

**DAS ABSORPTIONS- UND DESORPTIONSVERMÖGEN DES  
ARBEITSTOFFPAARES  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  BEI UNTERSCHIEDLICHEN  
TEMPERATUREN**

Von der Fakultät Energietechnik der  
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde  
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Pedro Barbosa Mello**  
aus Brasilien

Hauptberichter: Prof. Dr. -Ing. E. Hahne  
Mitberichter: Prof. Dr. -Ing. habil. M. Groll  
Tag der mündlichen Prüfung: 24.5.1989

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der  
Universität Stuttgart

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Stipendiat am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. -Ing. E. Hahne, dem Direktor des Instituts, für die Erteilung des Dissertationsthemas und ständige Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. -Ing. h. M. Groll danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Dem Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) und der Bundesuniversität von Porto Alegre möchte ich für die finanzielle Unterstützung danken.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Kollegen am Institut für die vielen anregenden Gespräche, insbesondere aber bei Herrn Dr. rer. N. A. Malatidis, für seinen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit bedanken.

Mein Dank gilt schließlich meiner Frau und meinen Kindern, die mit Geduld und Verständnis ihren Anteil zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Stuttgart, im Mai 1989

Pedro Barbosa Mello

### Kurzfassung

Mello, Pedro Barbosa:

#### Das Absorptions- und Desorptionsvermögen des Arbeitsstoffpaars $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Auslegung und Wirtschaftlichkeit von periodischen Absorptionskälteanlagen ist in starkem Maße vom Verhalten des verfügbaren Arbeitsstoffpaares, insbesondere von den thermischen und kalorischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe abhängig.

Hier wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Desorption und Absorption von Ammoniak an Kalziumchlorid in Abhängigkeit von Druck und von der Temperatur untersucht. Die Vorgänge beziehen sich auf zwei stabile Konzentrationsstufen des Arbeitsstoffpaares. Während beim Austreibungsprozeß in der ersten Stufe das gesättigte Okta- zum Tetraammoniakat zerlegt wird, folgt in der nächsten Stufe aus dem stabilen Tetra- das Diammoniakat. Bei der Absorption ist der Verlauf umgekehrt.

Des weiteren wurde die Zyklenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit untersucht und das Quellen des Salzes bei Aufnahme von Ammoniak beobachtet.

Bei der Umsetzung sowohl von Okta- zu Tetra- als auch von Tetra- zu Diammoniakat wurde ein modifizierter Wärmeübergangskoeffizient zwischen Salzschicht und Wärmeaustauschfläche und ein modifizierter Stoffübergangskoeffizient bestimmt.

## Inhaltverzeichnis

	Seite
<u>Kurzfassung</u>	3
<u>Nomenklatur</u>	6
1. <u>Einleitung</u>	8
2. <u>Literaturübersicht</u>	9
3. <u>Zielsetzung</u>	12
4. <u>Theoretische Grundlagen</u>	13
4.1 Ammoniak als Kältemittel	13
4.2 Ammoniakate von Kalziumchlorid	13
4.2.1 Kinetisches Verhalten der Ammoniakate	13
4.2.2 Thermische und kalorische Anforderungen an das Ammoniakat	16
4.3 Wärme- und Stoffübergang	20
5. <u>Experimentelle Untersuchungen</u>	23
5.1 Die Versuchsanlage	23
5.1.1 Aufbau	23
5.1.2 Befüllung	28
5.2 Meßmethode und Meßtechnik	31
5.2.1 Temperaturmessung	31
5.2.2 Druckmessung	33
5.2.3 Ammoniakmenge	34
5.2.4 Wärmestrom	34
5.3 Versuchsprogramm	35
5.3.1 Desorption	35
5.3.2 Absorption	38
5.4 Versuchsdurchführung	40
5.4.1 Desorption	40
5.4.2 Absorption	41
5.5 Fehlerbetrachtung	44

	Seite
6. <u>Ergebnisse</u>	49
6.1 Quellung des Salzes	49
6.2 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von verschiedenen Einflußgrößen	57
6.2.1 Temperatur	57
6.2.2 Druck	67
6.2.3 Konzentration	72
6.2.4 Zyklenzahl	73
6.3 Modifizierter Wärmeübergangskoeffizient	79
6.4 Modifizierter Stoffübergangskoeffizient	85
7. <u>Zusammenfassung</u>	89
8. <u>Schrifttum</u>	91
9. <u>Anhang</u>	102

## Nomenklatur

### 1. Lateinische Buchstaben

A	Fläche	$m^2$
C	Konzentration	$kg/m^3$
c	Stoffmengenkonzentration	$mol/m^3$
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität	$J/kg\ K$
D	Diffusionskoeffizient	$m^2/s$
$H^*$	Molare Verdampfungsenthalpie	$J/kg$
K	Gleichgewichtskonstante	-
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$min^{-1}$
m	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	$kg/s$
n	Molstrom	$mol/s$
p	Druck	bar
Q	Wärmestrom	W
R	Universelle Gaskonstante	$J/mol\ K$
t	Zeit	s
T	Thermodynamische Temperatur	K
$V^*$	Molares Volumen	$m^3/kg$

### 2. Griechische Buchstaben

$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	$W/m^2\ K$
$\alpha_{mod}$	Modifizierter Wärmeübergangskoeffizient	$W/m^2\ K$
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	$m/s$
$\beta_{mod}$	Modifizierter Stoffübergangskoeffizient	$m/s$
$\delta$	Dicke	m
$\Delta$	Differenz	-
$\vartheta$	Temperatur	$^{\circ}C$
$\rho$	Dichte	$kg/m^3$

### 3. Indizes

A	Ammoniak
d	Dampf
g	Gleichgewicht
i	Eintritt
o	Austritt
Ö	Öl
p	Konstanter Druck
s	Sättigung
w	Wand
'	Flüssigkeit im Sättigungszustand
"	Dampf im Sättigungszustand
-	Mittelwert

## 1. Einleitung

In den letzten 20 Jahren gewinnen die Absorptionsprozesse wieder an Bedeutung. Als Anwendungsmöglichkeit kommen in Betracht:

- Kälteerzeugung,
- Wärmepumpen zu Heizzwecken,
- Wärmetransformatoren zur Nutzung von Abwärme (Anhebung von einem mittleren auf ein hohes Temperaturniveau) und
- die chemische Wärmespeicherung.

Es stehen zwei Arten von periodisch wirkenden Absorptionskältemaschinen zur Diskussion. Erstens die seit mehr als 100 Jahren bekannte nasse Absorptionskältemaschine, in der zwei Flüssigkeiten als Arbeitsstoffpaar verwendet werden, und zweitens die trockene Absorptionskältemaschine mit einem Feststoff als Absorptionsmittel. Bei trockenen Maschinen braucht man weder Dephlegmator noch Rektifikationssäule, weil während der Heizperiode nur Kältemitteldampf erzeugt wird.

Als Arbeitsstoffpaare für die trockene Absorptionskältemaschine werden häufig anorganische Metallsalze als Absorptionsmittel und Ammoniak als Kältemittel verwendet. Die praktische Anwendung beschränkt sich allerdings auf die Alkalihalogenide Strontiumchlorid und Kalziumchlorid. Die Schwierigkeit für die Entwicklung eines Apparates unter Verwendung der o.g. Arbeitsstoffpaare besteht darin, daß die physikalischen Kenngrößen des Komplexes Salz/Kältemittel (wie Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und Dichte  $\rho$ ) bis jetzt noch nicht ausreichend bekannt sind und auch die sehr geringe Wärmeleitfähigkeit nachteilig ist (Niebergall /1/ und Buffington /2/). Da der Wärmedurchgangswiderstand durch die Salzschiicht groß ist, muß man z.B. diesen Nachteil durch eine besondere geometrische Auslegung des Austreibers/Absorbers kompensieren, wie Plank /3/ vorgeschlagen hat.

In der vorliegenden Arbeit wurde die trockene Absorption untersucht und dabei in erster Linie die für den Absorptions- und Desorptionsprozeß wichtige Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Ammoniak und Kalziumchlorid bei verschiedenen Arbeitsdrücken und verschiedenen Temperaturdifferenzen gegenüber der Gleichgewichtstemperatur gemessen.

## 2. Literaturübersicht

Das Absorptionsverfahren gehört zu den ältesten Kühlverfahren (Raldow und Wentworth /4/). Die Autoren /4/ berichteten, daß Faraday schon im Jahre 1824 die Entwicklung einer Kältemaschine mit Hilfe eines Absorptionsprozesses zwischen  $\text{AgCl}$  und  $\text{NH}_3$  vorschlug. Faraday hat schon im Jahre 1818 festgestellt, daß Kalziumchlorid gasförmiges Ammoniak unter Bildung einer weißen pulverigen Substanz absorbiert (Gmelin /5/). Im Jahre 1862 baute Carré nach mehrfachen Versuchen die erste kontinuierliche arbeitende Absorptionskältemaschine der Welt (Stefeld /6/).

Die trockenen Absorptionskältemaschinen fanden vor 40 Jahren eine breite Anwendung als Haushaltskühlschränke (Scholl /7/, /8/, Plank /3/). Sie wurden damals auch für die Kälteerzeugung während des Transportes von Lebensmitteln verwendet, wobei der Abdampf von Dampfmaschinen als Wärmequelle diente (Andrews /9/).

Die Mehrheit der publizierten Arbeiten über trockene Absorptionsprozesse beschreibt die Nutzung des Ammoniaks als Kältemittel. Wahl /10/ (1934), Balat und Crozat /11/ (1988) befaßten sich mit Methylamin als Kältemittel für die festen Absorptionsprozesse.

Ephraim /12/ 1913 und Hüttig /13/ 1922 betrachteten die Paarung Kalziumchlorid/Ammoniak. Sie haben das thermische Gleichgewicht im Temperaturbereich von  $0^\circ\text{C}$  bis  $32^\circ\text{C}$  gemessen. Hart und Partington /14/ untersuchten 1943 die Reaktion zwischen den beiden Komponenten und die Paarung Kalziumchlorid/Trideuterammoniak.

Die erste umfassende Veröffentlichung über die thermischen und kalorischen Eigenschaften des Ammoniakates von Kalziumchlorid stammt von Linge /15/. Er hat im Jahre 1929 das thermische Gleichgewicht für das System  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  im Temperaturbereich von  $32^\circ\text{C}$  bis  $95^\circ\text{C}$  und die Reaktionswärme bei  $20^\circ\text{C}$  gemessen.

In weiteren Veröffentlichungen 1961 und 1980 haben Bonauguri /16/ und Furrer /17/ ebenfalls das thermische Gleichgewicht bei hohen Drücken gemessen.

Einen allgemeinen Überblick über die Kinetik der Ammoniakatbildung im Hinblick auf die Anwendung in Absorptionsprozessen gab Mehl /18/ 1934.

Als relativ neue Literatur liegen die Arbeiten von Jaeger u.a. /19/ und Worsoe-Schmidt /20/ über die Reaktionskinetik des Ammoniakates vor. Diese Autoren haben die kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften dieses Salzes bei größeren, in der Praxis verwendeten Schichtdicken mittels eines Simulationsprogrammes ermittelt.

Furrer /17/ befaßte sich mit kinetischen Messungen und der Reaktionswärme für verschiedene chemische Verbindungen zwischen Ammoniak und Metallsalzen. Er zeigte auch, daß bei der Desorption des Tetra- zum Diammoniakat (Kalziumchlorid/Ammoniak) bzw. bei der Absorption ein Druck - bzw. Temperaturbereich existiert, in dem kein Umsatz von Ammoniak beobachtet werden kann. Das bedeutet, es existiert ein ausgeprägter Hysteresebereich in der Nähe der Gleichgewichtslage, in dem die gesamte Gasreaktion nicht oder sehr langsam abläuft. Bei der kleinen Probemenge (5 bis 15 mg) und einer Schichtdicke von etwa 1 mm sind makroskopische Effekte (Diffusion durch die poröse Schichtdicke) vernachlässigt. Furrer hat also Reaktionszeiten unter Idealbedingungen bestimmt.

Angaben über die physikalischen Kenngrößen des Kalziumchlorid-Ammoniakats z.B. Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und Dichte  $\rho$ , sind in der Literatur sehr mangelhaft. Shadyev /21/ führte im Jahre 1972 Messungen der Wärmeleitfähigkeit des Ammoniakats während der Absorption von Ammoniak durch und stellte fest, daß der Wert stark mit der Temperaturdifferenz zur Gleichgewichtstemperatur zunimmt. Er erhielt für  $\Delta\theta = 17\text{K}$   $\lambda = 0.76 \text{ W/m K}$  und für  $\Delta\theta = 37\text{K}$   $\lambda = 2.79 \text{ W/m K}$  (bei Gleichgewichtstemperatur  $106^\circ\text{C}$ ).

Die Wärmeleitfähigkeit des Strontiumchlorid-Ammoniakats ist von Buffington /2/ zu  $\lambda = 0.08 \text{ W/m K}$  angegeben worden. Dieser Wert ist von der Größenordnung eines Isolierstoffes.

Über die Verdichtung (Verbackung) oder das Zusammensacken des Komplexes berichten mehrere Autoren. Es wird aber nicht gesagt, ob dieses Phänomen das Absorptions- bzw. Desorptionsvermögen des Salzes beeinflusst.

Plank /22/ hat die Leistung einer periodisch arbeitenden Absorptionskältemaschine mit Kalziumchlorid/Ammoniak von 1925 bis 1935 gemessen. Er hat festgestellt, daß die Leistung unverändert blieb.

Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit schlugen viele Autoren den Zusatz anderer chemischer Stoffe zum Arbeitsstoffpaar vor. Kambeitz /23/ hat 1936 die Reaktionsgeschwindigkeit eines mit Ammoniumchlorid versetzten Kalziumchlorid/Ammoniak-Komplexes untersucht. Dabei wurde allerdings keine wesentliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt.

Reaktionswärmen und Dampfdruckkurven für die Berechnung von trockenen Absorptionskältemaschinen mit  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{NH}_3$  als Arbeitsstoffpaar stehen zur Verfügung (/24/ bis /28/).

Bonauguri /29/ schlägt vor, die trockenen Absorptionsprozesse zur Kälteerzeugung mittels Sonnenenergie zu verwenden. Für seine Arbeit hat er einen Sonnensimulator benutzt und das Arbeitsstoffpaar  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  verwendet. Seither ist die Zahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet stark angewachsen. (/30/ bis /43/).

In der Literatur sind zahlreiche Veröffentlichungen insbesondere über Absorptionswärmepumpen und chemische Wärmespeicherung mittels Absorptionsprozessen zu finden (/44/ bis /57/). Die Mehrheit der publizierten Arbeiten beschreibt die Nutzung eines inerten Trägermediums (z.B. Kerosin), um die festen Absorptionsmittel zu suspendieren.

### 3. Zielsetzung

- 1) Absorptionskälteanlagen enthalten Reaktionsbetten.
- 2) In den Reaktionsbetten findet die Feststoff-Gas-Reaktion und Wärmetönung statt. Wärme und Gas muß im Reaktionsbett (sowie hinein und heraus) transportiert werden.
- 3) Zur Entwicklung effektiver Absorptionskältemaschinen auf der Basis von Feststoff/Gas-Reaktionen ist daher die Kenntnis der Wärme- und Stoffübergangsvorgänge in den Reaktionsbetten von entscheidender Bedeutung. Es müssen Vorkehrungen für einen effektiven Transport der freigesetzten oder aufzunehmenden Wärme getroffen werden. Die Wärmeleitfähigkeit des porösen Feststoffes ist gering. Durch gut leitende metallische Einbauten in die Reaktionsbetten, große Übertragungsflächen und kurze Übertragungswege wird für schnellen Wärmetransport gesorgt.

Hinsichtlich der Stoffübertragung gilt Entsprechendes. Das Verbacken des porösen Materials steigert wohl die Wärmeleitfähigkeit, doch hemmt es den Transport des Ammoniakgases.

Der Wärme- und Stofftransport in Festbetten ist kompliziert. Der Wärmetransport in der porösen Materialschicht wird bestimmt durch:

- die Wärmeleitung im porösen Körper,
- die Wärmeleitung im Gas und
- die konvektive Gasströmung und die Wärmestrahlung.

Es sind Wärmequellen und Wärmesenken vorhanden und außerdem ist der Wärmetransport orts- und zeitabhängig.

Ziel dieser Arbeit ist die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Absorption und Desorption von Ammoniak an Kalziumchlorid bei konstantem Druck und verschiedenen Temperaturen. Dies wird an Konstruktionen von Reaktionsbetten, die repräsentativ für praktische Anwendungen sind, durchgeführt.

Desweiteren sollen das Quellen des Salzes bei Aufnahme von Ammoniak beobachtet und in der porösen Materialschicht Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten experimentell bestimmt werden.

## 4. Theoretische Grundlagen

### 4.1. Ammoniak als Kältemittel

Ammoniak ist sowohl bei Absorptions- als auch bei Kompressionskältemaschinen ein zuverlässiges Kältemittel, seine Stoffwerte sind gut bekannt (Döring /58/, Plank /59/).

Hervorzuheben sind die geringe Viskosität, die große Löslichkeit in Wasser und in anorganischen Salz-Ammoniak-Lösungen, sowie die große Polarität zu verschiedenen Absorptionsmitteln. Ammoniak besitzt eine gute chemische Stabilität bei normalen Arbeitsbedingungen einer Kälteapparatur. Ein weiterer Vorteil ist die große Verdampfungsenthalpie. Ammoniak ist billig und überall verfügbar. Es greift Eisen, Kupfer und seine Legierungen nicht an, wenn es völlig rein ist. Ammoniak mit Wasser greift aber Kupfer sofort an.

Sicherheitstechnische Gesichtspunkte müssen allerdings bedacht werden; sein maximaler Arbeitsplatzkonzentrations - Wert (MAK) beträgt 50 ppm; seine Geruchsschwelle liegt bei 0,02 ppm (Hommel /60/), so daß es ein Leckwarnvermögen besitzt.

Ein Nachteil von Ammoniak ist sein niedriger Siedepunkt. Dadurch fallen z.B. bei einer Temperatur von 58 °C Drücke bis 25 bar an. Dies erhöht sowohl die Kosten als auch die Baugrößen der Anlage. Trotzdem hat für Festabsorptionsstoffe (Salze) kein anderer Stoff eine breitere Anwendung als Kältemittel gefunden.

### 4.2 Ammoniakate von Kalziumchlorid

#### 4.2.1 Kinetisches Verhalten der Ammoniakate

Wasserfreies Kalziumchlorid bildet mit Ammoniak vier bekannte stabile Komplexe, nämlich 8, 4, 2 und 1 mol Ammoniak je mol Kalziumchlorid. Im

Oктаамmoniakat, als der höchsten Konzentrationsstufe, findet sich also die Sättigungskonzentration.

Die Ammoniakaufnahme erfolgt bei konstanter Temperatur und konstantem Druck - dem sogenannten Plateaudruck. Es wird dabei die Absorptionswärme freigesetzt. Wird umgekehrt Wärme zugeführt, so wird bei konstanter Temperatur und konstantem Druck Ammoniak abgespalten.

Der Plateaudruck ist eine Funktion der Temperatur, die zwischen zwei benachbarten Abbaustufen konstant bleibt. Das bedeutet, daß sich das thermische Gleichgewicht aus der Beziehung zwischen Druck und Temperatur eines jeden Plateaus ergibt. Bild 4.1 zeigt die schematische Darstellung der Konzentrations-Druck-Isothermen.

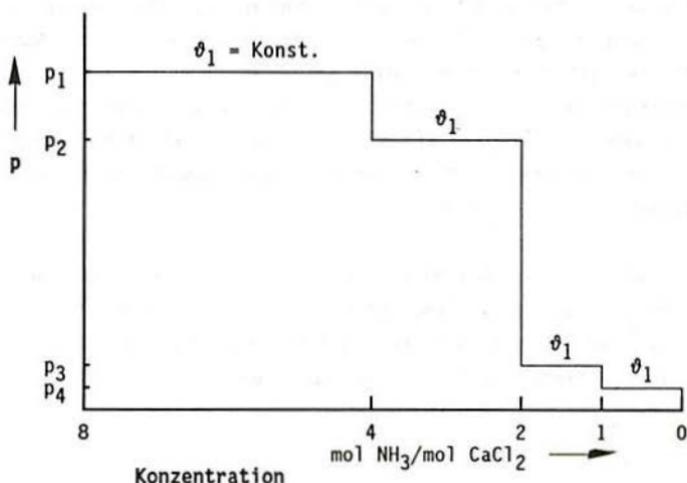
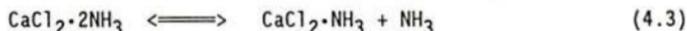
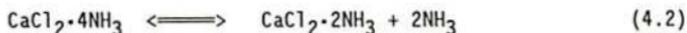


Bild 4.1: Konzentrations-Druckisothermen des  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ -Paares.

Die chemischen Reaktionen zwischen den beiden Reaktanten lassen sich durch die folgenden Gleichungen darstellen:





Die thermische Dissoziation von 2 mol auf 1 mol Ammoniak (Gl. 4.3) ist zwar möglich, sie liegt jedoch bei höheren Temperaturen (z.B. bei 750 mbar 180 °C, Gmelin /5/, Pascal /61/), so daß diese Abbaustufe nicht für Absorptionsprozesse geeignet ist. Es bleiben deshalb für die Anwendung in Absorptionskältemaschinen nur die zwei oberen Umwandlungsstufen; Oktaammoniakat zu Tetraammoniakat (und umgekehrt) und Tetraammoniakat zu Diammoniakat. Das bedeutet, daß bei jedem Austreibungs- oder Absorptionsvorgang sechs Moleküle Ammoniak je Molekül Salz für die Kälteerzeugung genutzt werden können (Gl. 4.1 und 4.2). Da die Molmasse von Kalziumchlorid 111 kg/kmol und von Ammoniak 17 kg/kmol beträgt, läßt sich maximal die Masse von 0,918 kg NH<sub>3</sub> je kg CaCl<sub>2</sub> für die Kälte-erzeugung verwenden.

Die Gesetze der Kinetik für heterogene monomolekulare reversible chemische Verbindungen erster Ordnung sind in /62/ bis /66/ beschrieben. Dieses gilt auch für die chemischen Reaktionen zwischen Kalziumchlorid und Ammoniak (Mehl /18/).

Die Differentialgleichung für die zeitliche Änderung der Konzentration  $c$  (Zeitgesetz) lautet:

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot (c_s - c) \quad (4.5)$$

worin  $c_s$  = Sättigungskonzentration

$k$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Diese Gleichung läßt sich auch auf der Basis der absorbierten oder desorbierten Masse  $m$  darstellen, mit  $m_s$  = Masse bei Sättigungszustand.

$$\frac{dm}{dt} = k \cdot (m_s - m) \quad (4.6)$$

Mit der Anfangsbedingung  $t = 0, m = 0$  ergibt sich nach Integration:

$$m = m_s \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (4.7)$$

Wegen des exponentiellen Verlaufs des Zeitgesetzes (Gl.(4.7)) wird der Sättigungszustand erst nach einer unendlichen Zeit erreicht. Die Reaktionszeit wird daher üblicherweise in Form der sogenannten Halbwertszeit  $t_{\frac{1}{2}}$  dargestellt. Dies ist die Zeit, in der die Hälfte der maximalen Masse reagiert. Nach Einführen der Bedingung  $m = m_s/2$  in die obige Gleichung folgt:

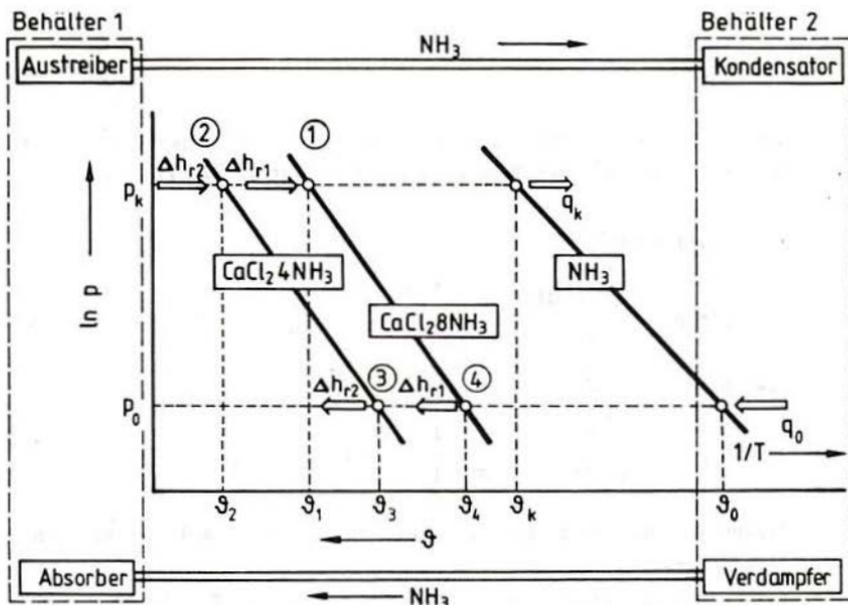
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 \quad (4.8)$$

#### 4.2.2 Thermische und kalorische Anforderungen an das Ammoniakat.

Eine einfache Darstellung der Gleichgewichtskurven des Ammoniakats, als Plateaudruck über der Temperatur bietet das  $\ln p - 1/T$  Diagramm (Bild 4.2). Das Diagramm zeigt den Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen für reines Ammoniak und Okta- bzw. Tetraammoniakat. Die Kurven heißen in dieser Darstellungsform die Van't Hoff'schen Geraden (Gleichgewichtsgersten) und beschreiben den Zusammenhang (Van't Hoff /67/)

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{H^*}{RT^2} \quad (4.9)$$

mit  $K$  = Gleichgewichtskonstante  
 $H^*$  = molare Reaktionsenthalpie  
 $R$  = Universelle Gaskonstante  
 $T$  = Thermodynamische Temperatur



**Bild 4.2:** Schematische Darstellung eines idealisierten Reaktionsverlaufes zwischen Kalziumchlorid und Ammoniak.

Die Gl. (4.9) ist der Ausdruck für das Gesetz der chemischen und physikalischen Gleichgewichte im Zustande hinreichender Verdünnung. Diese Gleichung läßt sich auch schreiben als:

$$d(\ln K)/d(1/T) = - H^*/R \quad (4.10)$$

Hierbei kann die Reaktionsenthalpie als unabhängig von der Temperatur angenommen werden, da sie nur in geringem Grade von ihr abhängt. Damit wird der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante K eine lineare Funktion des Kehrwerts der Temperatur (1/T).

Eine entsprechendes Gesetz erhält man nach einer Vereinfachung der Clausius-Clapeyron'schen Zustandsgleichung (Plank /68/)

$$H^* = T \cdot (V^{*n} - V^{*l}) \frac{dp}{dT} \tag{4.11}$$

wobei  $V^{*n} = R \cdot T/p$  und das molare Volumen der Flüssigkeit  $V^{*l}$  gegen das molare Volumen  $V^{*n}$  des Dampfes vernachlässigt werden kann.

Man erhält dann:

$$d(\ln p) = \frac{H^*}{R} \frac{dT}{T^2} = - \frac{H^*}{R} d \frac{1}{T} \tag{4.12}$$

bzw. nach Integration

$$\ln p = \frac{H^*}{R} \frac{dT}{T^2} = - \frac{H^*}{R} \frac{1}{T} + \text{const.}$$

Tragen wir nun  $\ln p$  über  $1/T$  bei konstantem  $H^*$  auf, so ergeben sich gerade Linien.

Integriert man (4.12) in den Grenzen  $p_1, p_2$  und  $T_1, T_2$  so ergibt sich die molare Reaktionsenthalpie folgendermaßen:

$$H^* = \ln \left[ \frac{p_1}{p_2} \right] \frac{R}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{R}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} (\ln p_1 - \ln p_2) \tag{4.13}$$

Aus den Druck- und Temperaturdifferenzen erhält man nach Gl. (4.13) die Reaktionswärme.

Die Reaktionswärme für die chemische Bindung von 2, 4 und 8 Molen Ammoniak (pro Mol  $\text{CaCl}_2$ ) bei 20 °C ist von Linge /15/ experimentell bestimmt worden. Die gemessenen Werte hat er mit den berechneten Werten (4.13) verglichen. Da sich gute Übereinstimmung zwischen den experimentell und theoretisch ermittelten Werten bei 20 °C ergab, hat er mit Hilfe der Gleichung (4.13) auch die Reaktionswärmen im Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C berechnet. Sie sind in der Literatur (/24/ bis /28/) für die Kältemaschinen-Berechnung anerkannt.

Die von Furrer /17/ im Temperaturbereich von 45 °C bis 110 °C gemessenen Reaktionswärmen weichen wenig von den berechneten Werten (Linge) ab.

Im Bild 4.2 ist auch schematisch ein idealisierter Reaktionsverlauf zwischen Kalziumchlorid und Ammoniak gezeigt. Es ist dabei eine 2-Behälteranordnung zugrunde gelegt: Austreiber/Absorber sind in einem Behälter vereinigt, Kondensator/Verdampfer im anderen. Die Pfeile geben an, ob Wärme zu- oder abgeführt wird.

Die Desorption des Ammoniaks aus dem Kalziumchlorid geschieht gleichzeitig mit der Kondensation des  $\text{NH}_3$ . Bei der Desorption im Austreiber muß Energie aufgebracht werden, welche bei der Absorption wieder freigesetzt wird.

Zu Beginn des Desorptionsvorganges befindet sich der Austreiber/Absorber auf der Temperatur  $\vartheta_1$  (Punkt 1, Bild 4.2). Beim hohen Druck  $p_k = \text{const.}$  (Kondensationsdruck des Ammoniaks) wird Wärme zugeführt. Bei Überschreiten der Gleichgewichtsggeraden (1, 4 des Oktaammoniakats), d.h. beim Verlassen der Gleichgewichtstemperatur  $\vartheta_g = \vartheta_1$  zu höheren Temperaturen hin, setzt bei konstantem Druck die Desorption von  $\text{NH}_3$  ein.

Fließt von außen ständig Wärme nach, wird so lange Ammoniak bei der entsprechenden Konzentrationsstufe desorbiert, bis kein  $\text{NH}_3$  mehr gebunden ist. Das Ammoniak wird im Kondensator bei der zu  $p_k$  gehörenden Kondensationstemperatur  $\vartheta_k$  verflüssigt. Die Reaktion kommt zum Stillstand, wenn keine Wärme mehr von außen zugeführt wird.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur wird die Gleichgewichtstemperatur (Punkt 2) auf der zweiten Gleichgewichtsggeraden erreicht. Bei konstantem Druck wird Ammoniak ausgetrieben, wobei die Salztemperatur  $\vartheta_2$  konstant bleibt bis das gesamte gebundene Ammoniak für die entsprechende Konzentrationsstufe freigesetzt ist.

Die Absorption von reinem Ammoniak in Kalziumchlorid ist mit Wärme-freisetzung verbunden. Damit ergibt sich bei konstantem Druck  $p_0$  (Verdampfungsdruck des  $\text{NH}_3$ ) der umgekehrte Verlauf der Temperatur wie beim

Austreibungsvorgang. Hierbei muß die Wandtemperatur (Kühltemperatur) etwas tiefer liegen als die Gleichgewichtstemperaturen  $\vartheta_3$  und  $\vartheta_4$  der entsprechenden zwei Konzentrationsstufen. Dies ist erforderlich, da Reaktionswärme abgeführt werden muß, um noch frei vorhandenes Ammoniak wieder absorbieren zu können. Die Verdampfung des Ammoniaks erfolgt bei der Temperatur  $\vartheta_0$ . Es wird also nur Ammoniak absorbiert, wenn die Wandtemperatur des Austreibers/Absorbers bei konstantem Druck unter die Gleichgewichtstemperatur sinkt.

### 4.3 Wärme- und Stoffübergang

Für eine nähere Betrachtung der Vorgänge bei gleichzeitiger Wärme- und Stoffübertragung in einer porösen Materialschicht kann von folgendem Modell ausgegangen werden.

Ein gasförmiger Stoff strömt über ein poröses Festbett und wird absorbiert.

Der Absorptionsprozeß (exotherme chemische Reaktion) bewirkt einen Wärme- bzw. Stoffstrom im porösen Material.

Dabei erfolgt ein Wärmetransport im Festmaterial durch konvektive Gasströmung, Wärmestrahlung und Wärmeleitung.

Wegen der nicht bekannten Wärmeaustauschfläche des porösen Materials muß man eine bestimmte Austauschfläche definieren und erhält einen modifizierten Wärmeübergangskoeffizienten. Zur Beschreibung des Wärmeübergangs unter dieser Annahme bei einer Wärmeaustauschfläche  $A$  und bei einer mittleren Temperatur des porösen Materials wird ein modifizierter Wärmeübergangskoeffizient gebildet:

$$\alpha_{\text{mod}} = \frac{\dot{Q}/A}{\Delta\vartheta} \quad (4.14)$$

Als Temperaturdifferenz  $\Delta\vartheta$  wird die zwischen einem mittleren Temperaturwert des Festmaterials  $\vartheta_{\text{Salz}}$  und der Temperatur der Wärmeaustauschfläche  $\vartheta_w$  gewählt. Ein ähnliches Verfahren benutzt Gnielinski /69/. Er hat den Wärmeübergangskoeffizienten in einem Schüttungsrohr berechnet,

dabei wurde die Differenz zwischen der mittleren Schüttungs- und Rohrwandtemperatur als Temperaturdifferenz gewählt.

Es folgt für eine definierte Wärmeaustauschfläche A

$$\alpha_{\text{mod}} = \frac{\dot{Q}/A}{\vartheta_w - \vartheta_{\text{Salz}}} \quad (4.15)$$

Die Diffusion im Festbett wird mit dem 1. Fick'schen Gesetz beschrieben, welches die Proportionalität zwischen dem Diffusionsstrom  $\dot{n}$  und dem Konzentrationsgradienten  $dc/dx$  mit folgendem Ausdruck darstellt (Kamenetzki /71/, Astarita /72/):

$$\dot{n} = -D A \frac{dc}{dx} \quad (4.16)$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient und A der Diffusionsquerschnitt.

Beim Stofftransport zwischen einer fluiden Phase und einer porösen Materialschicht wird unmittelbar an der Phasengrenze eine Grenzschicht gebildet, in welcher der Stofftransport durch Diffusion erfolgt. In dieser Grenzschicht der Dicke  $\delta$  kann der Konzentrationsverlauf in erster Näherung als linear angenommen werden (Wittenberger /73/).

Die Stoffübertragung von der fluiden Phase in die Phasengrenze erfolgt dann nach der Gleichung (4.16)

$$\dot{n} = -D A \frac{\Delta c_m}{\delta} \quad (4.17)$$

mit  $\Delta c_m$  als dem molaren Konzentrationsunterschied über die Grenzschicht hinweg. Der Quotient aus Diffusionskoeffizient D und Grenzschichtdicke  $\delta$  wird als Stoffübergangskoeffizient bezeichnet.

$$\beta = \frac{D}{\delta} \quad (4.18)$$

Damit erhält man aus Gleichung (4.17)

$$\dot{n} = - \beta A \Delta c_m \quad (4.19)$$

Setzt man anstelle des Stoffstroms  $\dot{n}$  einen Massenstrom  $\dot{m}$  und anstelle der Stoffkonzentration  $\Delta c_m$  eine Massenkonzentration  $\Delta C$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ), so ergibt sich ein modifizierter Stoffübergangskoeffizient  $\beta_{\text{mod}}$ :

$$\beta_{\text{mod}} = - \frac{\dot{m}}{A \Delta C} \quad (4.20)$$

In einem abgeschlossenen System, wie es hier vorliegt, ist das treibende Potential, die Konzentrationsdifferenz, zeitlich veränderlich. Sie ändert sich von einem Anfangswert  $\Delta C_{m0}$  auf den Endwert  $\Delta C_{m\infty} = 0$ .

## 5. Experimentelle Untersuchungen

### 5.1 Die Versuchsanlage

#### 5.1.1 Aufbau

Es wurde eine möglichst einfache Versuchsanlage gewählt. Sie besteht aus zwei Behältern, einem Austreiber/Absorber und einem kombinierten Kondensator/Verdampfer. Die Behälter sind Glasrohre, sie stehen senkrecht und sind durch eine Stahlrohrleitung miteinander verbunden. In Bild 5.1 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

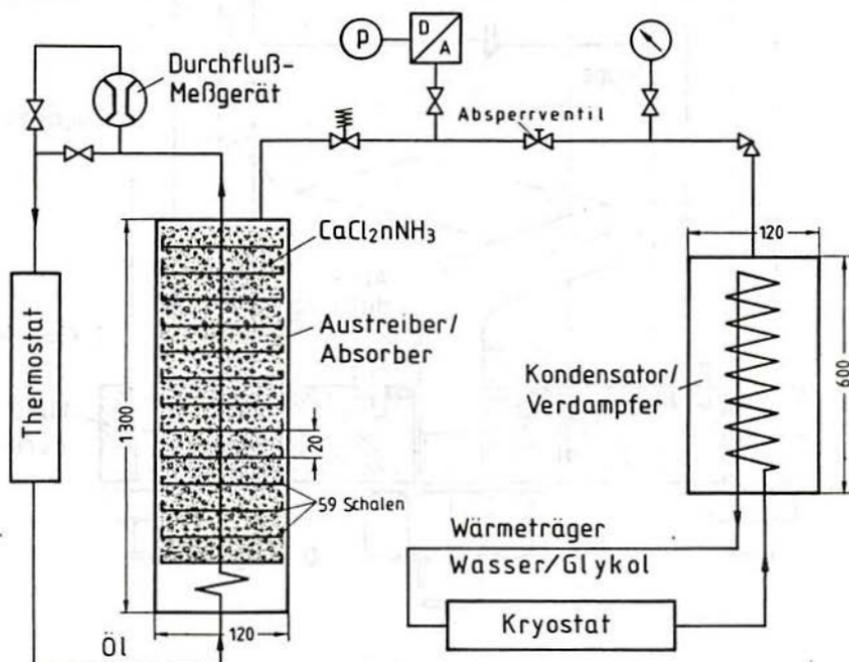


Bild 5.1: Schematische Darstellung der Versuchsanlage.

In den Glasrohren läßt sich einerseits die Veränderung des Feststoffes beobachten und andererseits das kondensierte Ammoniak leicht messen.

### 5.1.1.a Beschreibung des Austreibers/Absorbers

Der Austreiber/Absorber-Glaszylinder ist 1300 mm hoch, er hat einen Außen- und Innendurchmesser von 120 mm bzw. 102 mm. Beide Enden des Glaszylinders sind mit je einem 25 mm dicken Metalldeckel (normaler Baustahl, Bild 5.2 und 5.4, S.29) versehen.

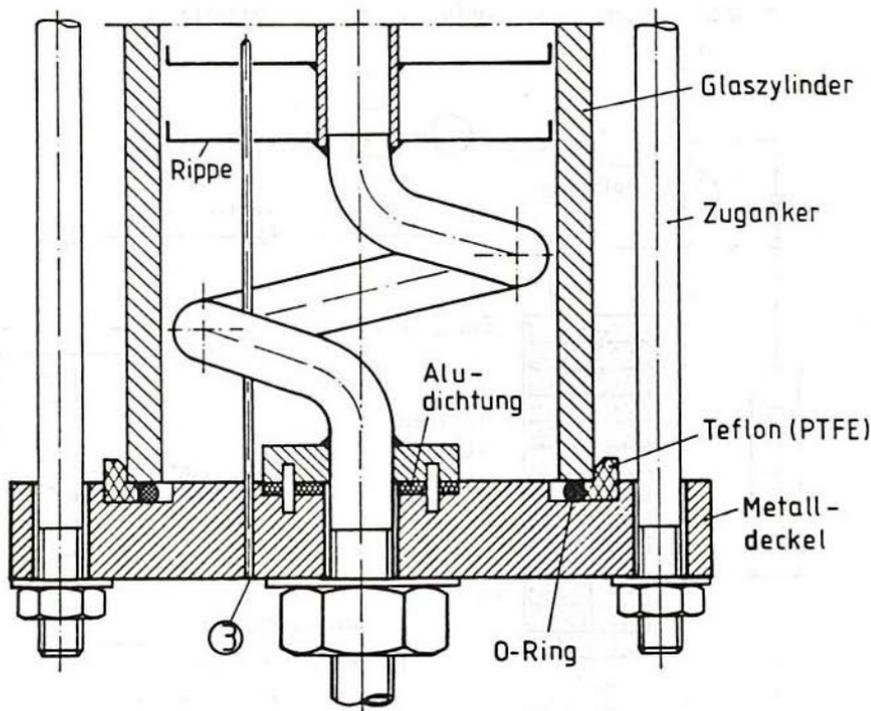


Bild 5.2: Darstellung des unteren Teils des Austreibers/-Absorbers.

Die Dichtung Glas/Metall erfolgt mit einem glasfaserverstärkten PTFE (Teflon) O-Ring und einem weiteren O-Ring aus Äthylen-Propylen, die beide in einer Nut liegen, (Bild 5.2).(\*)

Konzentrisch im Austreiber/Absorberglasrohr befindet sich ein Stahlrohr (normaler Baustahl) von der Länge 1200 mm, einem Außen- und Innendurchmesser von 21.3 mm bzw. 16 mm. Auf diesem Stahlrohr sind 59 ringförmige Schalen (normaler Baustahl) befestigt. Schalen und Rohr sind miteinander verschweißt. Der Abstand der äquidistant angeordneten Schalen ist 20 mm, der Schalendurchmesser beträgt 98 mm .

Das untere Ende des Rohres ist spiralförmig gewunden, um die Längsausdehnung aufzunehmen (Bild 5.2).

Am oberen Ende des Austreibers/Absorbers ragt das freie Ende des Rohres aus dem Metalldeckel heraus und ist mit ihm verschweißt.

Eine Aluminiumdichtung sorgt am unteren Deckel für die dichte Herausführung des Spiralrohres.

Beide Metalldeckel werden von 8 Zugankern (Durchmesser 12 mm) auf die Glaszylinderenden gepreßt.

Um die unterschiedliche Längenänderung (Wärmeausdehnung) des Glaszylinders und der Stahlstäbe ausgleichen zu können, ist das obere Ende jedes Zugankers mit einer Tellerfedersäule versehen.

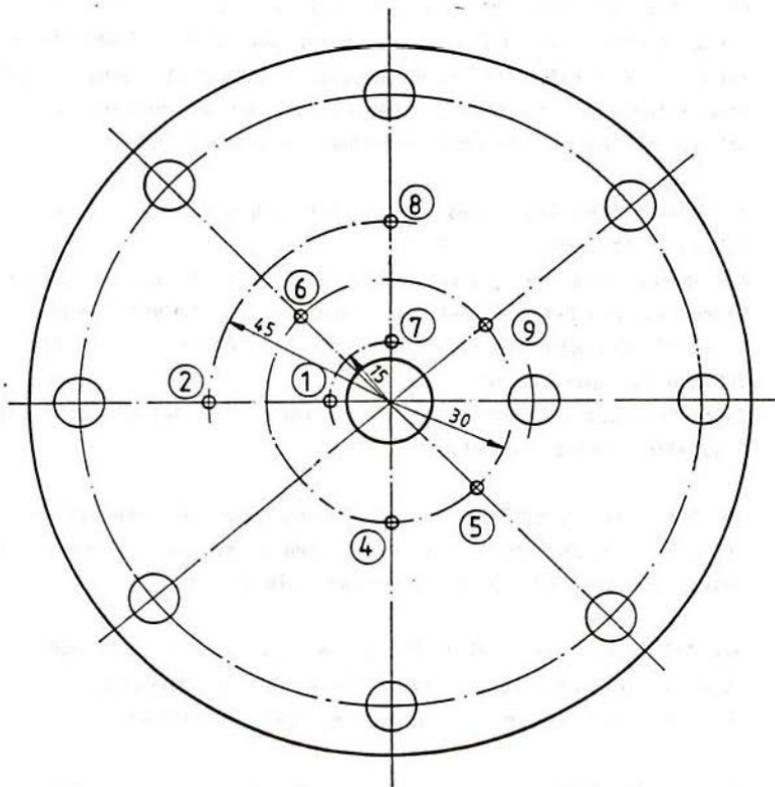
Die Tellerfedersäulen (DIN 2092, /74/) bestehen aus 14 wechselsinnig angeordneten Tellerfederpaketen. Jedes Tellerfederpaket ist aus zwei einzelnen (gleichsinnig angeordneten) Tellern gebildet.

Die im Austreiber/Absorber (sowie im Kondensator/Verdampfer) angebrachten Themoelemente (zur Temperaturmessung) befinden sich in Edelstahlröhrchen, deren Außen- und Innendurchmesser 2 mm bzw. 1,5 mm beträgt. Sie durchstoßen den oberen nicht abnehmbaren Metalldeckel des Austreibers/Absorbers bzw. den des Kondensators/Verdampfers, ragen in die Glaszylinder mit einer bestimmten unterschiedlichen Länge hinein und bilden die verschiedenen Temperaturmeßstellen. Sie wurden an die

---

(\*) Konstruktionszeichnung mit detaillierten Angaben befindet sich im Anhang A1

Metalldeckel mittels des Elektronenstrahlschweißverfahrens eingeschweißt. Die Schweißnähte wurden mittels eines Helium-Lecksuchgeräts unter hohem Vakuum auf Dichtigkeit geprüft. Bild 5.3 zeigt den oberen Metalldeckel des Austreibers/Absorbers mit der Lage der Temperaturmeßröhrchen.



**Bild 5.3:** Darstellung des oberen Metalldeckels des Austreibers/Absorbers mit der Anordnung der eingeschweißten Edelstahlröhrchen.

Die Edelstahlröhrchen durchstossen, je nach Länge, mehrere der im Glaszylinder äquidistant angeordneten Schalen. Die Bohrungen in den Schalen haben einen Durchmesser von 3 mm, so daß zwischen Röhrchen und durchstossenen Schalen ein Spalt bleibt, der Wärmeleitung von den Schalen zum Röhrchen unterbindet.

Der Austreiber/Absorber ist überall wärmegeklämt. Seine Wärmedämmung besteht aus einer 50 mm dicken zylindrischen Steinwollschicht, die mit einer 25 mm dicken Schaumstoffschicht (Armaflex) umhüllt ist.

Eine dünne Aluminiumfolie umgibt die Wärmedämmung außen als Strahlungsschutz.

#### 5.1.1.b Beschreibung des Kondensators/Verdampfers.

Der zweite Glaszylinder hat eine Höhe von 600 mm, einen Außen- und Innendurchmesser von 120 mm bzw. 102 mm. Dieser Kondensator/Verdampfer Glaszylinder ist ebenso abgedichtet wie der Austreiber/Absorber. Im Innern befindet sich ein Spiralrohr mit einem Außen- und Innendurchmesser von 12 mm bzw. 10 mm und der ungewendelten Länge von 3200 mm. Es hat 20 Windungen mit einem Durchmesser von 80 mm und einem äquidistanten Abstand von 20 mm.

Das Spiralrohr dient als Wärmeaustauscher für die Kondensation und Verdampfung des Kältemittels ( $\text{NH}_3$ ). Seine beiden Enden durchstossen den unteren Metalldeckel wie die Abb. 5.1, S.23 zeigt und sind mit ihm verschweißt.

Der Kondensator/Verdampfer ist ebenfalls überall wärmegeklämt. Seine Wärmedämmung besteht aus einer 35 mm dicken Styroporschicht, die von einer 16 mm dicken Schaumstoffschicht umschlossen ist.

In der Wärmedämmung des Kondensators/Verdampfers ist ein 30 mm breites und 450 mm hohes Fenster freigelassen zum Ablesen des Ammoniak-Flüssigkeitsspiegels.

Ferner ist in der Verbindungsrohrleitung (Kältemittelleitung) zwischen den beiden Glaszylindern ein Sicherheitsventil (Fabr. Herl Typ T21, Druckbereich 4,5 bis 40 bar) angebracht, das bei einem Druck von 25 bar öffnet. Das Sicherheitsventil ist nach DIN 50049-31A technisch überprüft. Die Kältemittelleitung ist mit einer 30 mm dicken Steinwollschicht wärmegeklämt, die von einer 12 mm dicken Schaumstoffschicht umschlossen ist.

Beide Glaszylinder wurden in einem Prüfstand auf Druck bei einer Temperatur von 150 °C geprüft. Der maximale Druck bei der Prüfung betrug 30 bar. Nach mündlicher Angabe des Herstellers können die gelieferten Glaszylinder einem Druck von 35 bar bei Temperaturen bis zu 200 °C standhalten.

### 5.1.2 Befüllung

Die Füllung des Austreibers/Absorbers mit reinem  $\text{CaCl}_2$  ist problematisch, da dieses sehr stark hygroskopisch ist. Die Füllung mit 1.7 kg fein gekörntem entwässertem Salz(\*) wurde innerhalb sehr kurzer Zeit (ca. 5 Minuten) in einer Klimakammer vorgenommen, deren relative Feuchtigkeit etwa 20% betrug. Das Kalziumchlorid wurde auf die 58 kreisförmigen Schalen verteilt. Es wurde locker etwa 8 mm hoch aufgeschüttet. Bei einem Schalenabstand von 20 mm verhält sich das vom Salz eingenommene Volumen zum Gesamtvolumen des Austreibers/Absorbers etwa 1:4. Im Bild 5.4 ist der obere Teil des Austreibers/Absorbers nach der Füllung mit dem reinen Salz gezeigt. Die oberste Schale wurde frei gelassen, da sie sich dicht (28 mm) an der Öffnung für die Kältemittelzufuhr am Metalldeckel befindet und befürchtet wurde, daß bei der Quellung des  $\text{CaCl}_2$  die Öffnung für die  $\text{NH}_3$  - Zufuhr verstopft oder zumindest die Kältemittelzufuhr teilweise beeinträchtigt werden könnte. Die Versuchsanlage wurde nach Beendigung der Füllung mit Stickstoff auf Dichtigkeit geprüft.

---

(\*) Die Typenanalyse des  $\text{CaCl}_2$  (Fa. Merck) ist im Anhang A2 angegeben.

Um den Kondensator/Verdampfer mit dem Kältemittel ( $\text{NH}_3$ ) befüllen zu können, ist eine Evakuierung der gesamten Versuchsanlage und das Trocknen des  $\text{CaCl}_2$ -Salzes auf den 58 Schalen erforderlich.

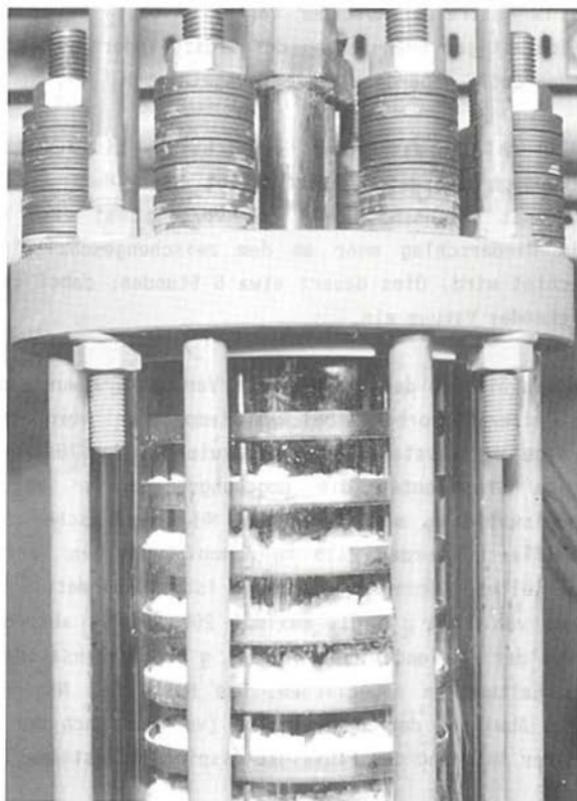


Bild 5.4: Darstellung des oberen Teils des Austreibers/Absorbers nach der Füllung mit reinem Salz ( $\text{CaCl}_2$ ).

Zur Kontrolle der Wasserabgabe und um das Trocknen zu beschleunigen, wurde zwischen der Vakuumpumpe und dem Austreiber/Absorber ein doppelwandiges Glasgefäß eingebaut, dessen Innenseite mit Eis bzw. Eiswasser gefüllt war.

Die Zwischenschaltung des Glasgefäßes und die Abkopplung des Verflüssigers/Verdampfers konnte mittels eines Eckabsperrentils in der Kältemittelleitung bewerkstelligt werden (siehe Bild 5.1, S.23).

Das im Austreiber/Absorber verteilte  $\text{CaCl}_2$  wurde bis auf  $130^\circ\text{C}$  bei gleichzeitiger Evakuierung des Glaszylinders erhitzt. Dabei wurde das an das  $\text{CaCl}_2$  gebundene Wasser ausgetrieben.

Der überhitzte Wasserdampf erreicht das bis auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlte doppelwandige Glasgefäß, verflüssigt sich darin und bleibt dort als Kondensat bestehen. Der Trockenvorgang ist erst dann beendet, wenn kein Niederschlag mehr an dem zwischengeschalteten Kondensator beobachtet wird. Dies dauert etwa 5 Stunden; dabei stellt sich ein ausreichendes Vakuum ein.

Die Evakuierung des Kondensators/Verdampfers wurde nach Abkopplung des Austreibers/Absorbers bei Raumtemperatur vorgenommen. Der spiralförmige Wärmeaustauscher im evakuierten Verflüssiger/Verdampfer wurde einige Grad unter die Umgebungstemperatur abgekühlt. Aus einer handelsüblichen mit flüssigem  $\text{NH}_3$  technischer Qualität gefüllten Stahlflasche wurden 2.15 kg Ammoniak in den Verflüssiger/Verdampfer eingeleitet. Diese Ammoniakmasse ist stöchiometrisch bestimmt: Da eine Menge von 1700 g  $\text{CaCl}_2$  maximal 2080 g  $\text{NH}_3$  absorbieren kann, bleibt stets der fehlende Rest von 70 g im Kondensator/Verdampfer, um die Druckhaltung zu ermöglichen. Die Masse des  $\text{NH}_3$  lässt sich entweder durch Abwiegen der Stahlflasche (vor und nach der  $\text{NH}_3$ -Entnahme) oder aus der Änderung des Flüssigkeitsspiegels bestimmen.

## 5.2 Meßmethode und Meßtechnik

### 5.2.1 Temperaturmessung

Die Temperaturmessungen im Austreiber/Absorber erfolgen direkt mittels mehrerer Thermoelemente, die im Salz und an der Schalenoberfläche angebracht sind. Im Kondensator/Verdampfer wird durch einen Meßfühler die Temperatur des flüssigen Ammoniaks gemessen.

Sämtliche aus Nickelchrom/Nickel-Draht (Durchmesser jeweils 0,2 mm) bestehenden Thermopaare wurden für Temperaturen zwischen  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Genauigkeit von 0,04 K kalibriert.

Als Referenzthermometer für die Kalibrierung im Temperaturbereich von  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde ein geeichtes Quecksilber-Thermometer mit einer Ablesegenauigkeit von  $\pm 0,02\text{ K}$  benutzt. Zur Kalibrierung der Thermopaare zwischen den Temperaturen  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  sowie im Temperaturbereich von  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde ein Digital Quarz-Thermometer (Fabr. H.P. Model 2804 A) verwendet. Die absolute Meßunsicherheit des Quarz-Thermometers zwischen den Temperaturen  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt 0,04 K. Als Referenztemperatur diente ein Eis-Wasser-Gemisch, wobei auch das Eis aus destilliertem und deionisiertem Wasser stammt. Die Schmelztemperatur wurde mit einem geeichten Nullpunkt-Thermometer, von der Ablesegenauigkeit  $\pm 0,01\text{ K}$  gemessen.

Die Thermospannung wurde an einem Digital-Voltmeter (Fabr. Schlumberger 7081) abgelesen, das über einen Meßstellenumschalter wahlweise auf jedes Thermoelement geschaltet werden konnte. Aus den Meßwerten sämtlicher Thermoelemente wurde mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ein Polynom dritten Grades als Ausgleichskurve bestimmt. Im Anhang A3 sind die Koeffizienten der Ausgleichskurve aufgeführt.

Bild 5.5 zeigt den Austreiber/Absorber mit der Anordnung der Temperaturmeßstellen. Sie sind in verschiedenen Höhen angebracht.

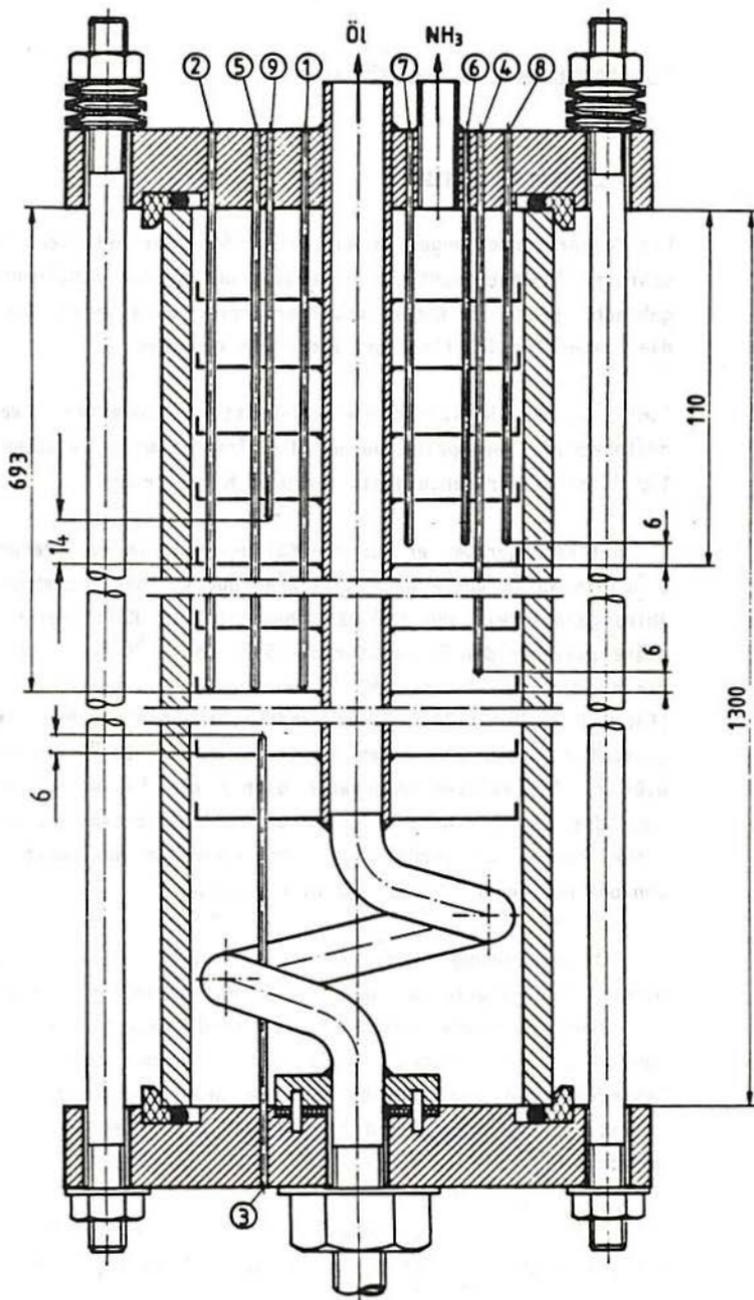


Bild 5.5: Darstellung des Austreibers/Absorbers

Die Temperatur im  $\text{CaCl}_2$ - Salz wird an 6 Stellen und zwar von den Thermoelementen 3, 4, 6, 7, 8 und 9 gemessen. Die Meßstellen 6, 7 und 8 befinden sich auf gleicher Höhe. Der Abstand der Meßstellen vom oberen Metalldeckel beträgt 104 mm.

Um den Temperaturgradienten im Salz einer Schale in axialer Richtung zu messen, waren die Meßstellen 6 und 9 in der selben Salzschrift auf dem selben Radius aber in unterschiedlicher Höhe eingebaut worden.

Zur Messung der Schalentemperatur wurden die Meßstellen 1, 2, und 5 mit einem Abstand vom oberen Metalldeckel von 693 mm und unterschiedlichen radialen Abständen von der Achse eingebaut. (siehe Bild 5.3, S.26).

Um einen guten thermischen Kontakt zwischen Stahlröhrchen und Meßperle der Thermoelemente herzustellen, wurden einige Tropfen Paraffinöl in die Röhrchen hineingespritzt.

### 5.2.2 Druckmessung

Zur Messung des Drucks des in der Kältemittelleitung strömenden Ammoniakdampfes diente ein Feinmeßmanometer (Fabr. Haenni, Güteklasse 0,6 und Meßbereich 0 bis 25 bar) sowie ein piezoresistiver Druckaufnehmer (Fabr. Keller, Güteklasse 0,1 und Meßbereich 0 bis 20 bar).

Das vom Aufnehmer erzeugte elektrische Signal, welches dem Druck proportional ist, erscheint über einen Analog/Digital-Wandler als Anzeige in der Druckeinheit bar. Der Druckaufnehmer wurde vom Deutschen Kalibrierdienst geeicht.(\*)

Die Verbindungsrohre zwischen Kältemittelleitung und Druckmeßgerät sind in U-Form gefertigt. Die kurzen U-förmigen Rohrstücke sind mit flüssigem, kondensiertem Ammoniak gefüllt und schirmen somit die temperaturempfindlichen Geräte vom strömenden überhitzten Ammoniakdampf ab. Damit wird eine Beeinflussung der Geräte vermieden; die Druckmeßstelle ist immer auf Umgebungstemperatur.

---

(\*) Im Anhang A4 sind die Kalibrierungswerte des Druckaufnehmers aufgeführt.

### 5.2.3 Ammoniakmenge

Die Menge des freien Ammoniaks wird in Abhängigkeit vom Druck, von der Temperatur und der Höhe des Flüssigkeitsspiegels im Verflüssiger/Verdampfer aus Volumen und Dichte bestimmt.

Das Volumen des flüssigen Ammoniaks wird aus der Höhe des Flüssigkeitsspiegels bestimmt, der an einem an der Außenwand des Kondensators/Verdampfers angebrachten Maßband abgelesen wird.

Um das Volumen im Glaszylinder abhängig von der Höhe zu erhalten, wurde der senkrecht stehende Verflüssiger/Verdampfer mit Hilfe einer Wasserwaage ins Lot gebracht und eine abgewogene Masse destillierten Wassers der Temperatur 20 °C in den Glaszylinder eingefüllt. Das Maßband wurde markiert, nachdem sich der Wasserspiegel eingestellt hatte.

Die Masse des eingebrachten Wassers wurde mit einer genauen elektronischen Laborwaage (Fabr. Sartorius) gewogen, die Ablesegenauigkeit betrug 0,01 g.

Die Kalibrierung bei einem Wasserstand wurde mehrmals wiederholt und dann der Mittelwert aus allen Messungen berechnet. Da die Stoffwerte von Wasser sehr gut bekannt sind, kann man aus der im Kondensator enthaltenen Masse das Volumen berechnen.

### 5.2.4 Wärmestrom

Die von einem Thermostaten abgegebene Austreiber- und Absorptionswärmeleistung  $\dot{Q}$  ist direkt proportional dem Massenstrom  $\dot{m}$ , der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  und der Differenz zwischen Austritts- und Eintrittstemperatur ( $\vartheta_i - \vartheta_o$ ) des Wärmeträgers:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot (\vartheta_i - \vartheta_o) \quad (5.1)$$

Als Wärmeträger dient Thermoöl (Marlotherm S, Fabr. Hüls), das in einem Kreislauf umgewälzt wird. Der Kreislauf besteht aus einem Thermostaten mit Arbeitstemperatur zwischen 20 °C und 200 °C (Fabr.

Haake), einem Pufferbehälter (30 l), einem Durchflußmeßgerät und einer Rücklaufleitung. Der Pufferbehälter befindet sich zwischen dem Thermostaten und dem Austreiber/Absorber, um die Temperaturschwankungen des Thermoölstromes zu eliminieren (siehe Bild 5.6).

Der Massenstrom des Thermoöls wird durch einen kalibrierten Schwebekörperdurchflußmesser bestimmt. Zur Kalibrierung des Durchflußmeßgerätes wurde der Ölstrom in einen sich außerhalb des Kreislaufes befindenden Behälter geleitet und die Zeit gestoppt. Die aufgefangene Ölmasse wurde auf einer elektronischen Präzisionswaage gewogen, deren Ablesegenauigkeit 1 g betrug.

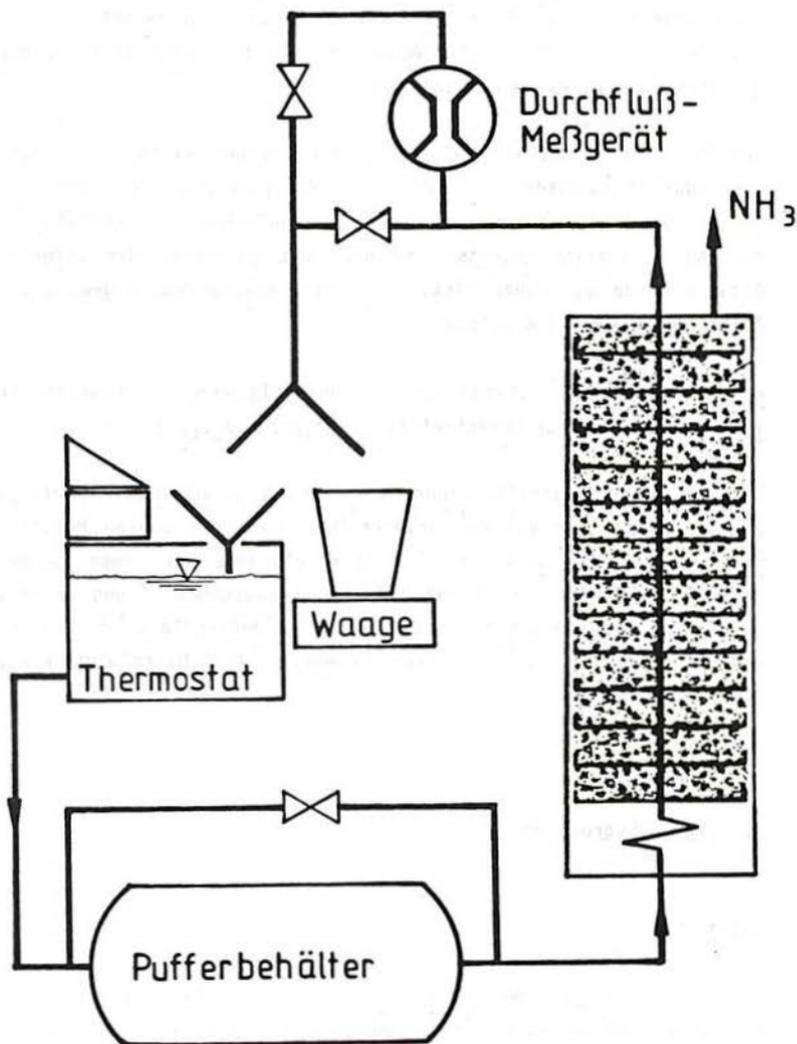
Die spezifische Wärmekapazität des Thermoöls wird als Funktion seiner mittleren Temperatur berechnet  $[(\vartheta_i + \vartheta_o)/2 = \vartheta_{\text{mitt}}]$ .

Die Ein- und Austrittstemperaturen des Öls am Austreiber/Absorber werden unmittelbar vor dem unteren bzw. nach dem oberen Metalldeckel des Glaszylinders gemessen. Die Thermoelemente zur Temperaturmessung sind in Edelstahlröhrchen mit 1,5 mm Innendurchmesser und einer Wandstärke von 0,25 mm untergebracht. An jeder Meßstelle sind zwei Thermoelemente angebracht, aus deren Meßwerten ein Mittelwert errechnet wird.

### 5.3 Versuchsprogramm

#### 5.3.1 Desorption

Die Untersuchungen der Desorptions- und Absorptionsvorgänge von Ammoniak an Kalziumchlorid beziehen sich auf zwei Konzentrationsstufen des Arbeitsstoffpaares. Während des Austreibungsprozesses wird in der ersten Stufe das gesättigte Okta- zu Tetraammoniakat zerlegt und in der nächsten Stufe wird aus dem Tetra- das Diammoniakat erzeugt.



**Bild 5.6:** Schematische Darstellung des Ölskreislaufes mit der Kalibriereinrichtung des Durchflußmeßgerätes.

Die Desorption von Okta- zu Tetraammoniakat wurde bei 9 verschiedenen Drücken zwischen 3.2 bar und 16 bar durchgeführt. Die Umwandlung von Tetra- zu Diammoniakat wurde bei 8 unterschiedlichen Drücken zwischen 3,4 bar und 16 bar durchgeführt.

Der Ablauf der Desorption, sowohl von Okta- zu Tetra- als auch von Tetra- zu Diammoniakat, wurde bei jedem Druck bei 4 verschiedenen Temperaturen oberhalb der Gleichgewichtstemperatur untersucht.

Tabelle 5.1 und 5.2 geben eine Übersicht über die Versuchsbedingungen. Die Gleichgewichtstemperatur wurde aus der Literatur als Mittelwert aus den Arbeiten von Linge /15/ und Furrer /17/ ermittelt.

P <sub>G</sub> bar	θ <sub>G</sub> °C	θ °C			
3.2	54.0	59.6	61.9	63.9	66.5
4.1	59.2	63.6	65.4	69.1	70.9
7.6	74.2	77.8	81.2	82.7	86.9
9.9	81.1	83.3	87.7	91.7	94.6
10.7	83.1	86.0	88.8	90.5	94.5
11.7	84.8	85.6	89.0	94.3	100.0
12.4	87.0	88.8	92.3	96.0	98.0
13.9	90.0	91.1	93.9	96.0	98.3
16.0	94.0	98.9	101.9	104.7	107.3

**Tabelle 5.1:** Desorption von Okta- zu Tetraammoniakat bei konstantem Druck und 4 verschiedenen Temperaturen oberhalb der Gleichgewichtstemperatur.

Um eine mögliche Zyklusabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und des Wärme- und Stoffübergangskoeffizienten während der Desorption von Okta- zu Tetraammoniakat festzustellen, wurden die Versuche bei den Drücken 9.9, 10.7, 11.7 und 12.4 bar bei zwei Temperaturen oberhalb der Gleichgewichtstemperatur nach dem 231-ten Zyklus wiederholt. Hierbei wird jeder Austreibungs - bzw. Absorptionsvorgang als ein Zyklus definiert.

Bei der Desorption von Tetra- zu Diammoniakat wurden entsprechend die Versuche bei den Drücken 8.2, 9.2, 10.4 und 11.3 bar wiederholt.

$p_G$ bar	$\vartheta_G$ $^{\circ}C$	$\vartheta$ $^{\circ}C$			
3.4	68.1	81.1	82.1	83.6	86.8
4.2	73.0	83.8	86.3	88.7	90.9
8.2	89.6	99.3	102.3	105.2	108.6
9.2	92.6	100.6	104.1	106.7	109.7
10.4	95.5	103.0	105.3	107.8	110.5
11.3	97.7	106.8	108.4	110.4	112.6
13.9	103.6	111.8	113.4	115.5	118.8
16.0	108.2	115.8	117.7	124.1	127.4

Tabelle 5.2: Desorption von Tetra- zu Diammoniakat bei konstantem Druck und 4 verschiedenen Temperaturen oberhalb der Gleichgewichtstemperatur.

### 5.3.2 Absorption

Es wurde die Absorptionsgeschwindigkeit bei der Überführung von Di- zu Tetraammoniakat und von Tetra- zu Oktaammoniakat gemessen. Die Absorption von Di- zu Tetraammoniakat wurde bei den selben Drücken wie die Desorption durchgeführt. Die Absorption von Tetra- zu Oktaammoniakat wurde bei 7 Drücken im Bereich von 3.2 bis 16 bar durchgeführt. Tabelle 5.3 und 5.4 geben eine Übersicht über die Absorptionsversuche.

Um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zyklenzahl festzustellen, wurde der Absorptionsvorgang für die Überführung von Di- zu Tetraammoniakat bei den Drücken 3.15, 3.4, 4.2 4.5 und 8.20 bar unter den gleichen Bedingungen nach dem 231-ten Zyklus wiederholt. Entsprechend wurde bei der Überführung von Tetra- zu Oktaammoniakat bei den Drücken von 2.9, 3.2, 4.1, und 7.6 bar verfahren.

$p_G$ bar	$\vartheta_G$ °C	$\vartheta$ °C				
3.2	54.0	48.7	48.6	48.1	47.4	46.7
4.1	59.2	53.3	52.5	52.2	50.8	49.6
7.6	74.2	67.3	65.8	64.4	63.1	
9.9	81.1	71.7	71.2	70.0	68.8	
12.4	87.0	79.1	78.7	77.2	76.5	
13.9	90.0	80.6	79.6	77.7	76.8	
16.0	94.0	83.0	81.8	80.1		

**Tabella 5.3:** Versuche zur Absorption von Tetra- zu Oktaammoniakat bei konstantem Druck und verschiedenen Temperaturen unterhalb der Gleichgewichtstemperatur.

$p_G$ bar	$\vartheta_G$ °C	$\vartheta$ °C			
3.4	68.1	57.4	55.1	54.0	
4.2	73.0	62.2	60.5	59.3	58.0
8.2	89.6	83.5	81.8	79.9	78.3
9.2	92.6	85.2	84.8	83.4	81.5
10.4	95.5	89.3	88.3	86.4	83.9
11.3	97.7	90.6	89.6	88.9	87.1
13.9	103.6	95.3	94.4	93.2	90.9
16.0	108.2	101.9	100.8	99.8	97.0

**Tabella 5.4:** Versuche zur Absorption von Di- zu Tetraammoniakat bei konstantem Druck und verschiedenen Temperaturen unterhalb der Gleichgewichtstemperatur.

## 5.4 Versuchsdurchführung

### 5.4.1 Desorption

Vor der Durchführung eines Versuchs war eine Vorbereitungszeit von 2 bis 3 Stunden erforderlich.

Vor Beginn des Austreibungs Vorgangs ist die Verbindung zwischen Austreiber/Absorber und Kondensator/Verdampfer durch das Absperrventil getrennt (Bild 5.1, S.23).

Der Kondensator/Verdampfer-Kreis wird mit dem Wärmeträger einem Wasser-Glykol-Gemisch und einem Kryostaten einige Grad unter die angestrebte Kondensationstemperatur abgekühlt. Diese Temperaturdifferenz ist erforderlich, um die Kondensationswärme abzuführen. Im Kondensator/Verdampfer ergibt sich dabei ein Druck, der gleich dem Dampfdruck des flüssigen Rest-Ammoniaks (ca. 70 g) im Behälter ist.

Der Austreiber/Absorber wird mithilfe des Thermostaten so erwärmt, daß sein Druck gleich dem des Kondensators/Verdampfers ist (Bild 4.2, S.17, Punkt 1).

Dann wird das Öl im Thermostaten um 30 bis 40 K über die Gleichgewichtstemperatur im Austreiber/Absorber erhitzt. Der Durchfluß durch den Austreiber/Absorber ist dabei unterbunden. Anschließend wird das Absperrventil zwischen Austreiber/Absorber und Kondensator/Verdampfer geöffnet und auch das erhitzte Öl durch den Austreiber/Absorber geleitet.

Wegen der nunmehr erhöhten Arbeitstemperatur erhöht sich auch der Druck um etwa 200 mbar; dieser erhöhte Druck bleibt über den gesamten Versuch sehr gut konstant.

Da der Wärmebedarf am Anfang des Desorptionsprozesses im Austreiber/Absorber sehr groß ist, weil viel Ammoniak ausgetrieben wird und die Massen des Austreibers/Absorbers weiter erwärmt werden (um 1 - 10 K), nimmt die Temperatur des Thermoöls im Thermostaten sehr rasch ab (innerhalb 30 sec. um etwa 20 K). Die Schalentemperatur erhöht sich bis zum gewünschten Wert und wird durch Nachregeln des Thermostaten konstant gehalten, dies geschieht innerhalb von 2 bis 3 Minuten.

Die Öltemperatur liegt bei Versuchsbeginn etwa 15 K über der eingestellten Schalentemperatur, am Ende etwa 8 K, weil immer weniger  $\text{NH}_3$  ausgetrieben wird.

Um den Temperaturgradienten in der Salzschrift in axialer Richtung klein zu halten, wurde der Durchsatz des durch den Wärmeaustauscher fließenden Thermoöls relativ hoch (6 bis 7 l/min.) gewählt. Der Temperaturgradient in axialer Richtung wurde vernachlässigt.

Die Dauer des Versuchs liegt zwischen 120 und 300 Minuten.

#### 5.4.2 Absorption

Vor Beginn des Absorptionsprozesses ist die Verbindung zwischen Austreiber/Absorber und Kondensator/Verdampfer ebenfalls geschlossen. Das Wasser-Glykol-Gemisch, das durch den Spiralrohrwärmeaustauscher im Kondensator/Verdampfer strömt, wird im Kryostat einige Grad über die gewünschte Verdampfungstemperatur aufgeheizt, dabei stellt sich der zugehörige Verdampfungsdruck ein. Diese Temperaturdifferenz ist erforderlich, um die Verdampfungswärme zuzuführen.

Der Austreiber/Absorber wird mit dem Thermoölkreislauf bis auf einige Grad unter die vorgesehene Gleichgewichtstemperatur des Ammoniakates aufgeheizt. Die Temperatur muß mindestes 25 K über der Umgebungstemperatur liegen. Danach wird das Thermoölbad (ohne Kreislauf) um etwa 20 K unter die Gleichgewichtstemperatur abgekühlt. Der Versuch beginnt mit dem Einschalten des Ölkreislaufs und dem Öffnen des Absperrventils in der Verbindungsleitung zwischen Austreiber/Absorber und Kondensator/Verdampfer.

Etwa 5 bis 10 Minuten nach der Verbindung des Absorbers mit dem Verdampfer stellt sich der stationäre Zustand ein; d.h. der Verlauf des Prozesses erfolgt bei konstantem Arbeitsdruck und entsprechend konstanter Schalentemperatur. Die Temperatur des Thermostaten wird wieder geregelt, um die Schalentemperatur konstant zu halten.

Die Versuchsdauer liegt zwischen 120 und 300 Minuten.

Die Messungen bei den Austreibungs- und Absorptionsvorgängen gelten erst dann als beendet, wenn mindestens 75% der maximal möglichen Ammoniakmasse bei den entsprechenden Konzentrationsabstufungen umgesetzt worden sind.

Bei einer Füllmenge von 1700 g  $\text{CaCl}_2$  ergibt sich die maximal mögliche Ammoniakmasse bei Desorption von Okta- auf Tetraammoniakakt zu

$$4 \text{ mol NH}_3/\text{mol CaCl}_2 = \frac{4 \cdot 17 \cdot 1700}{111} = 1040 \text{ g NH}_3 \text{ und}$$

von Tetra- auf Diammoniakat ( $2 \text{ mol NH}_3$ ) = 520 g  $\text{NH}_3$ .

Bei der Absorption von Di- auf Tetraammoniakat bzw. von Tetra- auf Oktaammoniakat sind entsprechend die maximal möglichen Ammoniakmassen 520 bzw. 1040 g  $\text{NH}_3$ .

Theoretische Betrachtungen (Zeitgesetz, Gl. 4.7) sagen aus, daß die Umsetzung von 75% der Ammoniakmasse innerhalb der doppelten Halbwertszeit stattfindet (siehe Bild 5.7).

Eine genaue Übereinstimmung des Zeitgesetzes mit den hier experimentell ermittelten Werten ist aufgrund der Meßunsicherheit nicht zu erwarten.

Beim Austreibungs Vorgang wird eine Messung akzeptiert, wenn eine maximale Abweichung der Doppelhalbwertszeit bis  $\pm 5$  Minuten beobachtet wurde. Dies bedeutet eine maximale Abweichung der Halbwertszeit von  $\pm 2,5$  Minuten. Es soll hier betont werden, daß die meisten Messungen mit viel kleinerer Abweichung durchgeführt wurden.

Die Abweichung kommt auch zustande, weil der stationäre Zustand zu Beginn jedes Versuches erst nach einigen Minuten erreicht wird.

Bei den Absorptionsvorgängen, insbesondere bei denen, die mit niedrigen Drücken (5 bar bis 7 bar) durchgeführt wurden, wurden Abweichungen bis  $\pm 10$  Minuten akzeptiert. Da das Thermoöl als Wärmeträger bei niedrigen Temperaturen sehr ungünstige Eigenschaften (große Zähigkeit, niedrige spezifische Wärmekapazität) besitzt und die große

Reaktionswärme, die zu Beginn des Absorptionsprozesses entsteht, nicht abführen kann, ist der Zeitraum bis zum Eintritt des stationären Zustandes relativ groß.

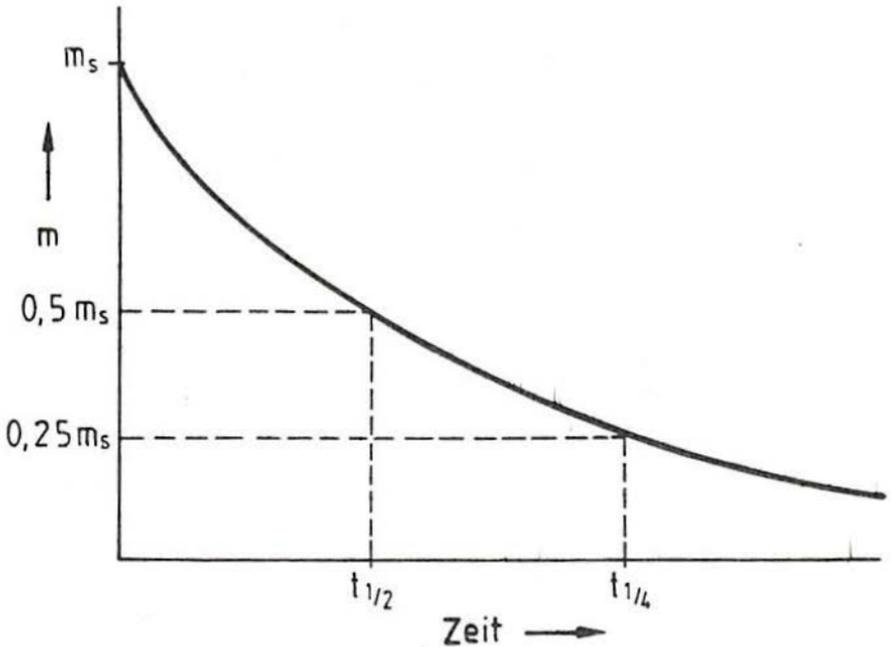


Bild 5.7: Idealisierter Verlauf der zeitlichen Abnahme der gasförmigen Komponente ( $\text{NH}_3$ ) im Ammoniakat beim Desorptionsvorgang (Zeitgesetz 1. Ordnung).

Nach Beendigung der Messungen bleibt die Anlage so lange in Betrieb, bis die ganze maximal mögliche Ammoniakmenge ausgetrieben ist. Dies dauert weitere 4 bis 5 Stunden. Dann wird der Austreiber/Absorber vom Kondensator/Verdampfer mittels des Absperrventils getrennt. Die Anlage kann für eine neue Messung vorbereitet werden.

## 5.5 Fehlerbetrachtung

Untersucht wird die Meßunsicherheit der Einzelmeßgrößen. Der maximal mögliche relative Fehler der Messung wird mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes beschrieben, DIN 1319 /75/ und VDI/VDE /76/, /77/, angesetzt als arithmetische Summe der maximalen Einzelfehler.

Im folgenden werden die Auswirkungen der Meßunsicherheit auf die Meßgrößen und die Ergebnisse untersucht.

Die umgesetzte Masse ( $\text{NH}_3$ ) pro Zeit (Bilder 6.6 ff):

Die desorbierte bzw. absorbierte  $\text{NH}_3$  Menge wurde folgendermaßen bestimmt: Die Höhe des flüssigen  $\text{NH}_3$  im Kondensator/Verdampfer wurde alle 15 Minuten abgelesen. Bei kalibrierter Höhen/Volumenabhängigkeit und bekannter Dichte (entsprechend dem Druck und der Temperatur) konnte daraus die Menge errechnet werden.

Die Unsicherheit der Mengenmessung hängt ab von der Höhen- und Zeitbestimmung, wenn man Unsicherheiten für die Dichte ausschließt.

Unsicherheiten in der Bestimmung der Ammoniakmasse m:

Kalibrierunsicherheit  $\Delta m = \pm 5 \text{ g}$  (geschätzt)

Ablesegenauigkeit  $\pm 2 \text{ mm}$ :  $\Delta m = \pm 8 \text{ g}$  (geschätzt)

Unsicherheit in der Bestimmung der Meßzeit t:

$$\Delta t = \pm 2 \text{ sec. (geschätzt)}$$

Relative Fehler:

$$\frac{\Delta m}{m} = \pm \frac{13}{520} = \pm 2,5 \%$$

(Bei der Überführung von Okta- zu Tetraammoniakat)

bzw.

$$\frac{\Delta m}{m} = \pm \frac{13}{1040} = \pm 1,3 \%$$

(Bei der Überführung von Tetra- zu Diammoniakat)

und

$$\frac{\Delta t}{t} = \pm \frac{2}{15 \cdot 60} = \pm 0,2 \%$$

Für die Halbwertszeit  $t_{\frac{1}{2}}$  der  $\text{NH}_3$ -Umsetzung ergibt sich nach Gl. (4.7)

$$\frac{m}{m_s} = 1 - e^{-kt}, \text{ für } m/m_s = 0,5 \text{ die Unsicherheit:}$$

$$\frac{\Delta t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{1}{2}}} = \pm \left( \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta t}{t} \right| \right)$$

Mit obigen Werten erhält man die maximalen Fehler der Einzelgrößen:

$$\frac{\Delta t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{1}{2}}} = \pm 2,7 \%$$

(Tetra- zu Diammoniakat)

bzw.

$$\frac{\Delta t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{1}{2}}} = \pm 1,5 \%$$

(Okta- zu Tetraammoniakat)

Da sich der stationäre Zustand erst nach 2 bis 3 Minuten einstellt (s. Kap. 5.4.2), kommt ein zusätzlicher Fehler von  $\Delta t_{\frac{1}{2}} \pm 2,5$  Minuten zum Gesamtfehler. Für typische Werte von  $t_{\frac{1}{2}} = 60$  Minuten wird damit

$$\frac{\Delta t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{1}{2}}} = \pm 4,2 \%$$

Relative Gesamtfehlergrenze für die Halbwertszeit der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{\Delta t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{1}{2}}} = \pm 6,9 \%$$

(Tetra- zu Diammoniakat)

bzw.

$$\frac{\Delta t_{\frac{1}{2}}}{t_{\frac{1}{2}}} = \pm 5,5 \%$$

(Okta- zu Tetraammoniakat)

Wärmeübertragung:

Der maximale relative Fehler des Wärmeübergangskoeffizienten  $\Delta\alpha/\alpha$  ergibt sich nach folgendem Ausdruck:

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \pm \left( \left| \frac{\Delta\dot{Q}}{\dot{Q}} \right| + \left| \frac{\Delta(\vartheta_w - \vartheta_{\text{salz}})}{(\vartheta_w - \vartheta_{\text{salz}})} \right| \right)$$

Die maximalen Fehler der Einzelgrößen sind:

Wärmestrom Q:

$$\frac{\Delta\dot{Q}}{\dot{Q}} = \pm \left( \left| \frac{\Delta\dot{m}}{\dot{m}} \right| + \left| \frac{\Delta c_p}{c_p} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta\vartheta)}{\Delta\vartheta} \right| \right)$$

Durchfluß:

$$\frac{\Delta\dot{m}}{\dot{m}} = \pm \left( \left| \frac{\Delta\dot{m}}{\dot{m}} \right|_{\substack{\text{Messung} \\ \text{Kalibrierung}}} + \left| \frac{\Delta\dot{m}}{\dot{m}} \right|_{\substack{\text{Messung} \\ \text{Ablesung}}} \right)$$

$$\frac{\Delta\dot{m}}{\dot{m}}_{\substack{\text{Messung} \\ \text{Kalibrierung}}} = \pm \left( \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta t}{t} \right| \right)$$

Wägung:  $\Delta m = \pm 1,5 \text{ g}$

Zeitmessung:  $\Delta t = \pm 0,15 \text{ sec.}$

$$\frac{\Delta\dot{m}}{\dot{m}}_{\substack{\text{Messung} \\ \text{Kalibrierung}}} = \pm \left( \left| \frac{1,5}{3600} \right| + \left| \frac{0,15}{30} \right| = \pm 0,54 \% \right)$$

$$\frac{\Delta \dot{m}}{\dot{m}} = \pm \frac{0,05}{6,8} = \pm 0,74 \% \quad (\text{Ablesungenauigkeit } 0,05 \text{ l/min.})$$

Messung  
Ablesung

Mit obigen Werten erhält man die relative Fehlergrenze für den Durchfluß:

$$\frac{\Delta \dot{m}}{\dot{m}} = \pm 1,28 \%$$

Spezifische Wärmekapazität:                      Der Fehler wird vernachlässigt.

Temperaturdifferenz:

$$\frac{\Delta(\Delta\theta)}{\Delta\theta} = \pm \left( \left| \frac{\Delta(\Delta\theta)}{\Delta\theta} \right|_{\text{Thermoelemente}} + \left| \frac{\Delta(\Delta\theta)}{\Delta\theta} \right|_{\text{Meßgeräte}} \right)$$

Thermoelemente (Aus der Kalibrierung der Thermoelemente).

$$\Delta(\Delta\theta) = \pm 0,04 \text{ K}$$

Meßgeräte (Aus der Gerätebeschreibung).

Voltmeter + Meßstellenumschalter:  $\pm 0,9 \mu\text{V} \approx \pm 0,03 \text{ K}$

Man erhält dann:

$$\Sigma \Delta(\Delta\theta) = \pm (0,04 + 0,03) = \pm 0,07 \text{ K}$$

Die Temperaturdifferenz am Anfang und am Ende eines Versuches liegt bei etwa 1,3 K bzw. 0,5 K. Für einen mittleren Wert ergibt sich die relative maximale Fehlergrenze zu:

$$\frac{\Delta(\Delta\theta)}{\Delta\theta} = \pm \frac{2 \cdot 0,07}{0,9} = \pm 15,5\%$$

Mit obigen Werten erhält man die relative Gesamtfehlergrenze für den Wärmestrom:

$$\frac{\dot{\Delta Q}}{\dot{Q}} = \pm 16,78\%$$

Bei der Fehlerbestimmung der Wärmeübergangskoeffizienten tritt ein zusätzlicher Fehler relativ zum Wärmeverlust auf. Wegen der ziemlich komplizierten Geometrie des Austreibers/Absorbers ist eine genaue Bestimmung der Wärmeverluste besonders schwierig durchzuführen. Es wird deshalb ein zusätzlicher Fehler von 3 bis 5% in Bezug auf den Wärmestrom angenommen.

Für eine Temperaturdifferenz von 5 K zwischen Salz- und Schalentemperatur ergibt sich der relative maximale Fehler zu:

$$\frac{\Delta(\vartheta_w - \vartheta_{\text{salz}})}{(\vartheta_w - \vartheta_{\text{salz}})} = \pm \frac{2 \cdot 0,07}{5} = \pm 2,8\%$$

Relative Gesamtfehlergrenze für den Wärmeübergangskoeffizienten:

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \pm (16,78 + 2,8 + 5) = \pm 24,53\%$$

## 6. Ergebnisse

### 6.1 Quellung des Salzes

Der durchsichtige Glaszylinder des Austreibers/Absorbers ist gegenüber den üblichen verwendeten Schaugläsern (Schauglasfenstern) besonders vorteilhaft, da die Veränderungen der Absorptionsmasse im Detail und auf allen Schalen beobachtet werden können.

Im folgenden soll ganz allgemein über den Teilchenzerfall des Ammoniakats bei Absorption und Desorption (Dissoziation) von Kältemitteln berichtet werden. Es ist bekannt (Niebergall /28/), daß das Kalziumchlorid die unangenehme Eigenschaft besitzt, bei der Absorption von Ammoniak und Bildung eines Ammoniakates auf etwa das Zehnfache seines reinen Salzvolumens anzuwachsen und bei der Desorption wieder etwas zu schrumpfen.

Durch die große Volumenänderung bei der Ammoniakatbildung bekommen die Salzteilchen eine große innere Spannung, so daß nach einigen Zyklen die Salzkörner zerfallen und das gesamte Ammoniakat nur noch als feines Pulver vorliegt. Die Bildung dieses feinen Pulvers hat Auswirkungen auf den Wärme- und Stofftransport durch die Materialschicht. Er wird erheblich verschlechtert, daher sind an ein gut funktionierendes Wärmetransportsystem im Austreiber/Absorber hohe Anforderungen bei der Auslegung zu stellen.

Die Konvektion ist im Pulver sehr viel geringer als in der porösen Schüttung, damit wird Wärme vorwiegend durch Leitung und Stoff durch Diffusion transportiert.

Durch gut wärmeleitende metallische Einbauten wird Wärme gut dissipiert und entlang solcher Einbauten können sich Spalte für eine Stoffströmung ausbilden.

Um Veränderungen im Zustand des Ammoniakats zu erkennen, wurden über die gesamte Versuchsdauer photographische Aufnahmen gemacht.

Der Zustand des frisch eingefüllten  $\text{CaCl}_2$  ist in Bild 5.4, S.29, gezeigt. Nach der Aufnahme von Ammoniak dehnt sich das Ammoniakat aus.

Die Beschaffenheit des nach vier Zyklen (4 Absorptionen und 4 Desorptionen) entstandenen Komplexes ist im Bild 6.1 festgehalten:

Die linken Bilder zeigen das  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  im unteren und oberen Teil des Austreibers/Absorbers nach Beendigung des 4. Absorptionsvorgangs (Sättigungszustand). Es ist hier deutlich zu sehen, daß die Schalen fast voll mit Ammoniakat belegt sind. Die rechten Bilder zeigen ebenfalls das  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  im unteren und oberen Teil des Austreibers/Absorbers nach der 4. Desorption des Tetra- zum Diammoniakat. Der Zustand des Komplexes ist sowohl nach dem Absorptions- als auch nach dem Desorptionsvorgang körnig, locker und etwas flockig. Die Schrumpfung des Ammoniakats war trotz der ziemlich großen ausgetriebenen Ammoniakmasse sehr klein.

Die Bilder 6.2 und 6.3, bestehend aus je zwei Photos, zeigen die Beschaffenheit des Salzes im oberen und mittleren Teil des Austreibers/Absorbers nach 290 Zyklen. Die oberen Photos zeigen das Ammoniakat nach der Desorption des Tetra- zum Diammoniakat, während die unteren Photos den Komplex nach der Absorption des Tetra-zum Oktaammoniakat darstellen. Die Volumenzunahme des Salzes nach 290 Zyklen gegenüber dem Zustand nach einigen Zyklen (siehe Bild 6.1) ist gut erkennbar. Die Außenseiten der Schalen sind nun von dem Komplex  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  überzogen. Zu diesem Zeitpunkt ist das Ammoniakat nicht mehr so körnig und locker wie es am Anfang des Absorptions- und Desorptionsprozesses war. Es sieht kompakt und zusammengepreßt aus. Nach dem Absorptionsprozeß füllt das Material das ganze Volumen aus. Nach dem Austreibungsvorgang schrumpft es und es bilden sich Risse.

Ein großer Riß (siehe Bild 6.2) entlang des Stahlröhrchens der Meßstelle 2 mit etwa 15 mm Breite und 600 mm Höhe erlaubt einen Blick in das Innere des Austreibers/Absorbers. Die Spaltgröße zwischen dem Salz und der inneren Wand des Glaszylinders an dieser Stelle beträgt etwa 6 mm. Dieser Riß erlaubt es, einen Teil des Komplexes  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$ , der nicht gegen den Glaszylinder gepreßt ist, zu beobachten. Die an dieser Stelle sichtbaren Salzteilchen sehen ähnlich aus wie die Teilchen des Komplexes in Bild 6.1. Aus dieser Betrachtung ergibt sich, daß hier kein sehr großer Unterschied in der Makrostruktur des

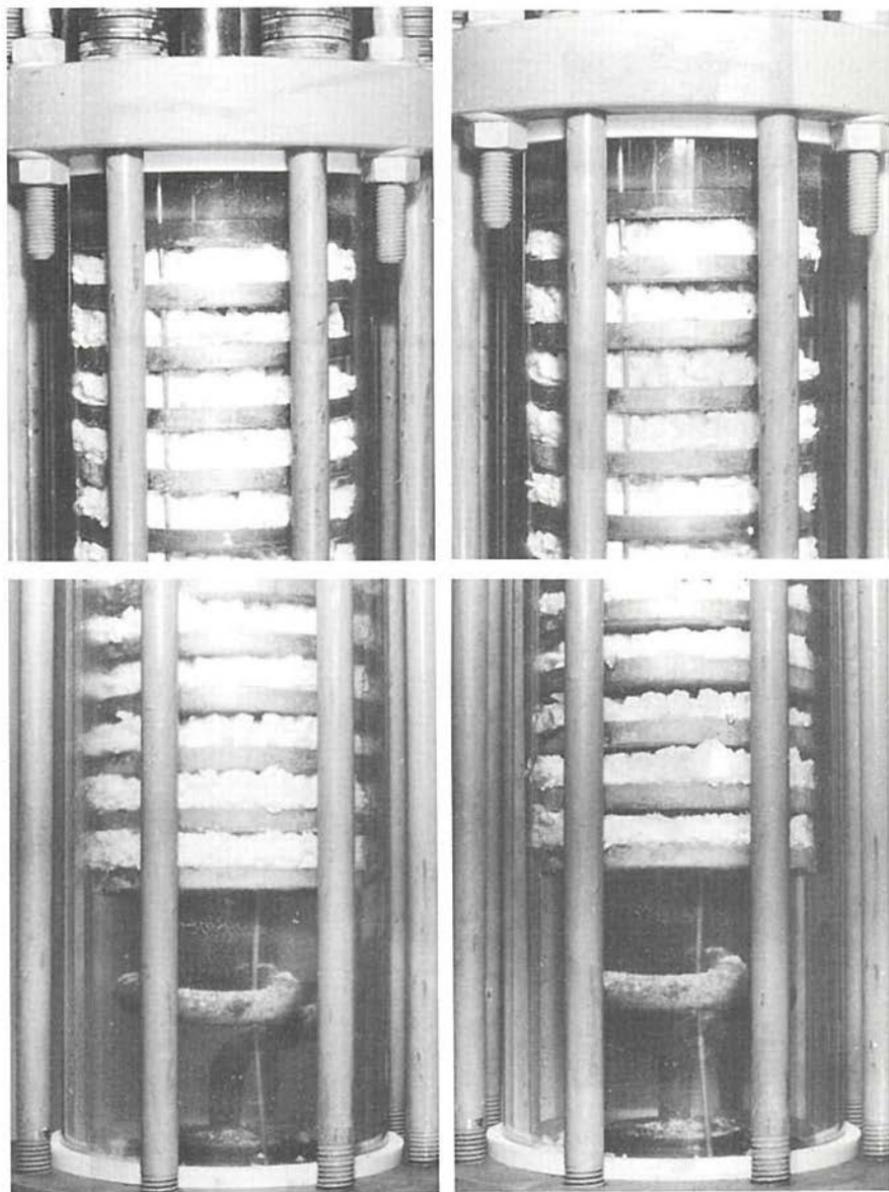
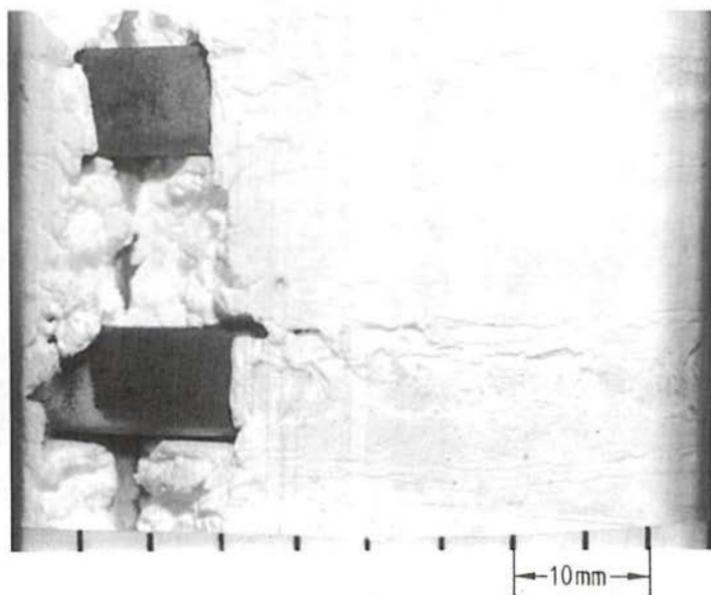
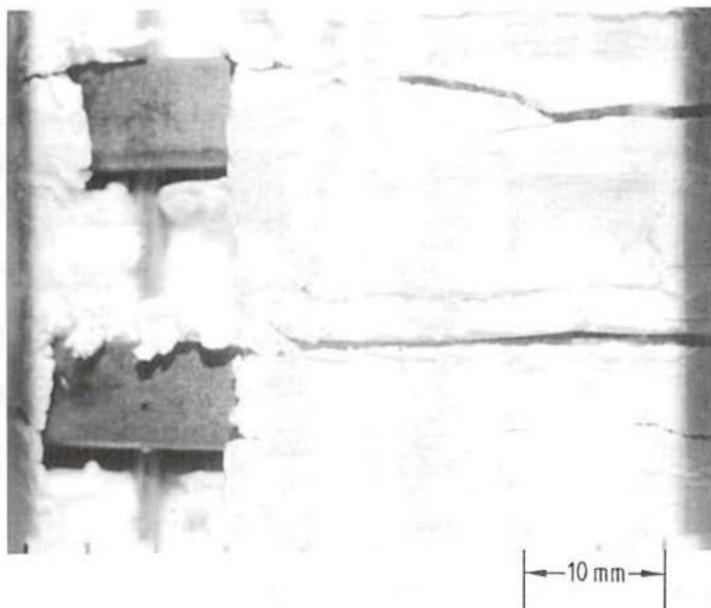
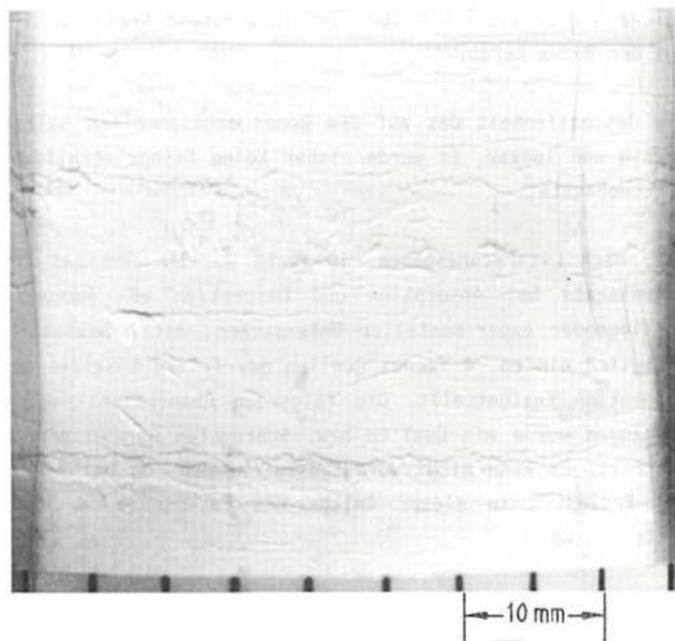
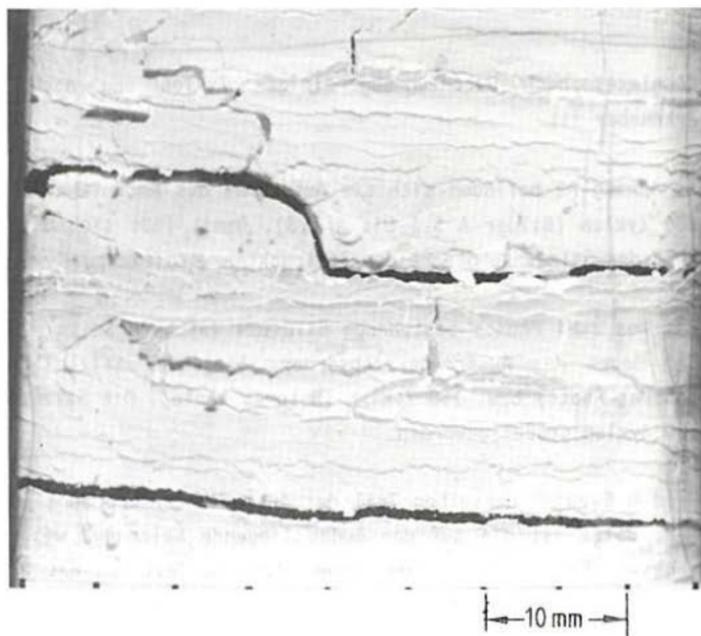


Bild 6.1: Beschaffenheit des Ammoniakates nach vier Absorptions- und Desorptionsabläufen. Die linken Photos zeigen den oberen und unteren Teil des Austreibers/Absorbers nach der Überführung des Tetra- zum Oktaammoniakat (totale Sättigung); die rechten Photos die Herabsetzung des Tetra- zum Diammoniakat.



**Bild 6.2:** Zustand des Ammoniakates im oberen Teil des Austreibers/Absorbers nach 290 Zyklen. Das Photo oben zeigt das Diammoniakat nach der Desorption, das Photo unten das Oktaammoniakat nach der Absorption (totale Sättigung).



**Bild 6.3:** Zustand des Ammoniakats im mittleren Teil des Austreibers/  
Absorbers nach 290 Zyklen.  
Oberes Photo: Diammoniakat (nach Desorption)  
Unteres Photo: Oktaammoniakat (nach Absorption)

Komplexes nach Durchführung einiger Zyklen und nach 290 Zyklen erkennbar ist.

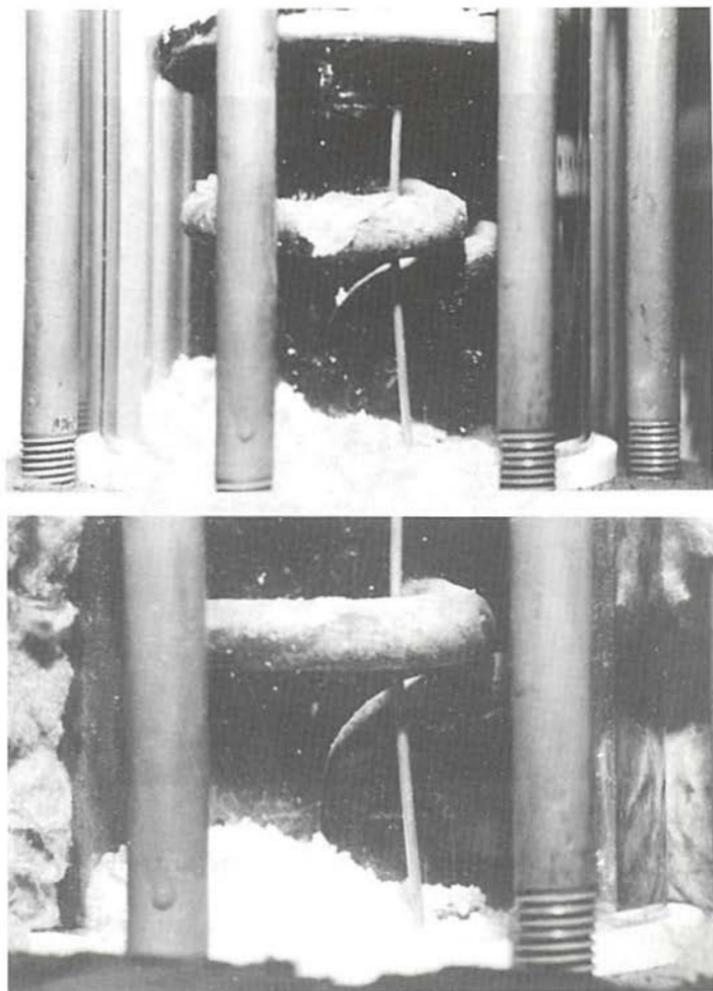
Im Anhang A5 befinden sich die Aufnahmen des Ammoniakates nach 80 und 160 Zyklen (Bilder A 5.1 bis A 5.3). Damit läßt sich die Beschaffenheit des Salzes zu den beiden Zeitpunkten vergleichen.

Das aus zwei Photos bestehende Bild 6.4 (nächste Seite) zeigt die auf dem Boden des Austreibers/Absorbers liegenden Salzteilchen nach 80 (oberes Photo) bzw. 160 Zyklen (unteres Photo). Die Salzmenge ist nach 160 Zyklen größer geworden.

Bild 6.5 zeigt denselben Teil des Austreibers/Absorbers nach 290 Zyklen. Jetzt ist die auf dem Boden liegende Salzmenge wesentlich angewachsen. Es ist daher anzunehmen, daß die Teilchen des dort angesammelten Salzes aus den darüber liegenden Schichten stammen. Vermutlich werden beim Absorbieren und Desorbieren Bewegungen hervorgerufen, welche die Salzteilchen über den Schalenrand treiben; sie fallen dann auf den Boden herab.

Die Beschaffenheit des auf dem Boden angesammelten Salzes ist wieder körnig und locker. Es wurde bisher keine Feinpulverbildung des  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  beobachtet.

Das, nach Literaturangaben, 10 fache Quellen und das Schrumpfen des Ammoniakats bei Absorption und Desorption von Ammoniak wurde bei vorliegender experimenteller Untersuchung nicht beobachtet. Es wurde lediglich ein ca. 4 faches Quellen des frischen Salzes bei der ersten Absorption festgestellt. Die folgenden Absorptions- und Desorptionsvorgängen wurde ein Quellen bzw. Schrumpfen nur in geringem Maße beobachtet. Es kann nicht vorausgesagt werden, ob bei einer Fortführung des Prozesses in dieser Anlage ein Zusammensacken des Ammoniakats auftreten wird.



**Bild 6.4:** Ammoniakat auf dem Boden des Austreibers/Absorbers  
Photo oben: nach 80 Zyklen  
Photo unten: nach 160 Zyklen



Bild 6.5: Ammoniakat auf dem Boden des Austreibers/  
Absorbers nach 290 Zyklen.

## 6.2 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von verschiedenen Einflußgrößen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Desorption und Absorption von Kältemitteln spielt im Hinblick auf die technische Anwendung des Systems eine entscheidende Rolle. Es soll eine bestimmte Ammoniakmenge aus dem Komplex  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  bei vorgegebener Temperatur und dem sich dabei einstellenden konstanten Kondensationsdruck freigesetzt werden. Dies ist apparatespezifisch. Für die hier vorliegende Schalenanordnung soll diese Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden und die Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Konzentration und Anzahl der Zyklen untersucht werden.

### 6.2.1 Temperatur

Für den Absorptions- bzw. Desorptionsverlauf ist eine Differenz zwischen den jeweiligen Gleichgewichtstemperaturen und der tatsächlichen Temperatur der Wärmeaustauschflächen erforderlich.

Messungen zur Reaktionsgeschwindigkeit bei  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  Reaktionen liegen von Furrer /17/ vor. Wegen der apparatspezifischen Einflüsse sind sie kaum vergleichbar für praktische Anwendungen: die Salzmenge ist sehr gering (5 bis 15 mg) und in sehr dünnen Schichten angebracht. Bei einer Temperaturdifferenz von ca. 11 K ergab sich eine Reaktionszeit von 1 bis 1,5 Minuten, während der die Hälfte der Ammoniakmasse umgesetzt wurde. Bei diesen Experimenten kann angenommen werden, daß makroskopische Effekte, insbesondere diffusions- und wärmetransporthemmende Vorgänge durch die Schicht, vernachlässigbar sind.

Andere kinetische Daten für die Reaktion zwischen Ammoniak und Kalziumchlorid stammen von Restani /44/. Die Reaktionen wurden jedoch in einem Suspensionssystem (inerte Trägermedien), in einem Rührkessel, durchgeführt. Dabei machen sich die makroskopischen Effekte auf die Reaktionsgeschwindigkeit stark bemerkbar. Immerhin fand er, daß bei einer Temperaturdifferenz von ca. 8 K die Hälfte der Ammoniak-

masse in 16 - 18 Minuten umgesetzt war. Diese Zeiten sind wesentlich größer als die, welche Furrer /17/ bei dünnen Schichten gemessen hat.

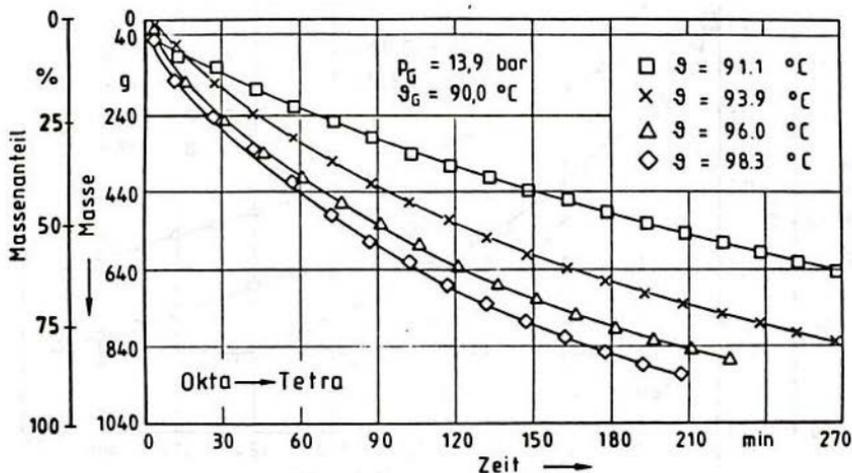
In den Bildern 6.6 und 6.7 ist für den Desorptionsvorgang von Okta- in Tetraammoniakat die ausgetriebene Masse  $\text{NH}_3$  über der Reaktionszeit aufgetragen. Die ausgetriebene Masse ist auf der Ordinate von oben nach unten aufgetragen. Jeder Punkt gibt die Menge an, die in 15 Minuten-Abständen bis zur angegebenen Zeit freigesetzt wurde. Eine Ausnahme bilden die ersten Punkte, die für den Zeitraum von 4, 9 und 19 Minuten ab Beginn der Reaktion (Öffnen des Absperrventils) gelten. Bei sehr langsam ablaufenden Reaktionen wurde nur alle 30 Minuten abgelesen. Neben der ausgetriebenen Masse  $\text{NH}_3$  ist auch der Massenanteil gezeigt. Der Massenanteil ist das Verhältnis der ausgetriebenen Masse zur maximal austreibbaren Masse. Für die Desorption von Okta- zu Tetraammoniakat ist die maximal austreibbare Masse 1040 g (siehe Kap. 5.4.2, S.41).

Parameter in den Bildern ist die eingestellte Schalentemperatur. Die Schalentemperatur wurde über die Öltemperatur reguliert. Die in den Bildern angegebenen Werte sind Mittelwerte mit einer Schwankungsbreite von  $\pm 0,5$  K.

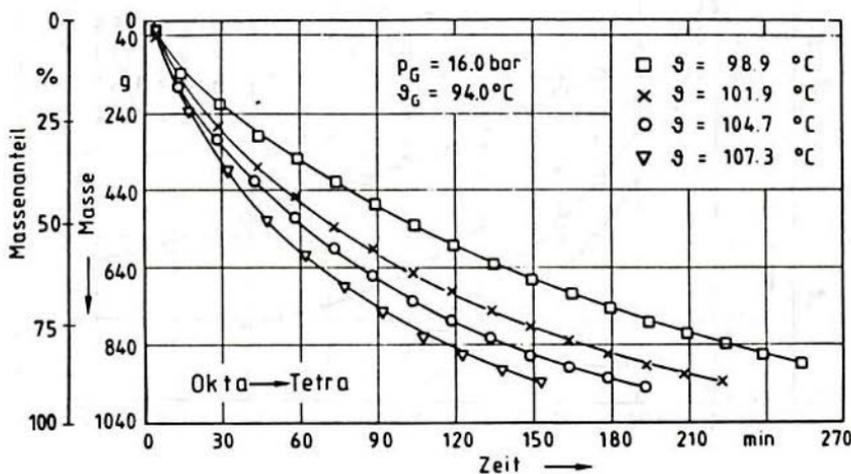
Für verschiedene Drücke ergeben sich verschiedene Bilder; weitere Bilder für die Drücke 3.2, 4.1, 7.6, 9.9, 10.7, 11.7 und 12.4 bar sind im Anhang A6 wiedergegeben.

In den Bildern 6.8 und 6.9 ist die ausgetriebene Masse  $\text{NH}_3$  für die Desorption von Tetra- zu Diammoniakat aufgetragen. Zur Darstellung des Anteils der ausgetriebenen Masse sind 520 g maximal austreibbare Masse zugrundegelegt. Im Anhang A6 sind weitere Bilder (A6.8 bis A.13) für die Desorption von Tetra- zu Diammoniakat wiedergegeben.

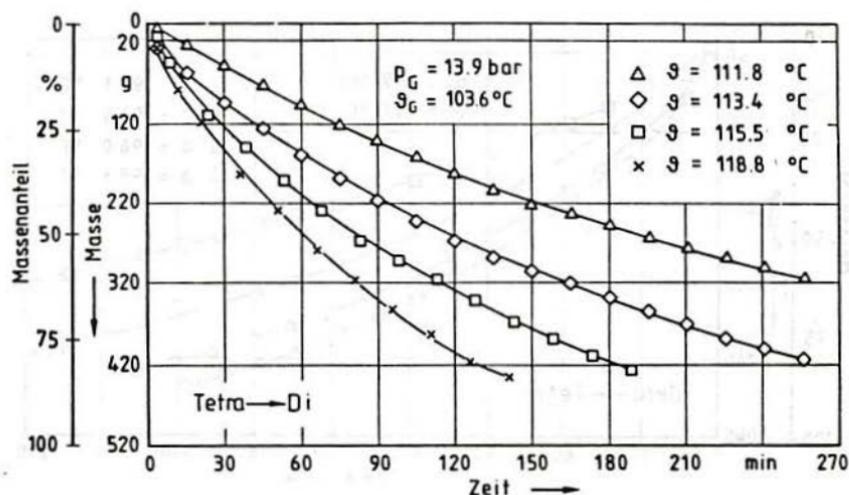
Tabelle 6.1 und 6.2 geben eine Zusammenstellung der Gleichgewichtswerte  $p_G$ ,  $\vartheta_G$  (Mittelwerte aus den Angaben in /15/ und /17/), der vorgegebenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  sowie der berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  (Gl. 4.8, S.16) für die Halbwertsmasse bei allen Desorptionsversuchen. In den Bildern 6.14 bis 6.16 ist  $k$  über  $\vartheta$  aufgetragen.



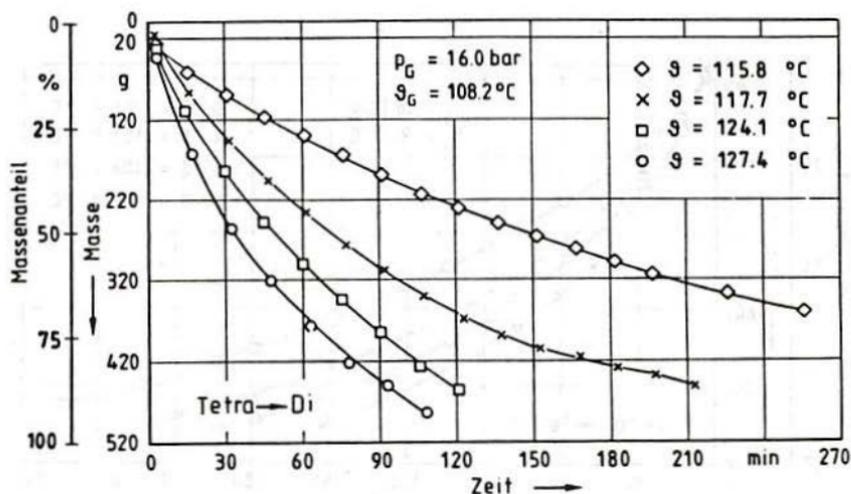
**Bild 6.6:** Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\theta$  und konstantem Druck (nach 173 Zyklen).



**Bild 6.7:** Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\theta$  und konstantem Druck (nach 190 Zyklen).



**Bild 6.8:** Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 170 Zyklen).



**Bild 6.9:** Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 190 Zyklen).

$p_G$ bar	$\vartheta_G$ °C	$\vartheta$		$\vartheta$		$\vartheta$		$\vartheta$	
		°C	$k \cdot 10^4$ min <sup>-1</sup>						
3.2	54.0	59.6	47	61.9	64	63.9	88	66.5	120
4.1	59.2	63.6	33	65.4	60	69.1	71	70.9	107
7.6	74.2	77.8	47	81.2	83	82.7	126	86.9	165
9.9	81.1	83.3	51	87.7	90	91.7	126	94.6	154
10.7	83.1	86.0	47	88.8	76	90.5	95	94.5	133
11.7	84.8	85.6	28	89.0	47	94.3	102	100.0	161
12.4	87.0	88.8	39	92.3	74	96.0	103	98.0	144
13.9	90.0	91.1	36	93.9	58	96.0	77	98.3	91
16.0	94.0	98.9	66	101.9	99	104.7	117	107.3	147

**Tabelle 6.1:** Geschwindigkeitskonstante  $k$  für gemessene Halbwertszeiten bei der Desorption von Okta- zu Tetraammoniakat.

$p_G$ bar	$\vartheta_G$ °C	$\vartheta$		$\vartheta$		$\vartheta$		$\vartheta$	
		°C	$k \cdot 10^4$ min <sup>-1</sup>						
3.4	68.1	81.1	45	82.1	58	83.6	94	86.8	126
4.2	73.0	83.8	29	86.3	48	88.7	91	90.9	131
8.2	89.6	99.3	39	102.3	84	105.2	116	108.6	139
9.2	92.6	100.6	36	104.1	67	106.7	112	109.7	136
10.4	95.5	103.0	24	105.3	43	107.8	69	110.5	105
11.3	97.7	106.8	35	108.4	55	110.4	69	112.6	108
13.9	103.6	111.8	36	113.4	58	115.5	86	118.8	116
16.0	108.2	115.8	47	117.7	98	124.1	147	127.4	204

**Tabelle 6.2:** Geschwindigkeitskonstante  $k$  für gemessene Halbwertszeiten bei der Desorption von Tetra- zu Diammoniakat.

Sämtliche Messungen während der Desorption fanden bei einer ausgewählten Differenz zwischen der Gleichgewichtstemperatur und der Schalentemperatur statt. Diese Differenz liegt zwischen 1 K bis 19 K. Bei der Desorption des Okta- zum Tetraammoniakat darf die Differenz zwischen Gleichgewichtstemperatur und Schalentemperatur nicht größer als ca. 15 K sein, da sonst ein Teil des Ammoniakats die Gleichgewichtstemperatur der nächsten Konzentrationsstufe (Tetra-Diammoniakat) erreicht und weiter zu Diammoniakat zerfällt. Diese simultane Desorption wurde durch die Wahl der Versuchsbedingungen ausgeschlossen.

Bei kleinen Differenzen (unter 1 K) zwischen Gleichgewichtstemperatur und Schalentemperatur verläuft die Reaktion sehr langsam und die umgesetzte Ammoniakmasse ist sehr gering. Damit ist die Meßunsicherheit groß.

Bei einer treibenden Temperaturdifferenz von 5 K - 6 K, d.h. bei einer Abweichung von der Gleichgewichtslage um 5 K - 6 K, wurde eine Halbwertszeit von ca. 90 Minuten ermittelt.

Typisch bei der Desorption von Tetra- zu Diammoniakat ist das Auftreten eines Temperaturbereiches in der Nähe der Gleichgewichtstemperatur mit extrem geringen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Messungen wurden deshalb bei dieser Abstufung mit Differenzen zwischen Gleichgewichtstemperatur und Schalentemperatur von 8 K bis 19 K durchgeführt. Eine treibende Temperaturdifferenz von 8 K ergibt eine Halbwertszeit von ca. 200 Minuten (Abb. 6.8). Dieser Wert ist etwa 3 mal so groß wie bei der Desorption von Okta- zu Tetraammoniakat mit derselben treibenden Temperaturdifferenz. Dies ist auf den Hysteresebereich zurückzuführen, der im nächsten Abschnitt näher erläutert wird.

Die zwei Bilder 6.10 und 6.11 sowie die Bilder A6.14 bis A6.19 (siehe Anhang A6) zeigen die absorbierte Ammoniakmasse über der Zeit. Die Druckwerte betragen 13.9 und 16.0 bar bzw. 3.4, 4.2, 8.2, 9.2, 10.4 und 11.3 bar bei der Absorption von Di- zu Tetraammoniakat.

Der Massenanteil der absorbierten  $\text{NH}_3$ -Menge ist auf die maximal mögliche von 520 g bezogen bei der Umwandlung von Di- zu Tetraammoniakat und auf 1040 g für Tetra- zu Oktaammoniakat.

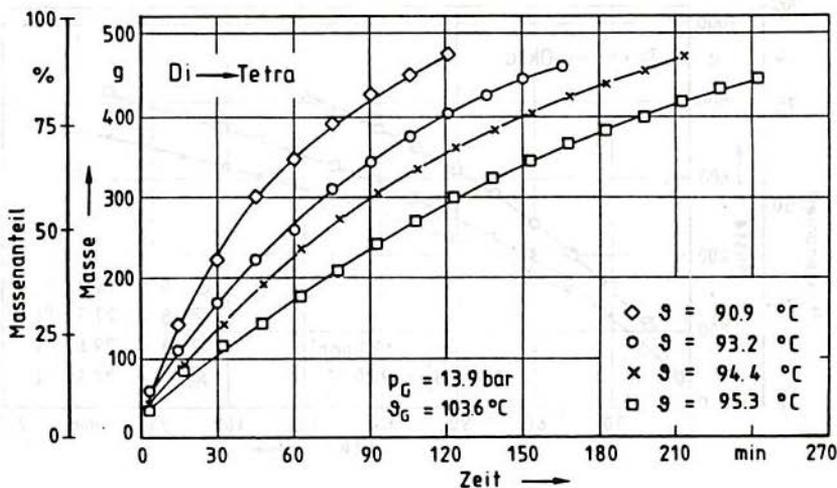


Bild 6.10: Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 190 Zyklen).

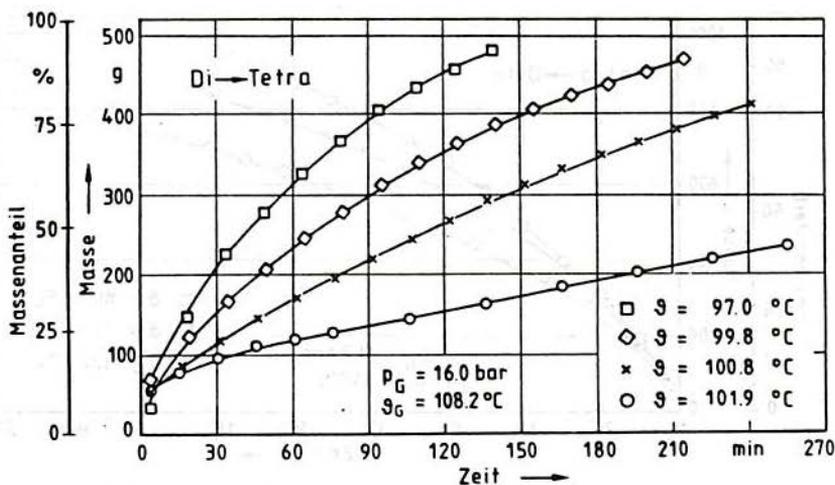
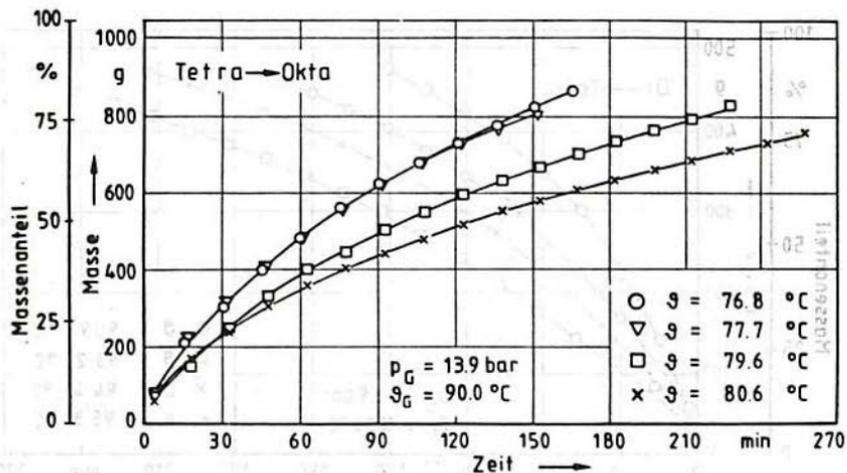
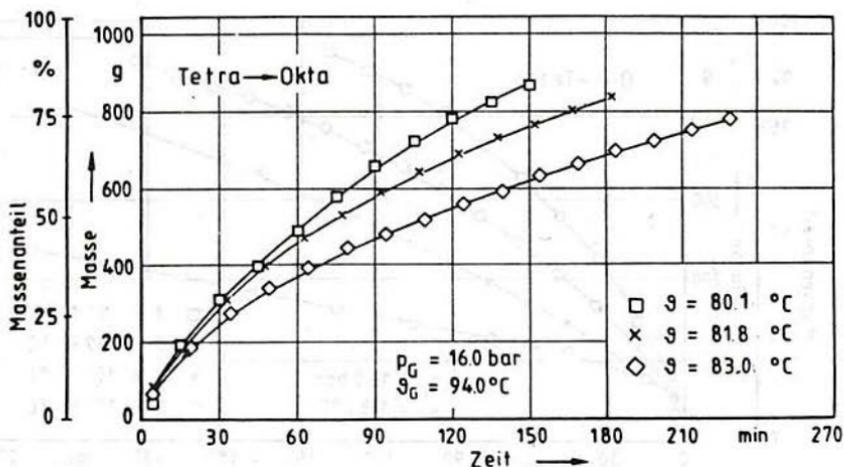


Bild 6.11: Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 200 Zyklen).



**Bild 6.12:** Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 190 Zyklen).



**Bild 6.13:** Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 200 Zyklen).

Die Messungen wurden bei Temperaturdifferenzen zwischen Gleichgewichtstemperatur und Schalentemperatur von 7 K bis 15 K durchgeführt.

Die Ammoniak-Absorption von Tetra- zu Oktaammoniakat ist in den zwei Bildern 6.12 und 6.13 bei Drücken von 13.9 und 16.0 bar und in den Bildern A6.20 bis A6.24 (siehe Anhang A6) bei Drücken von 3.2, 4.1, 7.6, 9.9 und 12.4 bar dargestellt.

Tabelle 6.3 und 6.4 geben eine Übersicht der berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  (Gl. 4.8, S.16) sämtlicher Absorptionsversuche.

Die Messungen wurden bei einer Differenz zwischen Gleichgewichtstemperatur und Schalentemperatur von 5 K bis 14 K durchgeführt. Bei niedrigem Druck (3 - 5 bar) wurde eine maximale Temperaturdifferenz zwischen Gleichgewichtstemperatur und Schalentemperatur von nur ca. 10 K erreicht. Eine größere Temperaturdifferenz konnte dabei nicht erzielt werden, da das Thermoöl als Wärmeträger bei Temperaturen unter 60 °C sehr ungünstige Eigenschaften (wie große Zähigkeit, niedrige spezifische Wärmekapazität) besitzt. Daher kann auch die Reaktionswärme nicht abgeführt werden, die zum Beginn des Absorptionsprozesses bei niedrigen Drücken anfällt. Es dauert ziemlich lange (ca. 30 Minuten), bis der stationäre Zustand eintritt.

Die Ungenauigkeit der Messungen bei niedrigen Drücken ist etwas größer als die der Messungen, die bei mittleren Drücken (ab 5 bar) durchgeführt wurden. Es wurde darauf verzichtet, Messungen im Temperaturbereich unter 54 °C durchzuführen.

p <sub>G</sub> bar	θ <sub>G</sub> °C	θ k.10 <sup>4</sup>							
		°C	min <sup>-1</sup>						
3.2	54.0	48.7	-25	48.6	-26	48.1	-28	47.1	-42
4.1	59.2	53.3	-38	52.5	-53	52.2	-58	50.8	-60
7.6	74.2	67.3	-32	65.8	-50	64.4	-62	63.1	-72
9.9	81.1	71.7	-51	71.2	-52	70.0	-69	68.8	-87
12.4	87.0	79.1	-38	78.7	-43	77.2	-67	76.5	-78
13.9	90.0	80.6	-54	79.6	-69	77.7	-98	76.8	-100
16.0	94.0	83.0	-62	81.8	-91	80.1	-110		

**Tabelle 6.3:** Geschwindigkeitskonstante k für gemessene Halbwertszeiten bei der Absorption von Tetra- zu Oktaammoniakat.

p <sub>G</sub> bar	θ <sub>G</sub> °C	θ k.10 <sup>4</sup>							
		°C	min <sup>-1</sup>						
3.4	68.1	57.4	-23	55.1	-55	54.0	-100		
4.2	73.0	62.2	-39	60.5	-63	59.3	-103	58.0	-193
8.2	89.6	83.5	-29	81.8	-64	79.9	-102	78.3	-136
9.2	92.6	85.2	-47	84.8	-59	83.4	-96	81.5	-154
10.4	95.5	89.3	-25	88.3	-54	86.4	-80	83.9	-154
11.3	97.7	90.6	-55	89.6	-94	88.9	-124	87.1	-165
13.9	103.6	95.3	-69	94.4	-95	93.2	-117	90.9	-187
16.0	108.2	101.9	-23	100.8	-61	99.8	-98	97.0	-161

**Tabelle 6.4:** Geschwindigkeitskonstante k für gemessene Halbwertszeiten bei der Absorption von Di- zu Tetraammoniakat.

### 6.2.2 Druck

Bei vorgegebenem Druck muß das System auf die Reaktionstemperatur gebracht werden.

Bei einer bestimmten Salzschildtdicke ist die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von der Temperatur als auch von dem Druck sowie von der Anzahl der Zyklen abhängig.

Wie im letzten Abschnitt erwähnt wurde, ist eine Differenz zwischen Gleichgewichtstemperatur und Schalentemperatur (Temperatur der Wärmeaustauschfläche) sowohl bei der Absorption als auch bei der Desorption erforderlich. Diese Temperaturdifferenz bewirkt eine ganz bestimmte Druckdifferenz.

Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen  $\text{NH}_3$   $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$  wurde durch eine kinetische Betrachtung von Predwoditelew /78/ dargestellt.

Bei dieser Betrachtung wird die Reaktionsgeschwindigkeit gleich Null, wenn der Druck  $p$  der gasförmigen Komponente den Wert des Gleichgewichtsdruckes  $p_s$  des Komplexes erreicht hat; die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Druckdifferenz ( $p - p_s$ ).

Aufgrund eines Druckgefälles und einer sich entsprechend einstellenden Temperaturdifferenz diffundiert das Gas in das Salz und reagiert mit dem noch nicht gesättigten Teil. Das Ammoniak besitzt bei Raumtemperatur  $20^\circ\text{C}$  einen Dampfdruck von 8,6 bar. Es besteht also ein genügend hohes Druckgefälle, so daß für einen fortlaufenden Absorptionsprozeß die erforderliche Abkühlung nur einige Grad zu betragen braucht.

Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird in diesem Abschnitt betrachtet. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Druckdifferenz, wie sie von Predwoditelew /78/ behandelt wurde, ist eine Konsequenz der Temperaturdifferenz, die im vorhergehenden Abschnitt diskutiert wurde.

Als ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit wird die Geschwindigkeitskonstante herangezogen. Ihr Wert wird nach Gl (4.8, S.16) für den

Fall berechnet, daß die Hälfte der umsetzbaren  $\text{NH}_3$ -Menge umgesetzt ist. Die diesem Fall zugehörige Halbwertszeit  $t_{\frac{1}{2}}$  ist aus den Bildern 6.6 bis 6.13 zu entnehmen als die Zeit, für die der Massenanteil 50 % beträgt.

Die so ermittelten  $k$  sind in den Tabellen 6.1 bis 6.4 zusammengestellt. Die angegebenen Gleichgewichtstemperaturen  $\vartheta_G$  sind die Mittelwerte aus den Angaben in /15/ und /17/.

Diese Geschwindigkeitskonstanten und die zugehörigen Halbwertszeiten sind über der Schalentemperatur in den Bildern 6.14 bis 6.16 aufgetragen. Parameter ist der Gleichgewichtsdruck bzw. die -temperatur.

Die zu jedem Druck gehörige Gleichgewichtstemperatur ist auf der Linie  $k = 0$  durch einen Punkt gekennzeichnet. Hier wurde die von Furrer /17/ angegebene Temperatur gewählt. Bei Okta- Tetra- Umwandlungen weichen die Literaturwerte um 1 bis 2 K vom Verlauf der Versuchswerte ab.

Aus den Bildern ist zu erkennen, daß Desorption wie Absorption um so schneller verlaufen, d.h. mit kürzerer Halbwertszeit, je größer die Differenz zwischen Schalen- und Gleichgewichtstemperatur ist.

Die Neigung aller Kurven im Bild 6.14 ist in der Nähe des Gleichgewichtszustandes ( $k = 0$ ) ungefähr gleich; damit ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Bereich für alle Drücke ungefähr gleich.

Zwischen der Desorption von Tetra- zu Diammoniakat und der Absorption von Di- zu Tetraammoniakat liegt ein Hysteresebereich, welcher bei niedrigen Drücken (3 bar bis 5 bar) stärker ausgeprägt ist als bei mittleren Drücken (10 bis 16 bar). Die Bilder 6.15 und 6.16 zeigen deutlich zwischen Desorption Tetra-Di und Absorption Di-Tetra ( $k \rightarrow 0$ ) ein Gebiet, worin der Reaktionsverlauf sehr langsam ist. Außerhalb dieses Gebietes findet ein sehr schneller Reaktionsablauf statt.

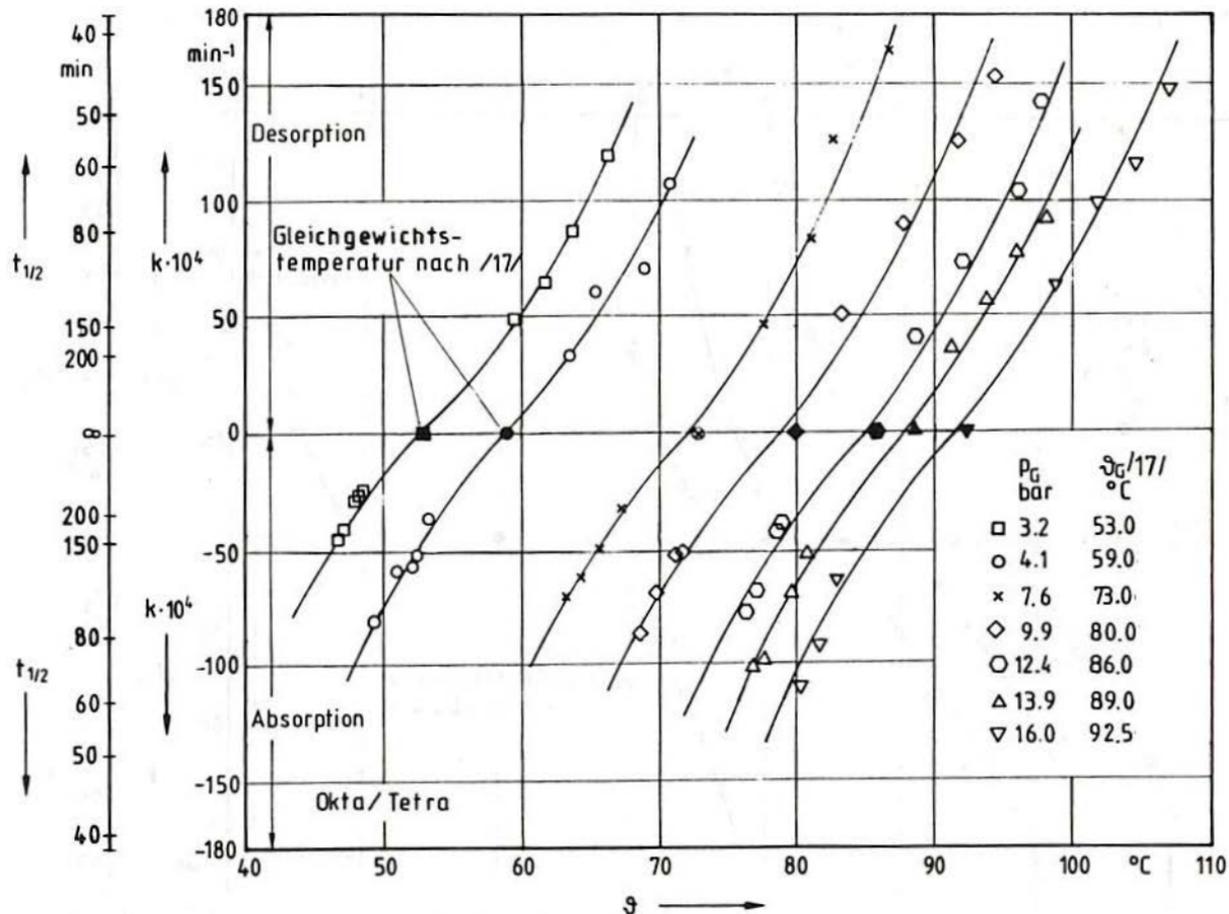


Bild 6.14: Geschwindigkeitskonstante und zugehörige Halbwertszeit in Abhängigkeit von Schalentemperatur

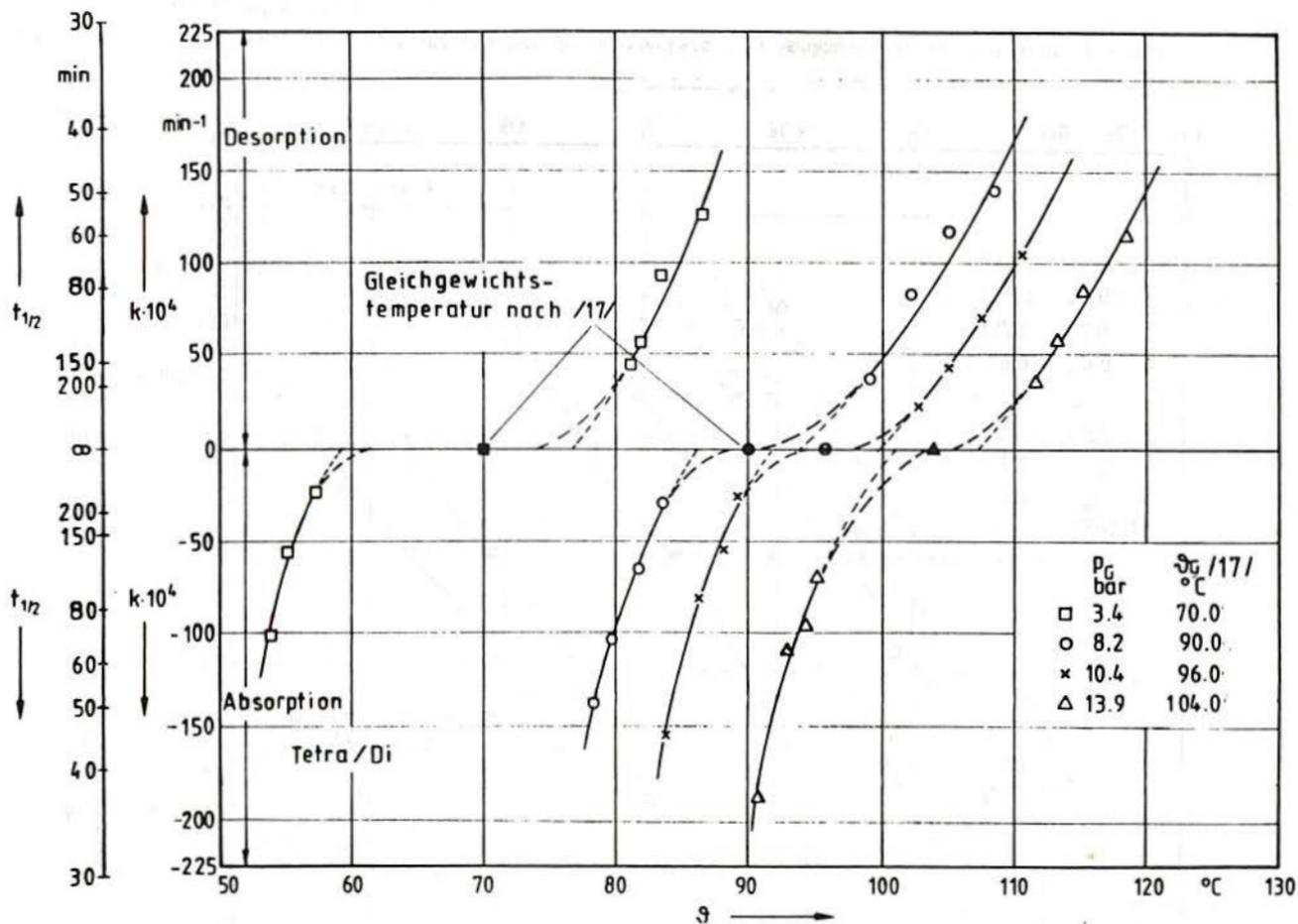


Bild 6.15: Geschwindigkeitskonstante und zugehörige Halbwertszeit in Abhängigkeit von Schalentemperatur: für verschiedene  $\theta_G$  bzw.  $p_G$ .

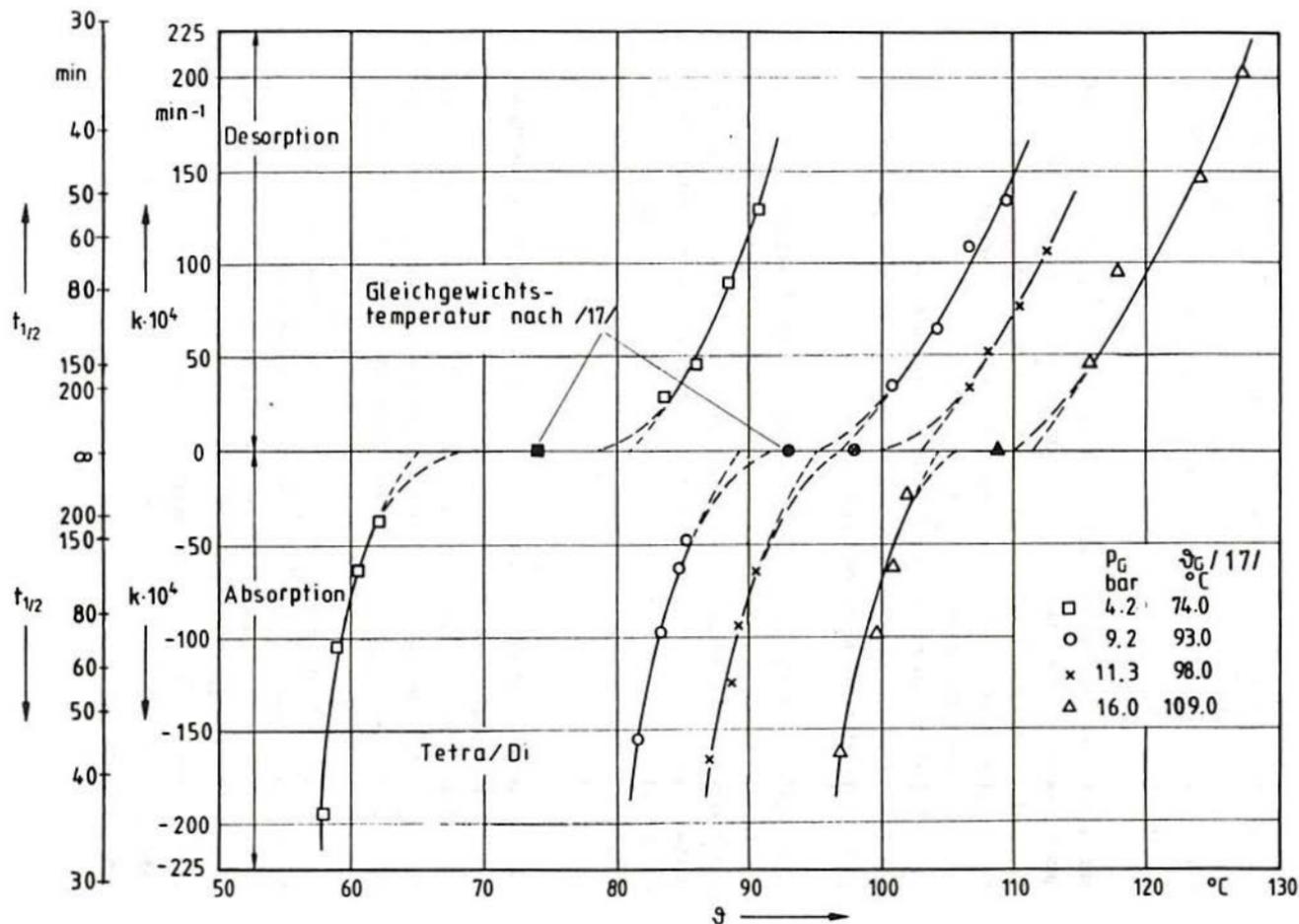


Bild 6.16: Geschwindigkeitskonstante und zugehörige Halbwertszeit in Abhängigkeit von Schalentemperatur

### 6.2.3 Konzentration

Wie in Abschnitt 4.2.1 erwähnt wurde, läßt sich der zeitliche Ablauf chemischer Reaktionen in heterogenen Medien, speziell Reaktionen zur Bildung der Ammoniakate, gut durch eine Gleichung erster Ordnung darstellen Gl.(4.7, S.16).

Bei Reaktionen von gasförmigem Ammoniak mit festem Salz gilt das Gesetz zwischen zwei benachbarten stabilen Konzentrationsstufen wie (1.) Okta- Tetraammoniakat und (2.) Tetra- Diammoniakat nur dann, wenn die Schalentemperatur die Gleichgewichtstemperatur der (2.) Konzentrationsstufe nicht überschreitet (siehe Bild 4.2, S.17).

Es darf deshalb sowohl bei der Absorption als auch bei der Desorption die Temperatur der Wärmeaustauschfläche nicht größer als die Gleichgewichtstemperatur der nächsten Umwandlung sein.

Nach der Gleichung (4.7) ist bei konstantem Reaktionsdruck und konstanter Temperatur für die Umsetzung der Hälfte der gesamten Ammoniakmasse eine Halbwertszeit  $t_{\frac{1}{2}}$  erforderlich. Nach einer weiteren Halbwertszeit  $t_{\frac{1}{2}}$  sind  $\frac{1}{4}$  der gesamten Ammoniakmasse umgesetzt. Dies wiederholt sich so lange, bis kein Ammoniak mehr gebunden ist. Theoretisch ist deshalb eine unendlich lange Zeit für die totale Reaktion notwendig.

Während der Absorption und Desorption des Gases finden im festen Material Veränderungen (z.B. der Dichte) statt.

Die tatsächliche Wärmeaufnahme und -abgabe des Ammoniakats hängt von der Temperatur, dem Druck und der momentanen Ammoniakkonzentration ab. Daher sind Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten.

Der Transport in den oberen Schichten des Ammoniakates zu Beginn des Austreibungs- bzw. des Absorptionsprozesses findet sehr rasch statt.

Bei Fortschreiten der Reaktion sind immer dickere Schichten zu durchdringen. Da die Wärmeleitfähigkeit des Ammoniakats gering ist, bleibt beim Desorptionsprozeß noch Ammoniak gebunden. Eine extrem lange Zeit wäre erforderlich, um die Wärme in die entferntesten Schichten des Ammoniakates zu leiten.

Da die verwendete Versuchsanlage für kleine Massenumsätze ziemlich ungenaue Meßergebnisse liefert, wurden die Messungen bis zu einem umgesetzten Ammoniakanteil zwischen 80% und 90% ausgedehnt. Besonders während der Desorptionsvorgänge, sowohl bei der Herabsetzung von Okta- zu Tetraammoniakat als auch von Tetra- zu Diammoniakat war die Abweichung zwischen der Halbwertszeit  $t_{\frac{1}{2}}$  und der doppelten Halbwertszeit  $2t_{\frac{1}{2}}$  höchstens  $\pm 5$  Minuten im gesamten Druckbereich. Das bedeutet, daß der Komplex mit einer 10%- bis 20%-Volumenkonzentration von Ammoniak im Konzentrationsintervall noch gute Wärmeübertragungsbedingungen gewährleistet.

#### 6.2.4 Der Einfluß der Zyklenzahl

Bei Kühlanlagen, deren Arbeitsprinzip auf Desorptions- und Absorptionsprozessen von Gasen durch Feststoffe basiert, wird die Unabhängigkeit der Kälteleistung der Apparatur von der Anzahl der Zyklen gefordert. Daher ist die Zyklenabhängigkeit des Absorptions- und Desorptionsvermögens des Feststoffes unerläßlich.

Nach über 200 Zyklen wurden unter sonst gleichen Bedingungen Vergleichsmessungen zu früheren Versuchen gemacht.

Wie im Abschnitt 6.1 gezeigt ist, erfolgt eine Zunahme des Ammoniakatvolumens im Austreiber/Absorber mit fortschreitender Zyklenzahl. Dies bewirkt die Verschiebung der Ammoniakatmasse und ein Pressen gegen die Innenfläche des Glaszylinders.

Die Bilder 6.17 und 6.18 zeigen den Vergleich zwischen Messungen bei der Desorption des Okta- zum Tetraammoniakat nach unterschiedlicher Zyklenzahl. Entsprechend zeigen die Bilder 6.19 und 6.20 den Vergleich zwischen den Messungen der Desorption des Tetra- zum Diammoniakat nach verschiedener Zyklenzahl.

Es zeigen sich kaum Unterschiede in den Ergebnissen bei unterschiedlichen Zyklenzahlen.

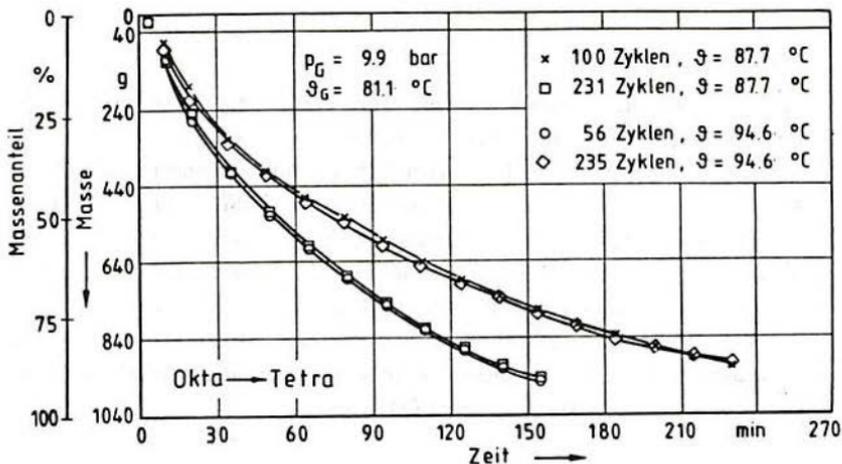


Bild 6.17: Desorption von Okta- zu Tetraammoniacat bei gleicher Schalentemperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

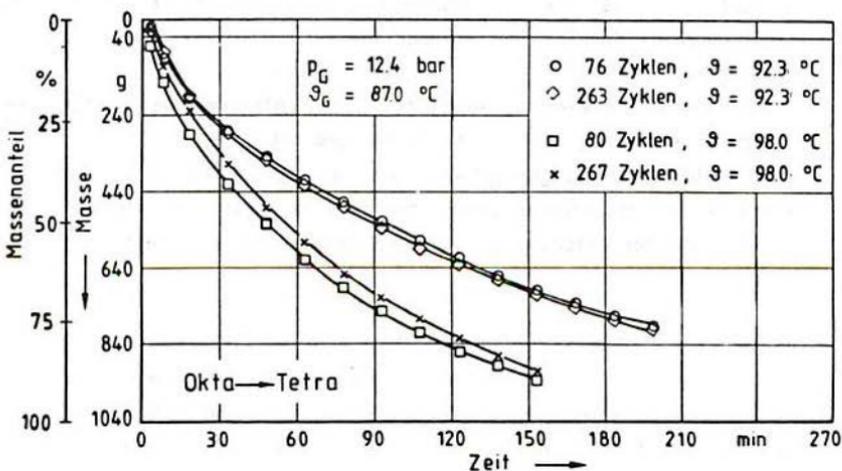


Bild 6.18: Desorption von Okta- zu Tetraammoniacat bei gleicher Schalentemperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

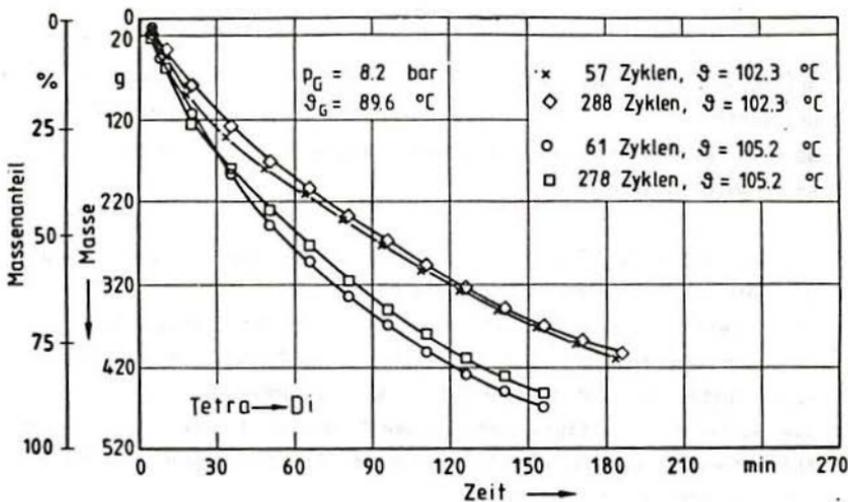


Bild 6.19: Desorption von Tetra- zu Diammoniacat bei gleicher Schalentemperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

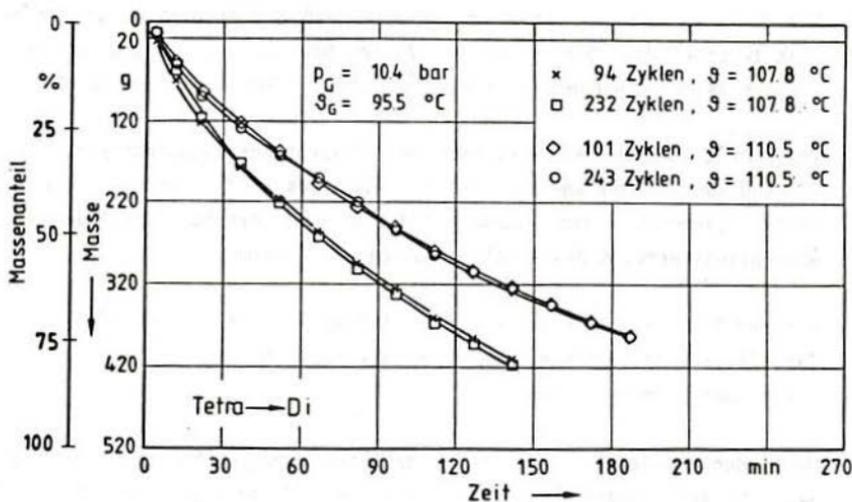


Bild 6.20: Desorption von Tetra- zu Diammoniacat bei gleicher Schalentemperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

Anfangswerte bei sehr kleiner Zyklenzahl sind hier allerdings nicht betrachtet.

Weitere Bilder für unterschiedliche Drücke sind im Anhang A6.25 bis A6.27 wiedergegeben.

In den Bildern 6.21 und 6.22 sind die Vergleiche bei der Absorption des Tetra- zum Oktaammoniakat festgehalten.

Hier zeigt sich eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den früheren und den späteren Versuchen. In gleicher Zeit wurde später 10 - 15% weniger Ammoniak aufgenommen.

Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit ab dem 108-ten Zyklus zeigen keine Veränderung (Bilder A6.28 und A6.29) und liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Meßanordnung.

Die Bilder 6.23 und 6.24 zeigen die Reaktionsgeschwindigkeit während der Absorption von Di- zu Tetraammoniakat.

Die Verminderung der Aufnahmefähigkeit des Komplexes bei dieser Abstufung (Di- zu Tetraammoniakat) ist etwas größer als die des Komplexes bei der Abstufung von Tetra- zu Oktaammoniakat.

Aus den o.g. Bildern ist zu entnehmen, daß die Absorption von Ammoniak zwischen dem 39-ten und dem 277-ten bzw. dem 42-ten und dem 261-ten Zyklus für gleiche Zeiten zwischen 15% und 20% vermindert wird.

Im Bild 6.25 ist der Vergleich der Absorptionsgeschwindigkeit, die während des 54-ten und des 281-ten bzw. des 62-ten und des 233-ten Zyklus gewonnen wurde, dargestellt. Hieraus ergibt sich, daß das Absorptionsvermögen des Komplexes um ca. 10% abnimmt.

Aus den Bildern A6.30 und 6.31 (s. Anhang A6) ist zu entnehmen, daß das Absorptionsvermögen des Ammoniakates ab dem 107-ten Zyklus unverändert geblieben ist.

Nach den Meßergebnissen ist eine Veränderung (Abnahme) der Absorptionsgeschwindigkeit sowohl bei der Absorption des Di- zum Tetraammoniakat als auch bei der des Tetra- zum Oktaammoniakat ab dem 39-ten bis zum 100-ten Zyklus feststellbar.

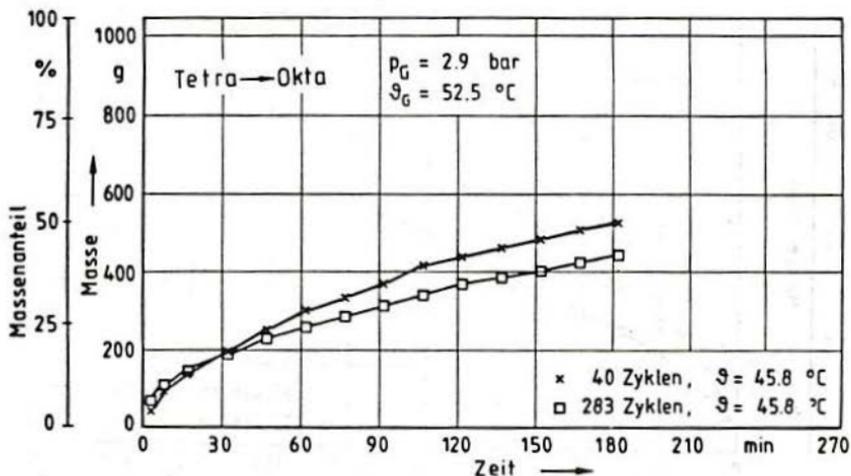


Bild 6.21: Absorption von Tetra- zu Oktaammoniacat bei gleicher Schalentemperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

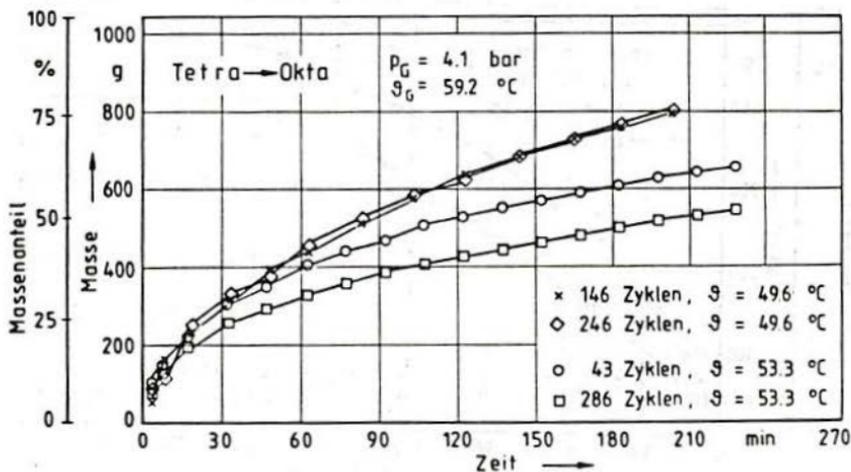


Bild 6.22: Absorption von Tetra- zu Oktaammoniacat bei gleicher Schalentemperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

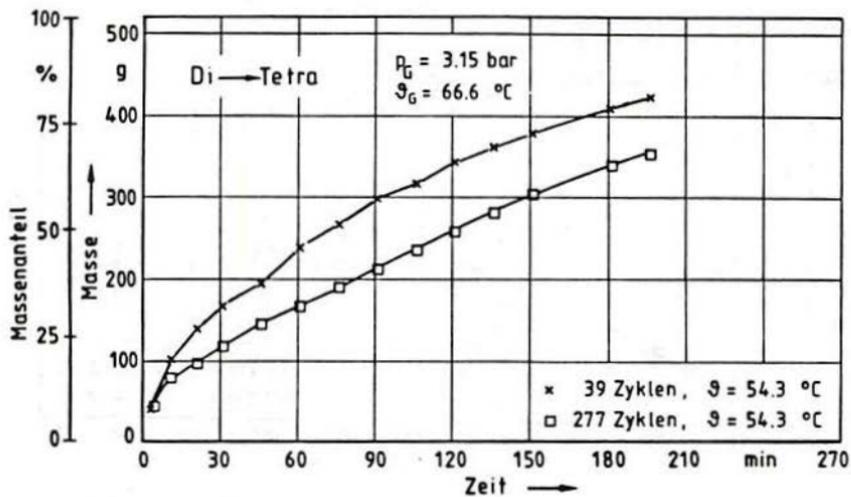


Bild 6.23: Absorption von Di- zu Tetraammoniacat bei gleicher Schalen-temperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

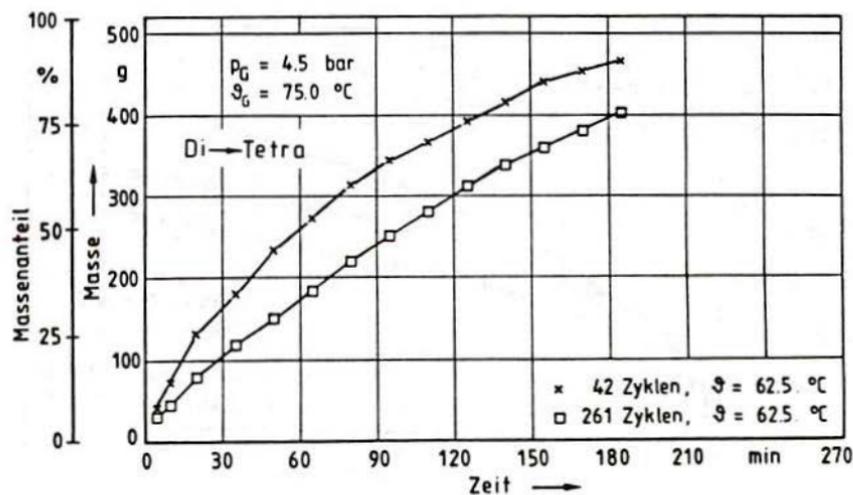
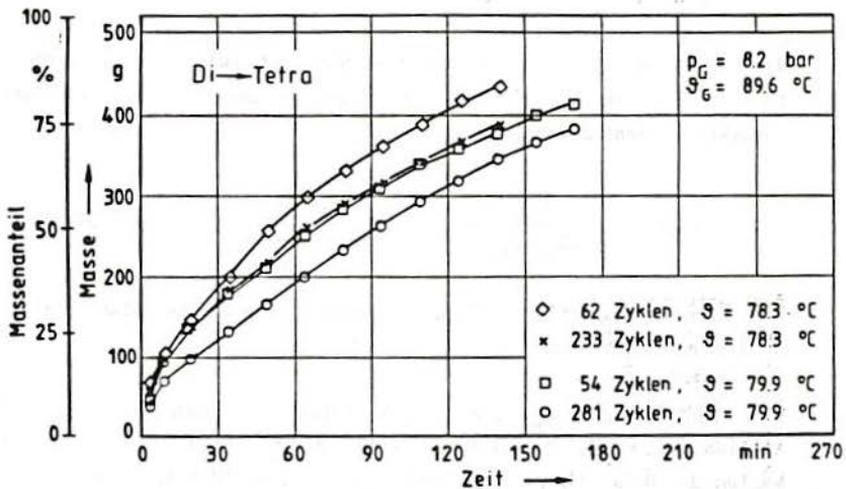


Bild 6.24: Absorption von Di- zu Tetraammoniacat bei gleicher Schalen-temperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.



**Bild 6.25:** Absorption von Di- zu Tetraammoniacat bei gleicher Schalentemperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

### 6.3 Modifizierter Wärmeübergangskoeffizient

Bei der Absorption und Desorption findet ein Wärme- und Stoffaustausch statt. Die Wärmezufuhr bzw. Wärmeabfuhr erfolgt bei Desorption und Absorption durch Wärmeleitung über die Stahlschalen, durch Konvektion mit dem Ammoniakgas und durch Strahlung.

Die bisher entwickelten Theorien /69/ zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen einer Wärmeaustauschfläche und einem auf diese Fläche aufgeschütteten porösen Feststoff, der von einem Fluid durchströmt wird, beschränken sich auf kugelförmige Feststoffpartikel mit einheitlichem Radius.

Im System Salz/Ammoniak liegen unregelmäßig geformte Teilchen vor, deren Gestalt sich mit der Anzahl der Zyklen ändert.

Wie in Abschnitt 4.3 dargestellt wurde, ist zwischen der Wärmeaustauschfläche und der Salzschrift folgender modifizierter Wärmeübergangskoeffizient definiert.

$$\alpha_{\text{mod}} = \frac{\dot{Q}}{A \cdot (\vartheta_w - \vartheta_{\text{salz}})} \quad (6.1)$$

Als Wärmeaustauschfläche wurde hierbei die gesamte Stahlrohr- und Schalenoberfläche angenommen (Bild 5.1, S.23).

$$A = 1,2269 \text{ m}^2.$$

Die Wandtemperatur  $\vartheta_w$  wurde als Mittelwert aus den Werten der Meßstellen 1 und 2, die Salztemperatur  $\vartheta_{\text{salz}}$  als Mittelwert aus den Werten der Meßstellen 4, 6, 7 und 8 gebildet (Bild 5.5, S.32).

Der Wärmestrom wurde auf zweifache Weise bestimmt:

aus der Messung der durch den Austreiber/Absorber strömenden Ölmenge und deren Temperaturänderung

$$\dot{Q}_O = \dot{m}_{O1} \cdot c_{pO1} \cdot (\vartheta_i - \vartheta_o) \quad (6.2)$$

und aus der massenspezifischen Reaktionswärme  $Q_R$  /17/ und der gemessenen pro Zeiteinheit umgesetzten  $\text{NH}_3$ -Menge  $m_{\text{NH}_3}/\Delta t$ .

$$\dot{Q}_A = Q_R \cdot m_{\text{NH}_3}/\Delta t \quad (6.3)$$

Der  $\text{NH}_3$  Massenstrom z.B. bei Desorption wird folgendermaßen erhalten: Alle 15 Minuten ( $\Delta t$ ) wird die Flüssigkeitshöhe ( $\text{NH}_3$  flüss.) im Kondensator/Verdampfer abgelesen; sie ist proportional der Menge und wurde kalibriert (Kap. 5.2.3, S.34). Das Verhältnis der unterschiedlich bestimmten Wärmeströme

$$\xi = \dot{Q}_O/\dot{Q}_A$$

ist in den Bildern 6.26 und 6.27 gezeigt.

Den unterschiedlichen Wärmeströmen entsprechend sind zwei Wärmeübergangskoeffizienten bestimmt worden.

$$\alpha_{\text{mod}O} = \dot{Q}_O/A (\vartheta_w - \vartheta_{\text{salz}}) \quad (6.4)$$

und

$$\alpha_{\text{mod}A} = \dot{Q}_A/A (\vartheta_w - \vartheta_{\text{salz}}) \quad (6.5)$$

Diese Wärmeübergangskoeffizienten sind in den Bildern 6.28 bis 6.31 und A6.32 bis A6.35 (s. Anhang A6) dargestellt.

Der Abszissenwert Massenanteil ist das Verhältnis ausgetriebene Ammoniakmenge/maximal austreibbare Ammoniakmenge für den Fall der Desorption.

In der Literatur liegen Angaben über Wärmeübergangskoeffizienten bei Ammoniakaten nicht vor. Es gibt einigen Daten über Zeolite.

Ein Vergleich zwischen den in der Literatur vorhandenen Werten mit den in dieser Arbeit experimentell ermittelten läßt sich zumindest bezüglich der Größenordnung durchführen, da Ammoniakate und Zeolite hinsichtlich der Wärmeübertragung als Schüttungen gleichartiger poröser Feststoffe angesehen werden können.

Die von Vökl /79/ durchgeführten Messungen erlauben die Berechnung eines Wärmeübergangskoeffizienten für einen mit Zeoliten aufgeschütteten Ringspalt, dessen Innenrohr als Wärmequelle ausgebildet ist.

Während der Messungen wird aus dem Zeolitbett Wasserdampf ausgetrieben; es ergab sich für den Wärmeübergangskoeffizienten bei Drücken zwischen 5 und 90000 N/m<sup>2</sup> und Temperaturen zwischen 64 und 216 °C ein Wert zwischen 25 W/m<sup>2</sup>·K und 500 W/m<sup>2</sup>·K.

In einer Abhandlung von Guilleminot u.a. /70/ wird der berippte Austreiber/Absorber einer periodisch arbeitenden Zeolit/Wasser Kältemaschine beschrieben. Während der Austreibung von Wasserdampf wird der Wärmeübergangskoeffizient zwischen der geheizten Fläche und dem Zeolitbett bestimmt; er wird zu 16.5 W/m<sup>2</sup>·K angegeben.

Der Vergleich mit den hier ermittelten Werten liefert gute Übereinstimmung.

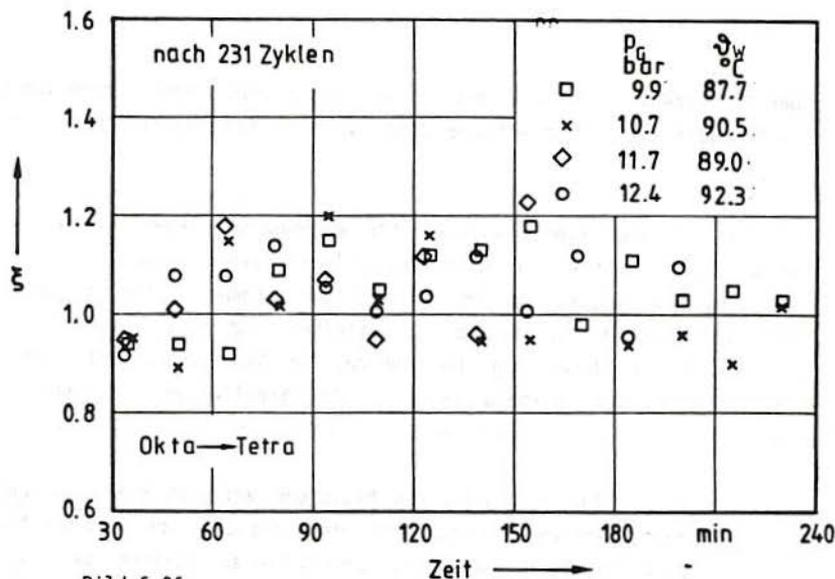


Bild 6.26

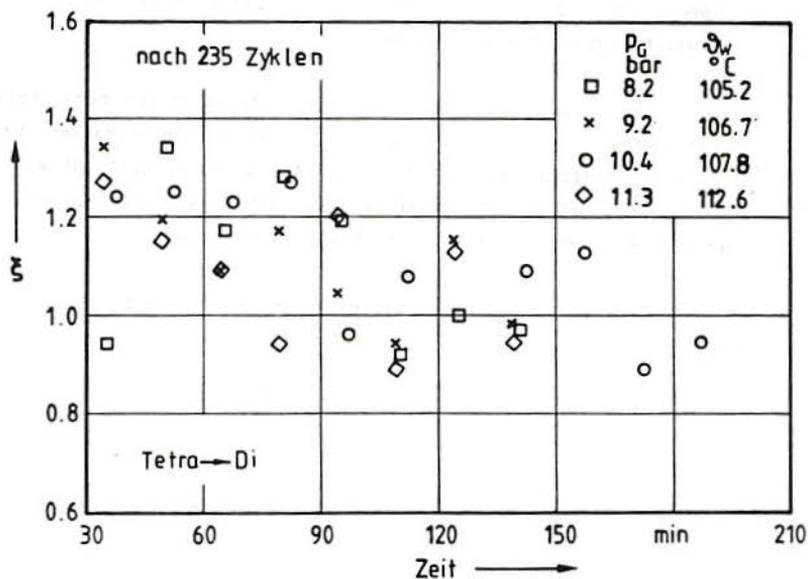


Bild 6.26 und 6.27: Verhältnis zwischen dem gemessenen  $\dot{Q}_D$  und dem berechneten Wärmestrom  $\dot{Q}_A$  während der Desorption von Okta- zu Tetra- bzw. Tetra- zu Diammoniakat.

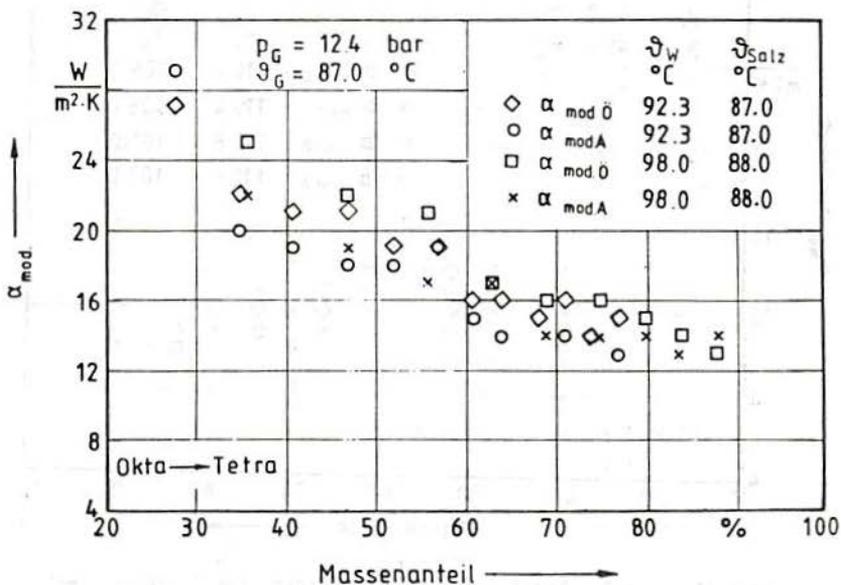
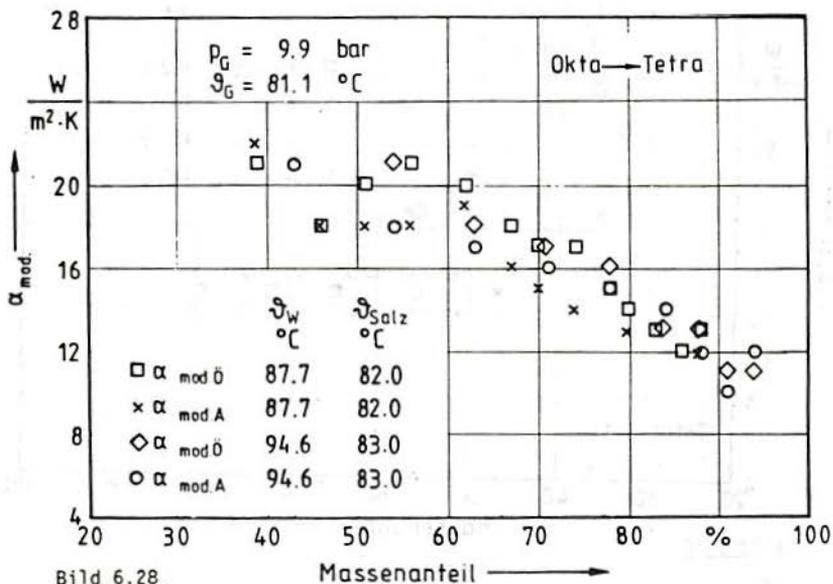


Bild 6.28 und 6.29: Modifizierte Wärmeübergangskoeffizienten während der Desorption von Okta- zu Tetraammoniakat in Abhängigkeit vom Massenanteil der ausgetriebenen Ammoniakmenge.

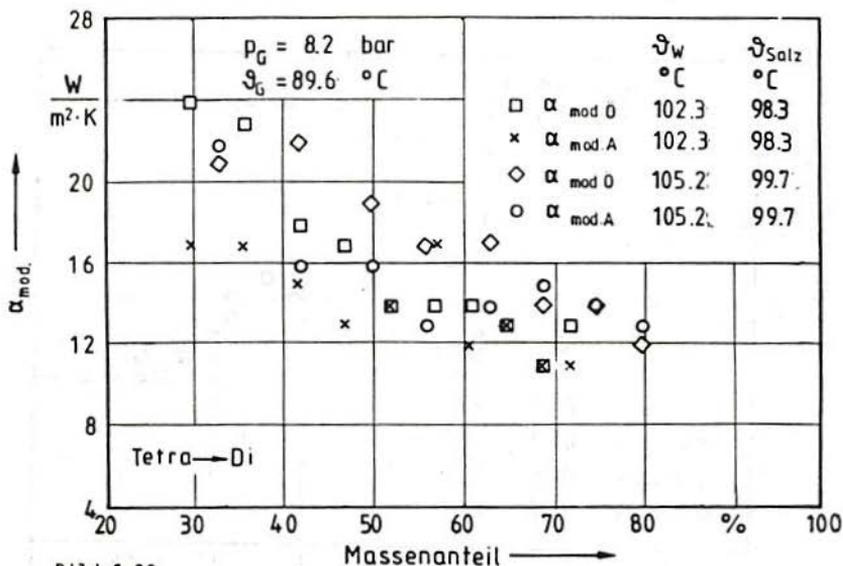


Bild 6.30

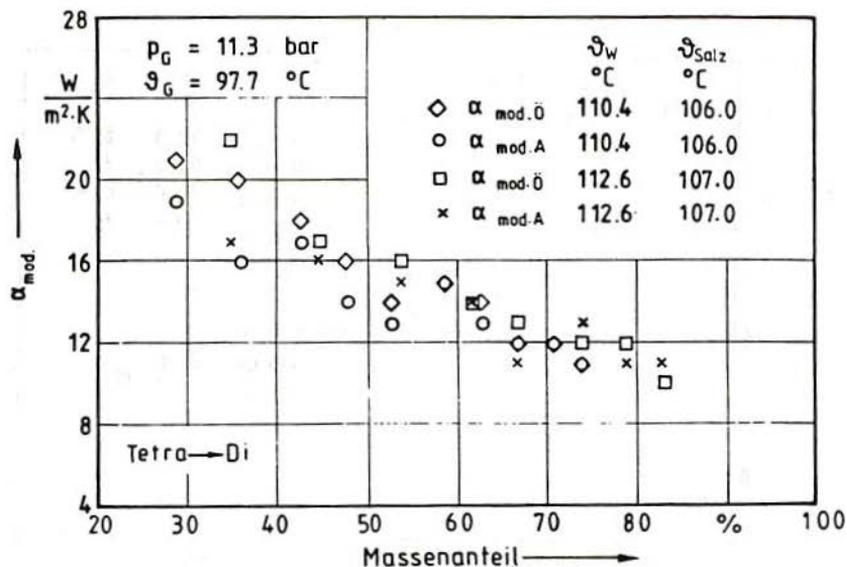


Bild 6.30 und 6.31: Modifizierte Wärmeübergangskoeffizienten während der Desorption von Tetra- zu Diammoniakat in Abhängigkeit vom Massenanteil der ausgetriebenen Ammoniakmenge.

#### 6.4 Modifizierter Stoffübergangskoeffizient

Ein modifizierter Stoffübergangskoeffizient wurde nach Gl. (4.20, S.22) bestimmt:

$$\beta_{\text{mod}} = \frac{m/\Delta t}{A_D \cdot \Delta C} \quad (6.6)$$

Wie in Kap. 6.3 beschrieben wird der mit dem  $\text{CaCl}_2$  umgesetzte Massenstrom  $m/\Delta t$  aus Ablesungen der Flüssigkeitshöhe im Kondensator/Verdampfer alle 15 Minuten bestimmt.

Zur Beschreibung der Diffusionsfläche wird angenommen: das Gas ( $\text{NH}_3$ ) strömt an der Wand des Glasbehälters und dringt über die Mantelfläche des Zylinders, der von dem Salz auf den 59 Schalen gebildet wird (Bild 5.1, S.23).

Da der freie Abstand zwischen den Schalen 12 mm beträgt, ist die Diffusionsfläche  $A_D = 0,2259 \text{ m}^2$ .

Der Konzentrationsunterschied  $\Delta C$  wird folgendermaßen festgelegt: bei der Umwandlung von Tetra- zu Oktaammoniakat (und umgekehrt) können maximal 1040 g  $\text{NH}_3$  absorbiert werden (bzw. desorbiert) von 1700 g  $\text{CaCl}_2$ . Das  $\text{CaCl}_2$  nimmt das Leervolumen des Austreibers/Absorbers von  $V = 7.766 \text{ dm}^3$  ein. Die maximal mögliche Konzentration und damit das maximal mögliche treibende Potential beträgt  $\Delta C_0 = 1040/7.766 = 134.0 \text{ g/dm}^3$ .

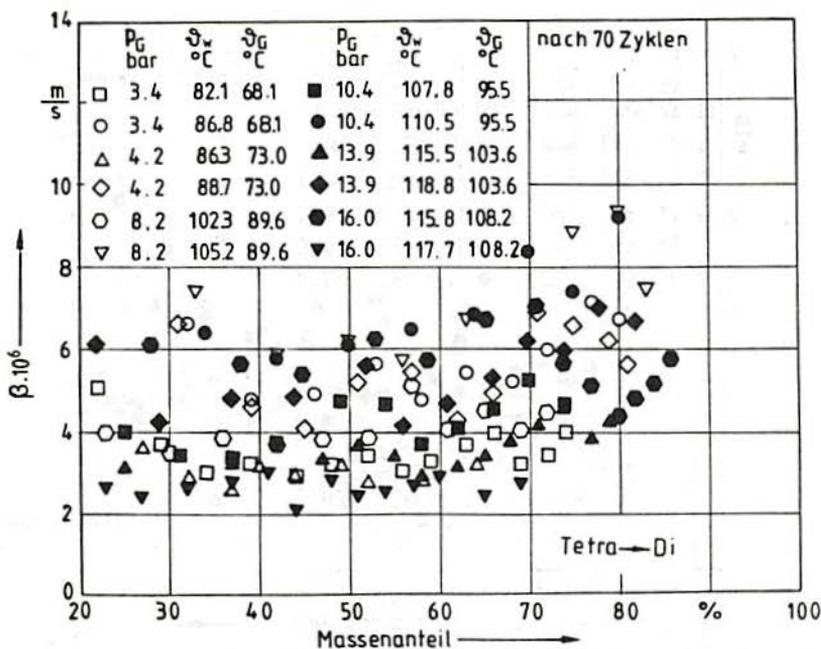
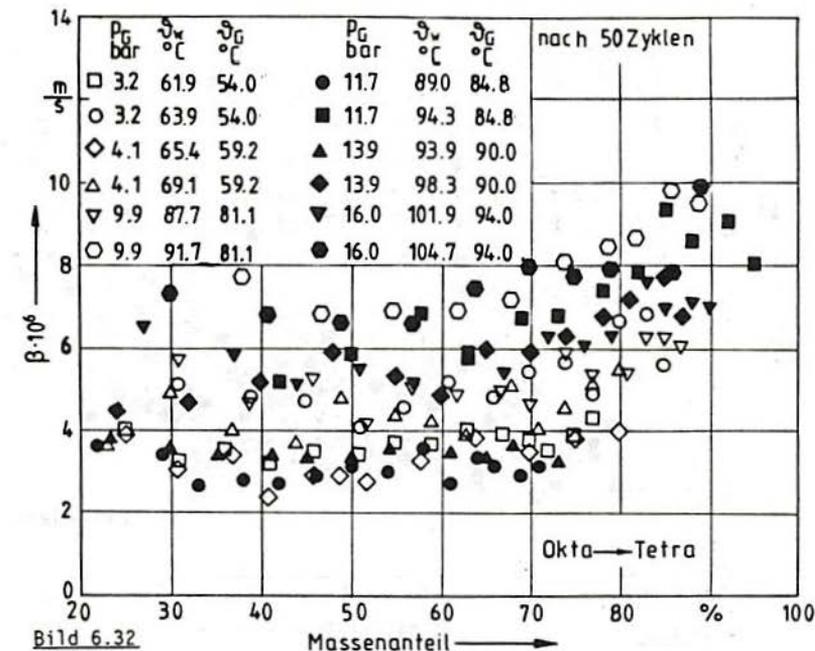
Ist nach einiger Zeit, z.B. 15 Minuten, eine Menge  $\Delta m \text{ NH}_3$  absorbiert (oder desorbiert) worden, so ist das treibende Potential bzw. die Konzentration entsprechend kleiner,  $\Delta C = (1040 - \Delta m)/7.766 \text{ g/dm}^3$ , und sinkt bei vollständiger Sättigung (bzw. Desorption) auf den Wert  $\Delta C = 0$ .

In den Bildern 6.32 und 6.33 sind die modifizierten Stoffübergangskoeffizienten bei sechs unterschiedlichen Drücken während der Desorption des Okta- zum Tetraammoniakat bzw. des Tetra- zum Diammoniakat über dem Massenanteil (wie im Kap. 6.2) aufgetragen. Bei jedem Druck und zwei unterschiedlichen Temperaturen oberhalb der Gleichgewichtstemperatur sind zwei modifizierte Stoffübergangskoeffizienten aufgeführt.

Die Bilder 6.34 und 6.35 zeigen ebenfalls die modifizierten Stoffübergangskoeffizienten während der Absorption des Di- zum Tetra bzw. des Tetra- zum Oktaammoniakat. Die ermittelten Werte sind bei zwei unterschiedlichen Temperaturwerten unterhalb der Gleichgewichtstemperatur aufgezeichnet.

Über den Stoffübergangskoeffizienten von Ammoniak im Komplex  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  konnte in der Literatur keine einzige Angabe gefunden werden.

Die Festlegung der freien Oberfläche für die Diffusion ist aber sehr willkürlich wie auch das Modell der ungehinderten Gasströmung entlang der Glaswand. Dieser Spalt ist teilweise von  $\text{CaCl}_2$  verstopft.



**Bild 6.32 und 6.33:** Modifizierte Stoffübergangskoeffizienten während der Desorption von Okta- zu Tetra- bzw. Tetra- zu Diammoniakat in Abhängigkeit vom Massenanteil des ausgetriebenen Ammoniakis.

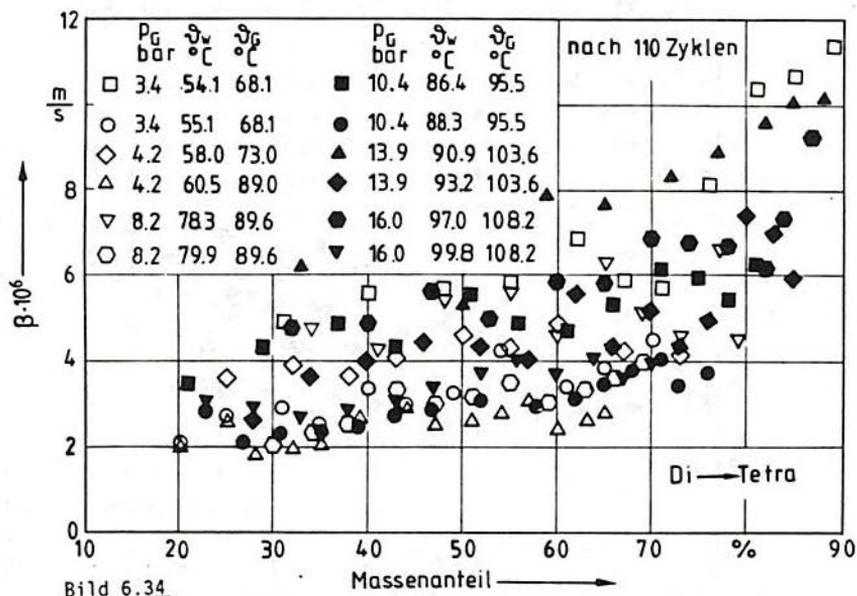


Bild 6.34

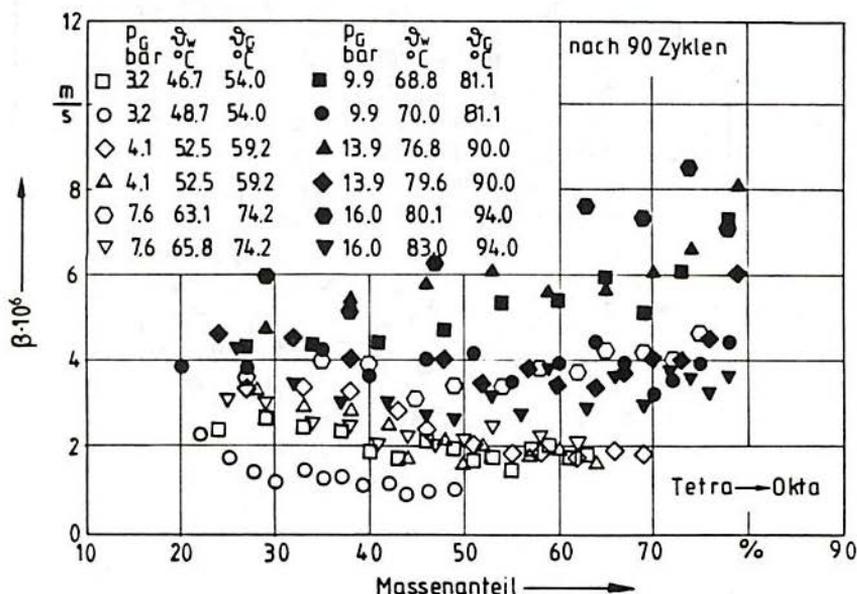


Bild 6.34 und 6.35: Modifizierte Stoffübergangskoeffizienten während der Absorption von Di- zu Tetra- bzw. Tetra- zu Oktaammoniak in Abhängigkeit vom Massenanteil des ausgetriebenen Ammoniaks.

## 8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen zur Absorption und Desorption von Ammoniak an Kalziumchlorid dargestellt. Dazu wurde eine Versuchsanlage geplant und gebaut.

Im Austreiber/Absorber der Versuchsanlage wurde bei konstantem Druck der Temperatureinfluß auf das Absorptions- und Desorptionsvermögen des Komplexes  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3$  untersucht.

Es treten zwei Umwandlungen auf; die von Tetraammoniakat ( $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{NH}_3$ ) aus Oktaammoniakat ( $\text{CaCl}_2\cdot 8\text{NH}_3$ ) (bei Desorption) und umgekehrt (bei Absorption) sowie die von Diammoniakat ( $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$ ) aus Tetraammoniakat (Desorption) und umgekehrt (Absorption).

Während der Desorption vom Okta- zum Tetraammoniakat, die mit einer Temperaturdifferenz zwischen Schalen- und Gleichgewichtstemperatur von 10 K - 12 K betrieben wird, konnte eine Halbwertszeit  $t_{\frac{1}{2}}$  von ca. 60 Minuten festgestellt werden.

Während der Desorption vom Tetra- zum Diammoniakat ist eine deutlich größere Temperaturdifferenz zwischen Schalen- und Gleichgewichtstemperatur erforderlich, damit die gleiche Halbwertszeit (60 Min.) erreicht wird.

Dieser Sachverhalt ist auf die Existenz eines Hysteresegebietes in der Nähe des Gleichgewichtszustands zurückzuführen.

Auf Grund von anlagenspezifischen Effekten sind die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Reaktionen deutlich langsamer als die von Furrer /17/ bei sehr dünnen Ammoniakatschichten gemessenen.

Aus den photographischen Aufnahmen des Komplexes während der Versuche konnte kein Zerfall der Ammoniakatschüttung in ein feines Pulver festgestellt werden. Auch auf dem Boden setzt sich kein feines Pulver ab.

Eine leichte Verminderung der Absorptionsgeschwindigkeit für beide Umwandlungsstufen wurde bis zum ca. 100-ten Zyklus beobachtet; danach blieb die Absorptionsgeschwindigkeit des Komplexes konstant.

Eine Verminderung der Desorptionsgeschwindigkeit sowohl von Okta- zu Tetra- als auch von Tetra- zu Diammoniakat konnte bis zum 290-ten Zyklus nicht festgestellt werden.

Die Wärme- und Stoffübertragung am Arbeitsstoffpaar wurde untersucht und ein modifizierter Wärme- und Stoffübergangskoeffizient ermittelt. Ein Vergleich dieser Werte mit in der Literatur vorhandenen Werten konnte nur bezüglich der Größenordnung durchgeführt werden.

## 8. Schrifttum

- /1/ Niebergall, W.:  
Arbeitsstoffpaare für Absorptions-Kälteanlagen und Absorptions-Kühlschränke.  
Verlag für Fachliteratur Rich. Markewitz, Mühlhausen/Thür.,  
1949.
- /2/ Buffington, R. M.:  
Absorption refrigeration with solid absorbents.  
Refrigerating Engineering 26 (1933), S. 137-142.
- /3/ Plank, R.; Kuprianoff, J.:  
Die Kleinkältemaschine, 2. Aufl.  
Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1960.
- /4/ Raldow, W. M.; Wentworth, W. E.:  
Chemical heat pumps-A basic thermodynamic analysis.  
Solar Energy 23 (1979), S. 75-79.
- /5/ Gmelin, K.:  
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System-Nummer 28  
Calcium, Teil B-Lieferung 2, S. 533-537 Verlag Chemie,  
Weinheim, 1957.
- /6/ Stefeld, R.:  
Eis- und Kälteerzeugungs-Maschinen. Ein Compendium der ge-  
samten Kälte-Industrie.  
Verlag von Max Waag, Stuttgart, 1901.
- /7/ Scholl, P.:  
Die Verwendung fester Absorptionsmittel für Kühlschränke.  
Siemens Zeitschrift (1932), S.125-128.

- /8/ Scholl, P.:  
Die Weiterentwicklung des Trockenabsorptionssystems  
für Kühlschränke.  
Siemens Zeitschrift (1934), S. 147-151
- /9/ Andrews, H. I.:  
The development of a solid absorption refrigerating  
machine for use on trains.  
Modern Refrigeration 58 (1955), S. 381-385.
- /10/ Wahl, L.:  
Methylamin als Kältemittel in trockenen Absorptions-  
kältemaschinen.  
Zeit. f. ges. Kälte-Ind., 39, 2. Heft (1932), S.23-26.
- /11/ Balat, M.; Crozat, G.:  
Réfrigération solaire par réaction solide-gaz: faisabilité  
physico-chimique sur une maquette de laboratoire.  
Int. J. Refrig. 11 (1988), S. 32-40.
- /12/ Ephraim, F.:  
Über die Natur der Nebenvalenzen - II Metallammoniakat-  
Verbindungen.  
Zeit. für physikalische Chemie 81 (1913), S. 513-538.
- /13/ Hüttig, G. F.:  
Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre-  
XVI Über die Ammoniakat der Calciumhalogenide.  
Zeit. f. Anorg. Chemie 123 (1922), S. 31-42.
- /14/ Hart, A. B.; Partington, J. R.:  
Dissociation Pressures of Compounds of Ammonia and Trideu-  
terammonia with some Metallic Salts.  
J. Chem. Soc. (1943), S. 104-118.

- /15/ Linge, K.:  
Über periodische Absorptionskältemaschinen.  
Beihefte zur Zeit. f. ges. Kälte-Ind., 1. Heft, 1929.
- /16/ Bonauguri, E.:  
Macchine frigorifere ad assorbimento a secco con ammoniacati  
di  $\text{CaCl}_2$ .  
La Termotecnica 7 (1961), S. 362-374.
- /17/ Furrer, M.:  
Thermoanalytische Untersuchung ausgewählter Komplexe von anor-  
ganischen Chloriden mit Ammoniak und Ammoniak-Derivaten.  
EIR Bericht (1980), No. 392.
- /18/ Mehl, W.:  
Die thermischen Eigenschaften verschiedener Zweistoffsysteme  
im Hinblick auf ihre Verwendung in Absorptionskältemaschinen.  
Zeit. f. ges. Kälte-Ind., 41, 11. Heft (1934), S. 186-190.
- /19/ Jaeger, F. A.; et al.:  
Development of ammoniated Salts - Thermochemical energy  
storage - Phase IB.  
U.S. Dept. of Energy Report, SAN/1229-1, 1978.
- /20/ Worsoe-Schmidt, P.:  
Computer Simulation of the Solid-Absorption Process.  
XVth. Int. Congr. of Refrign., B2 30, Venezia, 1979.
- /21/ Shadyev, O.; Umarov, G. Ya.:  
On the temperature distribution in a solar refrigerator  
generator and the thermal conductivity of the adsorbent.  
Geliotekhnika 8 (1972), No. 5 S. 34-37.
- /22/ Plank, R.:  
Leistungsmessung an einer trockenen Absorptionskältemaschine  
nach 10jährigem Betrieb.  
Zeit. f. ges. Kälte-Ind., 43, 4. Heft (1936), S. 80-81.

- /23/ Kambeitz, I.:  
Der Einfluß von Zusätzen auf die Absorptionsgeschwindigkeit  
von Ammoniak an Kalziumchlorid.  
Artikel in dem Berichtsheft: Die Tätigkeit des kälte-  
technischen Instituts in Karlsruhe im Jahre 1936/37,  
Berlin Parey (1938), S. 19-20.
- /24/ Altenkirch, E.:  
Absorptionskältemaschinen.  
VEB Verlag Technik, Berlin, 1954.
- /25/ Bräuer, H.:  
Ein Merkel - Diagramm für Nebervalenzverbindungen und seine  
Anwendung in der Technik.  
Zeit. f. ges. Kälte-Ind., 40, 11 Heft (1933), S. 167-170.
- /26/ Bäckström, M.:  
Kältetechnik.  
Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1965.
- /27/ Althouse, A. D., Turnquist, C. A.:  
Modern Electric and Gas Refrigeration, 4. Ed.  
The Goodheart Willcox Company, 1949.
- /28/ Niebergall, W.:  
Sorptions-Kältemaschinen-Handbuch der Kältetechnik, Band 7.  
Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1959.
- /29/ Bonauguri, E.:  
Preliminary notes on a solar absorption unit.  
Proc. of 12th Int. Cong. Refrign., Paris (1969), S. 1411-1417.
- /30/ Worsoe-Schmidt, P.; Nielsen, P.:  
Design of a Combined Solar Collector Absorber/Desorber for a  
Solid Absorption-Refrigerating System.  
ASME paper 78-HT-35 presented at the AIAA Thermophys.  
and Heat Transfer Conf., Palo Alto, Calif., 1978.

- /31/ Nielsen, P. B.; Worsoe-Schmidt, P.:  
Development of a solar-powered solid- absorption  
refrigeration system. Part I: Experimental investigation  
of the generation and absorption processes.  
Rep F.30-77.01 Refrigeration laboratory, The Tech. Univ.  
of Denmark, 1977.
- /32/ Eggers-Lura, A.:  
Solar Refrigeration in Developing Countries.  
Technology for Solar Energy Utilisation.  
UNIDO industrial development organization,  
series 5 (1978), S. 107-112.
- /33/ Worsoe-Schmidt, P.:  
Solar refrigeration for developing countries using  
a solid absorption cycle.  
Int. Journal of Ambient Energy 4 (1983), No. 3, S. 115-124.
- /34/ Eggers-Lura, A.; et al.:  
Solar-powered refrigeration by intermittent solid  
absorption systems.  
Heliotechnique and development (1976), S. 83-104.
- /35/ Eggers-Lura, A.; et al.:  
Potential use of solar-powered refrigeration by an  
intermittent solid absorption system.  
Proc. COMPLES Int. Meeting Heliotechnique and development,  
Dhahran, Saudi Arabia, Nov. 2-6, 1975 II (1976), S. 83-104  
Development Analysis Associates Inc, Cambridge Mass.
- /36/ Nielsen, P. B.; Stubkier, Bo.; Worsoe-Schmidt, P.:  
A critical survey of intermittent absorption systems  
for solar refrigeration.  
Proc. 14th. Int. Congr. Refrign., Moscow (1975), S. 659-667.

- /37/ Fléchon, J.; Machizand, F.:  
Recherche d'un couple frigorigène adapté à  
la réfrigération solaire en zone tropicale.  
Revue de physique appliquée 14 (1979), S. 97-105.
- /38/ Guillemot, J. J.; Paeye, G.:  
A New Solar Reactor for an Adsorption Refrigeration System.  
Proc. of the Biennial Congress of the ISES,  
Hamburg (1987), S. 2647-2652.
- /39/ Muradov, D.; Shadiev, O.:  
Testing of a solar adsorption refrigerator.  
Geliotekhnika 7 (1971), No. 3, S. 33-35.
- /40/ Worsoe-Schmidt, P.:  
Solar powered solid-absorption refrigeration system.  
International Journal of Refrigeration 2 (1979), No. 2,  
S. 75-84.
- /41/ Iloeje, O. C.:  
Design construction and test run of a solar powered  
solid absorption refrigerator.  
Solar Energy 35 (1985), No. 5, S. 447-455.
- /42/ Iloeje, O. C.:  
Quantitative comparisons of treated  $\text{CaCl}_2$  absorbent for  
solar refrigeration.  
9th. Annual Conf. of Solar Energy, Winsor, Canada, 1983.
- /43/ Tchernev, D. I.:  
Solar Energy Cooling with Zeolites.  
Workshop on solar collectors for heating and cooling of  
buildings 262, New York, 1974.
- /44/ Restani, R.:  
Pilotversuche mit Salzsammmoniakat-Suspensionen.  
EIR TM-42-82-32, Schweiz, 1982.

- /45/ Aegerter, A.:  
Exemples de réactions de sels en suspension dans le  
pétrole avec l'ammoniaque.  
EIR TM-42-80-10, Schweiz, 1980.
- /46/ Wentworth, W. E.; Johnston, D. W.; Raldow, W. M.:  
Chemical heat pumps using a dispersion of a metal salt  
ammoniate in an inert solvent.  
Solar Energy 26 (1981), S. 141-146
- /47/ Stanish, M. A.; Perlmutter, D. D.:  
Salt hydrates as absorbents in heat pump cycles.  
Solar Energy 26 (1981), S. 333-339
- /48/ Gruen, D. M.; Mendelsohn, M. H.; Sheft, I.:  
Metal hydrides as chemical heat pumps.  
Solar Energy 21 (1978), S. 153-156
- /49/ Vollaro, L.; Felli, M.:  
Chemical heat pumps with solid absorbents: Thermodynamic  
fundamentals and a survey of used substances.  
Proc. 16th. Int. Congr. Refrign., B1 Paris (1983), S. 589-593.
- /50/ Clausen, N. E.; Worsoe-Schmidt, P.:  
Solar absorption refrigeration utilizing suspended solid  
absorbents.  
Proc. 16th. Int. Congr. Refrign., B1 Paris (1983), S. 220-225.
- /51/ Jaeger, F. A.; Haas, W. R.:  
Development of Ammoniated Salts, Thermochemical Energy  
Storage. System-Phase II.  
U.S. Dep. of Energy Report, SAN 18-6825, 1979.

- /52/ Bougard, J.; Druenne, H.; Jadot, R.:  
Stockage de l'énergie solaire dans des réactions chimiques réversibles - Étude d'une pompe à chaleur chimique à ammoniacates.  
CRES -Belgium Septembre, 1984.
- /53/ Bougard, J.; Jadot, R.:  
Interseasonal heat storage using  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  -  
Chemical heat pump.  
CRES Belgium February, 1985.
- /54/ Taube, M.; Furrer, M.:  
Opportunities and limitations for the use of Ammoniated Salts as a carrier for thermochemical energy storage.  
Proc. Int. Seminar on Thermochemical Energy Storage, Stockholm (1980), S. 349-370.
- /55/ Wentworth, W. E.:  
Chemical heat pump reactions using metal salt ammonia complexes in suspensions.  
Proc. Int. Seminar on Thermochemical Energy Storage, Stockholm (1980), S. 371-377.
- /56/ Jaeger, F. A.; Hall, C. A.:  
Ammoniated salt heat pump/thermal storage system.  
Proc. Int. Seminar on Thermochemical Energy Storage, Stockholm (1980), S. 399-412.
- /57/ Luxenburger, B.; Schäfer, F.:  
Theoretische Abschätzung von Einflußparametern auf den Entladevorgang eines Wasserstoff-Metallhydridspeichers.  
Wärme- und Stoffübertragung 15 (1981), S. 17-26.
- /58/ Döring, R.:  
Thermodynamische Eigenschaften von Ammoniak (R 717).  
Verlag C. F. Müller, Karlsruhe, 1978.

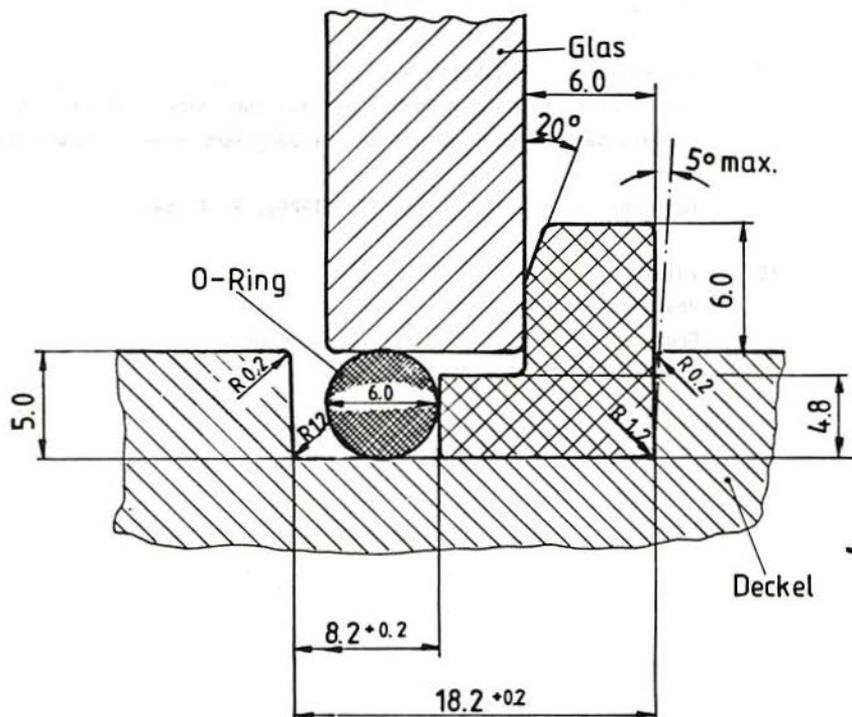
- /59/ Plank, R.:  
Handbuch der Kältetechnik, Band 4.  
Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1959.
- /60/ Hommel, G.:  
Handbuch der gefährlichen Güter.  
Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1970.
- /61/ Pascal, P.:  
Traté de chemie minerale, T IV.  
Mosson et C<sup>ie</sup> Paris (1956-70), S. 316.
- /62/ Fitzer, E.; Fritz, W.:  
Technische Chemie.  
Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1975.
- /63/ Levenspiel, O.:  
Chemical reaction engineering. An Introduction to design  
of chemical reactors.  
John Wiley, New York, London, 1972.
- /64/ Szekely, J., Evans, J. W. Sohn, H. Y.:  
Gas-solid Reactions.  
Academic Press, New York, San Francisco, London, 1976.
- /65/ Brdicka, R.:  
Grundlagen der Physikalischen Chemie, 14. Auflage.  
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1981.
- /66/ Homann, H. N.:  
Reaktionskinetik.  
Verlag Dietrich Steinkopf, Darmstadt, 1975.
- /67/ Van't Hoff, J. H.:  
Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den  
verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand.  
Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1915.

- /68/ Plank, R.:  
Handbuch der Kältetechnik, Band 2.  
Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1959.
- /69/ Gnielinski, V.:  
Wärme- und Stoffübertragung in Festbetten.  
Chem. Ing. Tech. 52 (1980), No. 3, S. 228-236.
- /70/ Guillemot, J. J.; Meunier, F.; Pakleza, J.:  
Heat and mass transfer in a non-isothermal fixed bed solid  
adsorbent reactor: a uniform pressure-non-uniform temperature  
case.  
Int. J. Heat Mass Transfer 30 (1987), No. 8, S. 1595-1606.
- /71/ Kamenetzky, D. A.:  
Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik.  
Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1959.
- /72/ Astarita, G.:  
Mass transfer with chemical reaction.  
Elsevier Publishing Comp. Amsterdam/London/New York, 1967.
- /73/ Wittenberger, W.; Fritz, W.:  
Rechnen in der Verfahrenstechnik und chemischen  
Reaktionstechnik.  
Springer Verlag Wien-New York, 1981.
- /74/ DIN 2092:  
Tellerfedern Berechnung.  
Herausg. vom Deutschen Normenausschuß Köln, 1957.
- /75/ DIN 1319, Teil 3:  
Grundbegriffe der Meßtechnik  
Begriffe für die Meßunsicherheit und für die  
Beurteilung von Meßgeräten und Meßeinrichtungen.  
Herausg. vom Deutschen Normenausschuß Berlin, August 1983.

- /76/ VDI/VDE 2620, Blatt 1 - Richtlinien:  
Fortpflanzung von Fehlergrenzen bei Messungen - Grundlagen.  
VDI Verlag, Düsseldorf, 1973.
- /77/ VDI/VDE 2620, Blatt 2 - Richtlinien:  
Fortpflanzung von Fehlergrenzen bei Messungen - Beispiele  
zur Fortpflanzung von Fehlern und Fehlergrenzen.  
VDI Verlag, Düsseldorf, 1974.
- /78/ Predwoditelew, A.; Witt, A.:  
Zur Kinetik chemischer Reaktionen zwischen einer festen und  
gasförmigen Komponente, die zur Bildung komplexer Verbindungen  
führen.  
Zeitschr. f. physik. Chemie 132 (1928), S. 47-54.
- /79/ Völk1, J.:  
Heat conduction in zeolite beds.  
Proc. of the 7th. Int. Heat Transf. Conf.,  
München (1982), S. 105-107.

9 Anhang

A1: Detaillierte Konstruktionszeichnung der kreisförmigen Nut des Metalldeckels.



A2 Typanalyse des  $\text{CaCl}_2$  Salzes nach Angabe des Herstellers (Fa. Merck).

Kalziumchlorid entwässert, fein gekörnt, rein

Molmasse = 110.99 g/Mol

Gehalt  $\text{CaCl}_2$  96%

Freies Alkali als  $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$  0,1%

Durch Ammoniumoxalat nicht fällbare

Anteile (als Sulfat) 1,5%

Korngröße etwa 2 bis 8 mm.

A3 Thermospannungsfunktion  $\vartheta = f(U)$

Thermoelementpaarung NiCr/Ni

$$\vartheta = \sum_{n=1}^4 (K_n \cdot U^{n-1})$$

$$K_1 = -1.93737724 \cdot 10^{-2}$$

$$K_2 = 2.54978517 \cdot 10^1$$

$$K_3 = -4.47865163 \cdot 10^{-1}$$

$$K_4 = 4.49634058 \cdot 10^{-2}$$

Gültigkeitsbereich  $-0.3758 < U < 6.1360$  mV

Entspricht  $-9.68 < \vartheta < 149.96$  °C

A4 Kalibrierungswerte des piezoresistiven Druckmeßaufnehmers

Das Druckmeßgerät wurde bei 20 °C unter Verwendung von Stickstoff als Absolutdruckmeßgerät mit einem Normal verglichen.

Der Absolutdruck entsprach:

	bei steigendem Druck	bei fallendem Druck
0 bar	0.00 bar	0.00 bar
2 "	2.00 "	2.01 "
4 "	4.01 "	4.01 "
6 "	6.01 "	6.02 "
8 "	8.02 "	8.02 "
10 "	10.02 "	10.02 "
12 "	12.02 "	12.02 "
14 "	14.02 "	14.02 "
16 "	16.02 "	16.02 "
18 "	18.01 "	18.02 "
20 "	20.01 "	

Die Unsicherheit der angegebenen Werte für den Absolutdruck ist kleiner als 0.004 bar.

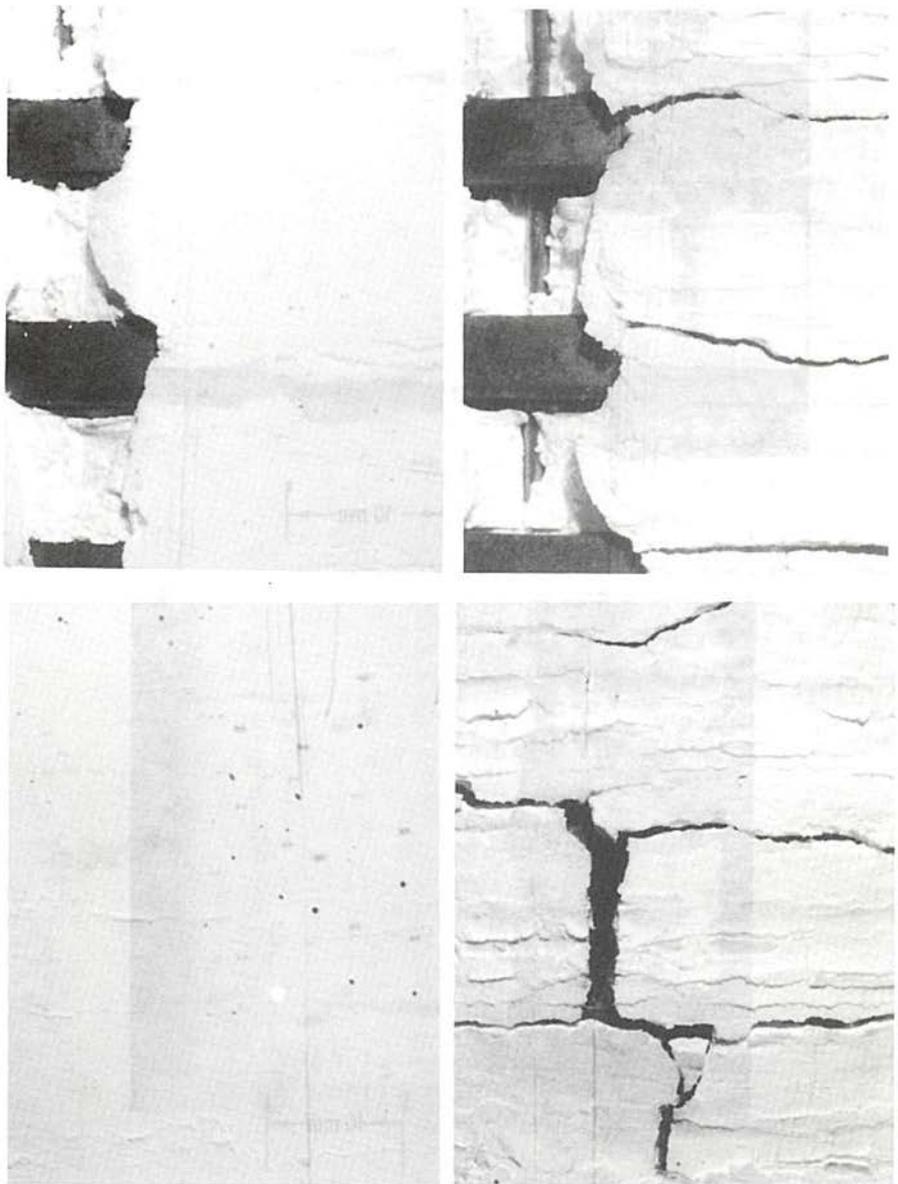
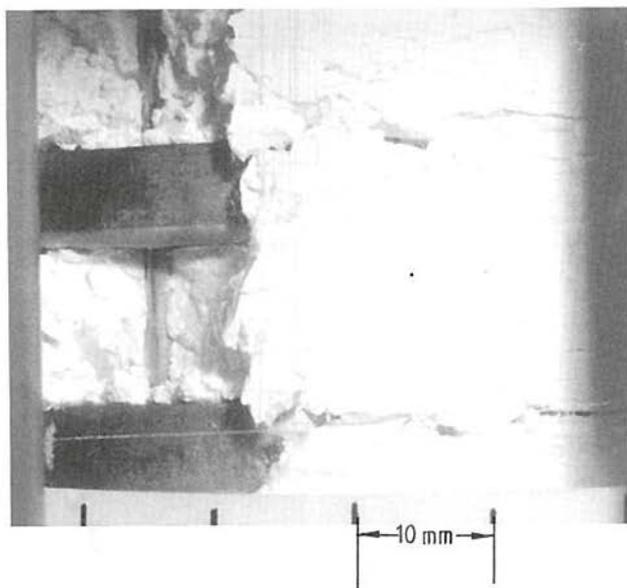
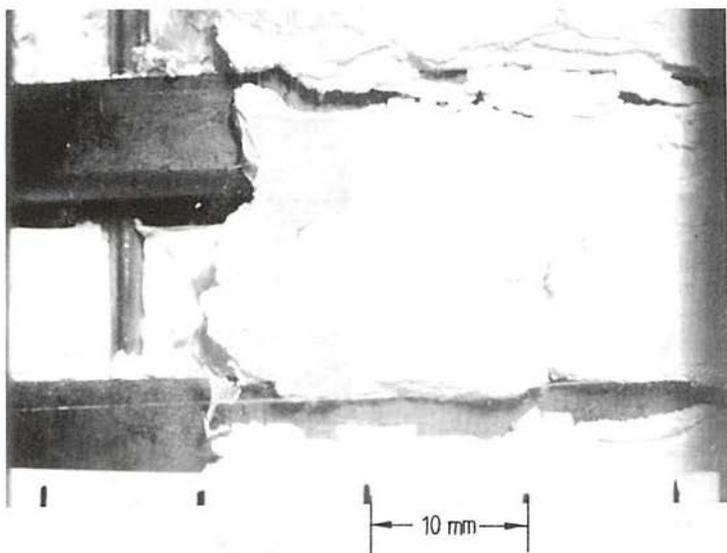
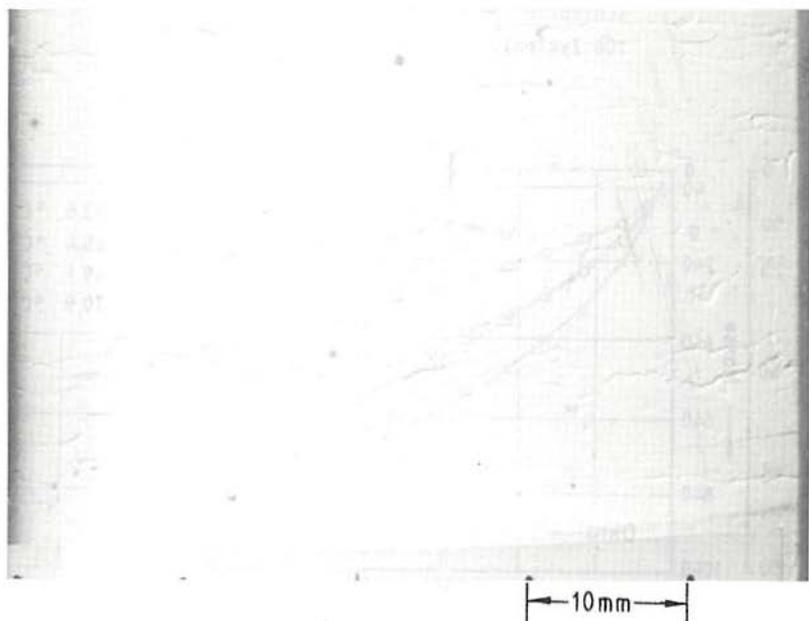
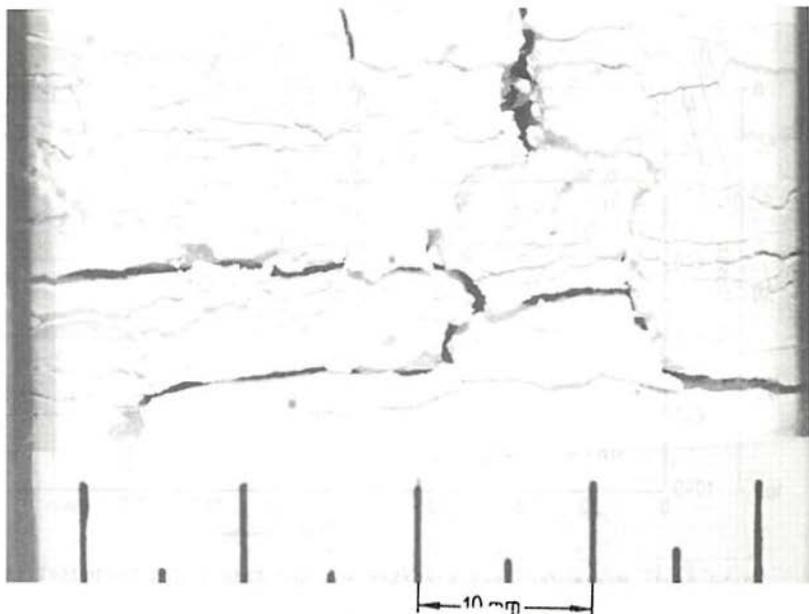


Bild A 5.1: Beschaffenheit des Ammoniakates nach 80 Zyklen. Die linken Photos zeigen den oberen und mittleren Teil des Austreibers/Absorbers nach der Überführung des Tetra- zum Oktaammoniakat (totale Sättigung); die rechten Photos die Herabsetzung des Tetra- zum Diammoniakat.



*Bild A 5.2:* Zustand des Ammoniakates im oberen Teil des Austreibers/Absorbers nach 160 Zyklen. Das Photo oben zeigt das Diamniakat nach der Desorption, das Photo unten das Oktaammoniakat nach der Absorption (totale Sättigung).



**Bild A 5.3:** Zustand des Ammoniakats im mittleren Teil des Austreibers/  
Absorbers nach 160 Zyklen.

Oberes Photo: Diammoniakat (nach Desorption)

Unteres Photo: Oktaammoniakat (nach Absorption).

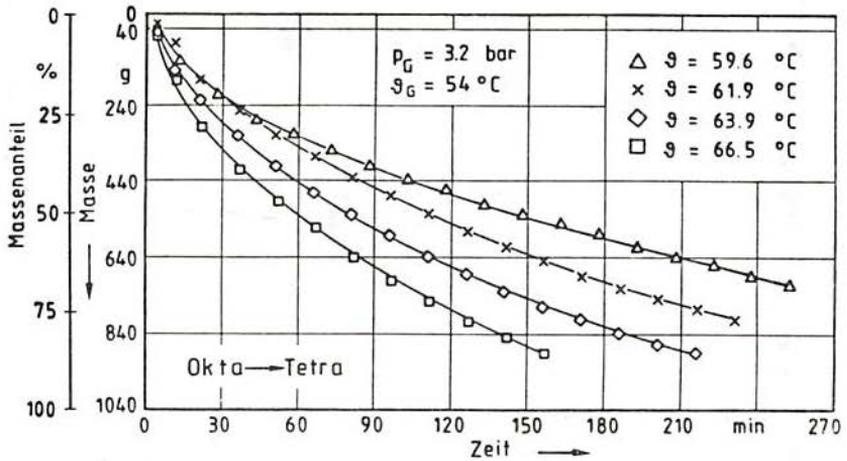


Bild A6.1: Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\theta$  und konstantem Druck (nach 106 Zyklen).

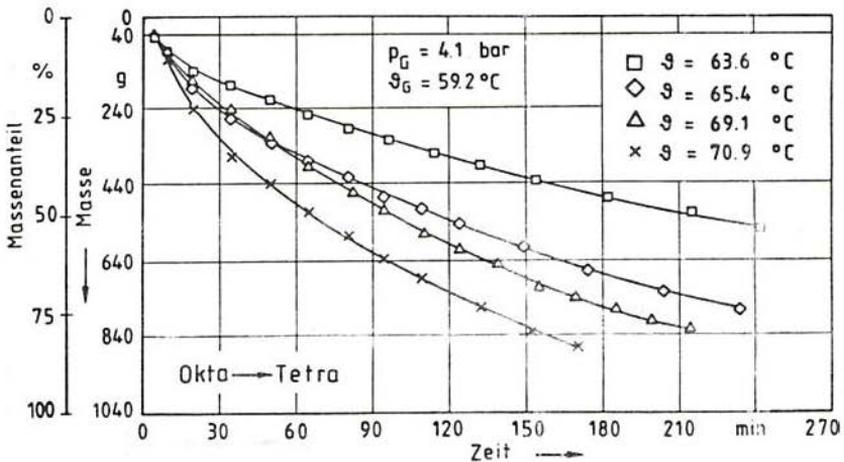


Bild A6.2: Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\theta$  und konstantem Druck (nach 122 Zyklen).

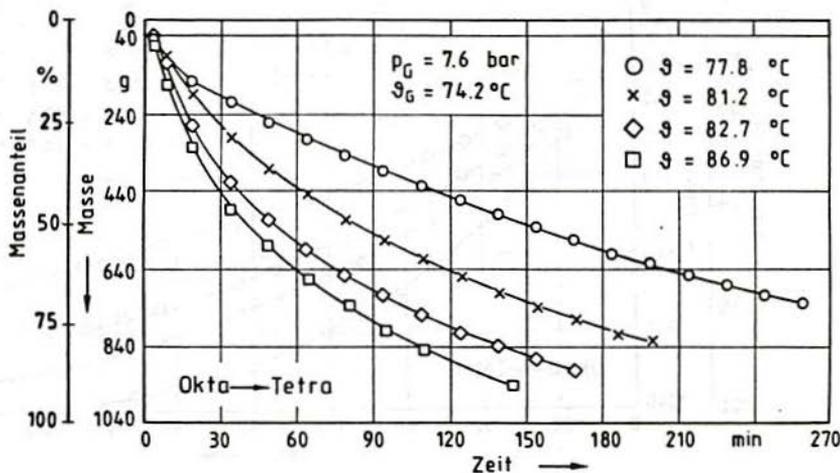


Bild A6.3: Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\theta$  und konstantem Druck (nach 80 Zyklen).

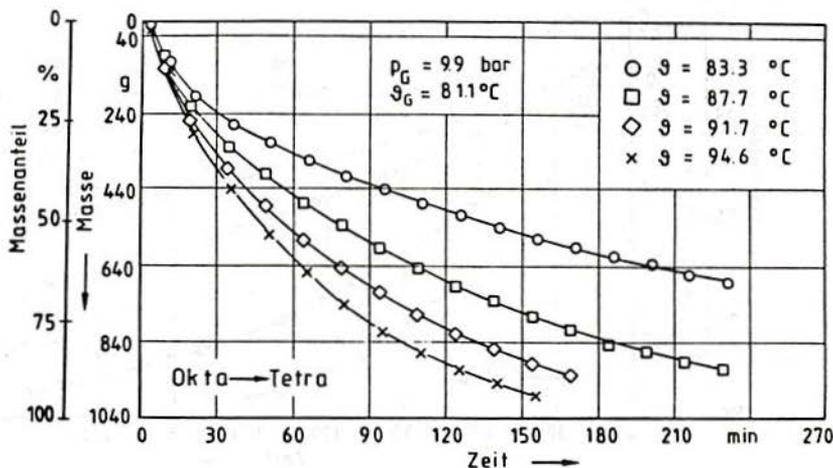
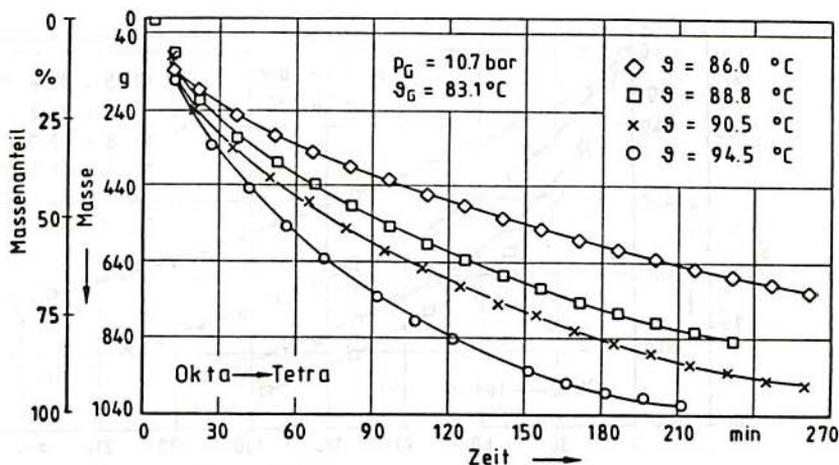
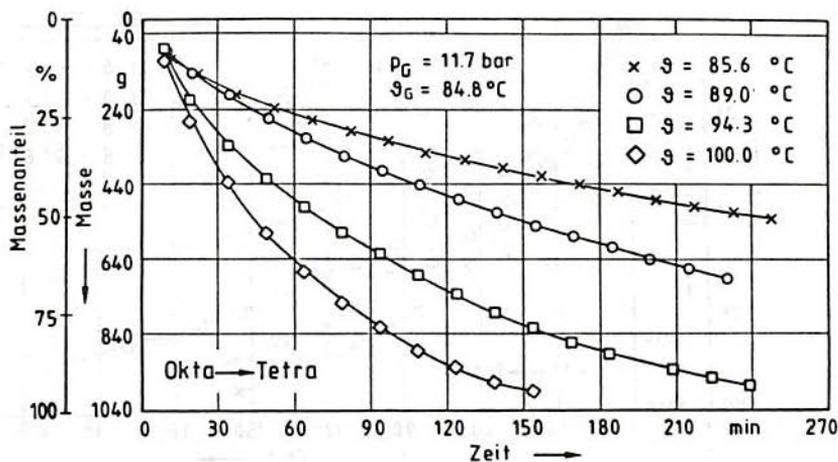


Bild A6.4: Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\theta$  und konstantem Druck (nach 61 Zyklen).



**Bild A6.5:** Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 50 Zyklen).



**Bild A6.6:** Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 60 Zyklen).

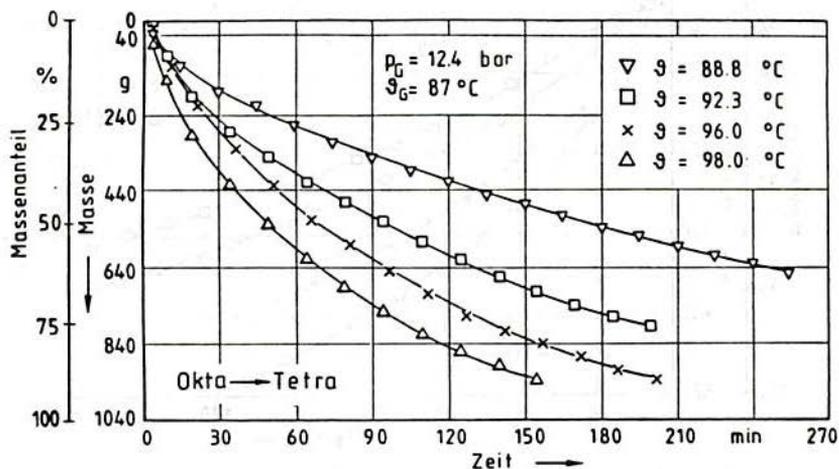


Bild A6.7: Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 70 Zyklen).

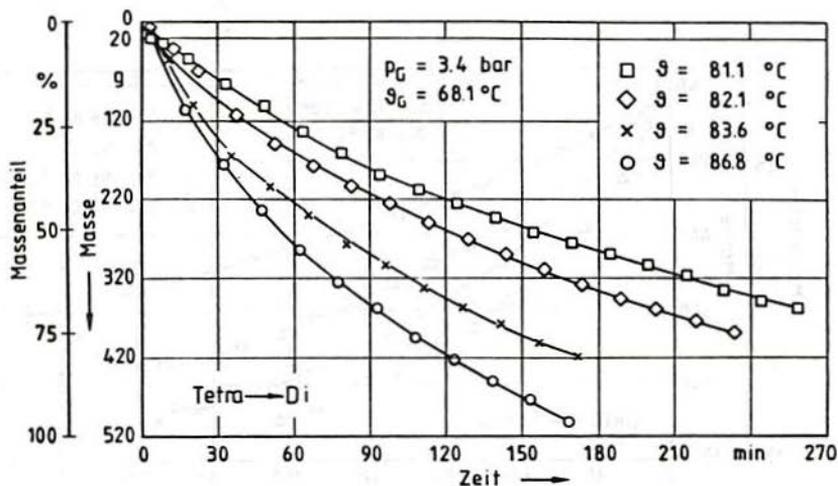


Bild A6.8: Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\theta$  und konstantem Druck (nach 150 Zyklen).

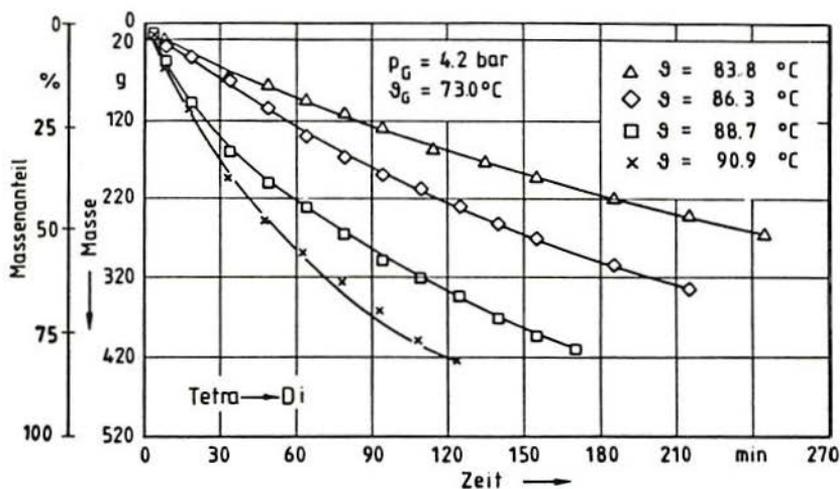
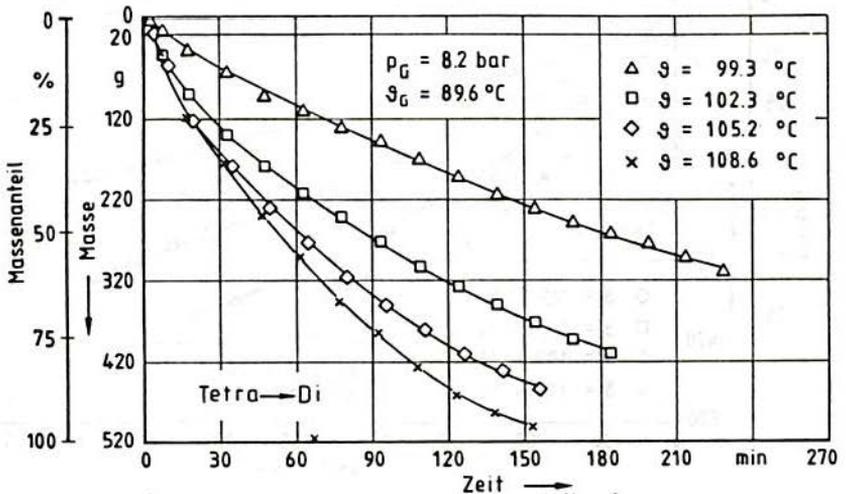
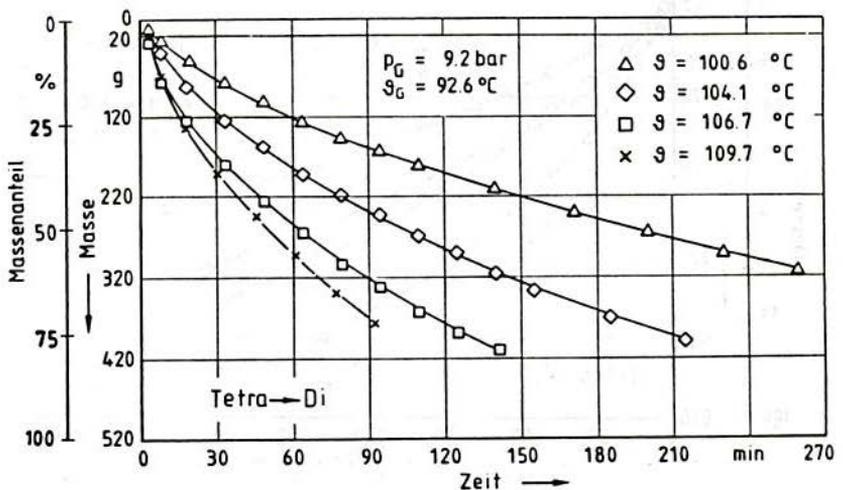


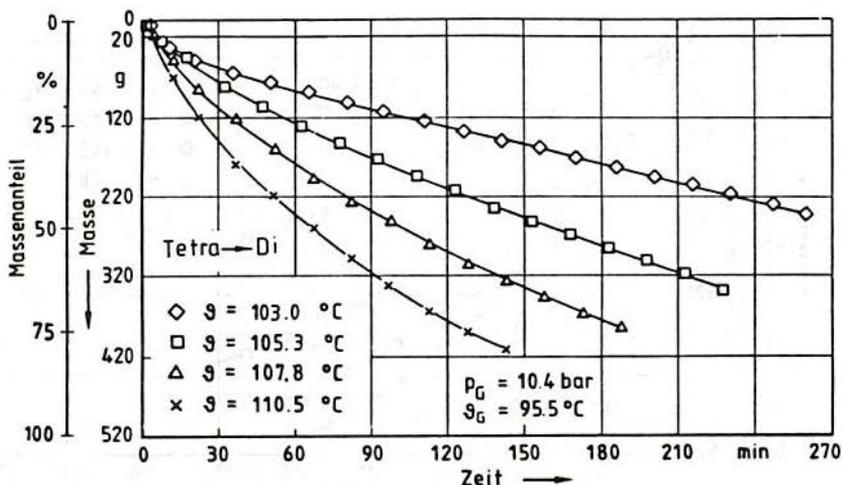
Bild A6.9: Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\theta$  und konstantem Druck (nach 120 Zyklen).



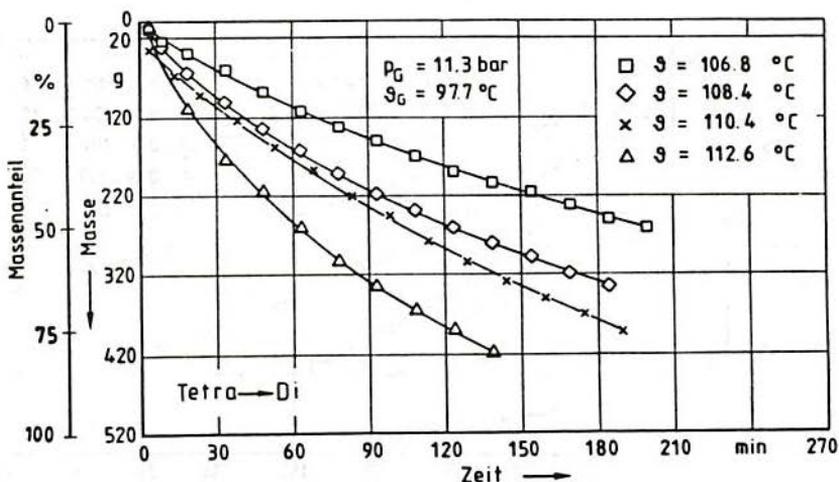
**Bild A6.10:** Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 50 Zyklen).



**Bild A6.11:** Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 90 Zyklen).



**Bild A6.12:** Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 90 Zyklen).



**Bild A6.13:** Masse des freigesetzten  $\text{NH}_3$  und Anteil des freigesetzten zu freisetzbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Heizzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 80 Zyklen).

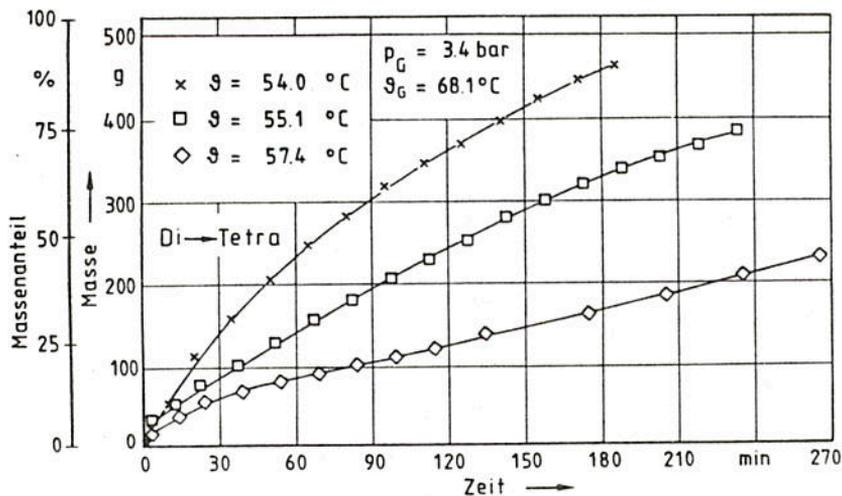


Bild A6.14: Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 110 Zyklen).

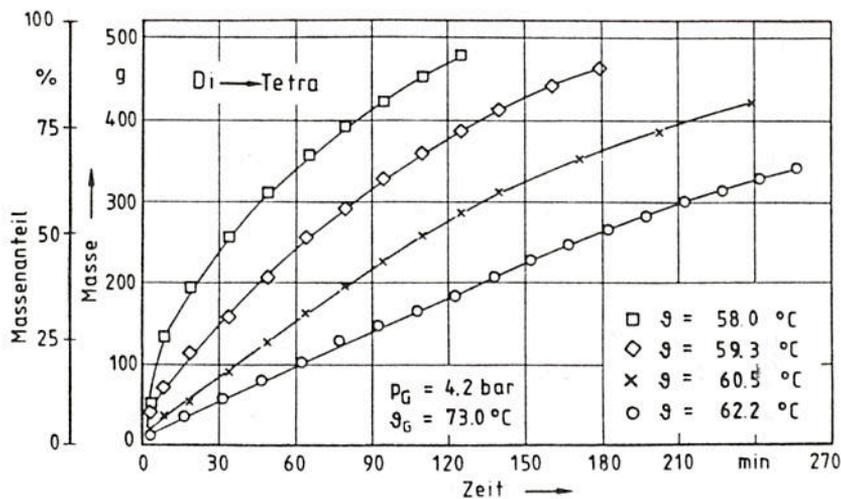


Bild A6.15: Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 140 Zyklen).

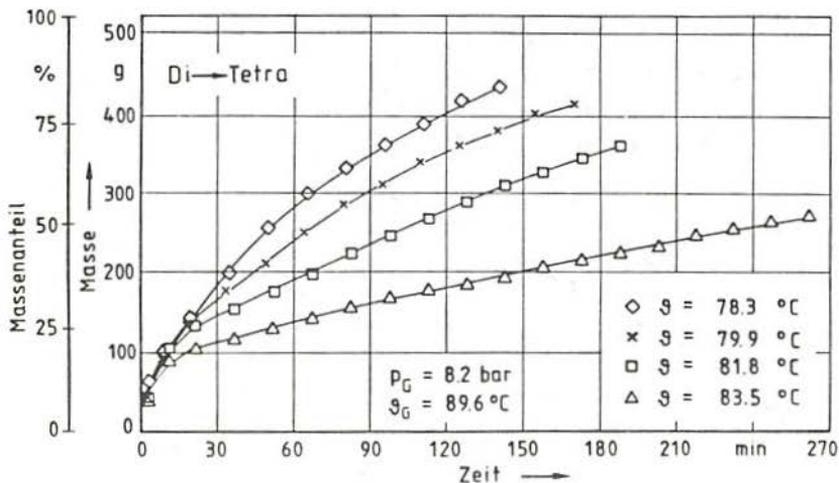


Bild A6.16: Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 60 Zyklen).

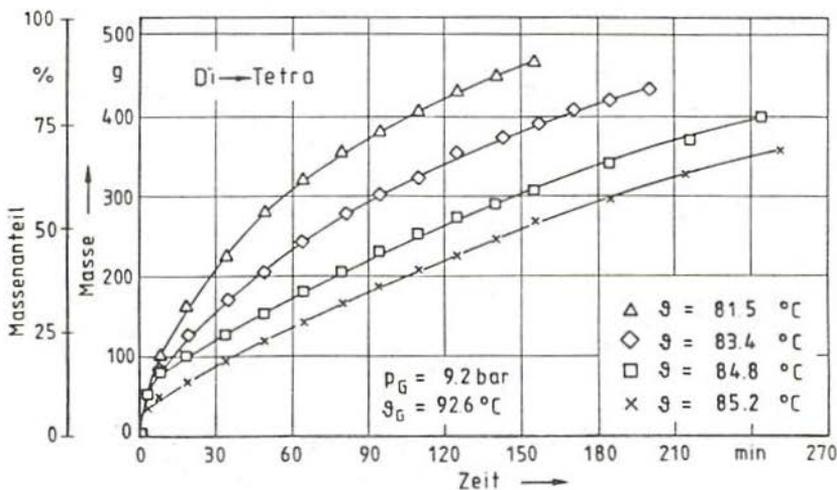


Bild A6.17: Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 110 Zyklen).

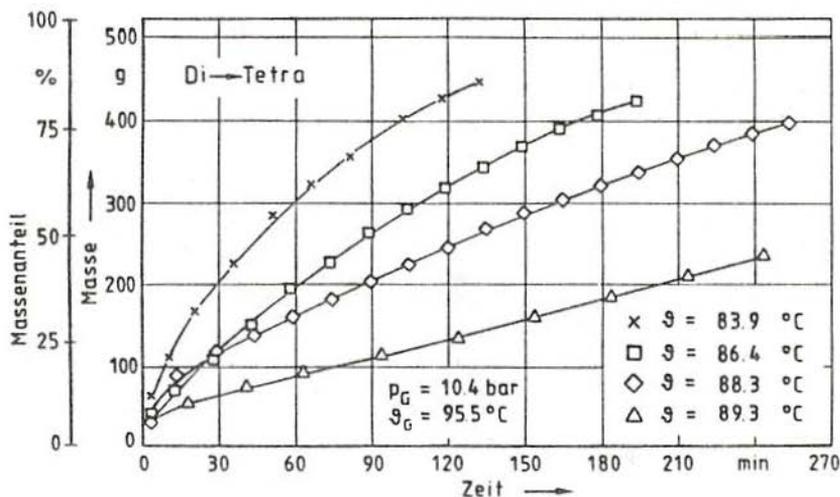


Bild A6.18: Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schälentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 170 Zyklen).

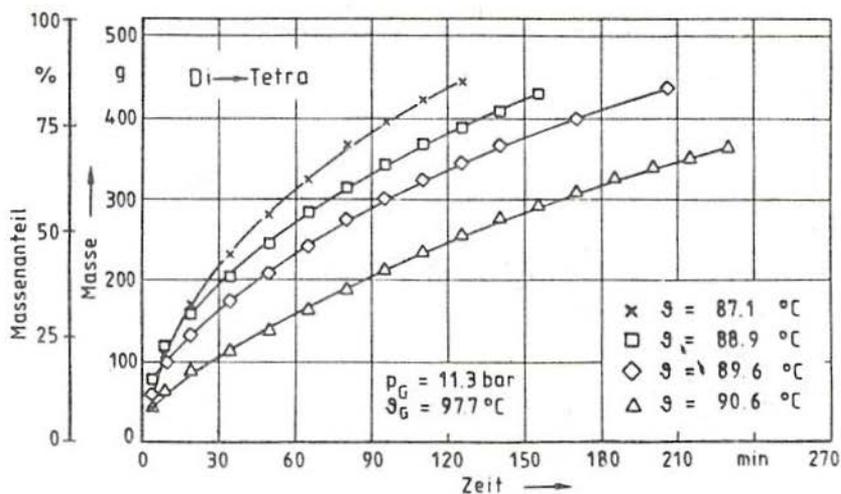
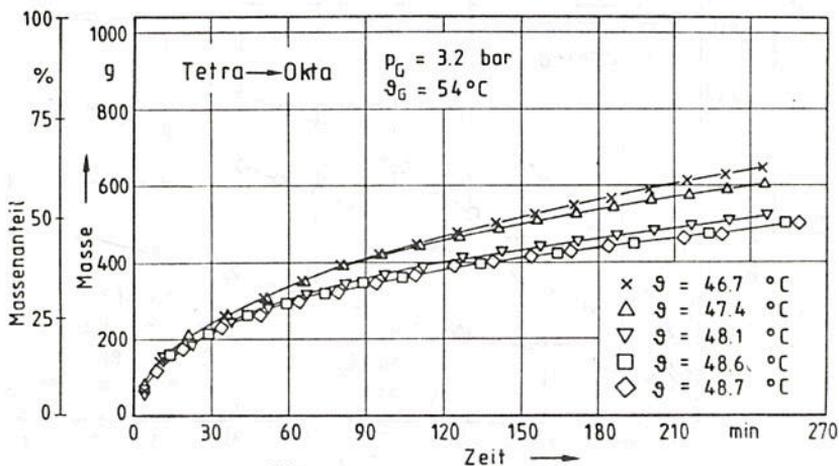
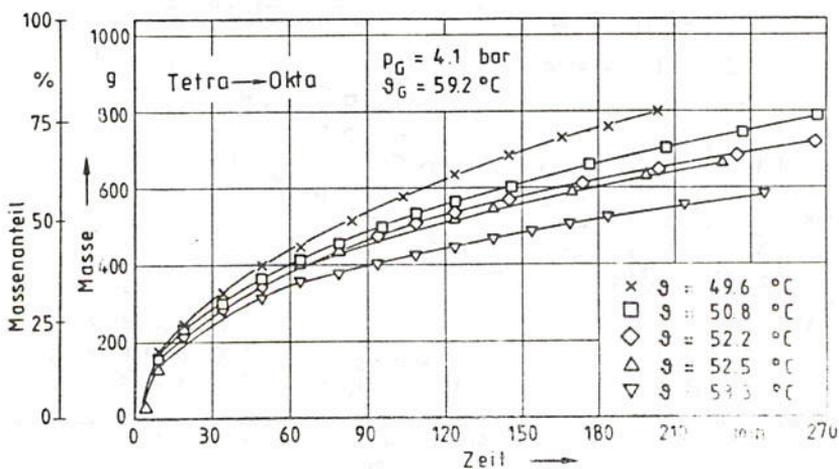


Bild A6.19: Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schälentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 80 Zyklen).



**Bild A6.20:** Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\theta$  und konstantem Druck (nach 109 Zyklen).



**Bild A6.21:** Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\theta$  und konstantem Druck (nach 141 Zyklen).

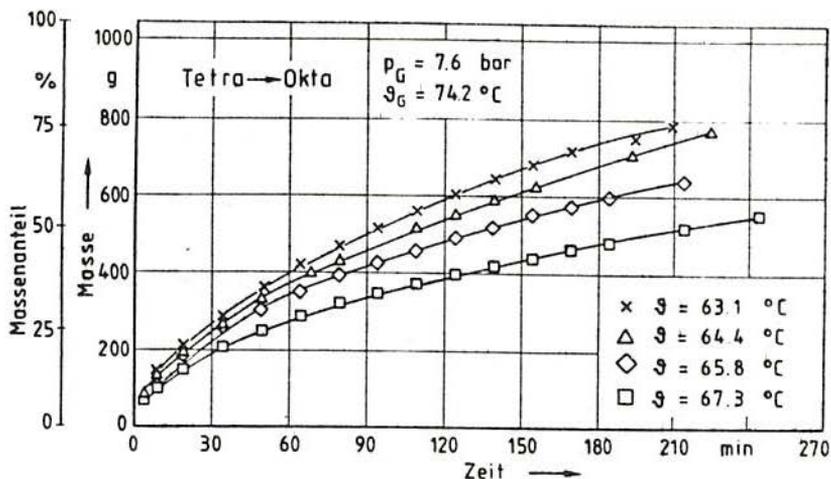


Bild A6.22: Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 125 Zyklen).

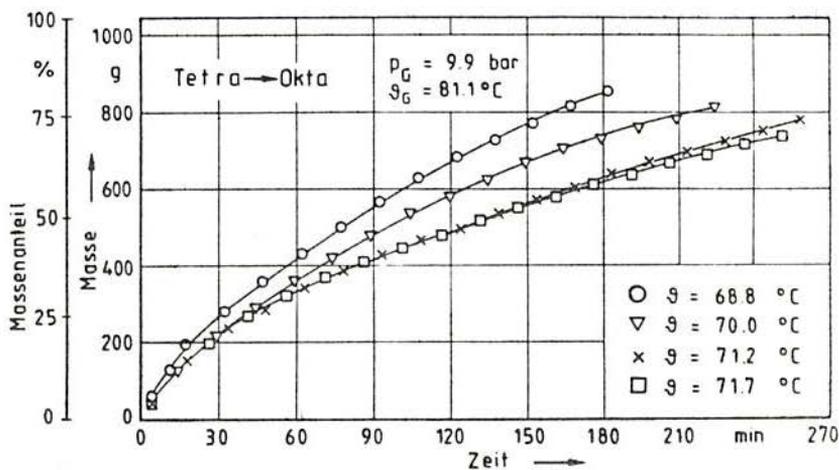


Bild A6.23: Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\vartheta$  und konstantem Druck (nach 182 Zyklen).

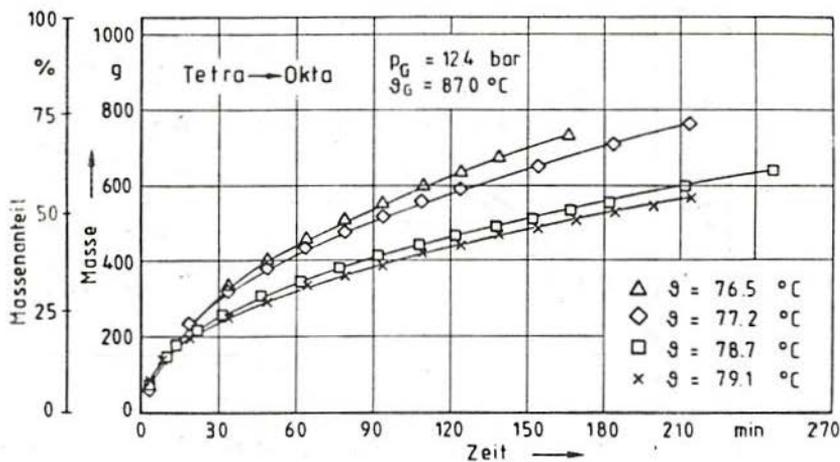


Bild A5.21: Masse des aufgenommenen  $\text{NH}_3$  und Anteil des aufgenommenen zu aufnehmbarem  $\text{NH}_3$  in Abhängigkeit von der Kühlzeit bei verschiedenen Schalentemperaturen  $\theta$  und konstantem Druck (nach 90 Zyklen).

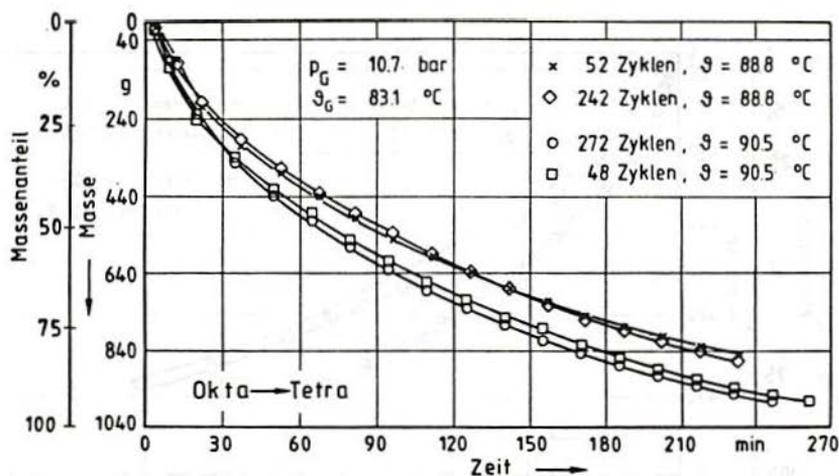


Bild A6.25: Desorption von Okta- zu Tetraammoniacat bei gleicher Schalentemperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

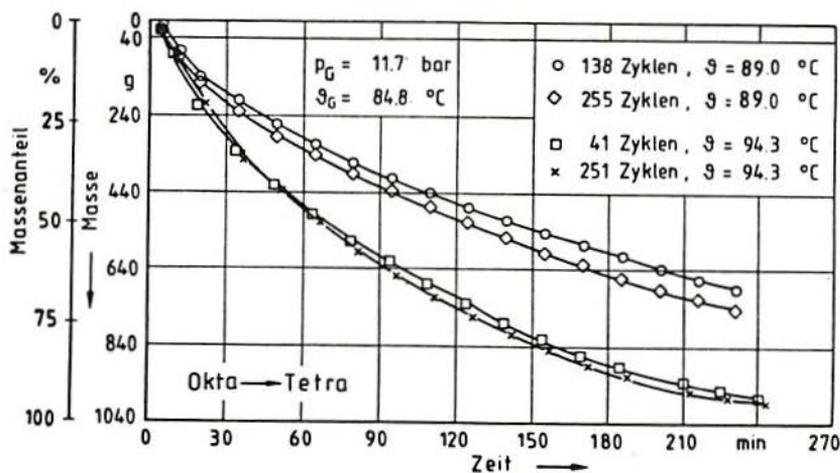


Bild A6.26: Desorption von Okta- zu Tetraammoniacat bei gleicher Schalentemperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

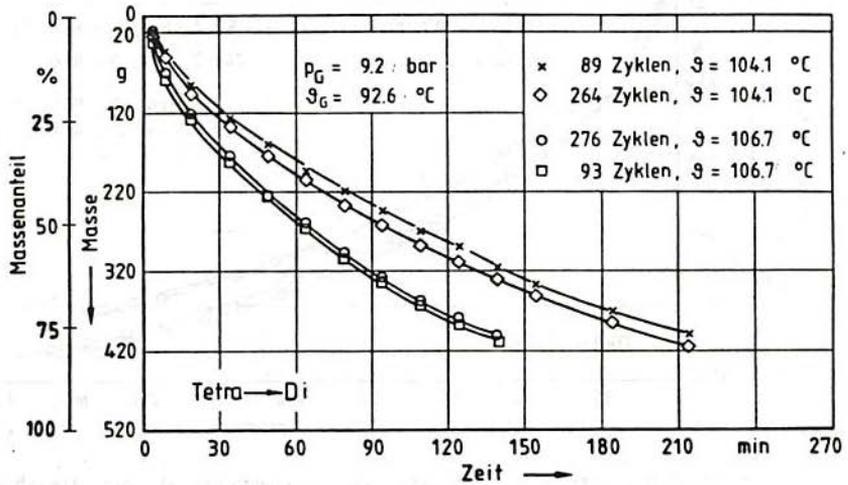


Bild A6.27: Desorption von Tetra- zu Diammoniacat bei gleicher Schalentemperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

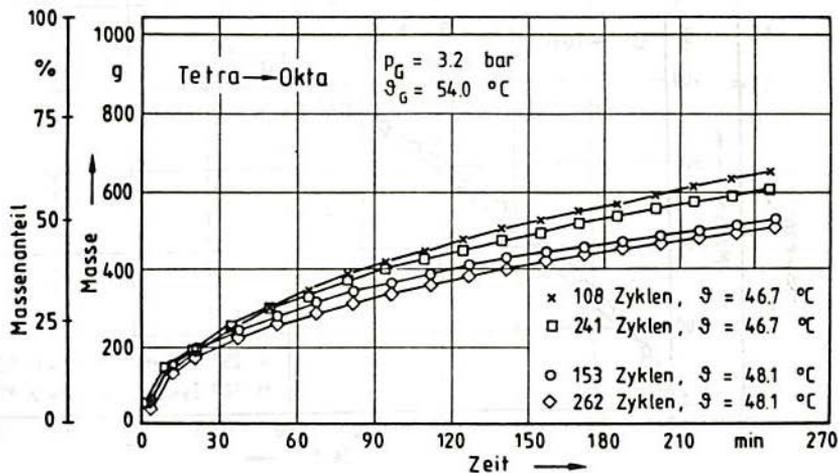


Bild A6.28: Absorption von Tetra- zu Oktaammoniac bei gleicher Schalentemperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

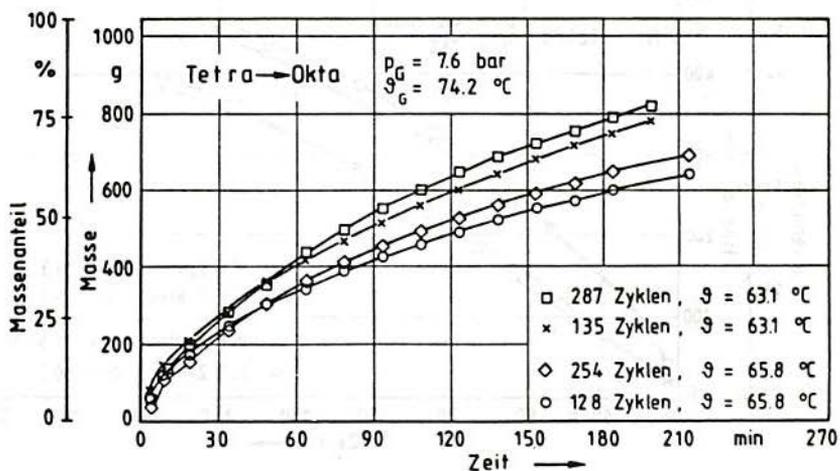


Bild A6.29: Absorption von Tetra- zu Oktaammoniac bei gleicher Schalentemperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

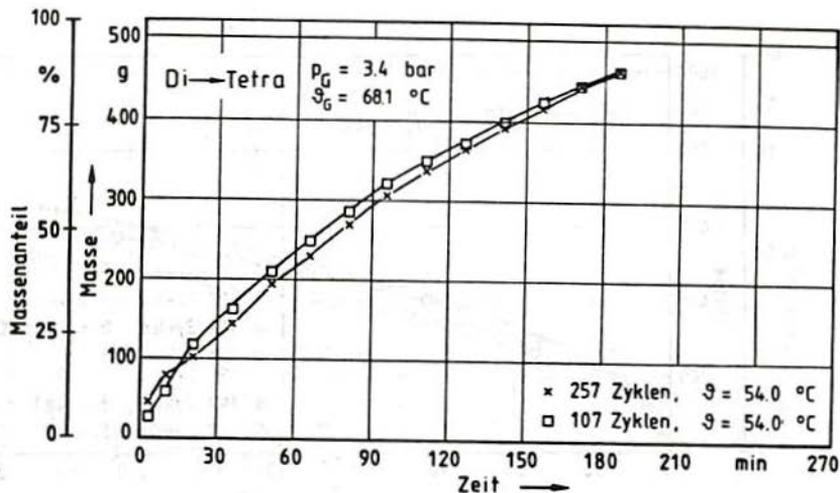


Bild A6.30: Absorption von Di- zu Tetraammoniac bei gleicher Schalen-temperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

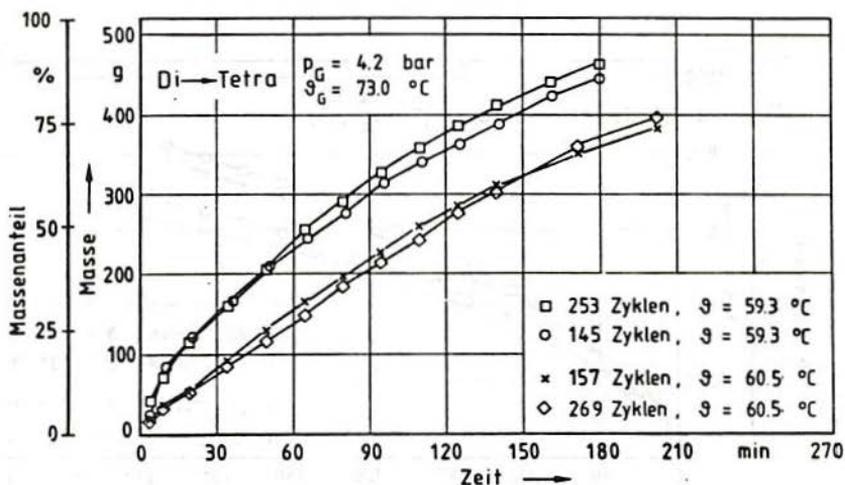


Bild A6.31: Absorption von Di- zu Tetraammoniac bei gleicher Schalen-temperatur nach verschiedener Zahl von Zyklen.

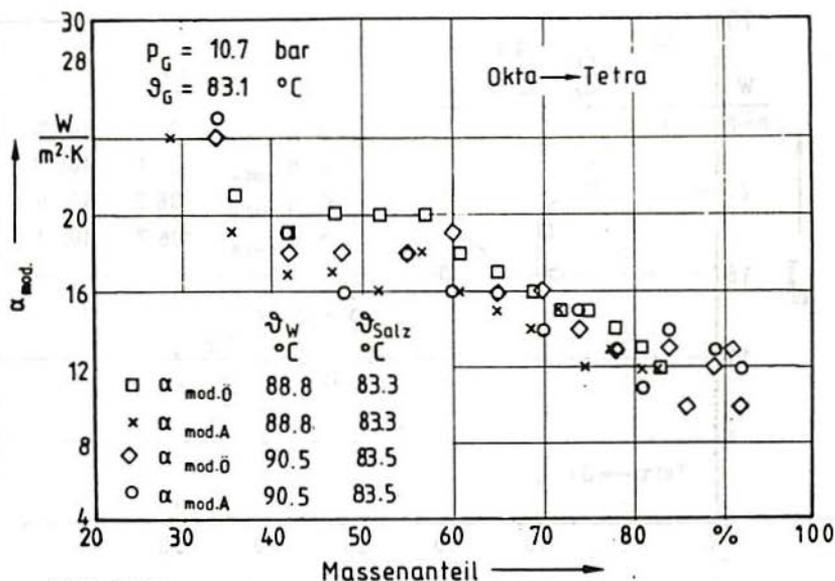


Bild A6.32

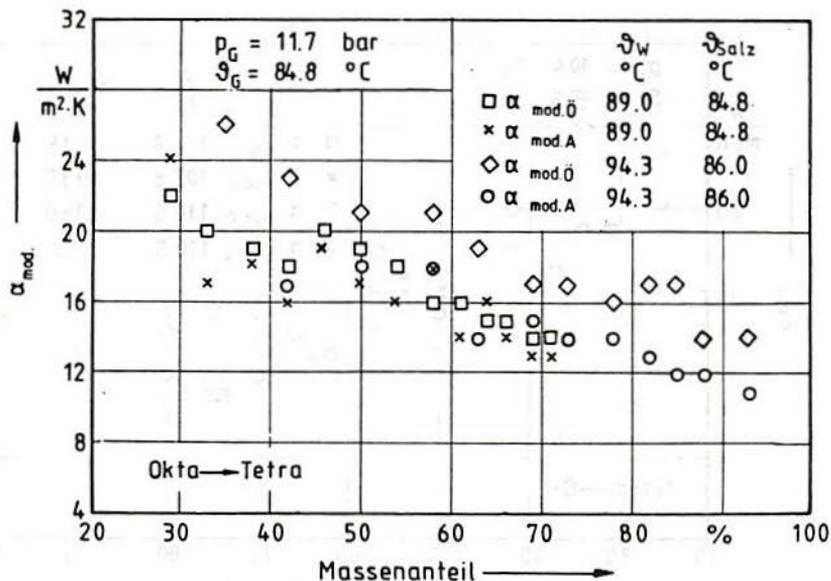


Bild A6.32 und A6.33: Modifizierte Wärmeübergangskoeffizienten während der Desorption von Okta- zu Tetraammoniakat in Abhängigkeit vom Massenanteil der ausgetriebenen Ammoniakmenge.

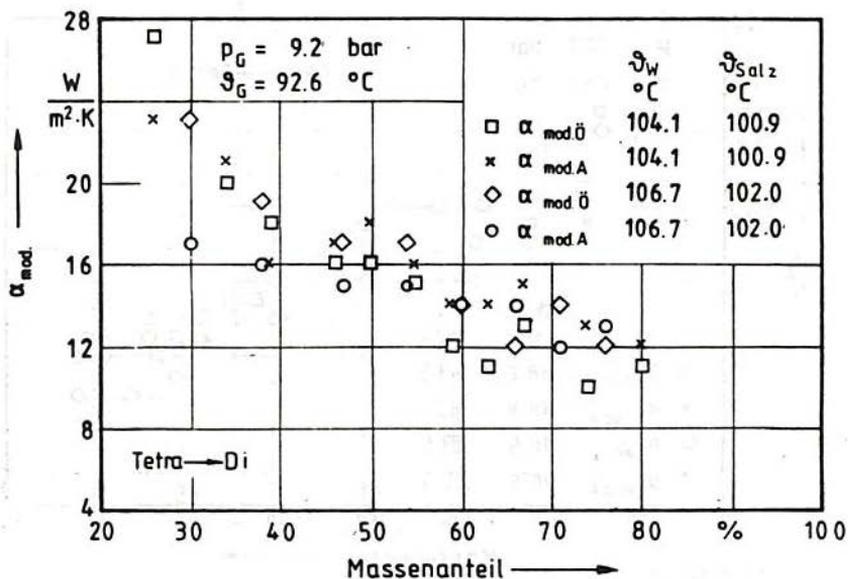


Bild A6.34

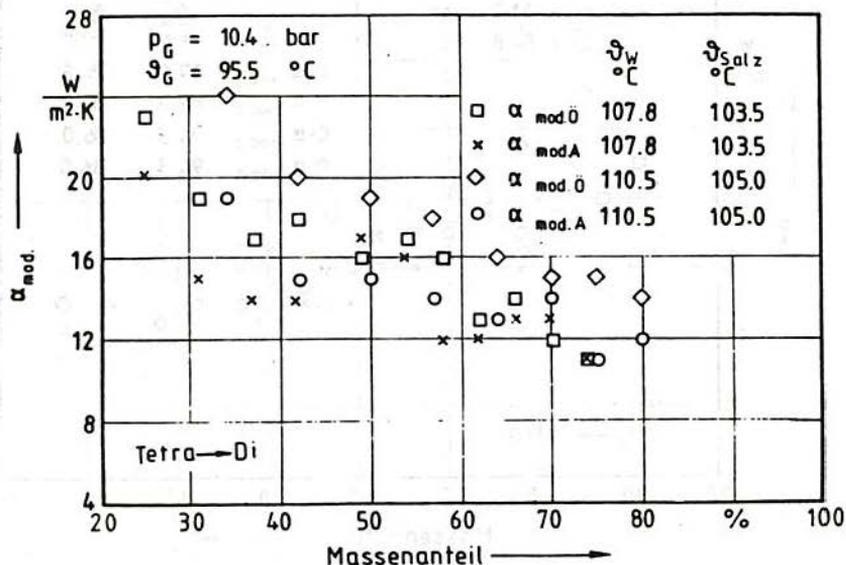


Bild A6.34 und A6.35: Modifizierte Wärmeübergangskoeffizienten während der Desorption von Tetra- zu Diammoniakat in Abhängigkeit vom Massenanteil der ausgetriebenen Ammoniakmenge.