

Diss. ETH Nr. 8683

Stoffpaare für eine Hochtemperatur-Absorptionswärmepumpe

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Technischen Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

HERBERT MATTHYS
Dipl. Masch. Ing. ETH
geboren am 23. August 1957
von Schangnau BE und Zürich

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. Ch. Trepp, Referent
Prof. Dr. R. Bühler, Korreferent



Juris Druck + Verlag Zürich
1988

Zusammenfassung

Sorptionswärmepumpen bieten sich für die Nutzung und Aufbereitung von Prozessabwärme im Bereich ab 100 °C an. Der Einsatz solcher Apparate scheiterte bislang primär an Korrosionsproblemen und mangelnder thermischer Stabilität der Arbeitsstoffe.

Aufgrund ihrer Löslichkeitseigenschaften, werden Chinolin, Iso-Chinolin und n-Methylpyrrolidon als Absorbenten für das sehr stabile 'Kältemittel' Hexafluor-isopropanol ausgewählt. Dampfdruckdaten und Dampf/Flüssigkeit- Gleichgewichtsmessungen im Bereich 25 bis 250 °C und 0.1 bis 20 bar sollen die Grundlage für die Prüfung der thermodynamischen Eignung in Sorptionskreisläufen bilden.

Da die untersuchten Stoffpaarungen sehr nichtideale Eigenschaften aufweisen, ergeben Gleichgewichtsberechnungen mit den Mitteln der physikalischen Chemie schlechte Resultate. Es werden daher empirische Korrelationen zur Vorhersage von Dampfdruck und Gleichgewichtskonzentration ermittelt und für die Berechnung und Konstruktion der gebräuchlichen Diagramme eingesetzt.

Die thermische Stabilität wird als wichtigste Voraussetzung für einen zuverlässigen Dauerbetrieb untersucht. Tests mit verschiedenen Metallen zeigen, dass Mischungen von Hexafluoropropanol mit n-Methylpyrrolidon stabil, mit Chinolin bedingt stabil und mit Iso-Chinolin im angestrebten Temperaturbereich nicht einsetzbar sind. Iso-Chinolin wird deshalb von weiteren Untersuchungen ausgeschlossen.

Aus einfachen kalorischen Messungen bei Raumtemperatur, wird die aus den vorhandenen Löslichkeitsdaten erwartete grosse negative Lösungsexzesswärme für alle drei Paare bestätigt.

Für das Arbeitsstoffpaar Hexafluoropropanol / n-Methylpyrrolidon werden in einem gemischten Mess- und Berechnungsverfahren Flüssigkeits- und Satt-dampfvolumina für den ganzen Konzentrationsbereich bestimmt. Sie dienen vor allem der Berechnung der Verdampfungswärme des reinen Kältemittels und der Kontrolle der aus den Messungen erhaltenen integralen Lösungswärmen.

Zur Vervollständigung der Beurteilungsgrundlage sind physikalische, chemische und toxikologische Daten aus der Literatur zusammengestellt und kommentiert.

Für zwei Modellanwendungen werden die Prozessdaten ermittelt und für die zwei übrig gebliebenen Stoffpaare verglichen. Es zeigt sich, dass die Resultate

im normalen Absorptionskreislauf kaum differieren, während die Kombination Hexafluorisopropanol / n-Methylpyrrolidon im inversen Kreislauf durch Kompensation thermophysikalischer Eigenschaften gegenüber Hexafluorisopropanol / Chinolin deutlich besser abschneidet.

Berücksichtigt man alle gesammelten Erkenntnisse, folgt, dass das Stoffpaar Hexafluorisopropanol / n-Methylpyrrolidon für den Einsatz in einem industriellen Hochtemperatur- Sorptionszyklus technisch geeignet ist. Besonders die Daten für den inversen Prozess, oft auch Wärmetransformator genannt, sind als gut zu bezeichnen.

Bevor die erste kommerzielle Wärmepumpe mit diesen organischen Arbeitsmedien in Betrieb gehen kann, sind allerdings noch einige toxikologische und umweltbezogene Fragen abzuklären. Desgleichen müssen die Marktlage auf dem Energiesektor und der Preis von Hexafluorisopropanol gegenüber heute bedeutende Veränderungen erfahren.

Summary

High temperature sorption cycles could be of use in industrial processes to lift heat available above 100 °C to the temperature of a heat sink. Until now, no solution to this problem was found due to chemical restrictions such as plant corrosion and low thermal stability of the working media.

Three absorbents (Quinoline, Iso-Quinoline and n-Methylpyrrolidone) are chosen respectively because of their high solubility for the very stable 'refrigerant' Hexafluoroisopropanol. Vapour pressure curves and vapour liquid equilibria are measured for both pairs Hexafluoroisopropanol / n-Methylpyrrolidone and Hexafluoroisopropanol / Quinoline in the range of 25 to 250° C and 0.1 to 20 bars.

Because of the very non-ideal behaviour of the solute / solvent pairs in question, theoretical approaches to predict equilibrium data based on chemical thermodynamics show very poor results. Vapour pressure and equilibrium data are therefore fitted into empirical equations and displayed in several diagrams for different purposes.

Some thermal stability tests at Hexafluoroisopropanol mixtures in the presence and absence of selected metals reveal good stability of n-Methylpyrrolidone and acceptable stability for Quinoline while Iso-Quinoline is not suitable for the temperature ranges aimed at. The last solvent is conclusively excluded from further investigations.

Caloric measurements at room temperature show high negative excess heat of mixing for all pairs, a result that matches the solubility data very well.

Liquid and vapour saturation volumes of Hexafluoroisopropanol / n-Methylpyrrolidone are estimated by a simple test method over the complete concentration range. They are the base for calculations of the heat of vaporization of the pure refrigerant and to verify measured heats of mixing for the pair.

To complete the basics for a suitability judgement, available physical and toxicological data are collected and commented.

Calculations on model processes are used to demonstrate achievable coefficients of performance in two different heat pump cycles. In the type I heat pump both remaining pairs show nearly the same results for the suggested case of application while in the type II cycle Hexafluoroisopropanol / n-Methylpyrrolidone is much superior to Hexafluoroisopropanol / Quinoline owing to the compensation of different thermodynamic effects .

Considering all the collected facts and data, one can conclude that the working pair Hexafluoroisopropanol / n-Methylpyrrolidone is technically fit to be used in high temperature sorption heat pumps. Particularly an inverse cycle heat pump will show favourable results for upgrading waste heat in industrial plants.

Nevertheless, some gaps of toxicological and environmental data have to be closed and a considerable price reduction for Hexafluoroisopropanol as well as incisive alterations on the energy market are needed before such a sorption cycle will be commercially available.