** soll eine Spezifikation der Anlagenkomponenten des Systems erarbeitet werden. Dazu wird das System in Aspen Plus modelliert, wobei mehrere ionische Flüssigkeiten als mögliche Absorptionsmittel untersucht werden. Mit Hilfe der so gewonnenen Spezifikationen der Komponenten können diese dann ausgelegt und ein CAD Modell des Komplettsystems erstellt werden.

2. Funktionsweise einer CO₂/IL -Absorptionskältemaschine

Kältemaschinen, die auf einem thermodynamischen Kreisprozess beruhen, arbeiten nach dem folgenden Prinzip: Von einem im Kreislauf geführten Kältemittel wird Wärme an einer Stelle der Kältemaschine bei einer Temperatur (T_E) unterhalb der Umgebungstemperatur (T_{AMB}) und niedrigem Druck (p_L) durch Verdampfung (Verdampfer) aufgenommen (Q_E) und an anderer Stelle bei höherer Temperatur (T_C) oberhalb der Umgebungstemperatur (T_{AMB}) und höherem Druck (p_H) durch Kondensation (Kondensator) wieder abgegeben (Q_C). Zur Druckerhöhung und zum Transport des Kältemittels muss dem Prozess externe Energie zugeführt (W) werden, Druckerniedrigung und Abkühlung erfolgen durch adiabatische Entspannung (Drossel). Die Kühltemperatur kann durch Wahl des Verdampferdrucks eingestellt und der Klimatisierungsaufgabe angepasst werden.

In der Klimatechnik werden zur Absenkung der Raumtemperatur vornehmlich zwei Typen von Kälteanlagen eingesetzt: Kompressions- und Absorptionskältemaschinen (s. Abb. 1). Beide enthalten als Hauptkomponenten Verdichter, Kondensator, Drosselorgan und Verdampfer. Bei einer Kompressionskältemaschine erfolgt die Druckerhöhung im dampfförmigen Aggregatzustand des Kältemittels mit einem mechanischen Kompressor (C). Bei der Absorptionskältemaschine wird das dampfförmige Kältemittel zunächst von einem Lösungsmittel absorbiert. Die dabei anfallende Absorptionswärme (Q_A) ist an die Umgebung abzuführen. Eine Pumpe (P) erhöht das Druckniveau der Lösung. Im Generator wird das Kältemittel durch Wärmezufuhr (Q_G) teilweise wieder ausgetrieben (desorbiert), die an Kältemittel verarmte Lösung in einer Drossel entspannt und zum Absorber zurückgeleitet. Bei diesem Verfahren soll ein möglichst hoher Anteil der mechanischen Kompressionsarbeit (W) durch Wärmeenergie ersetzt werden („thermischer Kompressor“). Ein Wärmeübertrager im Lösungsmittelkreislauf verbessert den Wirkungsgrad der Anlage. Kälteanlagen mit dem hier beschriebenen Aufbau werden einstufig genannt.

Werden CO₂ und eine ionische Flüssigkeit als Arbeitspaar eingesetzt, ergeben sich einige Besonderheiten: Weil ionische Flüssigkeiten einen kaum messbaren Dampfdruck besitzen, liegt CO₂ außerhalb des Lösungsmittelkreislaufs praktisch in reiner Form vor. Auf dem hohen Druck- und Temperaturniveau befindet es sich im überkritischen Zustand ($p_C = 73.8 \text{ bar}$, $T_C = 31.0 \text{ °C}$), so dass die Kondensation technisch vorteilhaft ohne Ausbildung einer Phasengrenze erfolgt.

Steht die zur Desorption benötigte Wärme (Q_G) wie im vorliegenden Fall als Motorabwärme „kostenlos“ zur Verfügung, kann sie bei der Betrachtung des Energieaufwandes unberücksichtigt bleiben und der Ausdruck

$$COP = \frac{Q_E}{W}$$

als Gütekriterium herangezogen werden. Dies erlaubt einen direkten Vergleich mit einer Kompressionskältemaschine.

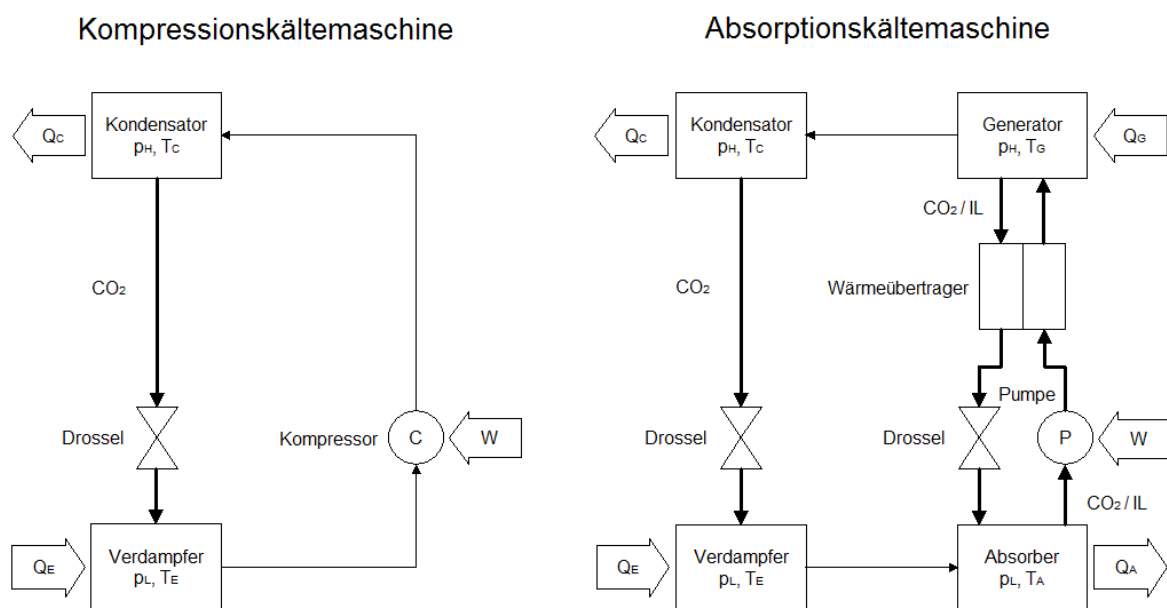


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer einstufigen Kompressions- (links) und Absorptionskältemaschine (rechts)

3. Ermittlung der thermischen Randbedingungen einer Erntemaschine im Feldeinsatz (Spezifikationen)

Moderne Erntemaschinen haben eine Motorisierung zwischen 125 und 600 kW. Diese Motorleistung wird im Feldeinsatz auch benötigt, so dass entsprechend hohe Abwärme auch im Motorkühlwasser vorhanden ist. Dessen Temperatur liegt bei 85 bis 100 °C, wodurch die Desorptionstemperatur der Kältemaschine begrenzt ist. Um die großzügig verglasten Kabinen zu klimatisieren, sind im Sommer bei Umgebungstemperaturen bis zu 40 °C etwa 5 kW Dauerkühlleistung aufzubringen. Geht man davon aus, dass als Temperaturdifferenz für die Wärmeübertragung in Absorber und Kondensator 15 K benötigt werden, ergibt sich

die Ausgangstemperatur der Fluide im ungünstigsten Fall zu 55 °C. Der obere Druck der Kälteanlage, der sich auf die Höhe des dampfförmigen Anteils von CO₂ nach der adiabatischen Entspannung auswirkt, wird auf Werte um 100 bar eingestellt. Beim unteren Druck von 40 bar beträgt die CO₂-Verdampfungstemperatur 5.3 °C. Bei einer Überhitzung von 10 K im Verdampfer erhält man an dessen Ausgang somit eine CO₂-Temperatur von etwa 15 °C. Die Temperaturdifferenz zur Kabinenluft (20 bis 25 °C) reicht für die Klimatisierung aus.

4. Ermittlung der thermodynamischen Daten einer möglichst großen Zahl ionischer Flüssigkeiten, Auswahl einer optimalen ionischen Flüssigkeit

Unter ionischen Flüssigkeiten, die gewöhnlich durch den Term [Kation][Anion] bezeichnet werden, versteht man organische Salze mit Schmelzpunkten unter 100 °C. Viele von ihnen sind auch bei Zimmertemperatur flüssig. Dies beruht darauf, dass sie aus großen Ionen bestehen, deren Anziehungskräfte untereinander relativ klein sind und bereits eine geringe thermische Energie ausreicht, die Gitterenergie zu überwinden und die Kristallstruktur aufzubrechen. Während es sich bei den Kationen ausschließlich um organische Verbindungen handelt, die insbesondere alkyliert sein können, kommen bei den Anionen neben organischen auch anorganische Verbindungen vor. Durch Variation der Substituenten lassen sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften in weiten Grenzen auf die technischen Anforderungen hin optimieren.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass in der Literatur keine durchgängig einheitliche Nomenklatur für Kationen und Anionen verwendet wird. Die wichtigsten Bezeichnungen und Synonyme sind in Anhang X zusammengestellt.

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch besondere Eigenschaften aus. Sie haben, weil sie als Ionen vorliegen, einen kaum messbaren Dampfdruck, sind nicht brennbar, nicht oder nur wenig toxisch und gute Lösungsmittel für Dämpfe und Gase. Für einen Einsatz als Lösungsmittel in einer Absorptionskältemaschine sollten sie außerdem über einen niedrigen Schmelzpunkt, eine hohe Zersetzungstemperatur und eine geringe Viskosität verfügen. Die genannten Eigenschaften hängen von der Art des jeweiligen Kations und Anions ab.

Eine umfassende Stoffdatenbank thermophysikalischer Eigenschaften reiner ionischer Flüssigkeiten wurde von Zhang et al. aus mehr als einhundert Veröffentlichungen der Jahre 1982 bis 2008 zusammengetragen^[3]. Sie enthält über 8000 Datenpunkte für 29

verschiedene Stoffeigenschaften von 1789 ionischen Flüssigkeiten, die aus 714 verschiedenen Kationen und 189 Anionen extrahiert wurden. Umfangreichere Datensätze sind aber nur für 22 Kationen und 16 Anionen verfügbar. CO₂-Absorptionsdaten, die im vorliegenden Projekt benötigt werden, werden nicht angegeben. Solche findet man in der NIST-Datenbank „NIST Standard Reference Database #147 / Ionic Liquids Database (IL Thermo)“ unter „Binary Mixtures Data / Compounds / CO₂“^[4]. Für 52 ionische Flüssigkeiten sind Messdaten bis zum Jahr 2010 einschließlich unter Angabe der Originalliteratur aufgeführt. Darunter sind jedoch wiederum nur wenige, die den erforderlichen Druck- und Temperaturbereich (40 bis 100 bar und 0 bis 100 °C) überdecken. Einige Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten können auch mit Hilfe von Modellrechnungen ermittelt werden.

Im Folgenden wird anhand von Literaturdaten die Abhängigkeit der für die Anwendung wichtigsten Stoffeigenschaften von den Ionenarten aufgezeigt und bei der Auswahl geeigneter Absorptionsmittel berücksichtigt.

Schmelzpunkt:

Um ein Einfrieren der Kälteanlage im Winter zu verhindern, sollte der Schmelzpunkt der unter Druck stehenden Mischung aus CO₂ und ionischer Flüssigkeit deutlich unter 0 °C liegen. Einen Hinweis darauf, ob dies zu erwarten ist, erhält man aus Messdaten der Reinstoffe^[3, 5]. So zeigt sich im Fall von [C_nmim]⁺-Kationen und den anorganischen Anionen [BF₄], [Cl] und [PF₆] ein Minimum der Schmelztemperatur von rund 200 K bei Kettenlängen zwischen 4 bis 6 und 8 bis 9 (Abb. 2). Bei den organischen Anionen [TfO] und [TFSI] = [Tf₂N] werden tendenziell niedrigere Schmelzpunkte als bei den anorganischen Ionen [Br], [BF₄], [Cl] und [PF₆] festgestellt (Abb. 3).

Zersetzungstemperatur:

Die Zersetzungstemperatur ionischer Flüssigkeiten liegt in der Regel oberhalb von 200 °C^[6]. Sie hängt dabei stärker von der Art des Anions als von der des Kations ab. Bei Imidazolium-basierten Kationen [C_nmim] und fluorhaltigen Anionen werden die höchsten Werte erreicht. So liegt die Zersetzungstemperatur bei [Tf₂N] oberhalb von 400 °C. Es kann also davon ausgegangen werden, dass unabhängig von der Auswahl im gesamten Arbeitsbereich der Kälteanlage thermische Stabilität vorliegt.

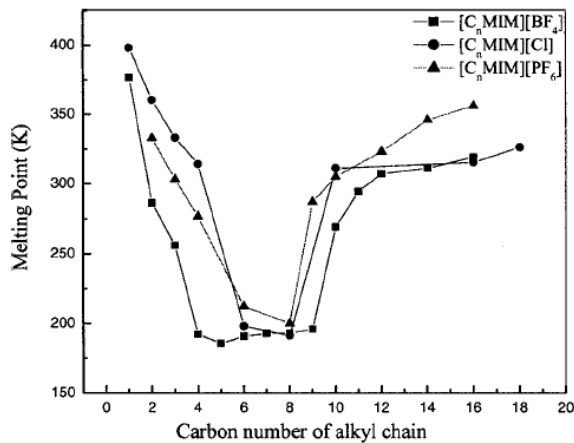


Abb. 2: Abhängigkeit der Schmelzpunkte ionischer Flüssigkeiten mit [C_nmim]-Kation von der Alkylkettenlänge ^[5]

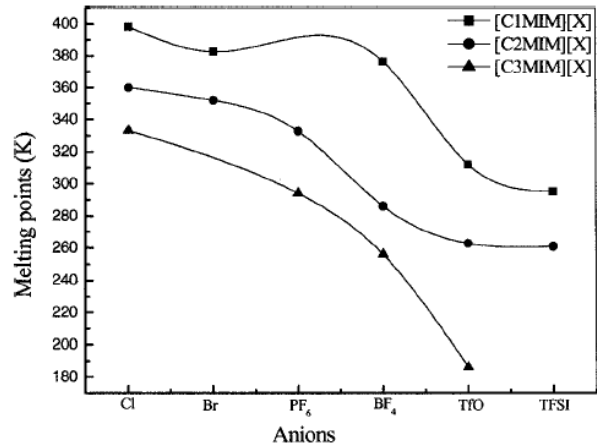
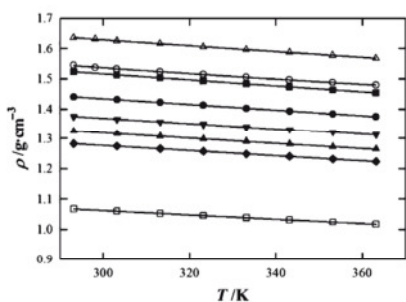


Abb. 3: Abhängigkeit der Schmelzpunkte ionischer Flüssigkeiten mit [C_nmim]-Kation von der Anionenart ^[5]

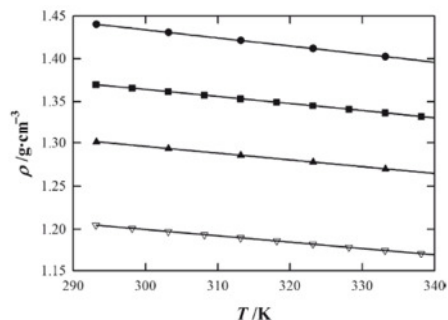
Dichte:

In der Literatur findet man eine große Zahl von Dichtemessungen für reine ionische Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur, vor allem für solche mit Kationen, die auf Imidazolium, Pyridinium, Pyrrolidinium, Ammonium und Phosphonium basieren ^[7]. Typische Werte reichen von 1.05 bis 1.64 g/cm³ bei 20 °C, die mit der ansteigender Temperatur abnehmen auf 1.01 bis 1.57 g/cm³ bei 90 °C. Bei Imidazolium-Kationen verhält sich die Dichte umgekehrt zur Alkylkettenlänge (Abb. 4), d. h. die Dichte korreliert mit der räumlichen Asymmetrie des Moleküls. Bei den stärker symmetrischen Anionen zeigt sich als grober Trend eine Zunahme der Dichte mit der molaren Masse (Abb. 5). Eine hohe Dichte wirkt sich günstig auf die Pumpenleistung aus (\sim Volumenstrom \sim 1 / Dichte).



Effect of the cation on the densities of [NTf₂]⁻ based ionic liquids: filled squares, [C₂mim]⁺; filled circles, [C₃mim]⁺; inverted filled triangles, [C₄mim]⁺; filled triangles, [C₆mim]⁺; filled diamonds, [C₈mim]⁺; open triangles, [C₁₀mim]⁺; open circles, [C₁₂mim]⁺; open squares, [C₁₄mim]⁺; open triangles, [C₁₆mim]⁺; open circles, [C₁₈mim]⁺

Abb. 4: Effekt des Kations auf die Dichten ionischer Flüssigkeiten mit [Tf₂N]-Anion ^[8]



Effect of the anion on the densities of [C₄mim]⁺ based ionic liquids: filled circles, [NTf₂]⁻; filled squares, [PF₆]⁻; filled triangles, [OTf]⁻; inverted open triangles, [BF₄]⁻

Abb. 5: Effekt des Anions auf die Dichten ionischer Flüssigkeiten mit [C₄mim]-Kation ^[8]

Viskosität:

Die Viskosität eines Fluids ist von großer Bedeutung bei allen physikalischen Prozessen, bei denen die Bewegung des Fluids selbst oder die Diffusion darin gelöster Komponenten eine

Rolle spielt. Um den Energieaufwand für die Förderung (Pumpenleistung) zu minimieren oder die Stoffübergangsrate bei der CO₂-Absorption zu erhöhen, ist eine möglichst niedrige Viskosität erwünscht. Im Vergleich zu organischen Lösungsmittel mit Viskositäten zwischen 0.1 und 10 mPa·s bei Zimmertemperatur, weisen ionische Flüssigkeiten typischerweise Werte zwischen 10 und 1000 mPa·s auf [7]. In Abb. 6 ist zu sehen, dass die Viskosität mit der Alkylkettenlänge (n = 2, 4, 6, 8) eines Imidazolium-Kations [C_nmim] monoton ansteigt. Bei den Anionen werden die kleinsten Werte für [Tf₂N] erreicht. Bei den Kationen wird die Reihenfolge Imidazolium < Pyridinium < Pyrrolidinium beobachtet [7]. Die Viskositätswerte von [C₄mim]-Kationen und unterschiedlichen Anionen nehmen mit wachsender Temperatur auf 5 bis 10 mPa·s bei 120 °C ab (Abb. 7). Durch CO₂-Absorption wird die Viskosität reduziert (s. Abschnitt 5.1).

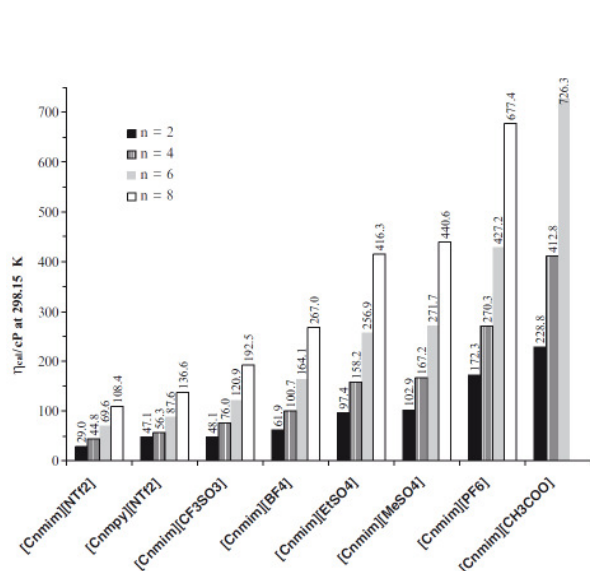


Abb. 6: Viskosität ionischer Flüssigkeiten mit C_n-Kationen bei 25 °C [7]

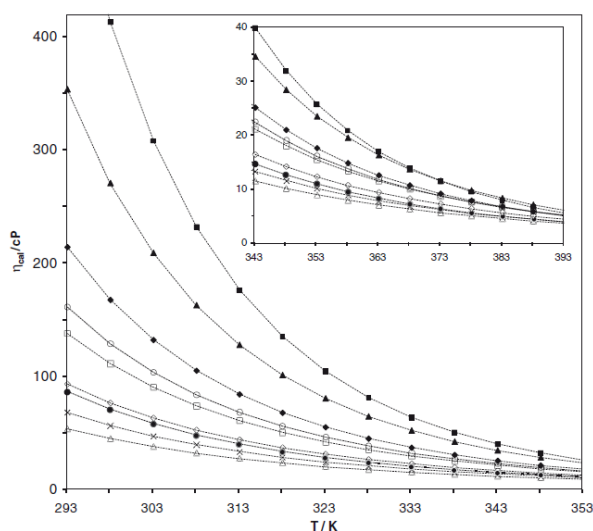


Abb. 7: Temperaturabhängigkeit der Viskosität ionischer Flüssigkeiten mit C₄-Kationen [7, 9]

CO₂-Löslichkeit:

Je mehr CO₂ eine ionische Flüssigkeit absorbieren kann, desto geringer fällt der zu fördernde Volumenstrom im Lösungsmittelkreislauf und damit die aufzubringende Pumpenleistung aus. Das Absorptionsvermögen hängt stark von Druck und Temperatur, aber auch von der Kationen- und Anionenart ab (Abb. 8 bis 10). So ist bei [C_nmim]-Kationen und [Tf₂N] als Anion festzustellen, dass die CO₂-Aufnahme mit wachsender Alkylkettenlänge zunimmt (Abb. 8). Ionische Flüssigkeiten mit organischen Anionen zeigen tendenziell eine höhere Absorption als solche mit anorganischen Anionen. Die größten Werte erhält man bei

der [xFAP]-Familie (Abb. 9 und 10). Sie liegen deutlich über denen mit [Tf₂N], allerdings verbunden mit einer höheren Viskosität [10].

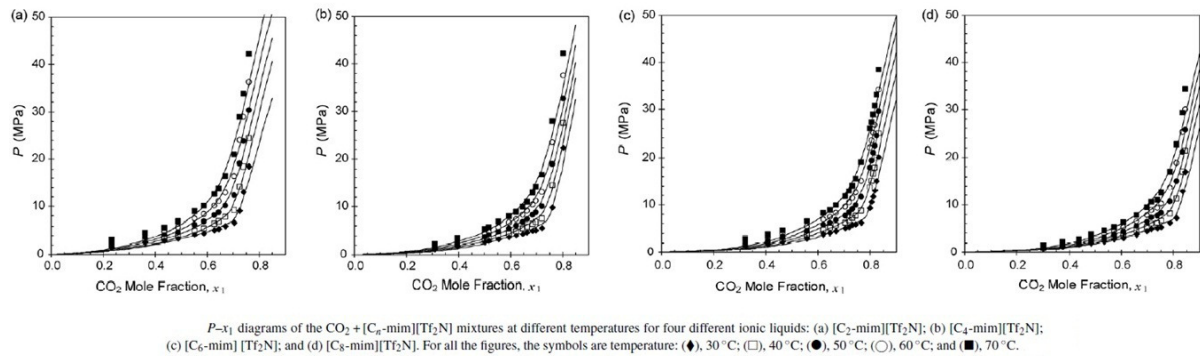


Abb. 8: Druck- und Temperaturabhängigkeit der CO₂-Absorption von [C_nmim][Tf₂N] [11]

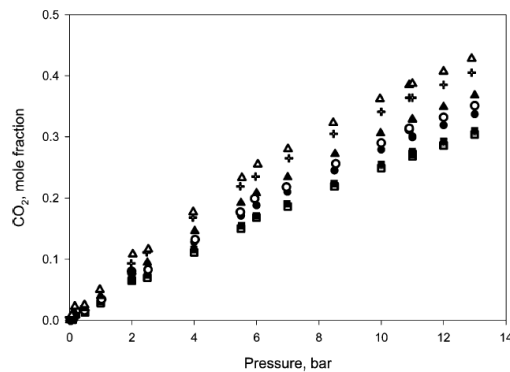


Abb. 9: Druckabhängigkeit der CO₂-Absorption verschiedener ionischer Flüssigkeiten mit [Tf₂N]- und [xFAP]-Anionen bei 25 °C [12]

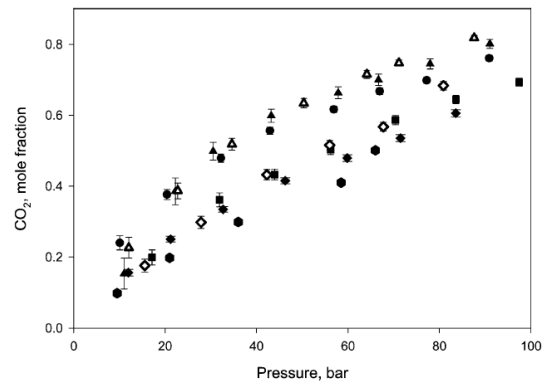


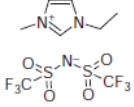
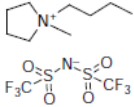
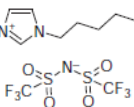
Abb. 10: Druckabhängigkeit der CO₂-Absorption verschiedener ionischer Flüssigkeiten mit [PF₆]-, [Tf₂N]- und [xFAP]-Anionen bei 60 °C [12]

Die Auswahlkriterien für eine optimale ionische Flüssigkeit

- niedriger Schmelzpunkt,
- hohe Zersetzungstemperatur,
- hohe Dichte,
- geringe Viskosität,
- hohes CO₂-Absorptionsvermögen

werden in der Summe am besten von [Tf₂N]-Anionen erfüllt. Zieht man die Verfügbarkeit möglichst vollständiger thermophysikalischer Daten aus der Literatur in Betracht, fällt die Auswahl vornehmlich auf Imidazolium-Kationen mit kleinen Alkylkettenlängen wegen Schmelzpunkt und Viskosität. Simulationen wurden für die drei Kandidaten in Tab. 1 durchgeführt, zwei mit Imidazolium- und einer mit Pyrrolidinium-Kation.

Tab. 1: Für Simulationen ausgewählte ionische Flüssigkeiten

Abkürzung	Summenformel	Strukturformel	Name	Molare Masse [g/mol]
[C ₂ mim][Tf ₂ N] [emim][Tf ₂ N]	C ₈ H ₁₁ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂		1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	391.32
[C ₄ mpyrr][Tf ₂ N] [bmpyrr][Tf ₂ N]	C ₁₁ H ₂₀ F ₆ N ₂ O ₄ S ₂		1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	422.41
[C ₆ mim][Tf ₂ N] [hmim][Tf ₂ N]	C ₁₂ H ₁₉ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂		1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	447.42

5. Statische Simulation des Systems mit Aspen Plus

Um eine Spezifikation der Anlagenkomponenten des Systems zu erarbeiten, wurden statische Simulationen mit Aspen Plus für die drei ausgewählten Absorptionsmittel durchgeführt. Das kommerzielle Simulationsprogramm Aspen Plus ist eines der am weitesten verbreiteten Programmsysteme auf dem Gebiet der Fließbild-Simulation (Flowsheeting Simulation). Aspen Plus beruht auf einer sequentiell-modularen Berechnung der Simulationsmodelle und ermöglicht die stationäre Simulation von verfahrenstechnischen Prozessen mit kontinuierlichen Stoff- und Energieströmen. Es wird auch eingesetzt, um thermodynamische Phasengleichgewichte (VLE, LLE, VLLE) und Kreisprozesse zu berechnen. Das Programm bietet eine Vielzahl an Modellen verschiedener verfahrenstechnischer Grundoperationen. Zusätzlich verfügt Aspen Plus über eine umfangreiche Bibliothek von Modellen zur Stoffdatenberechnung und über Datenbanken für die benötigten Modellparameter.

Aspen Plus beinhaltet zwei Modellklassen: Zustandsgleichungen (Equations of state EOS) und Modelle für Aktivitätskoeffizienten, die bestimmte Anwendungsbereiche abdecken. Zustandsgleichungen existieren in vielfältigen Varianten und wurden bereits mit Erfolg zur Modellierung von binären Systemen aus Gasen und ionischen Flüssigkeiten eingesetzt^[1,13]. Im diesem Projekt wird die 3-parametrische, kubische Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (SRK) angewandt.

Während in Aspen Plus Modellparameter für eine sehr große Zahl von Reinstoffen vorhanden sind, findet man binäre Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung des Mischungszustandes in der Regel nur für industriell gebräuchliche Stoffpaare. Im Fall von CO₂ und ionischen Flüssigkeiten müssen sie aus VLE-Messdaten abgeleitet werden. Die Parameter für reines CO₂ werden der Datenbank REFPROP (NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties) entnommen, Daten für die verwendeten reinen ionischen Flüssigkeiten sind in der NIST Thermo Data Engine enthalten.

5.1. Stoffdatenmodell und Parameterermittlung für Prozesssimulation

Zustandsgleichungen formulieren die Beziehung zwischen Druck (p), Temperatur (T), molarem Volumen (V_m) und molarer Zusammensetzung aus Komponenten (x) und bieten einen definierten Weg, thermodynamische Eigenschaften (Enthalpie, freie Enthalpie, Entropie) und Phasengleichgewichte zu berechnen ^[14].

Die Form der 3-parametrischen, kubischen SRK-Zustandsgleichung ^[15] ist gegeben durch

$$p = \frac{RT}{(V_m + c - b)} - \frac{a}{(V_m + c)(V_m + c + b)}$$

mit

$$a = a_0 + a_1, \quad b = \sum_{i=1}^n x_i b_i, \quad c = \sum_{i=1}^n x_i c_i.$$

a_0 ist der quadratische Standard-Mischungsterm

$$a_0 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

mit

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)}T + k_{ij}^{(3)}/T, \quad k_{ij} = k_{ji},$$

a_1 ein zusätzlicher, asymmetrischer (polarer) Term

$$a_1 = \sum_{i=1}^n x_i \left(\sum_{j=1}^n x_j (\sqrt{a_i a_j} l_{ij})^{\frac{1}{3}} \right)^3$$

mit

$$l_{ij} = l_{ij}^{(1)} + l_{ij}^{(2)}T + l_{ij}^{(3)}/T, \quad l_{ij} \neq l_{ji}.$$

Die Parameter a_i , b_i und c_i hängen von Temperatur, kritischen Daten (p_{C_i}, T_{C_i}), azentrischem Faktor (ω_i) und Rackett-Parameter (z_{RA_i}) ab:

$$a_i = f(T, T_{C_i}, p_{C_i}, \omega_i), \quad b_i = f(T, T_{C_i}, p_{C_i}), \quad c_i = 0.40768 \left(\frac{RT_{C_i}}{p_{C_i}} \right) (0.29441 - z_{RA_i}).$$

Weil die kritischen Daten ionischer Flüssigkeiten nicht direkt experimentell zugänglich sind (T_c liegt weit oberhalb der Zersetzungstemperatur), wurden sie mit der modifizierten Lydersen-Joback-Reid-Gruppenbeitragsmethode nach Valderrama^[16,17] berechnet (Tab. 2).

Tab. 2: Kritische Daten und azentrischer Faktor berechnet mit der modifizierten Lydersen-Joback-Reid-Gruppenbeitragsmethode nach Valderrama^[16,17]

Ionische Flüssigkeit	p_{C_i} [K]	T_{C_i} [K]	V_{C_i} [cm ³ /mol]	ω_i
[emim][Tf ₂ N]	32.7	1249.3	875.9	0.216
[bmpyrr][Tf ₂ N]	24.8	1209.2	1026.9	0.319
[hmim][Tf ₂ N]	23.9	1292.8	1104.4	0.389

Die unbekannt binären Wechselwirkungsparameter $k_{ij}^{(1,2,3)}$ und $l_{ij}^{(1,2,3)}$ wurden mit dem in Aspen Plus enthaltenen „Data Regression“-Modul durch Anpassen an CO₂-Absorptionsmessdaten der betrachteten drei ionischen Flüssigkeiten [emim][Tf₂N]^[18], [bmpyrr][Tf₂N]^[19] und [hmim][Tf₂N]^[20] bestimmt (Tab. 3 bis 5). Abbildungen 11 bis 13 zeigen die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Messdaten zusammen mit den Kurven des angepassten SRK-Modells. Im interessierenden Druck- und Temperaturbereich gibt es gute Übereinstimmung.

Im Übrigen wurden die von Aspen Plus vorgeschlagen Berechnungsrouten für Stoffdaten außer in folgenden Fällen eingehalten (L = flüssig, MX = Mischung):

- HL → HL10 (Molare Enthalpie nach DIPPR-Modell),
- HLMX → HMLX21 (Molare Enthalpie nach DIPPR-Modell),
- VLMX → VLMX01 (Molares Volumen nach Rackett-Modell),

Tab. 3: Angepasste SRK-Parameter $k_{ij}^{(1,2,3)}$ und $l_{ij}^{(1,2,3)}$ für CO₂/[emim][Tf₂N]

Parameter	Komponente i	Komponente j	Wert [SI-Einheiten]	Standard- abweichung
SRKKIJ/1	CO ₂	IL	7.469E-01	1.953E-01
SRKKIJ/2	CO ₂	IL	-1.164E-03	3.063E-04
SRKKIJ/3	CO ₂	IL	-1.471E+02	3.144E+01
SRKLIJ/1	CO ₂	IL	-3.321E+00	1.660E+00
SRKLIJ/1	IL	CO ₂	-1.236E+00	8.902E-01
SRKLIJ/2	CO ₂	IL	4.246E-03	2.533E-03
SRKLIJ/2	IL	CO ₂	1.600E-03	1.441E-03
SRKLIJ/3	CO ₂	IL	6.251E+02	2.719E+02
SRKLIJ/3	IL	CO ₂	1.505E+02	1.385E+02

Tab. 4: Angepasste SRK-Parameter $k_{ij}^{(1,2,3)}$ und $l_{ij}^{(1,2,3)}$ für CO₂/[bmpyrr][Tf₂N]

Parameter	Komponente i	Komponente j	Wert [SI-Einheiten]	Standard- abweichung
SRKKIJ/1	CO ₂	IL	-2.206E-01	2.204E-01
SRKKIJ/2	CO ₂	IL	1.879E-04	3.273E-04
SRKKIJ/3	CO ₂	IL	3.555E+01	3.691E+01
SRKLIJ/1	CO ₂	IL	-1.773E+00	8.867E-01
SRKLIJ/1	IL	CO ₂	-1.775E+00	1.006E+00
SRKLIJ/2	CO ₂	IL	2.879E-03	1.304E-03
SRKLIJ/2	IL	CO ₂	2.154E-03	1.526E-03
SRKLIJ/3	CO ₂	IL	2.758E+02	1.491E+02
SRKLIJ/3	IL	CO ₂	2.749E+02	1.654E+02

Tab.5: Angepasste SRK-Parameter $k_{ij}^{(1,2,3)}$ und $l_{ij}^{(1,2,3)}$ für CO₂/[hmim][Tf₂N]

Parameter	Komponente i	Komponente j	Wert [SI-Einheiten]	Standard- abweichung
SRKKIJ/1	CO ₂	IL	-1.373E-02	1.881E-01
SRKKIJ/2	CO ₂	IL	-3.665E-04	2.697E-04
SRKKIJ/3	CO ₂	IL	1.636E+01	3.269E+01
SRKLIJ/1	CO ₂	IL	-2.195E+00	8.352E-01
SRKLIJ/1	IL	CO ₂	-1.335E+00	7.823E-01
SRKLIJ/2	CO ₂	IL	3.296E-03	1.174E-03
SRKLIJ/2	IL	CO ₂	1.242E-03	1.148E-03
SRKLIJ/3	CO ₂	IL	3.560E+02	1.470E+02
SRKLIJ/3	IL	CO ₂	2.268E+02	1.334E+02

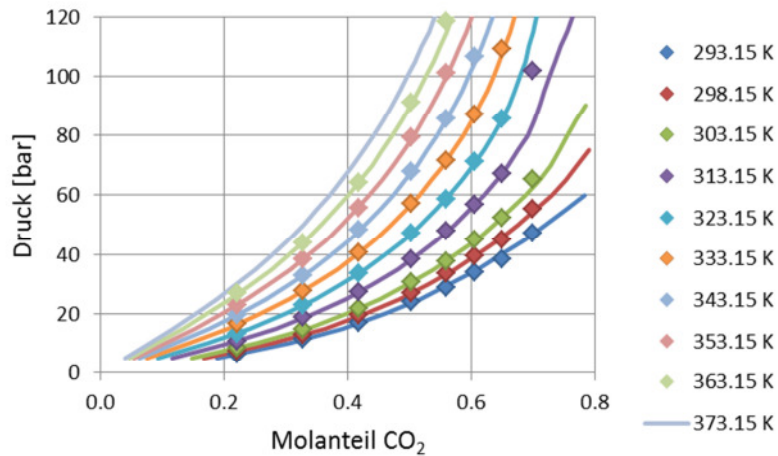


Abb. 11: Druck- und Temperaturabhängigkeit der CO₂-Absorption in [emim][Tf₂N];
Symbole: Messdaten ^[18], Linien: angepasstes SRK-Modell

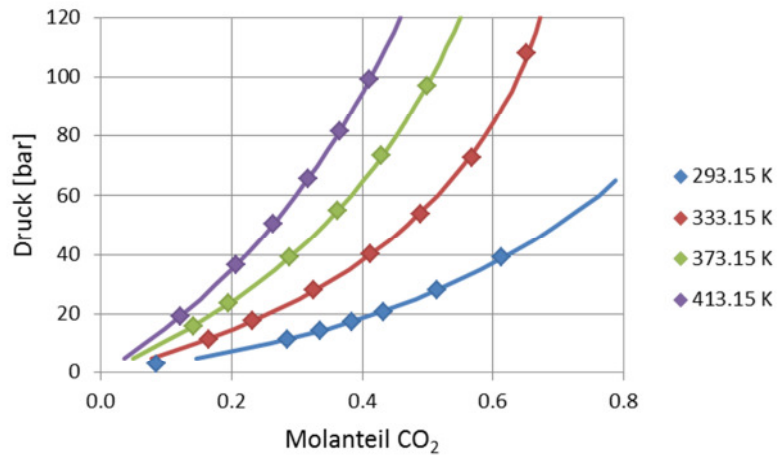


Abb. 12: Druck- und Temperaturabhängigkeit der CO₂-Absorption in [bmpyr][Tf₂N];
Symbole: Messdaten ^[19], Linien: angepasstes SRK-Modell

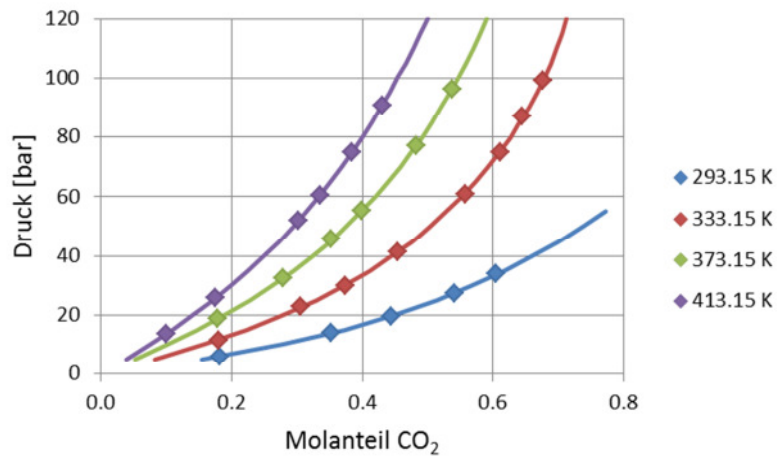


Abb. 13: Druck- und Temperaturabhängigkeit der CO₂-Absorption in [hmim][Tf₂N];
Symbole: Messdaten ^[20], Linien: angepasstes SRK-Modell

- MULMX → MULXASTM (Dynamische Viskosität nach Anrade-Modell),
- KLMX → KLMX01 (Wärmeleitfähigkeit nach Sato-Riedel-Modell).

Dadurch ließ sich bessere Übereinstimmung mit vorliegenden Messdaten erzielen (eingestellte Parameter: RKTIJ = -3, MULOGF = 1.1). Die Abbildungen 14 und 15 zeigen beispielhaft die Druck- und Temperaturabhängigkeit des molaren Volumens bzw. der dynamischen Viskosität von CO₂/[hmim][Tf₂N] ^[21,22]. Der Dampfdruck p_s der ionischen Flüssigkeiten wurde bei allen Temperaturen vernachlässigt ($\ln(p_s [Pa]) = -10^{20}$).

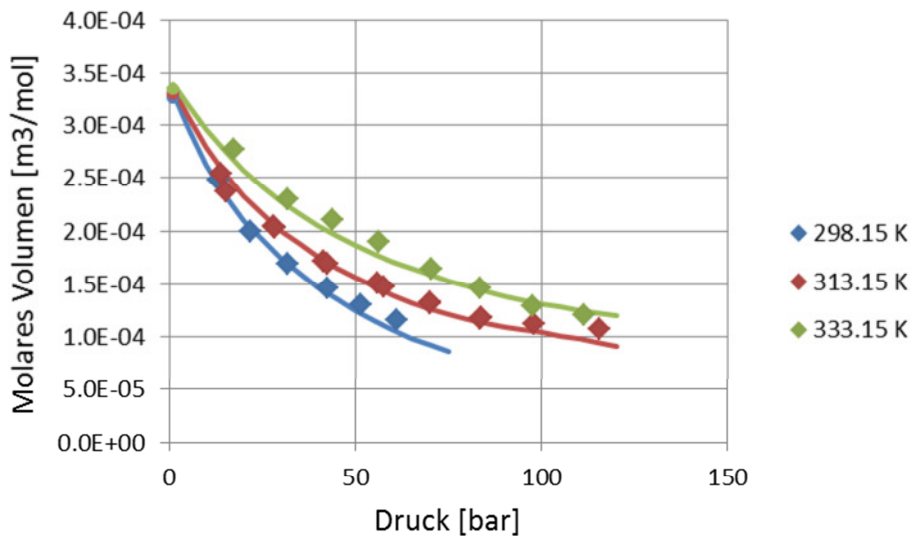


Abb. 14: Druck- und Temperaturabhängigkeit des molaren Volumens von CO₂/[hmim][Tf₂N]; Symbole: Messdaten ^[20], Linien: angepasstes SRK-Modell

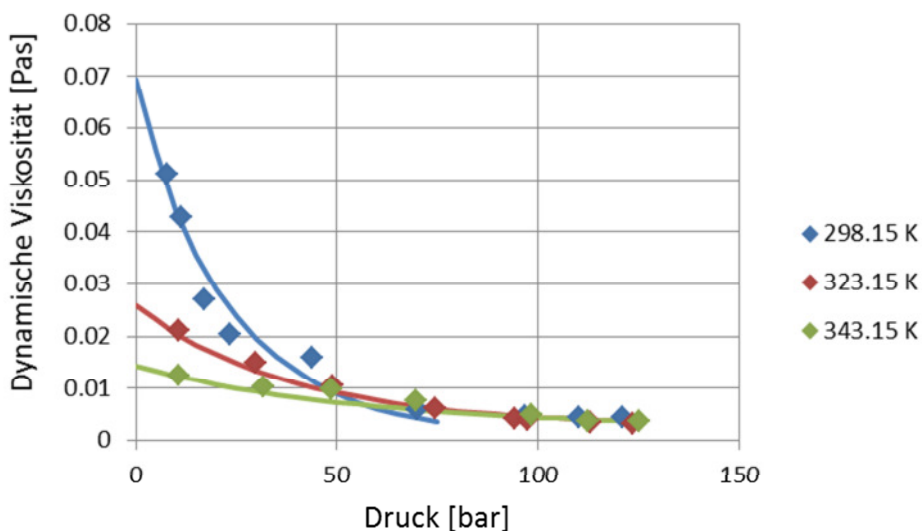


Abb. 15: Druck- und Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von CO₂/[hmim][Tf₂N]; Symbole: Messdaten ^[21], Linien: angepasstes SRK-Modell

5.2. Aspen Plus-Simulation von CO₂/IL-Absorptionskältemaschinen

Der Aufbau der Fließbild-Simulationen -- Abb. 16 bis 18 Absorptionskältemaschinen und Abb. 19 Kompressionskältemaschine -- entspricht exakt dem in Abb. 1 dargestellten Schema. Die Bezeichnungen bedeuten:

Komponenten	Stoffströme
ABS = Absorber	CO ₂ = reines CO ₂
GEN = Generator	CO ₂ -IL = Mischung aus CO ₂ und IL
COND = Kondensator	
EVAP = Verdampfer	Energieströme
HX = Wärmeübertrager	Q = Wärmestrom
VALVE = Drossel	W = mechanische Leistung
PUMP = Pumpe	
COMP = Kompressor	

Die mit PURGE gekennzeichnete Komponente entfernt – aus simulationstechnischen Gründen -- Spuren der ionischen Flüssigkeit aus dem Strom CO₂-1 und hat auf die Bilanzierung keinen Einfluss.

Um einen Performancevergleich der drei ausgewählten ionischen Flüssigkeiten untereinander durchzuführen, wurden zunächst als Basis die folgenden gleichen Randbedingungen gewählt:

Unteres Druckniveau:	$p_L = 40 \text{ bar}$
Oberes Druckniveau:	$p_H = 100 \text{ bar,}$
Verdampfertemperatur:	$T_E = 5 \text{ °C}$
Absorber- und Kondensatortemperatur:	$T_A = T_K = 25 \text{ °C}$
Generatortemperatur:	$T_G = 100 \text{ °C}$

Das Mischungsverhältnis CO₂/IL wurde jeweils so groß eingestellt, dass im Strom nach dem Absorber gerade noch kein dampfförmiges CO₂ auftritt. Der Massenstrom im Absorberkreislauf ist durch die gewünschte Kühlleistung im Verdampfer (5 kW) festgelegt. Im Generator wurde Phasengleichgewicht angenommen. Einen Überblick über die Simulationsergebnisse erhält man aus Abb. 16 bis 18. Einzelheiten zu den Strömen findet man in Tab. X bis y im Anhang.

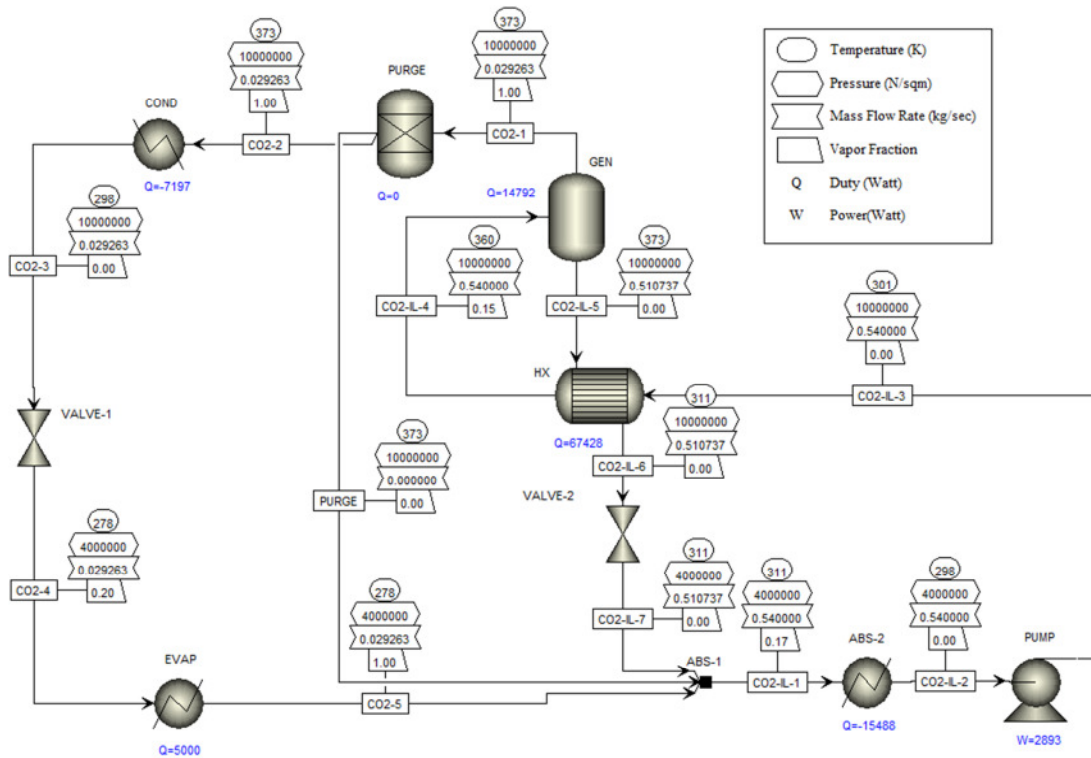


Abb. 16: Aspen Plus-Simulation einer einstufigen Absorptionskältemaschine mit Stoffpaar $\text{CO}_2/[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$; Drücke: $p_L = 40 \text{ bar}$, $p_H = 100 \text{ bar}$, Temperaturen: $T_E = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_A = T_K = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_G = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

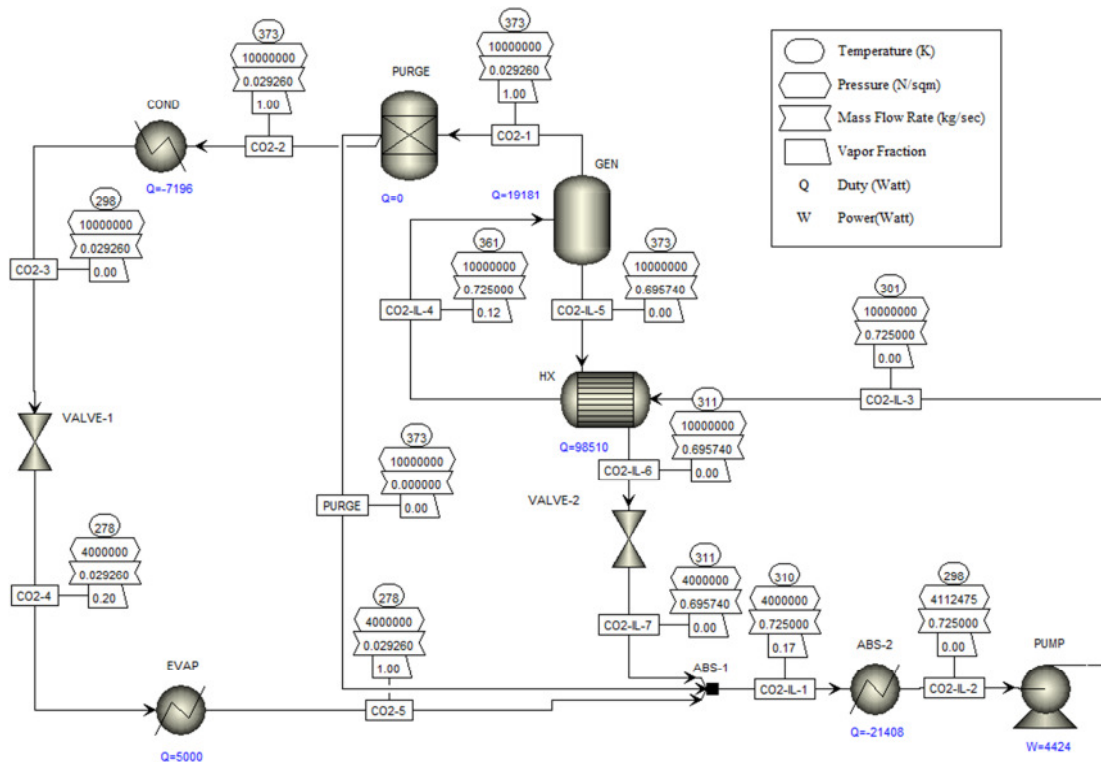


Abb. 17: Aspen Plus-Simulation einer einstufigen Absorptionskältemaschine mit Stoffpaar $\text{CO}_2/[\text{bmpyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$; Drücke: $p_L = 40 \text{ bar}$, $p_H = 100 \text{ bar}$, Temperaturen: $T_E = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_A = T_K = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_G = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

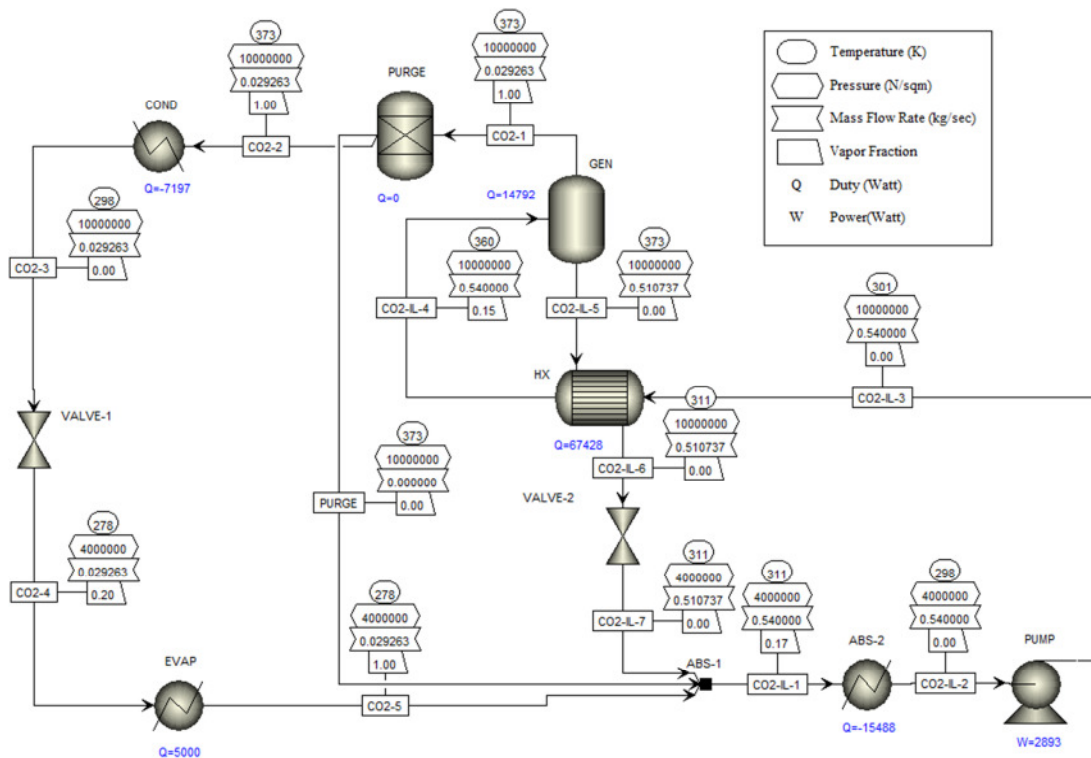


Abb. 18: Aspen Plus-Simulation einer einstufigen Absorptionskältemaschine mit Stoffpaar $\text{CO}_2/[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$; Drücke: $p_L = 40 \text{ bar}$, $p_H = 100 \text{ bar}$, Temperaturen: $T_E = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_A = T_K = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_G = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

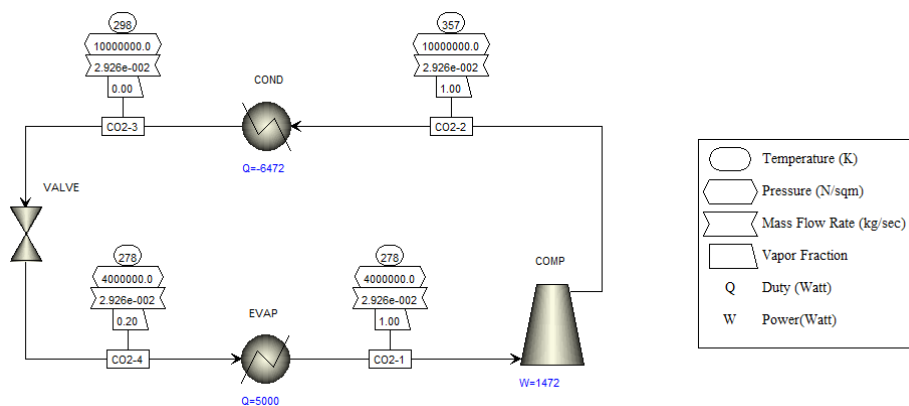


Abb. 19: Aspen Plus-Simulation einer einstufigen CO_2 -Kompressionskältemaschine; Drücke: $p_L = 40 \text{ bar}$, $p_H = 100 \text{ bar}$, Temperaturen: $T_E = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_K = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Ein Vergleich der drei untersuchten ionischen Flüssigkeiten weist $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ als die geeignetste aus (Tab. 6). Mit ihr wird der höchste COP-Wert (1.73) erreicht. Ursache dafür ist, dass die Differenz der CO_2 -Beladung der Lösung im Absorberkreislauf vor Eintritt in den Generator und nach Austritt aus dem Generator im Vergleich am größten ist (0.049 g/g) oder -- gleichbedeutend damit -- dass das Massenstromverhältnis von Absorber- zu Kühlkreislauf am kleinsten ist (18.5 g/g). Folglich wird auch die geringste Pumpenleistung benötigt (2.9 kW bei Wirkungsgrad 70 %). Die zusätzlich aufzubringende mechanische Leistung infolge von

Strömungsdruckverlusten ist hier nicht berücksichtigt. Die Höhe des Massenstroms im Absorberkreislauf beeinflusst unmittelbar die Baugrößen der Komponenten ABS, GEN und HX, wie an den zu übertragenden Wärmeströmen zu erkennen ist.

Tab. 6: Vergleich der Simulationsergebnisse für die ionischen Flüssigkeiten [emim][Tf₂N], [bmpyrr][Tf₂N] und [hmim][Tf₂N]

Kältemittel Absorptionsmittel		CO ₂ [emim][Tf ₂ N]	CO ₂ [bmpyrr][Tf ₂ N]	CO ₂ [hmim][Tf ₂ N]
Massenstrom Absorberkreislauf	g/s	540.0	725.0	768.8
Massenstrom Kühlkreislauf	g/s	29.26	29.26	29.26
Verhältnis Absorber-/Kühlkreislauf	g/g	18.5	24.8	26.3
Differenz CO ₂ -Beladung GEN ein - aus	g/g	0.049	0.036	0.034
Wärmeleistung				
ABS	kW	15.488	21.408	22.420
GEN	kW	14.792	19.181	19.653
COND	kW	7.197	7.196	7.197
EVAP	kW	5.000	5.000	5.000
HX	kW	67.428	98.510	104.362
Pumpenleistung PUMP	kW	2.893	4.424	4.964
COP		1.73	1.13	1.01

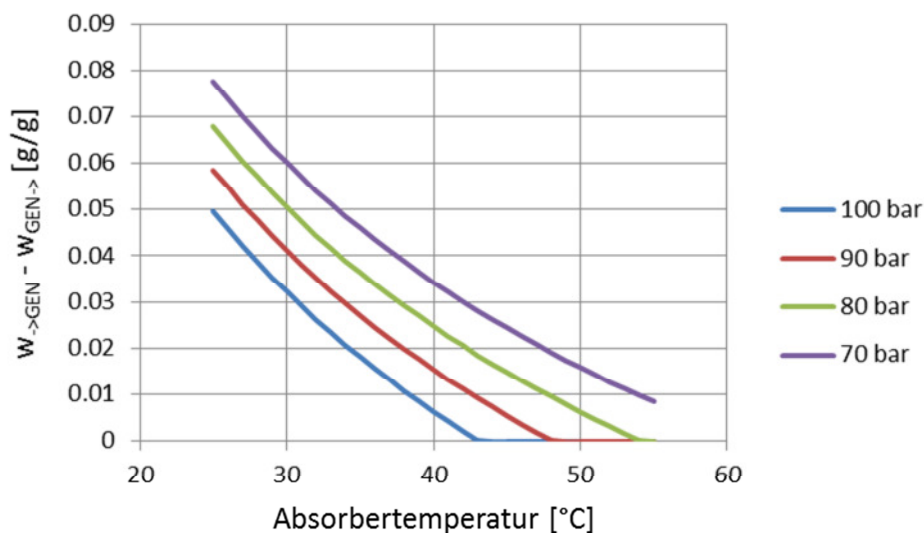


Abb. 20: Differenz der CO₂-Beladung der Lösung im Absorberkreislauf vor Eintritt in den Generator und nach Austritt aus dem Generator in Abhängigkeit von Absorbentemperatur und Generatordruck für [emim][Tf₂N]

Die dargestellten Simulationen einer Absorptionskältemaschine wurden unter Randbedingungen durchgeführt, die für den Feldeinsatz im Sommer untypisch sind. Um zu einer realistischen Bewertung zu kommen, wurde die Differenz der CO₂-Beladung der Lösung im

Absorberkreislauf vor Eintritt in den Generator und nach Austritt aus dem Generator ($w_{\rightarrow GEN} - w_{GEN \rightarrow}$) in Abhängigkeit von Absorbentemperatur und Generatordruck für [emim][Tf₂N] berechnet (Abb. 20). Es zeigt sich, dass die Beladungsdifferenz mit wachsender Absorbentemperatur stark abfällt und bei einem Generatordruck von 100 bar bereits bei 44 °C verschwindet. Durch Herabsetzen des Generatordrucks kann der Arbeitsbereich zwar erweitert werden, die für den Feldeinsatz verlangten 55 °C sind aber mit praktikablen Beladungsdifferenzen nicht erreichbar. Simulationen unter realistischen Randbedingungen sind nicht möglich.

5.3. Vergleich mit CO₂-Kompressionskältemaschinen

Um einen Leistungsvergleich zwischen einer CO₂/[emim][Tf₂N]-Absorptions- (Abb. 16) und einer CO₂-Kompressionskältemaschine (Abb. 19) zu erhalten, wurden beide unter gleichen Randbedingungen simuliert. Dazu wurden die Temperaturen von Kondensator, Absorber und Generator bei Generatordrücken von 75 und 100 bar variiert und die COP-Werte bestimmt. Die Resultate sind in Abb. 21 für eine konstante Kondensator-/Absorbentemperatur von 25 °C in Abhängigkeit von der Generatortemperatur und in Abb. 22 für eine konstante Generatortemperatur von 100 °C in Abhängigkeit von der Kondensator-/Absorbentemperatur dargestellt. Mit zunehmender Generatortemperatur steigen bei der Absorptionkältemaschine die COP-Werte an und nähern sich denen der Kompressionskältemaschine (Abb. 21), mit zunehmender Kondensator-/Absorbentemperatur fallen sie bei beiden Kältemaschinen ab (Abb. 22), besonders stark in der Umgebung des kritischen Punkts von CO₂ (73.8 bar, 31.0 °C) ab. Ursache für die Abnahme des COP-Wertes bei der Absorptionkältemaschine ist vor allem der Rückgang der CO₂-Beladungsdifferenz ($w_{\rightarrow GEN} - w_{GEN \rightarrow}$) verbunden mit der Zunahme des Massenstroms im Absorberkreislauf. Es ist festzustellen, dass die Absorptionkältemaschine im interessierenden Temperaturbereich bis 55 °C im Gegensatz zur Kompressionskältemaschine nicht funktionsfähig ist.

6. Auslegung der Komponenten der Kältemaschine

Absorber, Generator und Wärmeübertrager sollen als mikrostrukturierte Komponenten ausgeführt werden. Um den Absorber auslegen zu können, ist die Kenntnis des CO₂-Massentransferkoeffizienten für die gegebene ionische Flüssigkeit als Funktion von Druck und Temperatur absolut notwendig. In der Literatur sind entsprechende Daten nicht verfügbar. Aus diesem Grund wurde parallel zu Prozessmodellierung und Simulation im

Technikum des IMM eine Versuchsanlage aufgebaut, die es erlaubt, den Absorptionsvorgang in einer druckfesten Glaskapillare mit 200 μm Durchmesser optisch zu erfassen und auszuwerten (Schema der Anlage in Abb. 23). Die Anlage wurde zunächst zu Funktionstests mit dem Stoffpaar $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ betrieben. Wegen der ungünstigen Simulationsergebnisse wurden die Versuche eingestellt. Resultate für das vorgesehene Stoffpaar $\text{CO}_2/[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ liegen nicht vor.

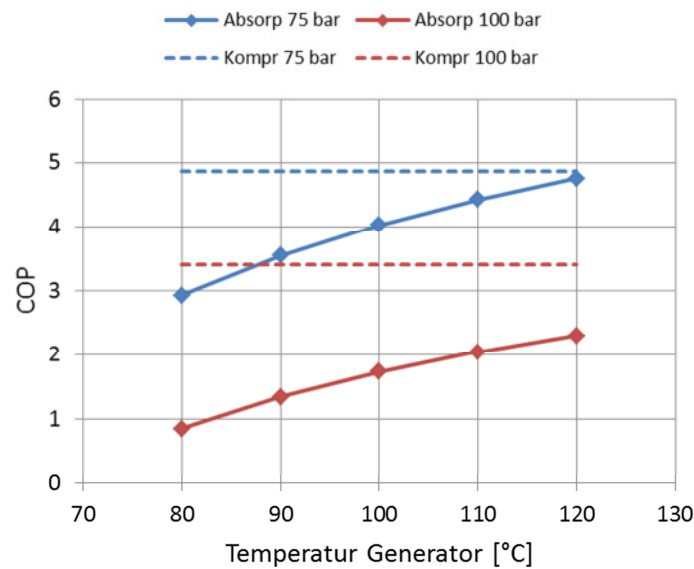


Abb. 21: COP einer CO_2 -Kompressions- und $\text{CO}_2/[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ -Absorptionskältemaschine bei konstanter Kondensator-/Absorbertemperatur von 25 °C als Funktion der Generator-temperatur für Generatordrücke von 75 und 100 bar

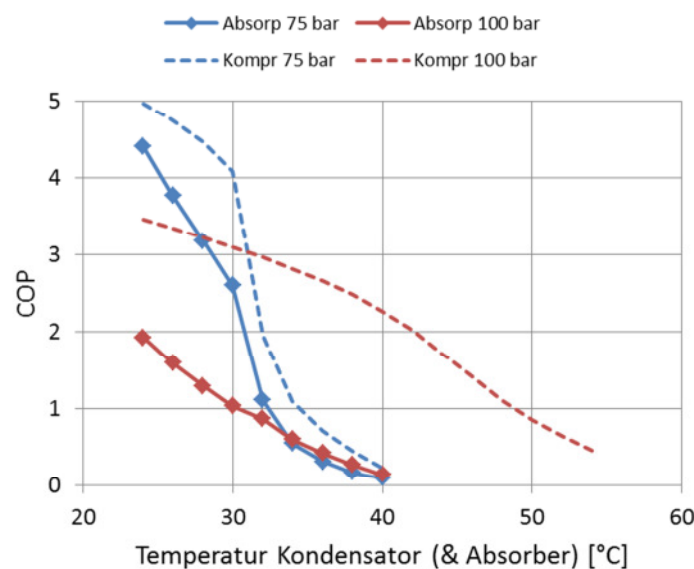


Abb. 22: COP einer CO_2 -Kompressions- und $\text{CO}_2/[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ -Absorptionskältemaschine bei konstanter Generatortemperatur von 100 °C als Funktion der Kondensator-/Absorbertemperatur für Generatordrücke von 75 und 100 bar

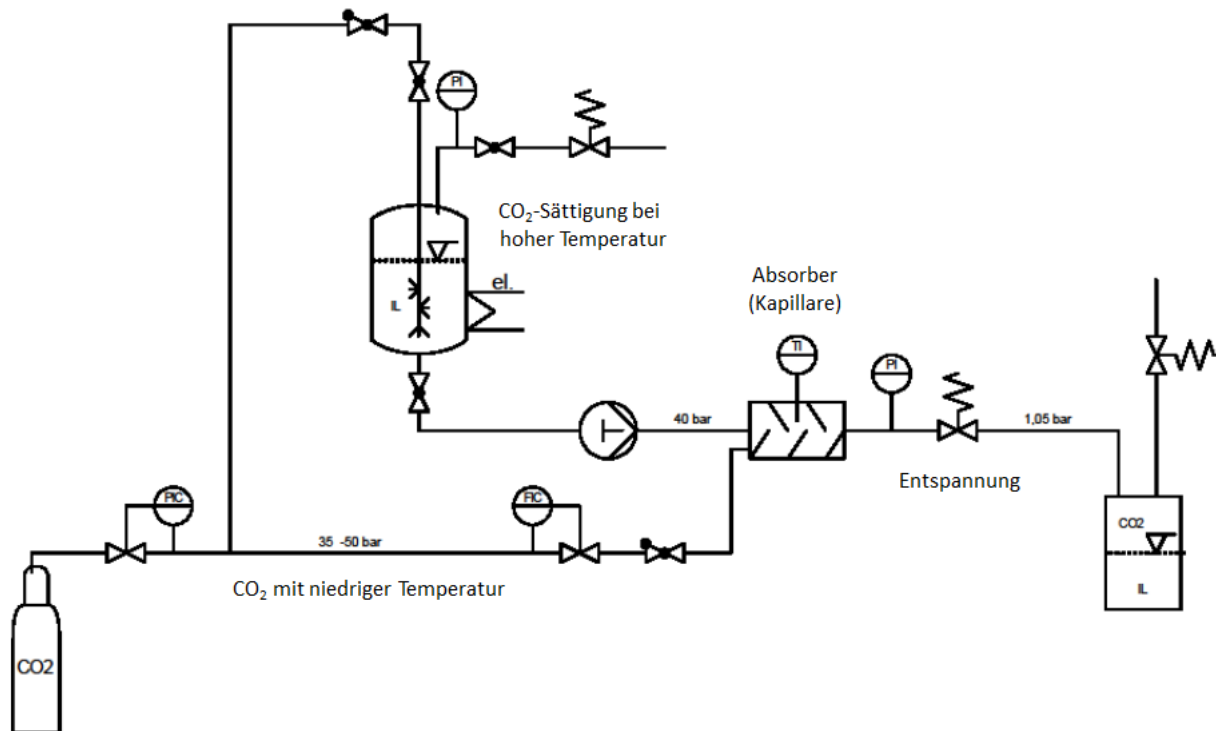


Abb. 23: Schema der Versuchsanlage im Technikum des IMM zur Messung des CO₂-Massentransferkoeffizienten in einer ionischen Flüssigkeit (IL)

7. Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen in Arbeitspaket 1 haben gezeigt, dass eine mit dem Stoffpaar CO₂/[emim][Tf₂N] betriebene Absorptionskältemaschine, mit der die Kabine einer Erntemaschine im Feldeinsatz klimatisiert werden soll, bei einer vorgesehenen maximalen Außentemperatur von 40 °C (entsprechend 55 °C Absorber-/Kondensatortemperatur) nicht funktionsfähig ist. Ihre COP-Werte liegen auch bei niedrigeren Temperaturen immer unter denen einer Kompressionskältemaschine. Die erhoffte Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades der Erntemaschine durch Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung kann somit nicht realisiert werden. Das Projekt wird daher eingestellt.

Literaturverzeichnis

- [1] Martin, A., Bermejo; M. D.; "Thermodynamic analysis of absorption refrigeration cycles using ionic liquid + supercritical CO₂ pairs", J. Supercrit. Fluids **55** (2010) 852-859.
- [2] Sen, M.; Paolucci, S.; "Using carbon dioxide and ionic liquids for absorption refrigeration", in Proceedings of the "Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids", (May 28-31 2006); Trondheim, Norway.
- [3] Zhang, S.; Lu, X.; Zhou, Q.; Li, X., Zhang, X.; Li, S.; "Ionic Liquids, Physicochemical Properties", Elsevier B. V. (2009).
- [4] „NIST Standard Reference Database #147 / Ionic Liquids Database (IL Thermo)", <http://ilthermo.boulder.nist.gov/ILThermo/>.
- [5] Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X.; "Physical properties of ionic liquids: Database and evaluation", J. Phys. Chem. Ref. Data **35**, No. 4 (2006) 1475-1517.
- [6] Raeissi, S.; Peters, Cor J.; "A potential ionic liquid for CO₂-separating gas membranes: selection and gas solubility studies", Green Chem., 2009, **11**, 185-192.
- [7] Rooney, D.; Jacquemin, J.; Gardas, R.; "Thermophysical Properties of Ionic Liquids", Top. Curr. Chem. **290** (2009) 185-212.
- [8] Jacquemin, J.; Ge, R. L.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W.; Costa Gomes, M. F.; Pádua, A. H.; Hardacre, C.; "Prediction of Ionic Liquid Properties. I. Volumetric Properties as a Function of Temperature at 0.1 MPa", J. Chem. Eng. Data **53**, Issue 3 (2008) 716-726.
- [9] Gardas, R. L.; Coutinho, J. A. J.; "A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids", Fluid Phase Equilib. **266** (2008) 195-201.
- [10] Stevanovich, S.; Costa Gomes, M. F.; "Solubility of carbon dioxide, nitrous oxide, ethane, and nitrogen in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium and trihexyl(tetradecyl) phosphonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate (eFAP) ionic liquids", J. Chem. Thermodynamics **59** (2013) 65-71.

- [11] Shin, E.-K.; Lee, B.-C.; Lim, J. S.; “High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide”, *J. of Supercrit. Fluids* **45** (2008) 282–292.
- [12] Muldoon, M. J.; Aki, S. N. V. K.; Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Brennecke, J. F.; “Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids”, *J. Phys. Chem. B* **2007**,111, 9001-9009.
- [13] Freitas, A. C. D.; Cunico, L. P.; Aznar, M.; Guirardello, R.; “Modeling vapor liquid equilibrium of ionic liquids + gas binary systems at high pressure with cubic equations of state”, *Braz. J. Chem. Eng.* **30** No. 01 (2013) 63-73.
- [14] Gmehling, J.; Kolbe, B.; Kleiber, M.; Rarey, J.; “Chemical Thermodynamics for Process Simulation“, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (2012).
- [15] Aspen Technology; “Aspen physical property system – Physical property models”, Version number V7.2 (July 2010).
- [16] Valderrama, J. O.; Sanga, W. W.; “Critical Properties and Vapor Pressure of Twenty Imidazolium based Ionic Liquids used in Extraction Bioprocesses”, “2nd International Symposium on Biothermodynamics”, Frankfurt (2008).
- [17] Valderrama, J. O.; Wilson, W. S.; Lazzu, J. A.; “Critical Properties, Normal Boiling Temperature, and Acentric Factor of Another 200 Ionic Liquids”, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008) 1318-1330.
- [18] Carvalho, P. J.; Alvarez, V. H.; Machado, J. J. B.; Pauly, J.; Daridon, L.-L.; Marrucho, I. M.; Aznar, M.; Coutinho, J. A. P.; “High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids”, *J. Supercrit. Fluids* **48** (2009) 99-107.
- [19] Kumelan, J.; Tuma, D.; Perez-Salado Kamps, A.; Maurer, G.; “Solubility of the Single Gases Carbon Dioxide and Hydrogen in the Ionic Liquid [bmpy][Tf₂N]”, *J. Chem. Eng. Data* **55** (2009) 165-172.
- [20] Kumelan, J.; Perez-Salado Kamps, A. P.; Tuma, D.; Maurer, G.; “Solubility of CO₂ in the ionic liquid [hmim][Tf₂N]”, *J. Chem. Thermodyn.* **38** (2006) 1396-1401.

- [21] Aki, S. N. V. K.; Mellein, B. R.; Saurer, E. M.; Brennecke, J. F.; *“High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids”*, J. Phys. Chem. B **2004**, 108 (52), 20355-20365.
- [22] Ahosseini, A.; Ortega, E.; Sensenich, B.; Scurto, A. M.; *“Viscosity of n-alkyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids saturated with compressed CO₂”*, Fluid Phase Equilib. **286** (2009) 72-78.

Anhang

Nomenklatur der wichtigsten Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten, die im vorliegenden Bericht erwähnt werden:

Äquivalente Abkürzung	Name
Kationen	
$C_1 = m, C_2 = e, C_4 = b, C_6 = h, \dots$ $[C_n\text{mim}]$ $[C_n\text{mpy}] = [C_n\text{mpyr}]$ $[C_n\text{mpyr}] = [C_n\text{mpyrr}]$	methyl, ethyl, butyl, hexyl, ... 1-alkyl-3-methylimidazolium 1-alkyl-1-methylpyridinium 1-alkyl-1-methylpyrrolidinium
Anionen	
$x = m, e, p, b \dots$ $[\text{Tf}_2\text{N}] = [\text{NTf}_2] = [\text{TFSI}]$ $[\text{OTf}]$ $[\text{xFAP}]$ $[\text{Cl}]$ $[\text{BF}_4]$ $[\text{PF}_6]$	methyl, ethyl, propyl, butyl ... bis(trifluoromethylsulfonyl)imid trifluoromethanesulfonat tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphat chlorid tetrafluoroborat hexafluorophosphat

Tab. 7: Stromtabelle der Aspen-Simulation einer Absorptionskältemaschine mit Stoffpaar CO₂/[emim][Tf₂N]

Strom		CO2-1	CO2-2	CO2-3	CO2-4	CO2-5	CO2-IL-1	CO2-IL-2	CO2-IL-3	CO2-IL-4	CO2-IL-5	CO2-IL-6	CO2-IL-7
von		GEN	PURGE	COND	VALVE-1	EVAP	ABS-1	ABS-2	PUMP	HX	GEN	HX	VALVE-2
nach		PURGE	COND	VALVE-1	EVAP	ABS-1	ABS-2	PUMP	HX	GEN	HX	VALVE-2	ABS-1
Molanteil													
CO2	mol/mol	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.609	0.609	0.609	0.609	0.497	0.497	0.497
IL	mol/mol	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.391	0.391	0.391	0.391	0.503	0.503	0.503
Massenanteil													
CO2	g/g	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.149	0.149	0.149	0.149	0.100	0.100	0.100
IL	g/g	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.851	0.851	0.851	0.851	0.900	0.900	0.900
Molenstrom	mol/s	0.665	0.665	0.665	0.665	0.665	3.000	3.000	3.000	3.000	2.335	2.335	2.335
Massenstrom	g/s	29.26	29.26	29.26	29.26	29.26	540.00	540.00	540.00	540.00	510.74	510.74	510.74
Volumenstrom	L/s	0.160	0.160	0.036	0.077	0.253	0.586	0.337	0.338	0.428	0.325	0.319	0.319
Temperatur	°C	100.0	100.0	25.0	5.3	5.3	37.4	25.0	28.0	86.4	100.0	38.0	38.0
Druck	bar	100	100	100	40	40	40	40	100	100	100	100	40
Flüssig	mol/mol	0.000	0.000	1.000	0.799	0.000	0.832	1.000	1.000	0.849	1.000	1.000	1.000
Gasförmig	mol/mol	1.000	1.000	0.000	0.201	1.000	0.168	0.000	0.000	0.151	0.000	0.000	0.000
Molare Masse	g/mol	44.01	44.01	44.01	44.01	44.01	179.98	179.98	179.98	179.98	218.69	218.69	218.69
Dichte	g/L	183	183	818	380	116	922	1600	1599	1262	1572	1600	1600
Viskosität (fl.)	mPas			0.074	0.090		7.883	7.949	7.392	3.314	3.016	8.565	8.565

Tab. 8: Stromtabelle der Aspen-Simulation einer Absorptionskältemaschine mit Stoffpaar CO₂/[bmpyrr][Tf₂N]

Strom		CO2-1	CO2-2	CO2-3	CO2-4	CO2-5	CO2-IL-1	CO2-IL-2	CO2-IL-3	CO2-IL-4	CO2-IL-5	CO2-IL-6	CO2-IL-7
von		GEN	PURGE	COND	VALVE-1	EVAP	ABS-1	ABS-2	PUMP	HX	GEN	HX	VALVE-2
nach		PURGE	COND	VALVE-1	EVAP	ABS-1	ABS-2	PUMP	HX	GEN	HX	VALVE-2	ABS-1
Molanteil													
CO2	mol/mol	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.596	0.596	0.596	0.596	0.506	0.506	0.506
IL	mol/mol	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.404	0.404	0.404	0.404	0.494	0.494	0.494
Massenanteil													
CO2	g/g	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.133	0.133	0.133	0.133	0.097	0.097	0.097
IL	g/g	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.867	0.867	0.867	0.867	0.903	0.903	0.903
Molenstrom	mol/s	0.665	0.665	0.665	0.665	0.665	3.679	3.679	3.679	3.679	3.014	3.014	3.014
Massenstrom	g/s	29.26	29.26	29.26	29.26	29.26	725.00	725.00	725.00	725.00	695.74	695.74	695.74
Volumenstrom	L/s	0.160	0.160	0.036	0.077	0.253	0.830	0.526	0.526	0.617	0.517	0.508	0.508
Temperatur	°C	100.0	100.0	25.0	5.3	5.3	37.3	25.0	28.2	87.8	100.0	38.2	38.2
Druck	bar	100	100	100	40	40	40	41	100	100	100	100	40
Flüssig	mol/mol	0.000	0.000	1.000	0.799	0.000	0.832	1.000	1.000	0.883	1.000	1.000	1.000
Gasförmig	mol/mol	1.000	1.000	0.000	0.201	1.000	0.168	0.000	0.000	0.117	0.000	0.000	0.000
Molare Masse	g/mol	44.01	44.01	44.01	44.01	44.01	197.06	197.06	197.06	197.06	230.82	230.82	230.82
Dichte	g/L	183	183	818	380	116	873	1378	1377	1175	1345	1369	1369
Viskosität (fl.)	mPas			0.074	0.090		14.336	14.850	13.482	4.806	4.373	14.338	14.338

Tab. 9: Stromtabelle der Aspen-Simulation einer Absorptionskältemaschine mit Stoffpaar CO₂/[hmim][Tf₂N]

Strom		CO2-1	CO2-2	CO2-3	CO2-4	CO2-5	CO2-IL-1	CO2-IL-2	CO2-IL-3	CO2-IL-4	CO2-IL-5	CO2-IL-6	CO2-IL-7
von		GEN	PURGE	COND	VALVE-1	EVAP	ABS-1	ABS-2	PUMP	HX	GEN	HX	VALVE-2
nach		PURGE	COND	VALVE-1	EVAP	ABS-1	ABS-2	PUMP	HX	GEN	HX	VALVE-2	ABS-1
Molanteil													
CO2	mol/mol	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.623	0.623	0.623	0.623	0.546	0.546	0.546
IL	mol/mol	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.377	0.377	0.377	0.377	0.454	0.454	0.454
Massenanteil													
CO2	g/g	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.140	0.140	0.140	0.140	0.106	0.106	0.106
IL	g/g	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.860	0.860	0.860	0.860	0.894	0.894	0.894
Molenstrom	mol/s	0.665	0.665	0.665	0.665	0.665	3.923	3.923	3.923	3.923	3.258	3.258	3.258
Massenstrom	g/s	29.26	29.26	29.26	29.26	29.26	768.80	768.80	768.80	768.80	739.54	739.54	739.54
Volumenstrom	L/s	0.160	0.160	0.036	0.077	0.253	0.900	0.579	0.580	0.665	0.570	0.561	0.572
Temperatur	°C	100.0	100.0	25.0	5.3	5.3	37.4	25.0	28.4	88.3	100.0	38.4	38.3
Druck	bar	100	100	100	40	40	40	40	100	100	100	100	40
Flüssig	mol/mol	0.000	0.000	1.000	0.799	0.000	0.834	1.000	1.000	0.897	1.000	1.000	0.993
Gasförmig	mol/mol	1.000	1.000	0.000	0.201	1.000	0.166	0.000	0.000	0.103	0.000	0.000	0.007
Molare Masse	g/mol	44.01	44.01	44.01	44.01	44.01	195.95	195.95	195.95	195.95	226.96	226.96	226.96
Dichte	g/L	183	183	818	380	116	854	1327	1326	1155	1297	1318	1293
Viskosität (fl.)	mPas			0.074	0.090		12.702	13.319	12.028	3.988	3.638	12.434	12.600