

NEUE ENERGIEN 2020

Publizierbarer Endbericht – INDEX

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Ein publizierbarer Endbericht sollte folgende Struktur (Index) besitzen und besteht aus mindestens 10 Seiten:

1. Einleitung

Aufgabenstellung

Infolge von Klimaänderungen, neuen architektonischen Trends und dem steigenden Wunsch nach thermischem Komfort ist der Energiebedarf für Kühlung, sowohl im Wohn- als auch im Bürobereich, in den letzten Jahren stark gestiegen. Derzeit wird der Großteil des Kühlbedarfs durch elektrisch betriebene Kompressionskältemaschinen gedeckt, was in Österreich zu einem CO₂-Ausstoß von 200 bis 300 Gramm CO₂ pro eingesetzte Kilowattstunde elektrischer Energie führt.

Die Absorptionstechnologie stellt in diesem Bereich einen potentiellen Alternativprozess dar, da sie als Antriebsenergie Niedertemperaturwärme (ab 65°C) verwendet. Diese kann durch solarthermische Anlagen („solar cooling“), aber auch durch Fern- oder Abwärme zur Verfügung gestellt werden. Derzeit verfügbare Absorptionskältemaschinen sind aufgrund hoher Investitionskosten und großem Platzbedarf nicht konkurrenzfähig. Diese Nachteile ergeben sich aus einem aufwändigen Design und der Verwendung hochwertiger Materialien. Letztere sind notwendig um Probleme, wie Korrosion, Bildung nicht kondensierbarer Gase, Kristallisation und Gesundheitsrisiken, die von den verwendeten Arbeitsmitteln herrühren, in den Griff zu bekommen. Die Weiterentwicklung der Arbeitsmittel inklusive der entsprechenden Systemtechnik ist essentiell, um thermische Kühlung in kleinen Leistungsbereichen bis 100 kW konkurrenzfähiger zu machen.

Schwerpunkte des Projektes

Ziel des Projekts ist die Untersuchung und Anwendung eines neuen, innovativen Arbeitspaares unter Verwendung von Wasser als Kältemittel und Polymeren (linear bzw. niedrig-hyperverzweigt) als Lösungsmittel. Bei der praktischen Untersuchung des neuen Arbeitspaares unter Laborbedingungen wird auf Ergebnissen und Daten aus den bereits abgeschlossenen Projekten „CoolPlate“ und „MiniPac“ aufgebaut. Im Zuge der Untersuchungen im vorliegenden Projekt wird dabei das im Rahmen der Vorprojekte entwickelte Konzept der Fallfilmpaltenwärmeübertrager eingesetzt. Durch chemisches Finetuning wird außerdem das neue Absorptionsmittel an den Absorptionsvorgang in einer thermischen Kältemaschine angepasst. Das vorgeschlagene Projekt stellt eine sehr gute Ergänzung zum Projekt MiniPac dar, da die untersuchten neuen Arbeitspaare im dort entwickelten Maschinenkonzept zur Anwendung kommen können.

Zusätzlich werden durch das Projekt kritische Punkte bei der Verwendung polymerer Arbeitspaare gesammelt und es können Vorschläge für die noch bessere Anpassung an zukünftige Anwendungen gemacht werden.

Einordnung in das Programm

Das Projekt hat folgende Themenpunkte der 3. Ausschreibung des Programmes Neue Energien 2020 adressiert:

3.5.3 Anwendungsfeld Thermisches Kühlen

Optimierung der Effizienz des Gesamtsystems, Entwicklung von kleinen solarunterstützten Kältemaschinen mit Spitzenleistungen unter 20 kW, Simulation und Methodenentwicklung

3.8.2 Wärmepumpen/Kälteanlagen

Beforschung einer thermisch getriebenen Kältemaschine

3.3.6 Niedertemperaturwärmenutzung

Erarbeitung der theoretischen und – wenn möglich – auch praktischen Grundlagen zu Prozessen auf niedrigerem Temperaturniveau, Kälte und Kraft aus Abwärme

3.1 Energiesysteme, Netze und Verbraucher

Nutzung des Fernwärmenetzes im Sommer oder Verwendung dezentral erzeugter Solarwärme
Entlastung des Stromnetzes im Sommer

3.1.3 Effiziente Energienutzung unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten Effizienzsteigerung beim Einsatz von Geräten und Systemen unter Berücksichtigung von Energie- und Treibhausgasbilanzen

Verwendete Methoden

Um die ambitionierten Ziele im Projekt zu erreichen, wurden verschiedene Methoden herangezogen. Ein wesentlicher Schwerpunkt lag auf den experimentellen Arbeiten, die an mehreren Versuchsanlagen durchgeführt wurden. Die Anlagen wurden vom AIT geplant und in den hauseigenen Labors aufgebaut, wo die Durchführung der Experimente und deren Auswertung erfolgten. Unterstützend dazu wurden gängige Simulations- (CFD) und Ingenieurtools (Solid Works) verwendet. Insbesondere wurde von der TU-Wien für die durchzuführenden Strömungsmodellierungen das CFD Programm OpenFOAM eingesetzt. Um die geeigneten Polymer-Strukturen zu identifizieren oder den gewünschten Anforderungen anzupassen, verwendete Partner P3 (Evonik) Methoden wie z. B.: Karl-Fischer Titration für die Einstellung des Wassergehalts, Reinheitsanalytik oder Wasserpartialdampfdruckmessung zur Untersuchung der Performance des Absorptionsverhaltens. Das Gesamtsystem „Solare Kühlung“ wurde in TRNSYS mit den Arbeitsstoffpaaren LiBr/H₂O und Polymer/H₂O während einer Kühlsaison simuliert, wobei der Einfluss der Arbeitsstoffpaare durch unterschiedliche Kennlinienfelder und Sekundärmassenströme realisiert wurde.

Aufbau der Arbeit

Im Projekt waren folgende Arbeitspakete vorgesehen:

AP1 - Experimente mit unterschiedlichen Arbeitspaaren

AP2 - Synthese und Charakterisierung polymerer Absorptionsmittel

AP3 - Strömungsmodellierung

AP4 - Systemmodellierung
AP5 - Eignungstest in Laboranlage
AP6 - Technisch-wirtschaftliche Analyse

2. Inhaltliche Darstellung

AP1 - Experimente mit unterschiedlichen Arbeitspaaren

Um einen Vergleich des Lösungsströmungsverhaltens unter gewissen Grundeinstellungen des zukünftigen Aufbaus zu erhalten, wurden Vorversuche gestartet, bei denen die PIV-Methode und eine neuentwickelte Image-Capturing-Methode eingesetzt wurden [1]. Die PIV-Methode, wurde zwecks Funktionsüberprüfung am Anfang an einer offenen Fallfilmapparatur angewendet. Anhand dieser Messungen konnte gezeigt werden, dass die Methode zur Bestimmung von mittleren Geschwindigkeiten und zur Bestimmung von Geschwindigkeitsfeldern an einem Fallfilm gut geeignet ist. Obwohl die Benetzung grundsätzlich aus den PIV Messungen abgeleitet werden kann (vergleiche Abbildung 12) stellte sich im Laufe des Projektes heraus, dass das ebenfalls im Projekt entwickelte „Image Capturing“-Verfahren bei weitem schneller und effizienter diese Aufgabe erfüllen kann. Die Methode erlaubt es die Oberflächenbenetzung mit geringem Zusatzaufwand bei jedem durchgeführten Versuch zu bestimmen. Die Funktionsweise dieses Verfahrens ist in der Abbildung 1 zu sehen.

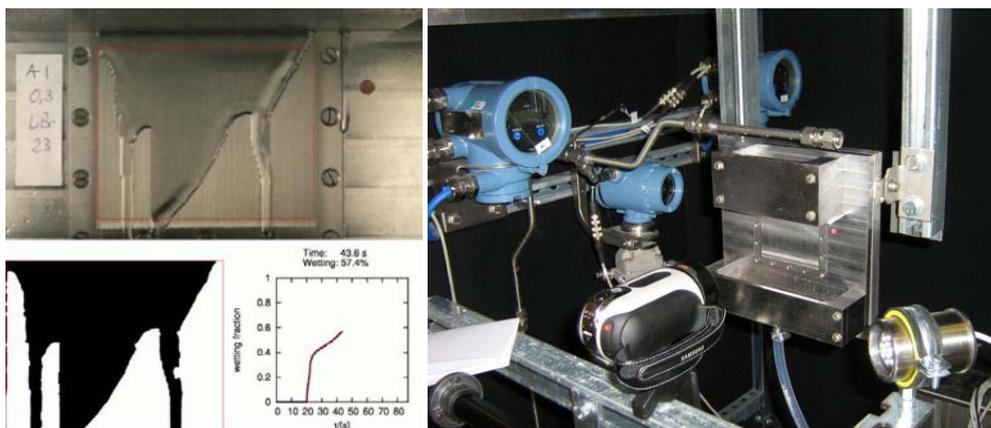


Abbildung 1: Image Capturing Verfahren

Durch die Anwendung der Image Capturing Methode konnte bei den durchgeführten Versuchen die beste Kombination von Verteilergeometrie und Oberflächenstruktur der Wärmetauscherplatte hinsichtlich der Oberflächenbenetzung bestimmt werden. Auch die Grundeinstellungen des zukünftigen Aufbaus wie z. B. Neigung der Platte nach vorne, nach hinten und seitlich, wurde untersucht. Diese Informationen zeigen, in wie weit eine Anlage durch falsches Aufstellen beeinflusst wird und welche Probleme sich daraus ergeben könnten. Beide Methoden, PIV und Image Capturing, wurden sowohl bei den Vorversuchen als auch im späteren Verlauf des Projektes verwendet. Wie später noch erklärt wird, wurde das PIV System in der Gesamtanlage, zusätzlich zum Image Capturing Verfahren, zur Bestimmung des tiefenabhängigen Geschwindigkeitsfeldes verwendet.

Um die Massen- und Wärmeübertragungseigenschaften der neuen Arbeitspaare bestimmen zu können, wurde eine Versuchsanlage im Labormaßstab konzipiert und gebaut. Das Anlagenschema und der Aufbau der Anlage für einen Batchbetrieb sind in Abbildung 2 zu sehen.

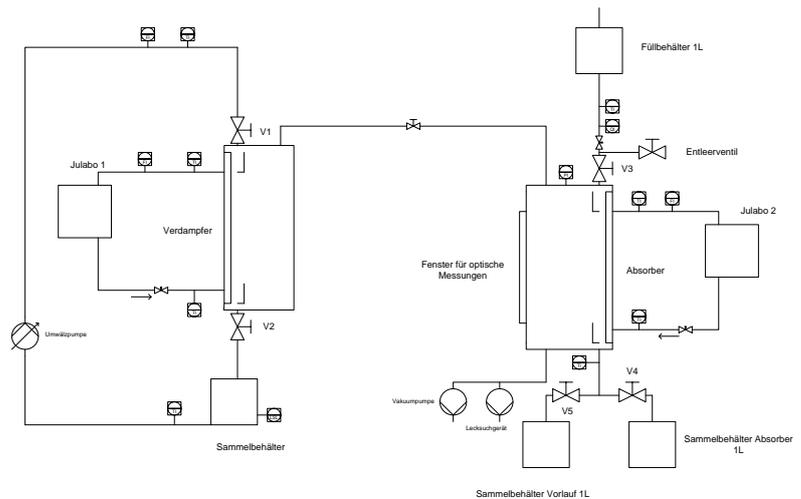


Abbildung 2: Schema und Aufbau der Versuchsanlage zur Leistungsbestimmung der neuen Absorptionslösungen

Die für die Vergleichsmessungen eingesetzten Fluide waren, nach Absprache mit dem Projektpartner Evonik, LiBr und „AbsoFluid-2“ (Arbeitstitel des Polymer). Das Polymer wurde aufgrund des höchsten Potenzials ausgewählt. Um einen Vergleich der Absorptionsleistungen durchführen zu können, müssen die Eingangsparameter der Lösung für alle Versuche gleich sein. Dies betrifft insbesondere die Lösungseingangskonzentration und Lösungseintrittstemperatur. Dabei stellte sich die Konzentrationsbestimmung von AbsoFluid-2 durch Dichtebestimmung, wie sie im Falle von LiBr/H₂O durchgeführt wurde, als schwierig dar. Durch den sehr geringen Anstieg der Dichte bei steigender Konzentration (siehe Abbildung 3a) konnte bei allen Versuchen die Lösungskonzentration nur über Dampfdruckbestimmungen durchgeführt werden (siehe Abbildung 3b).

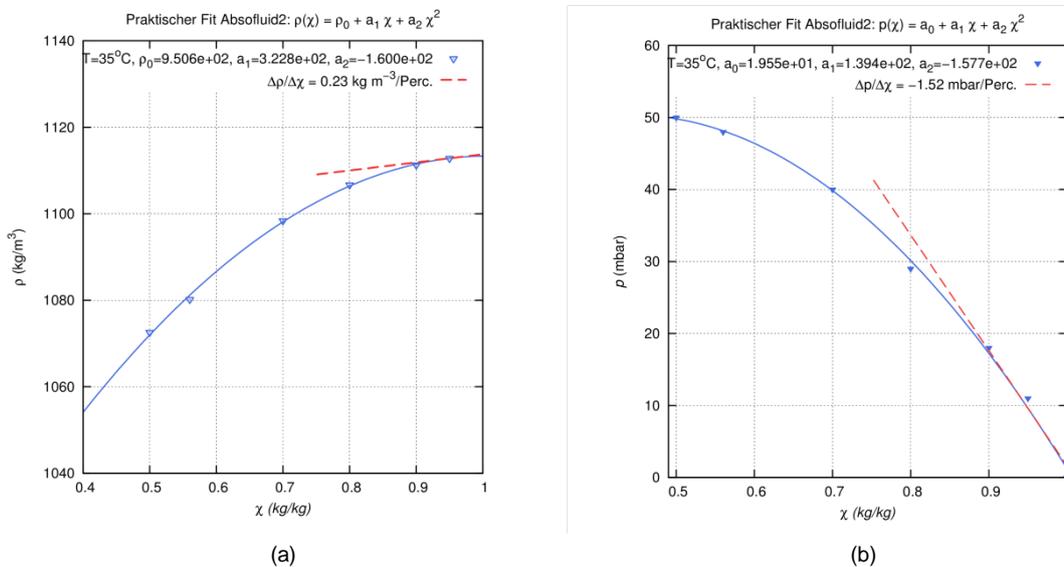


Abbildung 3: Abhängigkeit der Dichte – Konzentration (a); Abhängigkeit des Dampfdruckes – Konzentration (b)

Um die Konzentrationsmessung durchführen zu können, wurde die Lösung in eine evakuierte Glasapparatur eingebracht. Die gesamte Apparatur wurde anschließend in einer Klimakammer auf eine konstante Temperatur (35°C) erwärmt. Mit Hilfe einer Druckmesszelle wurde fortlaufend die Änderung des Dampfdruckes aufgezeichnet. Der Gleichgewichtsdampfdruck stellte sich in der Messapparatur nach ca. 1 Stunde ein. Über den Gleichgewichtsdampfdruck konnte schlussendlich die Konzentration der Lösung bestimmt werden. Der Messaufbau zur Bestimmung der Konzentration über den Dampfdruck ist in der Abbildung 4 dargestellt.



Abbildung 4: Messaufbau für die Bestimmung der Konzentration über den Dampfdruck. Als Referenzsystem wurde destilliertes Wasser verwendet.

Nach den ersten Versuchen in der Anlage zur Leistungsbestimmung die bei einem Verdampferdruck von 10 mbar durchgeführt wurden, bestätigte sich die Annahme, dass das Polymer eine Wasserdampfdruckerniedrigung von bis zu 60% am Betriebspunkt erreicht. Allerdings liegen diese Werte noch unter dem Zielwert von 80%. Aus diesem Grund wurde der Arbeitspunkt von 10°C Verdampfungstemperatur (ca. 12 mbar), wo eine Eingangskonzentration von über 95% erforderlich wäre, auf 20°C Verdampfungstemperatur (ca. 23 mbar) geändert. Diese Arbeitspunktverlagerung verursacht eine Verschiebung der notwendiger Eingangskonzentration auf >85 %, ab welcher eine Absorption stattfindet. Die dazugehörigen Versuche der „AbsoFluid-2“ Flüssigkeit werden im Abschnitt „Beschreibung der Ergebnisse und Meilensteine“ ausführlicher beschrieben.

Die Fallfilme wurden unter realen Betriebsbedingungen (Vakuum und Absorption) mit dem für die Versuchsanlage adaptierten PIV-System vermessen. Dabei wurden der Lösung fluoreszierende Mikro-Partikel (Durchmesser 10 µm) beigemischt, die durch Laserlicht zur Lumineszenz angeregt wurden und dadurch von einer Digitalkamera hinter einer Mikroskopoptik detektiert werden konnten. Aufgrund der eingeschränkten Schärfentiefe des Mikroskops (20 µm) und der sphärischen Abberation der Mikroskopoptik erscheinen die Mikro-Partikel, die vor der Fokalebene liegen als Ringe, bzw. falls die Partikel hinter der Fokalebene liegen, als diffuse Scheiben. Die Erscheinungsbilder eines Referenzpartikels hinter bzw. vor der Fokalebene sind zusammengefasst in einer sogenannten Referenzmatrix in Abbildung 5a zu sehen.

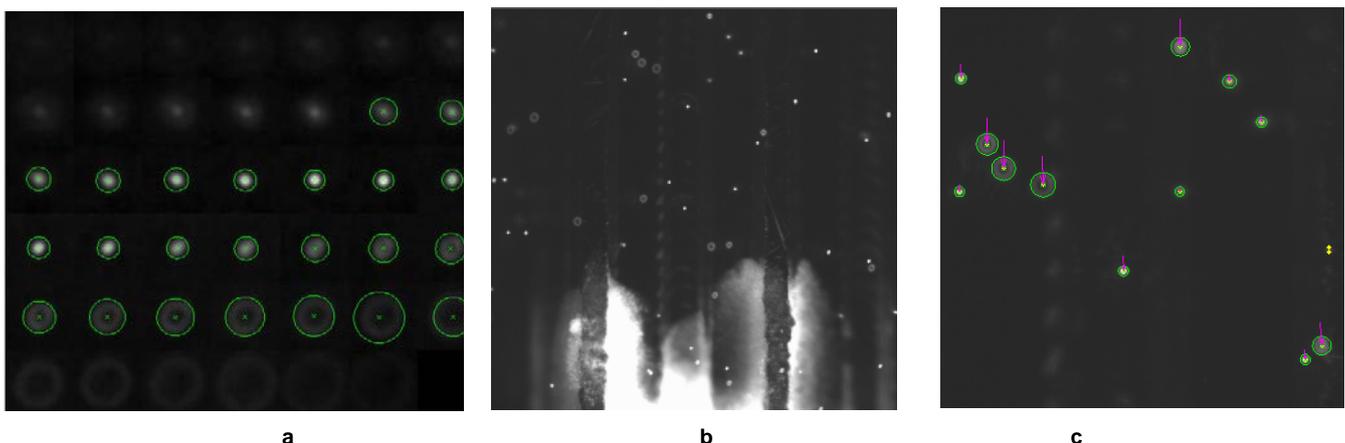


Abbildung 5: (a) Referenzmatrix, (b) Momentaufnahme am Fallfilm und (c) Ausgewertete Partikel mit Geschwindigkeitsvektoren

Durch einen Vergleich eines beliebigen Teilchens einer PIV-Aufnahme (Abbildung 5b) mit der Referenzmatrix (Abbildung 5a), kann diesem Teilchen eine definierte Ebene im Bezug zur Fokalebene zugewiesen werden. Dadurch kann man aus einer 2D-Aufnahme eine 3D-Ortsposition ableiten. Durch die Auswertung von zwei kurzzeitig hintereinander aufgenommenen Bildern können somit die Verschiebungs- bzw. die

Geschwindigkeitsprofile für diesen Zeitraum ermittelt werden. Ist die Strömung zeitlich konstant, kann über mehrere Doppelbilder gemittelt werden.

AP2 - Synthese und Charakterisierung polymerer Absorptionsmittel

Die Hauptaufgabe von Evonik bestand darin, geeignete Polymer-Strukturen zu identifizieren. Zu diesem Zweck wurde ein theoretisch unterstütztes Screening durchgeführt. Nach der Herstellung/Bereitstellung verschiedener Polymere und deren Identitäts- und ggf. Reinheitsanalytik wurde die Performance für Absorptionsverfahren für Kühl- und Heizprozesse hinsichtlich Wasseraufnahme durch eine Wasserpartialdampfdruckmessung überprüft. Eine Apparatur zur Durchführung dieser Tests wurde bei Evonik aufgebaut (Abbildung 6).



Abbildung 6: Messapparatur zur Bestimmung des Wasserpartialdampfdruckes

Erste Screenings mit strukturverwandten, kommerziell verfügbaren, linear aufgebauten Substanzen wurden durchgeführt. Es wurden Substanzen untersucht, die eine hohe Affinität zur Wasseraufnahme/-absorption und gleichzeitig eine möglichst geringe molare Masse - deutlich kleiner als ca. 1000 bis 1200 g mol^{-1} - besitzen. Höhere Molmassen hygroskopischer oder hydrophiler Substanzen erzeugen aufgrund ihrer Wasserstoff-Brücken/Wechselwirkungen erhöhte Werte der dynamischen Viskosität, so dass die Viskosität in einem ersten Screening ebenfalls untersucht werden musste. Zu hohe Viskositäten verursachen eine Erhöhung der notwendigen Pumpenergie an den Lösungsmittel-Kreislaufpumpen, so dass bei 35°C maximal der Wert von 30 mPas erreicht werden sollte. Alle hergestellten/bereitgestellten Substanzen wurden hinsichtlich ihrer Identität mittels 1H und 13C NMR überprüft. Die Polymere wurden mittels Karl-Fischer Titration bezüglich ihres Wassergehaltes auf einen repräsentativen Anteil von 20 bis 40 Gewichtsprozent eingestellt. Dies entspricht den gemittelten Konzentrationen eines Kältemittels bzw. Arbeitspaares im Stand der Technik, wie bspw. LiBr/Wasser , in einer Absorptionskältemaschine.

AP3 – Strömungsmodellierung

Die CFD-Modellentwicklung beinhaltet den schrittweisen Einbau aller relevanten physikalischen Prozesse in ein Absorbermodell. Die Erweiterung des Modells hin zu höherer Komplexität erfolgte in drei Stufen:

1. **Absorbierender flacher Film:** Darstellung des Absorptionsverhaltens am idealisierten flachen Fallfilm (Nusseltfilm). Hierfür wurde das bestehende 1D-Modell des Antragstellers an der TU Wien auf ein allgemeineres 2D-Modell erweitert und eigens dafür ein Code entwickelt. Durch die Erweiterung um die transversale Raumdimension können die Diffusionsprozesse nun weitaus besser abgebildet werden. Insbesondere sind die Koeffizienten für Wärme- u. Stoffaustausch keine externen Parameter mehr, sondern selbst Teil der Lösung. Weiters wurde aus den entdimensionalisierten Gleichungen der Satz von Parametern identifiziert, welcher das Verhalten von Fallfilmabsorbieren bestimmt. Wie sich zeigte, ist der Parameterraum selbst in diesem vereinfachten Modell 8-dimensional. Dennoch konnte mit einem effizienten numerischen Verfahren eine umfangreiche Parameterstudie durchgeführt werden, wobei aus den Ergebnissen ein umfassendes Bild der Parametereinflüsse gewonnen werden konnte. Aus der Parameterstudie lassen sich klare Aussagen über die optimale Plattengröße

und den optimalen Neigungswinkel treffen. Auch hinsichtlich des optimalen Durchflusses zeigt das Modell neue interessante Einblicke. Die Ergebnisse wurden als Journalpublikation veröffentlicht [2].

2. **Isothermer welliger Film:** Entwicklung eines effizienten Codes zur schnellen Berechnung von welligen Fallfilm-Lösungen. Zur Berechnung welliger Lösungen in Form von laufenden Wellen wurde eigens dafür ein äußerst effizienter Solver in MATLAB entwickelt. Dieser löst die inkompressiblen und stationären Navier-Stokes-Gleichungen mit freier Oberfläche und periodischen Randbedingungen auf einem der Oberfläche angepassten Gitter, wie in Abbildung 7 dargestellt. Um eine stationäre Lösung finden zu können, müssen die Gleichungen in einem bewegten Koordinatensystem gelöst werden. Dazu ist es nötig, die a priori unbekannte Transformationsgeschwindigkeit, respektive die Wellenausbreitungsgeschwindigkeit, als weitere Unbekannte in das Gleichungssystem aufzunehmen. Erschwerend hinzu kommt die ebenso a priori unbekannte Wellenform, da diese die Berandung des numerischen Gitters darstellt. Aus diesen Schwierigkeiten resultieren spezielle Anforderungen an die zu implementierenden numerischen Methoden. Die wichtigsten davon sind der monolithische Newton-Solver zur Iteration des Systems nichtlinearer partieller Differentialgleichungen, die Bogenlängen-Verfolgung (arclength-continuation) zur Berechnung der Lösungszweige und zur Auffindung von Bifurkationspunkten und der *bordering algorithm* zum effizienten Lösen des linearen Gleichungssystems. Die Ergebnisse wurden in zahlreichen internen Seminaren diskutiert und beim 14. ERCOFTAC ADA PC Meeting einem größeren Publikum vorgestellt [4].

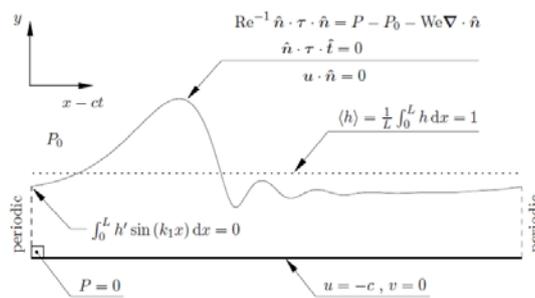


Abbildung 7: Skizze zum Modell des isothermen Fallfilms mit den Rand- u. Zusatzbedingungen im mit der Wellenausbreitungsgeschwindigkeit c bewegten System.

3. **Absorbierender welliger Film:** Untersuchung der Absorptionseigenschaften des welligen Films auf Basis der beiden vorangegangenen Studien. Im finalen 3. Schritt wurde das Absorptionsmodell aus Punkt 1 auf die in Punkt 2 gewonnenen Strömungsformen angewandt. Dabei konnte eine Steigerung der Absorption durch die Welligkeit des Films festgestellt werden. Diese beruht einerseits auf dem Phänomen der Filmverdünnung (film thinning), andererseits auf der welleninduzierten transversalen Konvektion [3].

Parallel dazu wurde zudem versucht, das Gesamtsystem, d.h. die instationären Navier-Stokes Gleichungen mit freier Oberfläche und gekoppeltem Stoff- u. Wärmeübergang, mit einer verfügbaren (freien) Software zu simulieren. Das relativ einfache und leistungsfähige numerische Verfahren Volume of Fluid (VOF) erscheint zur Bestimmung der freien Oberfläche und zur Simulation des Strömungsproblems ausreichend. Durch die Hinzunahme des Absorptionsprozesses sind an der freien Oberfläche jedoch sehr dünne Konzentrationsgrenzschichten zu erwarten und die Wahl der VOF-Methode scheint deshalb nicht mehr als adäquat. Hinzu kommt noch das ungünstige Dichteverhältnis, welches beim VOF-Verfahren zu Schwierigkeiten führt. Es wurde deshalb versucht ein aufwändiges Arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) Verfahren zur Anwendung zu bringen. Hier wird das Gitter laufend an die Oberfläche angepasst und eine präzise Vorgabe der Randbedingungen an der freien Oberfläche wird somit möglich. Die dafür gewählte Software war die Open-Source CFD-Bibliothek OpenFOAM. Ein Ergebnis der Simulation zeigt Abbildung 8. Wie sich herausstellte, konnte der Löser die benötigten Genauigkeitsanforderungen nicht erfüllen. Darüber hinaus zeigte sich, dass das Verfahren gemeinsam mit den ungünstigen Längenverhältnissen (dünner Film bei langer Platte), der großen Anzahl von Zellen zur Auflösung der

Grenzschichten und die instationäre Rechnung zu enorm hohen Simulationszeiten führte. Diese erlauben es praktisch nicht, größere Gebiete im hochdimensionalen Parameterraum zu untersuchen. Dieses Ergebnis unterstreicht nochmals den Vorteil des stufenweisen Vorgehens, da nur so ein tiefgehendes Verständnis für den Absorptionsprozess erarbeitet werden konnte.

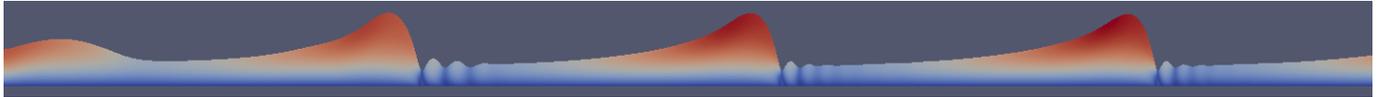


Abbildung 8: Ergebnis einer (instationären) ALE-Simulation mit OpenFOAM. Es zeigt den welligen Fallfilm bei periodischer Anregung am Einlass. Die Gravitation wirkt in x-Richtung (nach rechts). Um die Welligkeit zu verdeutlichen ist die Abbildung in y-Richtung um den Faktor 5 gestreckt.

AP4 – Systemmodellierung

Vorhandene Modelle zur Simulation einer Absorptionswärmepumpe (AWP) wurden mit den Daten aus AP1, AP2, AP3 & AP5 angepasst. Anschließend wurde eine Simulation des Gesamtsystems zur solaren Kühlung mit einer einstufigen Absorptionsanlage, Solarkollektoren, Wärmespeichern, usw. durchgeführt.

Der Absorptionszyklus einer einstufigen Absorptionsanlage ist als Schema in Abbildung 9 dargestellt.

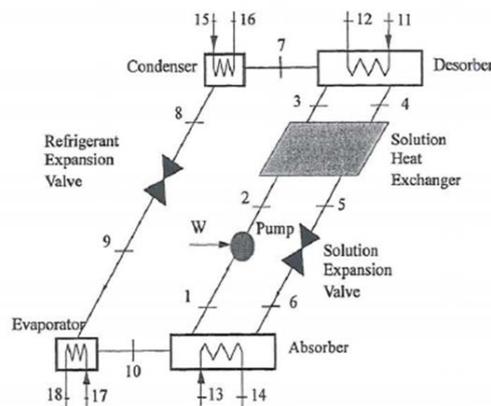


Abbildung 9: Schema einer Absorptionszyklus einer einstufigen Absorptionsanlage

Das Gesamtsystem „Solare Kühlung“ wurde in TRNSYS mit den Arbeitsstoffpaaren LiBr/H₂O und AbsoFluid-2/H₂O während einer Kühlsaison simuliert, wobei der Einfluss der Arbeitsstoffpaare durch unterschiedliche Kennlinienfelder und Sekundärmassenströme realisiert wurde. Das gesamte Schema ist in der Abbildung 10 zu sehen.

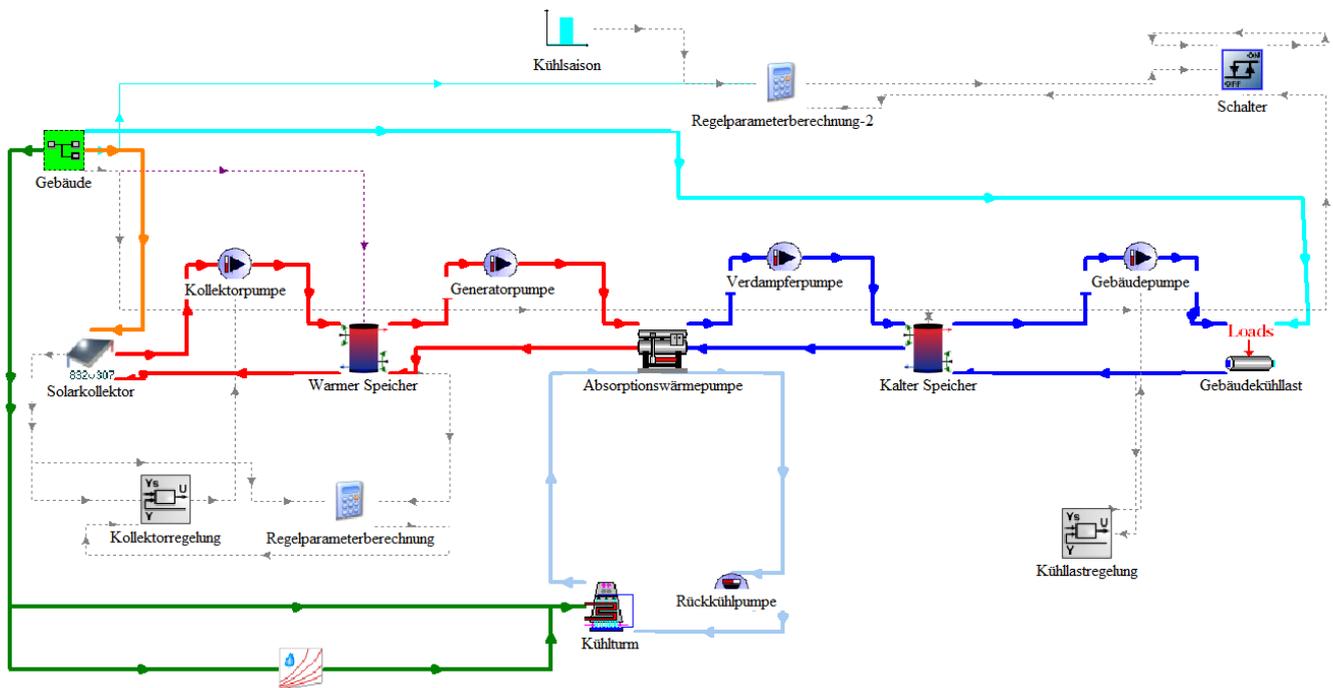


Abbildung 10: TRNSYS Schema der Simulation unter der Einbeziehung von Solarkollektoren, Wärmespeichern, Pumpen, usw.

AP 5 - Eignungstest in Laboranlage

Basierend auf den Arbeiten in AP1 bis A4 wurde eine vollständige Absorptionskälteanlage im Labormaßstab ausgelegt und geplant. Die Anlage ermöglicht es Arbeitspaare in einem gesamten, geschlossenen Absorptionskreisprozess (Absorber, Verdampfer, Generator und Kondensator) zu untersuchen. Die Evaluierung der Performance und die Eignung der neuen Arbeitspaare sind die Hauptaufgaben dieses Arbeitspaketes. Das Anlagenschema und der endgültige Aufbau der einstufigen Absorptionskältemaschine sind in Abbildung 11 zu sehen.

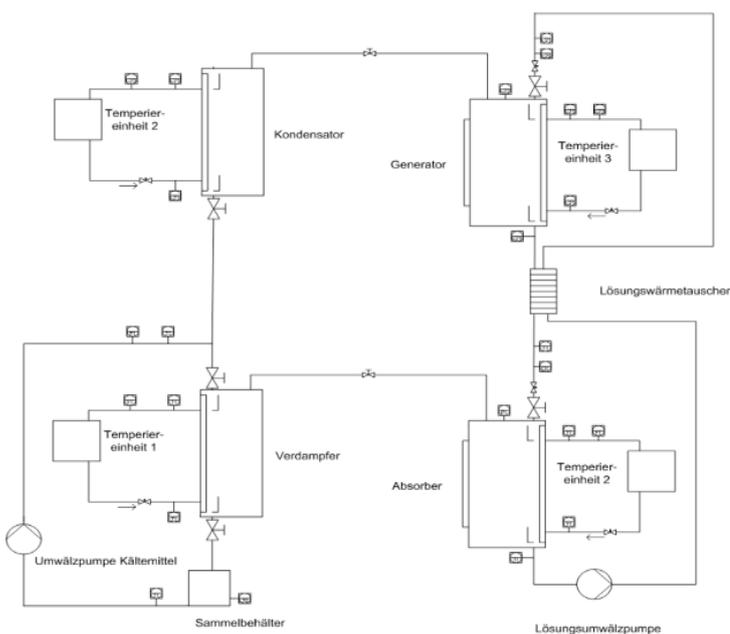


Abbildung 11: Anlagenschema und Aufbau der einstufigen Absorptionskältemaschine im Labor

Die Anlage entspricht einem Anforderungsprofil, bei dem an der Antriebseite der Einsatz von Niedertemperatursolarthermie oder Fernwärme bzw. auf der Nutzerseite der Einsatz von Fancoils, Kaltwasserspeichern oder Kühldecken möglich ist. Um genaue Aussagen über z.B. die Absorptions-, oder Kühlleistung bzw. den COP treffen zu können verfügt die Anlage über eine Vielzahl von Messstellen.

Die Absorptionskältemaschine ist mit mehr als 20 Temperatursensoren (Pt100), 2 Coriolis- und 3 Induktionsdurchfluss-Messgebern ausgestattet. Mit Hilfe der Pt100 Sensoren wird die Temperaturänderung in jedem Behälter primär- bzw. sekundärseitig sowie im Lösungswärmetauscher registriert. Die Induktionsdurchfluss-Messgeber zeichnen die sekundärseitigen Volumenströme auf und die Coriolis-Messgeber erfassen die primärseitigen Volumenströme und die dazugehörigen Dichten der Lösung an verschiedenen Stellen im Kreislauf.

AP6 - Technisch-wirtschaftliche Analyse

Die im Rahmen der Versuche mit LiBr und „AbsoFluid-2“ ermittelten Performancekenngrößen in AP5 wurden für eine technisch-wirtschaftliche Analyse herangezogen.

3. Ergebnisse und Schlussfolgerungen

AP1 - Experimente mit unterschiedlichen Arbeitspaaren

Benetzungs- und Strömungsuntersuchungen an vertikalen Wärmeübertragerplatten

Erste PIV-Vorversuche wurden an einer offenen Fallfilmapparatur durchgeführt. Anhand dieser Messungen konnte gezeigt werden, dass die Methode zur Bestimmung von mittleren lateralen Geschwindigkeiten und zur Bestimmung von Geschwindigkeitsfeldern an einem Fallfilm gut geeignet ist. Dazu wurden fluoreszierende Mikropartikel im Fallfilm (Wasser mit einem Benetzungszusatz) sichtbar gemacht und detektiert. Für die Messung von Geschwindigkeitsfeldern und eine Auswertung wurde der untere Teil der Strömung mit einer Punktquelle beleuchtet (Abbildung 12).

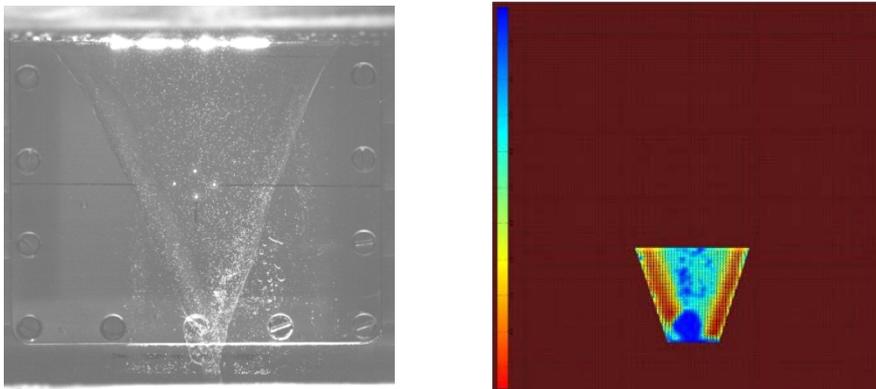


Abbildung 12: Geschwindigkeitsvektorfeld und ein Konturplot des Absolutwertes der Geschwindigkeit (rot \equiv 1.06 m/s, blau \equiv 0.00 m/s)

Das Vektorfeld zeigt keinerlei Wirbel und deutet auf einen glatten Film hin. Der Film kontrahiert aufgrund der Oberflächenspannung und ist an den Rändern verdickt. In diesen Rändern (rot) strömt die Flüssigkeit mit ca. 1 m/s Sekunde. Im laminaren Zentralbereich (grün) strömt das Fluid mit 0,35-0,4 m/s. Der blaue kreisförmige Bereich spiegelt die Position der Schraube wieder. Aufgrund von Reflexionen war hier keine Auswertung möglich.

Wie bereits beschrieben, stellt die ebenfalls zur Verfügung stehende „Image Capturing“ Methode eine sehr effektive Alternative zur Bestimmung der Oberflächenbenetzung dar. Daher wurden Benetzungsuntersuchungen auch mit dieser Methode durchgeführt. Bei den nachfolgend dargestellten Versuchsergebnissen wurden unterschiedliche Platten und Verteilersysteme getestet. Ein Vergleich zwischen drei Polymer-Fluiden („AbsoFluid 1-3“) mit 55 %iger LiBr /H₂O Lösung auf zwei strukturierten Platten (A, B) und einer ebenen Platte (C) mit drei unterschiedlichen Verteilergeometrien ist in Abbildung 13 zu dargestellt.

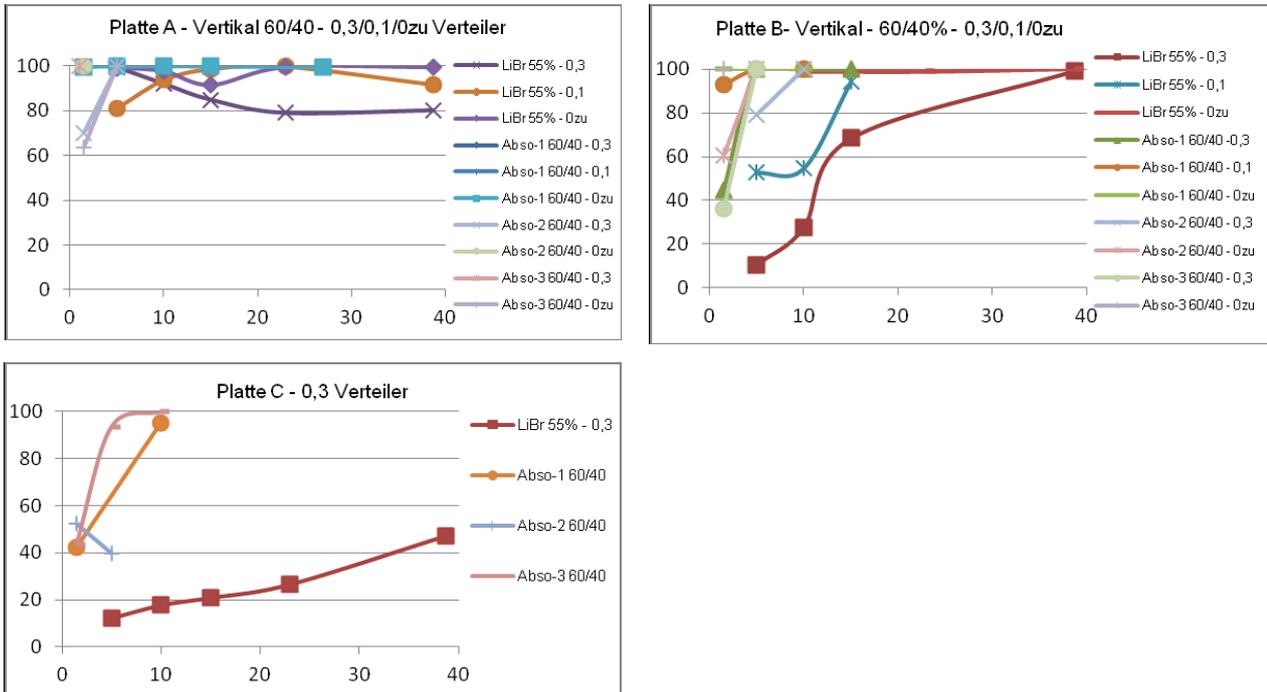
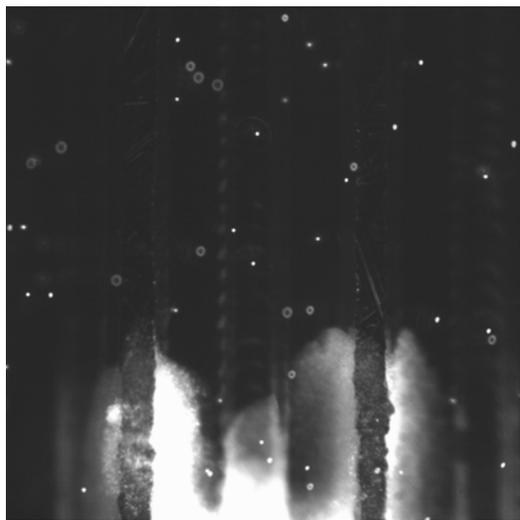


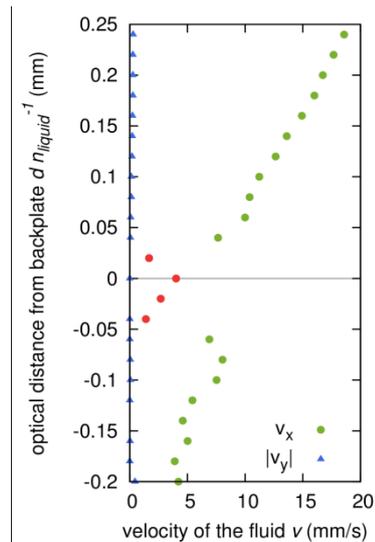
Abbildung 13: Benetzungvergleich von Polymer-Fluiden und einer LiBr 55%- H₂O Lösung auf zwei strukturierten Platten (A,B) und einer ebenen Platte (C)

Wie aus den Diagrammen ersichtlich, ist das Benetzungsverhalten der Polymer-Fluide auf jeder der getesteten Platte (strukturiert A,B + eben C) erheblich besser, als das der 55 %igen LiBr/H₂O Lösung. Auch bei Untersuchungen von AbsoFluid-2 unter Vakuumbedingungen in der Versuchsanlage konnte eine 100 % Benetzung ab einer Durchsatzrate von 30 g/min (1,8 kg/h) festgestellt werden.

Eine Anwendung der PIV-Methode unter realen Betriebsbedingungen (Vakuum und Absorption) konnte nach Adaption der Versuchsanlagen durchgeführt werden. Da aufgrund der Vollbenetzung der Absofluid Flüssigkeiten bei der erfolversprechendsten Platte (Platte A) keine laterale Geschwindigkeitsänderung zu erwarten war, wurde das Hauptaugenmerk im geschlossenen System auf die Bestimmung des Geschwindigkeitsprofils senkrecht zur Platte gelegt. Dieses Geschwindigkeitsprofil konnte durch die Einbindung einer Mikroskopoptik und die Auswertung über die fokusabhängige Morphologie der Tracerpartikel bestimmt werden (siehe auch Kapitel 3). Abbildung 14 zeigt ein PIV-Bild der überströmten strukturierten Platte und die aus diesem und weiteren Bildern ausgewertete Geschwindigkeitsverteilung über die Filmdicke. Zwei Oberkanten der Struktur sind im unteren Bereich von Abbildung 14(a) zu sehen, wobei die Oberkanten von der strömenden Flüssigkeit überdeckt werden. Zudem sind die Oberkanten nur im unteren Bildbereich sichtbar, weil sie vor der Messung mit fluoreszierender Farbe gekennzeichnet wurden, um auf sie fokussieren zu können. Abbildung 14(b) zeigt die Geschwindigkeiten in der Fallrichtung über ca. 350 Doppelbilder ausgewertet, wobei die Nulllinie die Fokalebene (und somit die Oberkante der Strukturierung) bezeichnet. Die Filmdicke oberhalb der Strukturoberkante beträgt in diesem Fall ca. 0,25 mm $\times n_{liquid}$, wobei für n_{liquid} der Brechungsindex der Lösung eingesetzt werden müsste. Ein Nachteil bei dieser Art der Geschwindigkeitsbestimmung ist, dass die Partikel in der unmittelbaren Umgebung der Fokalebene nicht eindeutig bestimmt werden können, da sie sich ziemlich stark ähneln, weshalb diese Punkte in Abbildung 14(b) rot markiert sind. Unterhalb der Fokalebene wurden die Teilchen detektiert, die sich innerhalb der Struktur bewegen. Da die Rückplatte keine glatte Struktur aufweist und in der Auswertung in Abbildung 14(b) über den gesamten Bildbereich gemittelt wurde, ergibt sich eine Art „verschmiertes“ Nusselt-Profil für die Geschwindigkeiten.



a



b

Abbildung 14: a) PIV Bild einer überströmten strukturierten Platte (2x2mm unbearbeitet) b) Geschwindigkeitsprofil

Experimentelle Untersuchung des Absorptionsverhaltens in einer Verdampfer/Absorbereinheit

Nach ersten Versuchen zur Leistungsbestimmung im Verdampfer/Absorber Betrieb unter realen Bedingungen hat sich gezeigt, dass Polymere zwar prinzipiell bei einem Verdampferdruck von 10 mbar eingesetzt werden können, jedoch bei diesen Bedingungen nur eine geringe Absorption feststellbar ist. Daher wurde der Arbeitspunkt von 10°C Verdampfungstemperatur (ca. 10 mbar) auf 20°C Verdampfungstemperatur (ca. 23 mbar) geändert, womit sich folgende Betriebsparameter ergeben:

- Verdampfertemperatur
 - Sekundärseitig Eingang: 20°C (entspricht $p = 23.4$ mbar)
- Absorbtemperatur
 - Primärseitig Eingang: 35°C
 - Sekundärseitig Eingang: 28°C
- Variation des primärseitigen Massendurchflusses:
 - $dm/dt = 30 \dots 166$ g/min ($0,5 \times 10^{-3} \dots 2,77 \times 10^{-3}$ kg/s)

Für die weiteren Versuche wurde das Polymer („Absofluid-2“) mit den besten Absorptionseigenschaften herangezogen.

Infolge der höheren Verdampfungstemperatur der neuen Lösung, liegt der praktische Einsatz von Absorptionskühlmaschinen mit den hier untersuchten polymeren Arbeitsstoffen im Bereich der Deckenkühlung, die kleine Temperaturhübe erfordert. Die Eingangskonzentration wurde für alle Arbeitsstoffpaare auf einen Sättigungsdampfdruck von 10 mbar eingestellt. Somit ergibt sich für LiBr/H₂O eine Konzentration von ca. 54 Gew% und für AbsoFluid-2/H₂O eine Konzentration von ca. 95 Gew% (vergleiche Abbildung 3a auf Seite 4). Die gemessenen Leistungen (Verdampfer und Absorber) von AbsoFluid-2/H₂O sind in Abbildung 15 dargestellt.

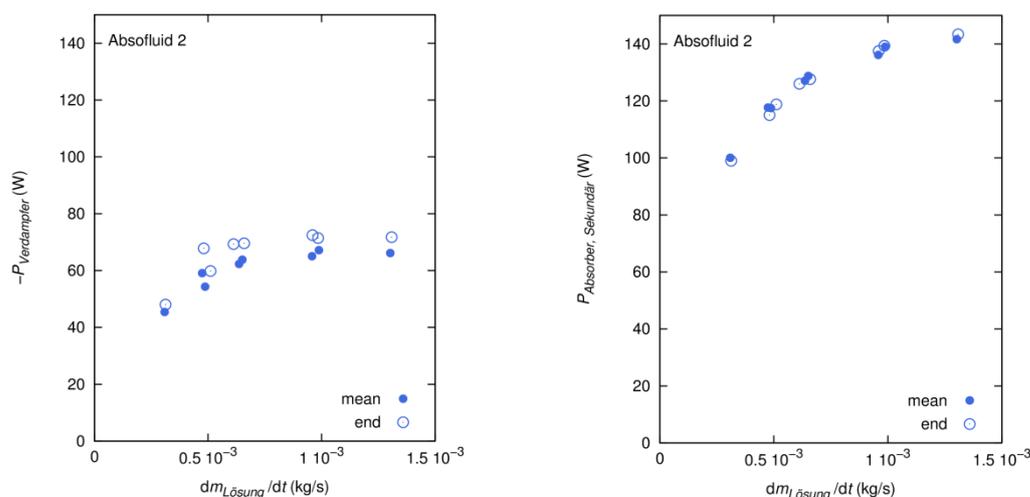


Abbildung 15: Vergleich von Verdampfer- und Absorberleistung für AbsoFluid-2 bei 23 mbar im Teilbetrieb. Volle Symbole entsprechen dem Mittelwert über eine gesamte Messung während leere Symbole die zuletzt gemessenen Werte eines Versuchs wiedergeben.

Die Verdampferleistung steigt zunächst mit höher werdendem Lösungsmassenstrom. Bei ca. $0,6 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$ stellt sich eine maximale Leistung ein. Damit liegt der optimale Lösungsmassenstrom dieser Versuchskonfiguration im Bereich $0,6 - 1,5 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$. Die Absorberleistung verhält sich ähnlich, allerdings ist die an das sekundärseitige Kühlwasser ($\sim 28^\circ\text{C}$, $0,03 \text{ kg/s}$) übertragene Leistung aufgrund des sensiblen Wärmeübertrags von der Primärseite und der freiwerdenden Mischungsenthalpie durch die Absorption deutlich höher als die Verdampferleistung. Weiters erhöht der steigende Lösungsmassenstrom die übertragene sensible Wärmemenge geringfügig, was wiederum die Absorberleistung leicht ansteigen lässt (bei gleichbleibender primärer Eingangstemperatur). Deshalb ergibt sich keine so starke „Sättigung“ der Absorberleistung für Lösungsmassenströme größer als $0,6 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen mit der Verdampfer/Absorbereinheit konnte gezeigt werden, dass sich das Polymer (AbsoFluid-2) für eine Anwendung in Absorptionskältemaschinen eignet. Die Verdampferleistung erreicht bereits bei relativ kleinen Lösungsdurchflüssen ($0,6 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$) ihre maximale Leistung. Eine Erhöhung des Lösungsmassenstroms und ein damit verbundener dickerer Film haben keinen weiteren Einfluss auf die Verdampferleistung.

AP2 - Synthese und Charakterisierung polymerer Absorptionsmittel

Die bereitgestellten, kommerziellen Polymere sind in Tabelle 1 mit Ihrer Aktivität von Wasser und dynamischen Viskosität aufgeführt. Im Sinne der Übersichtlichkeit sind nur die vergleichbaren Konzentrationen von 20 Gewichtsprozent Wasser bei 35°C gelistet.

Tabelle 1: Bereitgestellte, kommerzielle Polymere bei Absorber-Temperaturen; $T=35^\circ\text{C}$ (n.f.=nicht feststellbar)

Polymer [80 Gewichtsprozent + 20 Gew.-% Wasser]	Wasserpartialdampfdruck [mbar]	Dynamische Viskosität [mPas]
Polyethylenglycol $M_w=200 \text{ g mol}^{-1}$	35,3	16,6
Polyethylenglycol $M_w=300 \text{ g mol}^{-1}$	29,0	22,3
Polyethylenglycol $M_w=400 \text{ g mol}^{-1}$	37,1	28,8
Polyoxyalkylether $M_w=400 \text{ g mol}^{-1}$	45,2	16,0
Polyoxyalkylether $M_w=660 \text{ g mol}^{-1}$	41,8	27,7
Polyoxyalkylether $M_w=826 \text{ g mol}^{-1}$	47,9	36,8
Polyoxyalkylether $M_w=1130 \text{ g mol}^{-1}$	46,2	82,8
Polyvinylalkohol $M_w=15000 \text{ g mol}^{-1}$	67,3	n.f.

Die in Tabelle 1 untersuchten kommerziell verfügbaren Polymere sind linear aufgebaut. Ihre endständigen 1 oder 2 OH-Gruppen sind im Vergleich bspw. zu hyperververzweigten Strukturen sehr gering, eine Absorptionsfähigkeit durch die geringe Möglichkeit zur OH-Wasserstoffbrücken-Bindung stark verkleinert und teilweise sterisch gehindert (siehe Abbildung 16). Dennoch zeigt das Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von 300 g pro mol (kurz: PEG 300), dass die gefassten Kriterien erfüllt werden können. Dies ist maßgeblich darauf zurückzuführen, dass die hier vorliegende Kohlenstoff-Kette durch induktive Effekte die Absorptionsfähigkeit erhöhen, aber dennoch die Kette an Kohlenstoffen nicht zu groß wird, sterisch zu hindern oder die Viskosität durch unpolare intermolekulare Van-der-Vaals Kräfte zu erhöhen. Dies ist jeweils in den Polyethylenglycol-Proben mit geänderten Molekül- und damit C-Kettengrößen in Tabelle 1 ersichtlich.

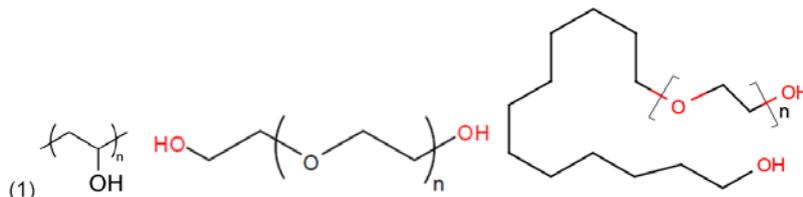


Abbildung 16: Strukturen von Polyvinylalkohol (1), Polyethylenglycol (2) und Polyoxyalkylether (3)

Um eine bessere Absorptionsfähigkeit zu testen, wurden kommerziell verfügbare hyperververzweigte Polymere der Fa. Perstorp (SE) untersucht - auch wenn deren Viskositäten und damit korrespondierend die molaren Massen außerhalb der zuvor beschriebenen Kriterien liegen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2: Bereitgestellte, kommerzielle, hyperververzweigte Polymere bei Absorber-Temperaturen; T=35°C

Hyperververzweigtes Polymer [80 Gewichtsprozent + 20 Gew.-% Wasser]	Wasserpartialdampfdruck [mbar]	Dynamische Viskosität [mPas]
Boltorn H20 Mw = 2100 g mol ⁻¹ , OH-Zahl: 16	23,3	>150
Boltorn H30 Mw = 3600 g mol ⁻¹ , OH-Zahl:32	Nicht untersucht	>150
Boltorn H40 Mw = 5100 g mol ⁻¹ , OH-Zahl:64	Nicht untersucht	>150
Boltorn P500 Mw = 1500 g mol ⁻¹ , OH-Zahl:32	47,2	94,3
Boltorn 2004 Mw = 3200 g mol ⁻¹ , OH-Zahl:6	53,7	106,1

Wie in Tabelle 2 zu sehen, erreicht man mit optimierten Boltorn-Varianten (Boltorn P500 und Boltorn 2004) ebenfalls niedrige Partialdampfdrücke, die durch die erhöhte Anzahl an hydrophilen, terminierten OH-Gruppen hervorgerufen wird. Die jedoch ebenfalls stark erhöhte Viskosität durch deutlich größere unpolare Molekülgrößen verschlechtert die Leistung dieser Varianten für den Absorptionsprozess. Deshalb stellen diese Boltorn-Varianten, vor allem Boltorn H20 und P500 als beste Vertreter in der Partialdampfdruckerniedrigung, keine Alternative zu den linearen Polymeren aus Tabelle 1 in der Anwendung dar.

Es wurden die in Tabelle 1 und Tabelle 2 gezeigten Polymere gefunden, die dem geforderten Anwendungsprofil hinsichtlich der Minderung der Wasseraktivität am Betriebspunkt bei p_{H₂O} = 10 mbar Wasserdampfdruck und T = 35°C bei einem möglichst geringen Salzgehalt noch nicht zufriedenstellend nahe kommen. Da die Messreihen mit dem kommerziell verfügbaren, hyperververzweigten Polymeren trotz ihrer hohen OH-Zahlen am wenigsten dem geforderten Betriebspunkt von p_{H₂O} = 10 mbar, maximal 30 mbar bei T = 35°C bei einem möglichst geringen Salzgehalt (X_{IL} ≤ 80 Gew.-%) und einer geringen dynamischen Viskosität von optimal η = 10 mPas und maximal η = 30mPas entsprechen, wurden eine Reihe von individuell hergestellten, hyperververzweigten Polymeren von Evonik bereitgestellt, die in Tabelle 3 aufgeführt sind.

Tabelle 3: Individuell bereitgestellte, hypervverzweigte Polymere im Berichtszeitraum

Hypervverzweigte Polymere [80 Gew.-%, 20 Gew.-% Wasser]	OH-Zahl	Wasserpartialdampfdruck [T=35°C, mbar]	Dynamische Viskosität [T=35°C, mPas]
Hybrane S1200, Mw=1200g mol ⁻¹	8	52	>250
Hybrane P/S 80 1200 Mw=1200g mol ⁻¹	8	51	>250
Hybrane H/S 80 1700 Mw=1700g mol ⁻¹	8	52	>250
Polyamidoamid NH-terminiert G0 Mw=500-600g mol ⁻¹	4 (NH ₂)	27	>1500
Polyamidoamid OH-terminiert GP0 OH Mw=800-1000g mol ⁻¹	4	38	>1000
Polyamidoamid NH-terminiert G1 Mw=1400-1500g mol ⁻¹	8 (NH ₂)	43	>2500
Polyamidoamid OH-terminiert GP1 OH Mw=1800-2000g mol ⁻¹	8	47	>2500
Dendritisches Polyglycerol G2 Mw=g mol ⁻¹	>16	41	>1000
Dendritisches Polyglycerol G5 Mw=g mol ⁻¹	>64	43	>2500

In Tabelle 3 ist deutlich zu erkennen, dass die gewählten Polymere die geforderten Kriterien nicht erreichen – vor allem die Viskosität ist aufgrund Ihrer Struktur mehrere Dezimalen über dem geforderten Wert. Sogar die Anpassung der endständig verwendeten Gruppen von OH auf NH₂ führte zu keiner Verbesserung. Dies ist noch einmal in Abbildung 17 zusammenfassend dargestellt.

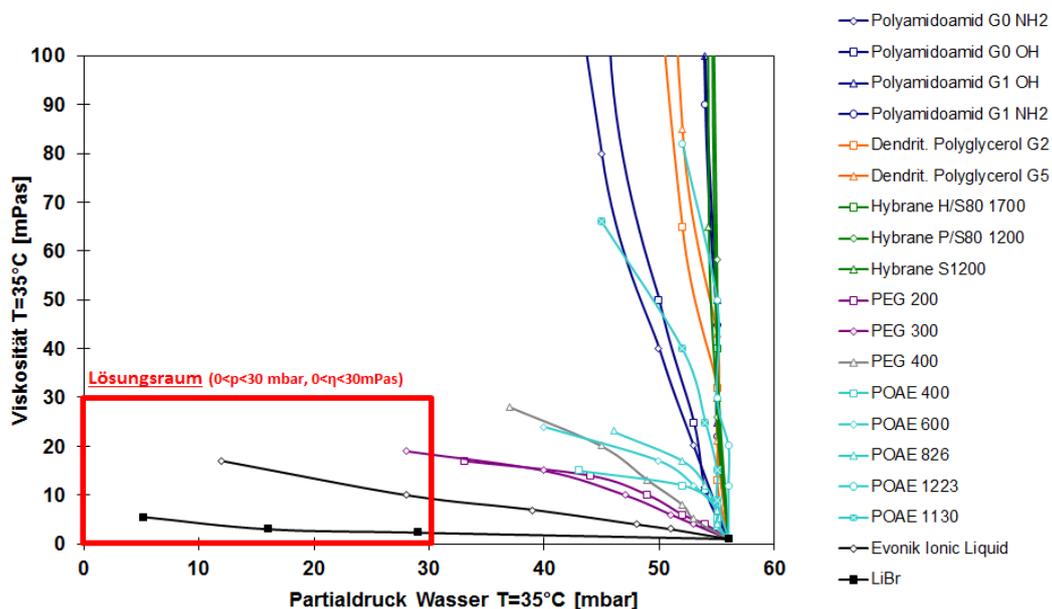


Abbildung 17: Übersicht aller untersuchten Absorbentien - im Vergleich zu Lithiumbromid (LiBr) und Evonik Absorbens („Evonik Ionic Liquid“) bei Absorberbedingungen T=35 °C, 80 Gew.-% wässriges Absorbens, Partialdruck Wasser (x-Achse) /Dyn. Viskosität (y-Achse)

In dieser Darstellung, in der der Wasserpartialdruck gegen die dynamische Viskosität dargestellt ist, ist zu erkennen, dass die getesteten Polymere nicht vergleichbar in den beiden relevanten thermodynamischen und physikalischen Eigenschaften zum Stand der Technik wie LiBr oder Ionischen Flüssigkeiten (siehe „Evonik Ionic Liquid“) aus der eigenen Produktion von Evonik sind. Aus diesem Grund wurde ein weiteres Polymer bereitgestellt. Dieses Polymer ist aus der Gruppe der hypervverzweigten Polyglycerole und wird wie aus der Literatur bekannt unter folgender Synthese hergestellt [9, 11, 12], was beispielhaft in Abbildung 18 dargestellt ist.

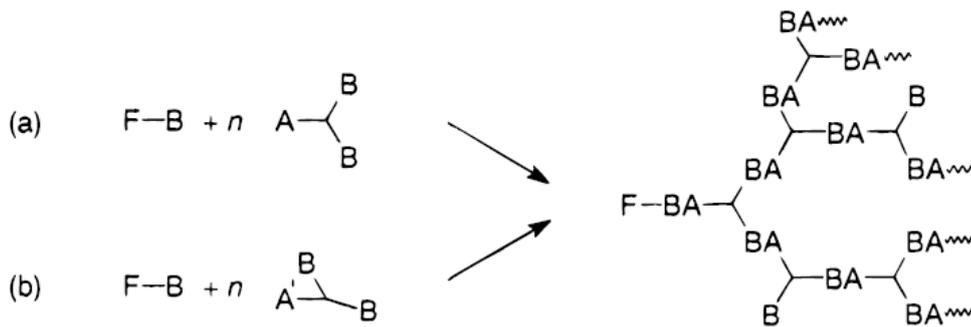


Abbildung 18: Schema Synthese Polyglycerol¹

Hyperverzweigte Polyglycerole zeichnen sich neben einer erhöhten OH-Zahl gegenüber linearen Polyolen durch die Fähigkeit aus, bei geringen Mengen an zugegebenem Wasser bereits niedrige dynamische Viskosität im Vergleich zu anderen hyperverzweigten Polymeren zu zeigen. Damit kann gewährleistet werden, dass dieses Absorbens bei einer molaren Masse von 1000-1400 g pro mol die im Projekt gestellten Kriterien ebenfalls für die Viskosität bei Erhöhung der Temperatur über 35°C erfüllt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Übersicht thermophysikalische Eigenschaften des Polyglycerol „Absofluid 4“

Hyperverzweigtes Polyglycerol [80 Gew.-%, 20 Gew.-% Wasser, T=35°C]	
Partialdruck Wasser [mbar]	29,7
Dynamische Viskosität [mbar]	567
Dichte [g cm ³]	1,2

Bisher war dieses Polymer nicht in Betracht gezogen worden, da die aktuelle Produktion sehr zeitaufwändig und damit kostenintensiv sind. Es werden Preise von über 1000 €/kg im Labormaßstab erreicht. Eine kommerzielle Verfügbarkeit liegt aktuell nicht vor, weshalb diese Preise nicht wettbewerbsfähig sind. Bei einer Produktion im größeren Maßstab könnten diese um den Faktor 50-100 reduziert werden. Eine entscheidende Eigenschaft führte dazu, dieses Polymer ebenfalls neben PEG 300 in einem ausreichend großen Maßstab für die geplanten Untersuchungen im AP5 zu synthetisieren, nämlich die thermische Stabilität.

Beide im Screening anhand Partialdampfdruckerniedrigung und Viskosität ausgewählten Absorbentien sollten im Arbeitspaket auf ihre thermische Stabilität untersucht werden. Diese Stabilität ist nötig, um kommerziell verfügbare Anlagen auszustatten, die mindestens 120 °C als Antriebstemperatur benötigen, um einen ein- oder zweistufigen Absorptionsprozess zuzulassen. In Abbildung 19 und Abbildung 20 ist erkennbar, dass Temperaturen sogar über 200°C für PEG 300 und Polyglycerol bei einer Heizrate von 1K/min durch thermogravimetrische Analyse (kurz: TGA) erreichbar sind.

Nach Feststellung der Eignung im Labormaßstab wurden beide Polymere – lineares PEG 300 als „Absofluid 2“ und hyperverzweigtes Polyglycerol als „Absofluid 4“ - im Maßstab von je 4L den Projektpartnern für AP5 und weitere folgende Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

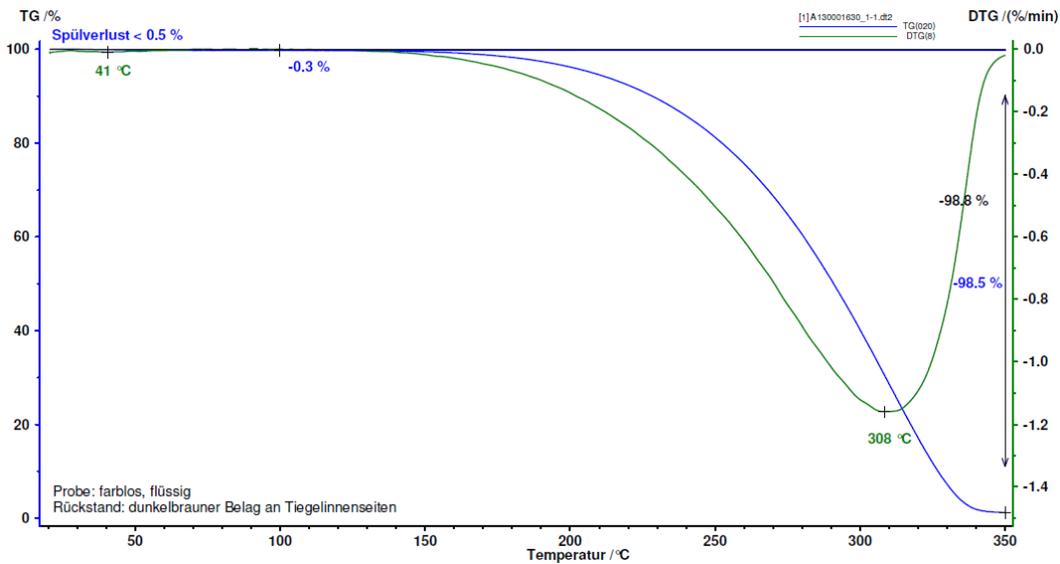


Abbildung 19: TGA PEG 300 („Absofluid 2“)

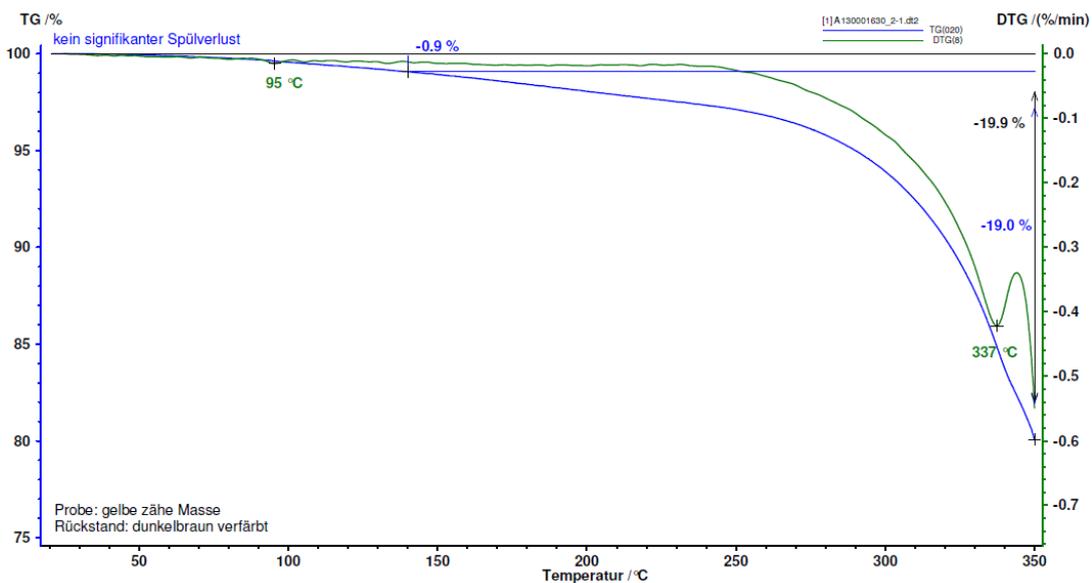


Abbildung 20: TGA Polyglycerol „Absofluid 4“

AP3 – Strömungsmodellierung

Theoretische Bestimmung des Fließverhaltens

Die theoretische Untersuchung des Fließverhaltens soll zu einem tiefergehenden Verständnis des Einflusses der Strömungsform auf den Absorptionsprozess führen. Die inhärente Instabilität der trivialen Filmströmung (Nusseltfilm) entlang der vertikalen Platte führt zu sekundären welligen Strömungen in Form von laufenden Wellen die eine Vorstufe zur Turbulenz bilden. Neben der primären Verzweigung formen weitere Bifurkationen Lösungspfade aus, die mit dem vorliegenden Solver effizient berechnet und verfolgt werden können. Zur Verifikation des entwickelten Solvers werden in Abbildung 21 die beiden wichtigsten Lösungspfade (γ_1 , γ_2) mit dem Ergebnis von Salamon et. al [10] verglichen. Die hervorragende Übereinstimmung ist unmittelbar evident.

Einige Wellenformen der Lösungspfade γ_1 und γ_2 sind in Abbildung 22 dargestellt. Das dargestellte numerische Verfahren ist nun in der Lage alle möglichen Wellenformen sehr effizient zu berechnen.

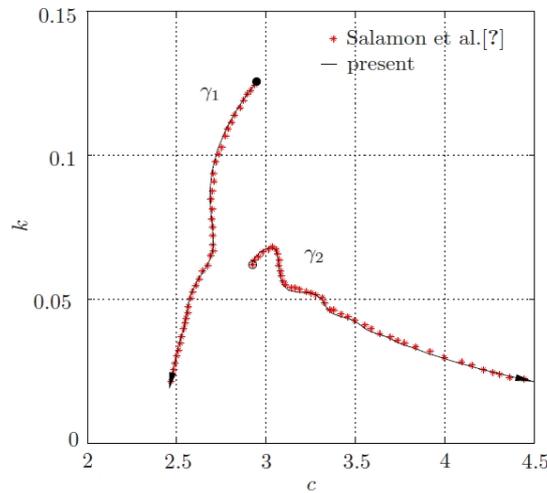


Abbildung 21: Vergleich der beiden Lösungswege γ_1 und γ_2 im c-k-Diagramm mit den Daten von Salamon et al

Die dargestellten stationären Lösungen im bewegten System können über eine nichttriviale Skalierung (closed flow open flow condition, siehe dafür z.B. Kalliadasis et al.[6]) in die instationären Lösungen des Laborsystems überführt werden. Eine sich aus dieser Reskalierung ergebenden γ_2 -Lösungskurve ist in Abbildung 24 (links) gezeigt, wobei die Wellenzahl k durch die Frequenz $f = kc/(2\pi)$ ersetzt wurde. Die gemittelte Höhe des Fallfilms zeigt Abbildung 24 (rechts), wobei hier das Phänomen der Filmverdünnung evident wird, d.h. der wellige Fallfilm ist im Mittel dünner als der zur gegebenen Reynoldszahl äquivalente flache (Nusselt-)Film. Dies ist einer jener Faktoren, der für den verbesserten Stoff- u. Wärmeübergang verantwortlich ist. Mit der Lösungsmenge aus Abbildung 24 (links) lässt sich nun ein Vergleich mit den instationären Simulationen von Dietze führen [7]. Dieser ist in Abbildung 23 gezeigt. Auch hier ist die Übereinstimmung hervorragend, d.h. damit ist es möglich die numerisch hoch aufwändige instationäre Simulation zu umgehen. Zudem erlaubt die stationäre Formulierung eine weitaus höhere Genauigkeit, die insbesondere in der Nähe der freien Oberfläche zur Berechnung des Stoff- u. Wärmestroms wichtig erscheint.

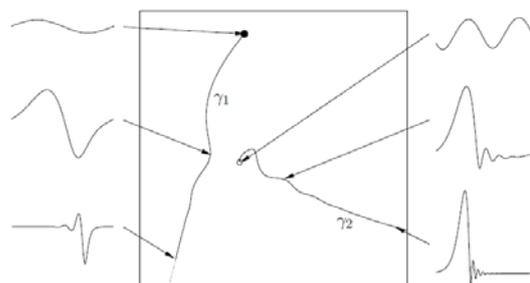


Abbildung 22: Darstellung einiger γ_1 bzw. γ_2 -Wellenformen.

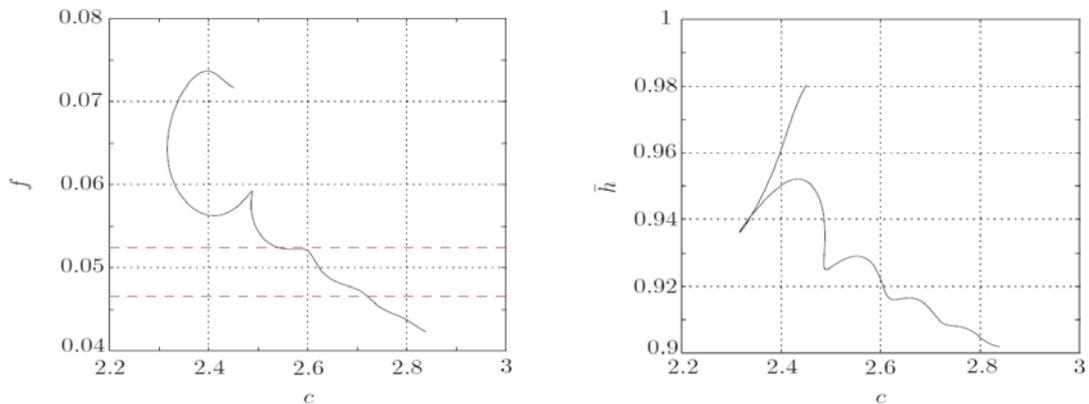


Abbildung 24: Links: Reskaliertes (open flow condition) γ_2 -Lösungsweig für die vertikale Platte, $Re=10.7$, $Ka=509.5$ im c - f -Diagramm. Die strichlierten Linien entsprechen den Anregungsfrequenzen von Dietze [7] (siehe Abb.6). Rechts: Gemittelte Höhe h als Funktion der Wellengeschwindigkeit c . Alle Größen sind dimensionlos.

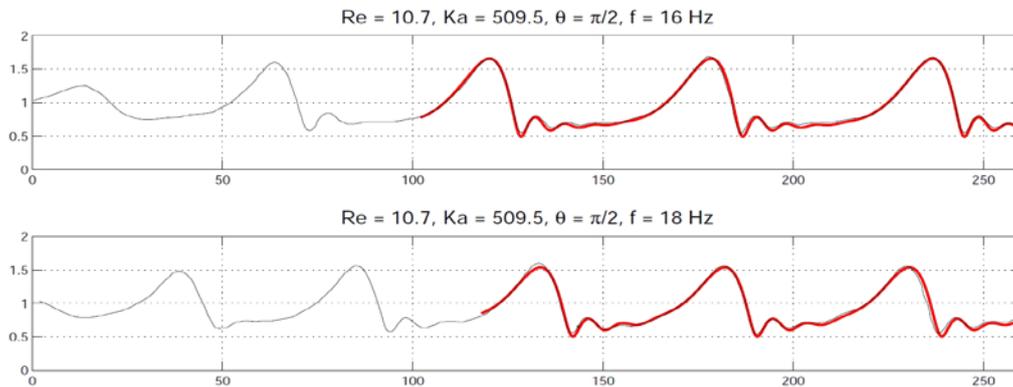


Abbildung 23: Vergleich der stationären Lösungen (rot) mit den instationären Lösungen von Dietze [7]. Die beiden Wellenzüge entstehen bei unterschiedlicher Anregungsfrequenz am Einlass.

Im finalen Schritt wurden die welligen Lösungen zu Wellenzügen kombiniert, sodass das reale Experiment (siehe Abbildung 25) nachgebildet wird. Mit diesen Wellenzügen wird dann der gekoppelte (instationäre) Wärme- u. Stoffübergang berechnet. Aus praktischer Sicht erfolgt die Anregung spezifischer Wellen entweder durch eine harmonische Störung am Einlass (aktiv) oder durch eine Modulation des Substrates in Längsrichtung (passiv).

Abbildung 25 zeigt exemplarisch die Verläufe der lokalen/instantanen (grün) bzw. lokalen/zeitgemittelten (rot) absorbierten Massenstromdichten im Vergleich mit der Lösung der absorbierten Massenstromdichte des flachen Fallfilms (blau). Der zeitgemittelte Verlauf zeigt eine Verbesserung der Absorption gegenüber dem flachen Film von ca. 13% (blau strichliert). Als für die Steigerung der Absorption verantwortliche Effekte werden in der Literatur die Filmverdünnung, die Oberflächenvergrößerung und die transversale Konvektion genannt. Im vorliegenden Beispiel (und ganz allgemein) ist die Oberflächenvergrößerung des welligen Films im Vergleich zum flachen Film vernachlässigbar klein, sodass dieser Effekt keine wesentliche Rolle spielt. Die Filmverdünnung beträgt im vorliegenden Fall ca. 4%, sodass die daraus resultierende beschleunigte Strömung (erhöhte laterale Konvektion) und die durch die Welligkeit induzierte transversale Konvektion die erhöhte Dampfabsorption bedingen.

Die Variation der Wellenform (bei konstantem Durchfluss) zeigt Abbildung 26. Im linken Bild sind die Lösungen des γ_2 -Lösungssastes markiert und im rechten Bild die dazu gehörigen Verläufe der lokal/zeitgemittelten

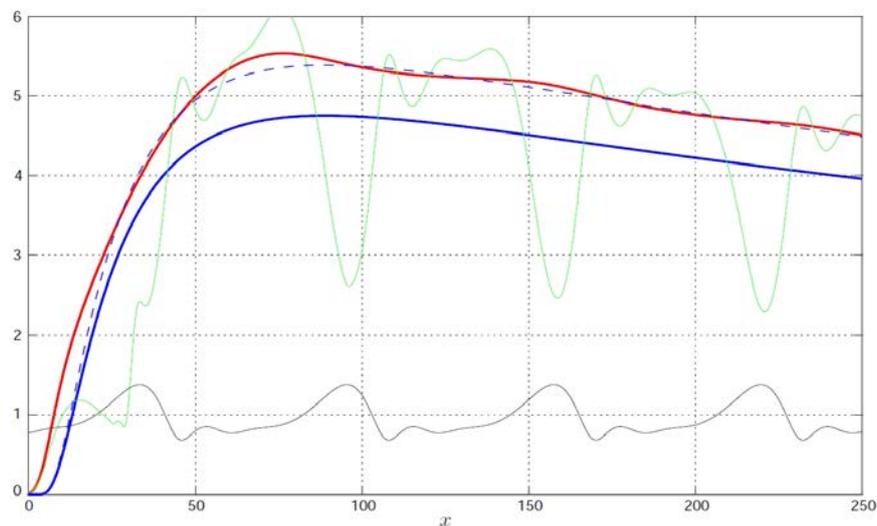


Abbildung 25: Verlauf der Wellenform (schwarz), der lokalen/instantanen absorbierten Massenstromdichte (grün), der lokalen/zeitgemittelten absorbierten Massenstromdichte (rot) und zum Vergleich die Massenstromdichte des flachen Films (blau).

Massenstromdichten. Die Tendenz zu höherer Absorption korreliert sehr stark mit der Abnahme der gemittelten Filmdicke. Für den dargestellten Fall zeigt sich, dass die zeitgemittelte Massenstromdichte in Bezug auf den flachen Film mit dem Faktor f^{-3} skaliert, wobei f das Verhältnis der gemittelten welligen Filmdicke zur Dicke des flachen Films darstellt. Die blau-gestrichelte Kurve in Abbildung 25 entspricht der um f^{-3} skalierten blauen Kurve. Mit der Studie konnte also gezeigt werden, dass die Anregung von Wellen zu einer Erhöhung der Absorption führt und die Performance so noch weiter gesteigert werden kann. Eine solche Anregung kann passiv durch eine strukturierte Platte erfolgen.

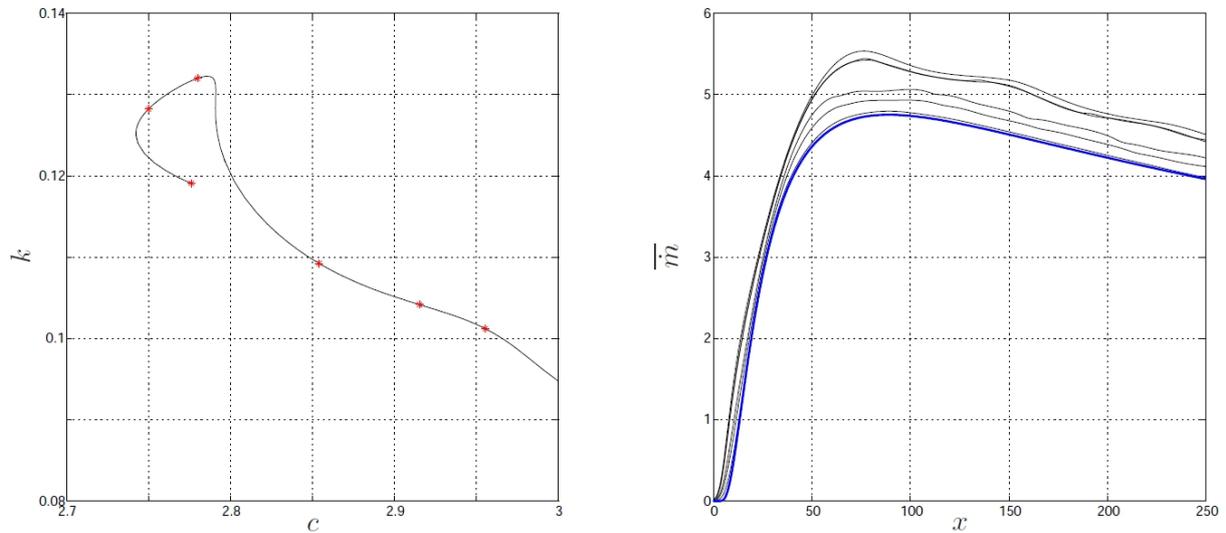


Abbildung 26: Links: γ_2 -Lösungsweig für die vertikale Platte, $Re=5$, $Ka=500$ im c - k -Diagramm; die untersuchten Lösungen sind mit * markiert. Rechts: lokal/zeitgemittelte Massenstromdichte der Absorption für die im linken Bild dargestellten Lösungen. Zum Vergleich ist der Graph für den flachen Film (blau). Alle Größen sind dimensionslos.

Vergleich der Simulationen mit Messergebnissen

Direkte Vergleiche der Simulationen mit den gemessenen Daten sind in Abbildung 27 zu sehen. Eine besonders gute Übereinstimmung des absorbierten Dampfes bei unterschiedlichen Lösungsmassenströmen wurde für die LiBr-Messungen mit Additiv (2-Ethyl-1-Hexanol) gefunden (rote Symbole in Abbildung 27a). Aufgrund der weniger genauen Stoffdaten von AbsoFluid-2/ H_2O , verglichen mit LiBr/ H_2O , konnte hier keine so gute Übereinstimmung zwischen Messwerten und Simulation gefunden werden. Bei hohen Lösungsmassenströmen ist der erwartete Dampfmassenstrom bei AbsoFluid-2/ H_2O aus der Simulation nur halb so groß wie der im Experiment gemessene (Abbildung 27b), was auf die weniger genauen Stoffdaten zurückzuführen ist. Verglichen mit einer Simulation von LiBr/ H_2O kann AbsoFluid-2/ H_2O weniger als halb so viel Wasserdampf bei gleichen Ausgangsbedingungen (Verdampfer-Eingangstemperatur von $20^\circ C$) absorbieren.

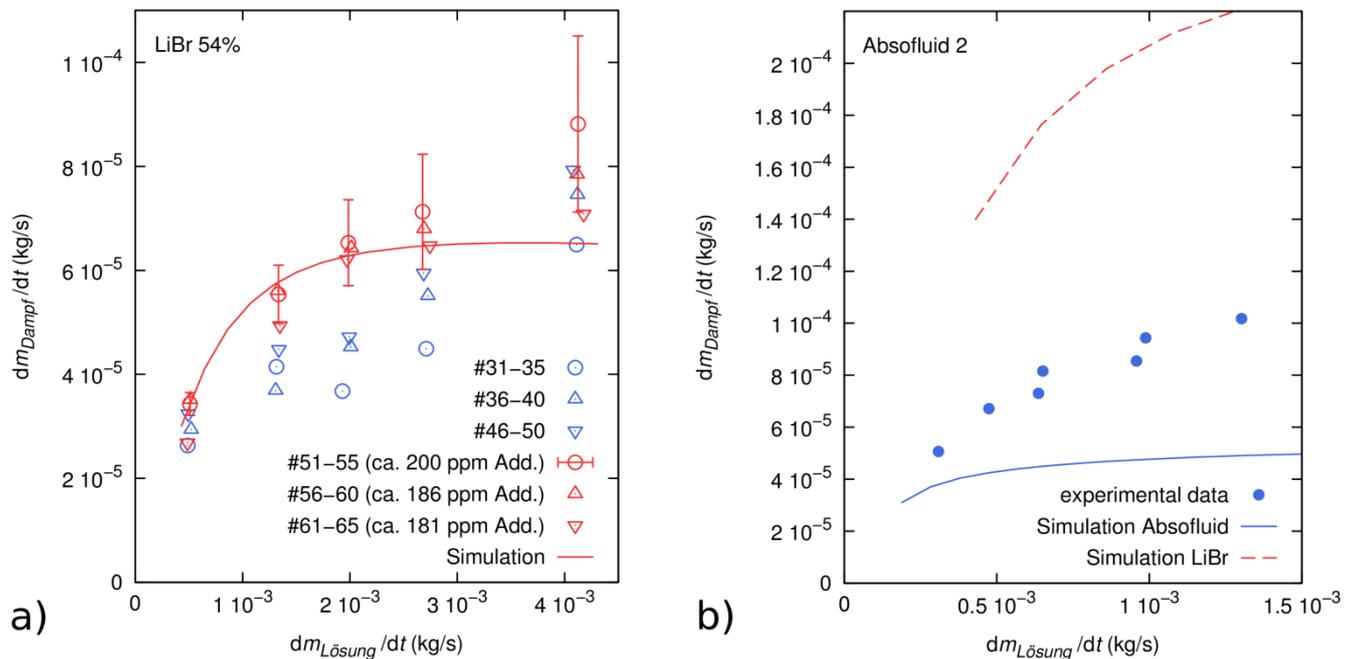


Abbildung 27: Dampfmassenfluss vom Verdampfer zum Absorber für (a) LiBr 54 w% bei ca. 12 mbar Systemdruck (Verdampfungstemperatur 10°C) und (b) AbsoFluid-2 bei ca. 23 mbar Systemdruck (Verdampfungstemperatur 20°C).

AP4 – Systemmodellierung

Als Gebäudemodel wurde ein ebenerdiges Haus mit 100 m^2 Grundfläche und 30 m^2 Seitenflächen gewählt. Auf der West- und Ostseite waren je 16 m^2 und auf der Südseite 12 m^2 Fensterflächen ohne Verschattungsmechanismus angebracht. Die Wetterdaten (Temperatur, Sonneneinstrahlung, Luftfeuchte, usw.), die der Simulation zu Grunde liegen, entsprechen den Daten eines Durchschnittsjahrs in Österreich. Weitere Randbedingungen um das Gesamtsystem zu dimensionieren waren:

- Die Raumtemperatur im Haus darf, bis auf einen Tag im Jahr, 26°C nicht überschreiten.
- Die Absorptionsanlage hat eine max. Kälteleistung von 1kW bei einer Verdampfer-Austrittstemperatur von 19.5°C .
- Die minimale Generator-Eingangstemperatur darf 58°C nicht unterschreiten, damit der Absorptionsprozess jederzeit starten kann. Die maximale Temperatur am Generator-Eingang soll ca. 80°C betragen.
- Um nach sonnenarmen Tagen, gefolgt von kalten Nächten, die minimale Generator-Eingangstemperatur zu erreichen, wird eine Zusatzheizung im warmen Speicher verwendet. Allerdings darf die Jahresheizleistung nur max. 4% der Jahreskühlleistung entsprechen
- Als Wärmeträger in den Kühlkreisläufen wird Wasser verwendet.

Der Wärmeeintrag der Pumpen sowie die Verluste in den Rohrleitungen wurden nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse die sich aufgrund dieser Bedingungen sowie aus der Charakteristik der Arbeitsstoffpaare ergeben sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Dimensionierung des Gesamtsystems laut Abbildung 10 auf Seite 9

Größe	LiBr	AbsoFluid-2
Solarkollektorfläche	8 m ²	9 m ²
Volumen Warmer Speicher	3 m ³	3 m ³
Volumen Kalter Speicher	1 m ³	1 m ³
AWP Sekundärmassenströme (Generator-, Verdampfer- und Rückkühlpumpe)	767 kg/h	1933 kg/h
Kollektorpumpe Massenstrom	1000 kg/h	1000 kg/h
Gebäudepumpe Massenstrom	3600 kg/h	9072 kg/h

Abbildung 28 zeigt die Simulationsergebnisse während einer Kühltisaison mit den Parametern von Tabelle 5.

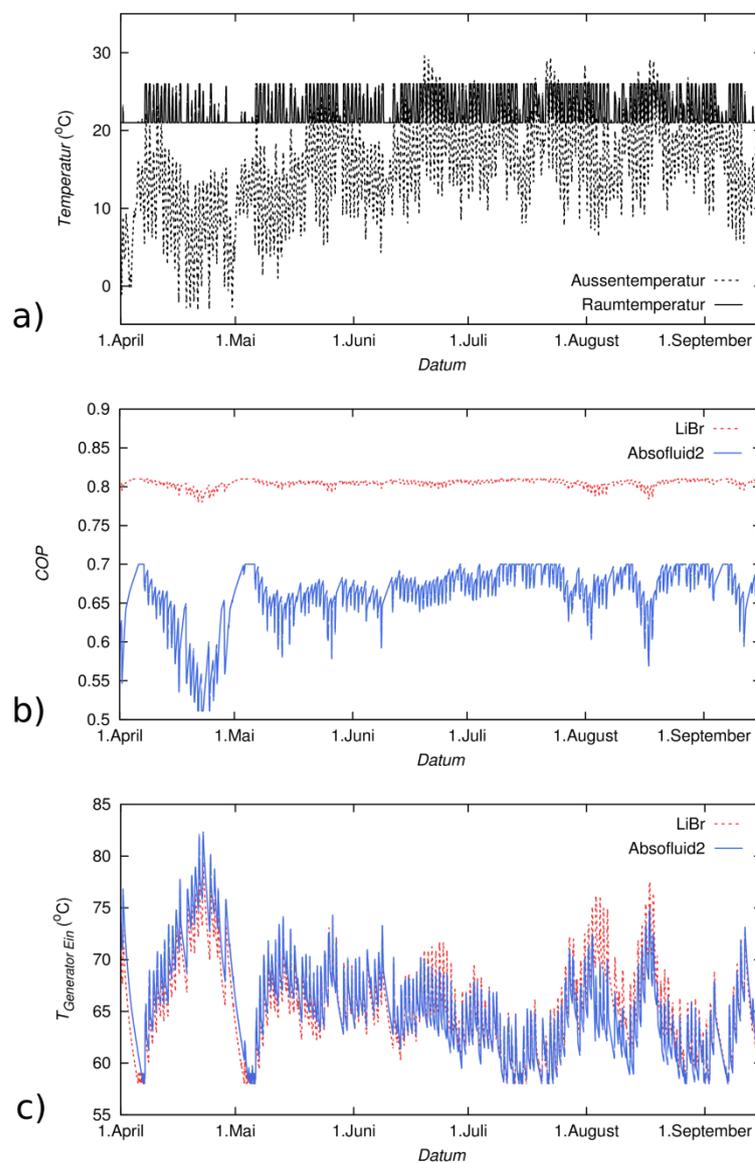


Abbildung 28: Simulationsergebnisse eines gesamten solaren Kühltisystems im Zeitraum von 1. April bis Mitte Oktober.

Der COP (Abbildung 28 b) variiert für AbsoFluid-2/H₂O stärker als für LiBr/H₂O über das gesamte Jahr. Bei höheren Generator-Eingangstemperaturen sinkt der COP für LiBr/H₂O hauptsächlich aufgrund der größeren

thermischen Verluste zur Umgebung. Bei AbsoFluid-2/H₂O jedoch, kann die Verdampferleistung bei steigender Generator-Eingangstemperatur weniger stark gesteigert werden, da bei einer Generatortemperatur von 60 °C schon eine AbsoFluid-2-Konzentration von ca. 95 Gew% erreicht ist und somit bei höheren Temperaturen nur noch geringfügig mehr Wasser im Generator ausgetrieben werden kann. Da die Gesamtanlage allerdings auf einen Generator-Eingangstemperaturbereich von ca. 60 °C – 80 °C ausgelegt ist, hält sich diese Problematik von AbsoFluid-2 bei höheren Temperaturen in Grenzen. Lediglich die Solarkollektorfläche muss geringfügig größer (+1m²) dimensioniert sein um die Mindest-Generatortemperatur von 58°C (siehe auch Abbildung 28 c) zu halten und somit die gewünschte Kälteleistung zu gewährleisten.

Weiters führen die notwendigen größeren Sekundärmassenströme in der Absorptionskältemaschine, bei der Verwendung von AbsoFluid-2, zu einer niedrigeren Temperaturspreizung am kalten Speicher. Aus diesem Grund muss auch der Gebäudemassenstrom dementsprechend erhöht werden.

AP 5 - Eignungstest in Laboranlage

Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse wurden mittels Aufbaus eines kompletten Absorptionskälteprozesses (komplette Anlage) bestehend aus Absorber, Verdampfer, Generator und Kondensator im Labor ermittelt. Die Untersuchung des Polymers (AbsoFluid-2) wurde bei unterschiedlichen Generatortemperaturen (60, 70 und 80°C) und verschiedenen Lösungsdurchflüssen (30, 60 und 80 g/min bzw. $0,5 \times 10^{-3}$, 1×10^{-3} und $1,33 \times 10^{-3}$ kg/s) bei unterschiedlichen Leistungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 zu sehen.

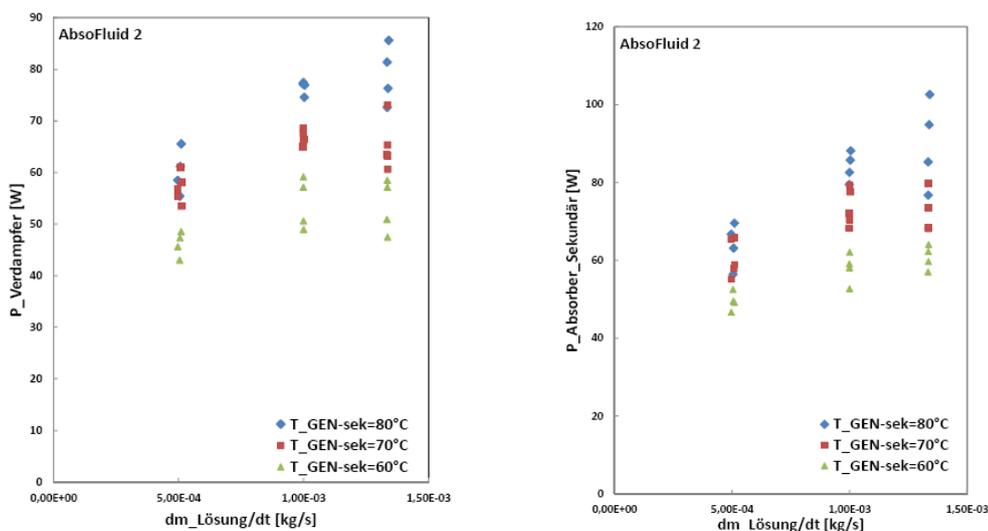


Abbildung 29: Vergleich der Verdampfer- und Absorberleistung für AbsoFluid-2 bei 23 mbar in der gesamten Absorptionsanlage

Die Generatortemperaturen wurden so ausgewählt, dass sie den in der Solarthermie oder Fernwärme standardmäßig erreichten Temperaturen entsprechen. Die drei Durchflüsse 30, 60 und 80 g/min ergeben sich aufgrund der maximalen Durchlässigkeit der Verteiler und sind Erfahrungswerte. Eine höhere Lösungsumlaufmenge würde zu einem Überlauf der Verteiler führen.

Anhand des ersten Diagrammes (Abbildung 29), das die Leistung im Verdampfer darstellt, ist erkennbar das ein Maximum der Leistung bei Generatortemperatur von 60 °C und 70 °C, beim Durchfluss von 60 g/min (1×10^{-3} kg/s) liegt. Die Absorberleistung eignet sich für Vergleichszwecke weniger, da hier zusätzlich noch der Einfluss der sensiblen Wärme dazukommt, weshalb die abgegebene Leistung beim höheren Durchfluss auch steigt. Ein Vergleich mit den Untersuchungen in der Verdampfer/Absorbereinheit (Abbildung 15 auf Seite 13) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung bei der Verdampferleistung. Die Absorberleistung in der kompletten Anlage ist deutlich geringer, da die Absorber-Eingangstemperatur ca. 5 K niedriger als in den Vorversuchen ist und somit der Übertrag der sensiblen Wärme ebenfalls deutlich geringer ausfällt. Die sich aus der Bilanz der Verdampfer- und Generatorleistung ergebenden COP Werte für das Polymer sind in der Abbildung 30 sichtbar.

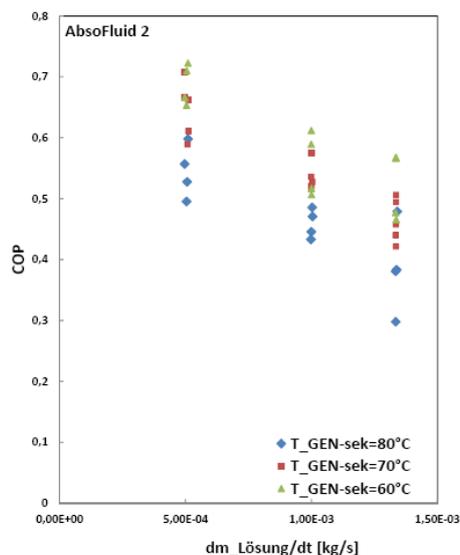


Abbildung 30: COP Werte für AbsoFluid-2 bei 23 mbar gemessen in der kompletten Absorptionsanlage

Wie in Abbildung 30 zu sehen, ist der COP-Wert bei einer Generatortemperatur von 60 °C und 70 °C und Durchflüssen von 30 und 60 g/min hoch und erreicht einen maximalen Wert von 0,72. Diese Ergebnisse bestätigen, dass das Polymer sich bei den gewählten Arbeitsbedingungen für den Einsatz in Absorptionskältemaschinen eignet. Die Erkenntnisse aus AP3 zeigen, dass die Bestimmung von physikalisch richtigen globalen Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten für einen Fallfilmabsorber aus den experimentellen Daten nicht möglich ist. Würde man die genaue Temperaturverteilung der Absorberoberfläche kennen, könnte man die lokalen Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten berechnen und eventuell über diese lokalen Werte dementsprechende globale Werte mitteln, wobei diese Werte noch zusätzlich vom Betriebspunkt (Lösungsstrom, Systemdruck, Konzentrationen, etc.) abhängig wären. Da im Experiment jedoch nicht die Temperaturverteilung, sondern nur die Ein- und Ausgangstemperaturen bekannt sind, müsste eine charakteristische Temperaturverteilung angenommen werden. Wohlfeil und Ziegler [8] übergehen diese Problematik indem sie diese Temperaturverteilung in Rieselfilmabsorbern diskretisieren und für die Temperaturdifferenz jedes Kühlrohres ein lineares Mittel (als Näherung für ein logarithmisches Mittel) verwenden. Dieser Ansatz ist bei einem Fallfilmabsorber jedoch nicht möglich, da das logarithmische Mittel zwar den Temperaturverlauf eines Gegenstromwärmeübertragers widerspiegelt, jedoch nicht die absorptiven Eigenschaften des Absorbers berücksichtigt. Wie die Berechnungen in AP3 gezeigt haben, entspricht der Temperaturverlauf an der Fallfilmplatte bei weitem nicht dem Temperaturverlauf eines Gegenstromwärmetauschers. Somit würde die Verwendung einer unphysikalischen logarithmischen Temperaturdifferenz zu unphysikalischen globalen Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten führen. Aus diesem Grund werden direkt die Verdampferleistungen verglichen, um eine Aussage über die Absorptionsfähigkeit der Arbeitsstoffpaare zu tätigen.

AP6 - Technisch-wirtschaftliche Analyse

Auf Basis der Arbeiten in den vorangegangenen Arbeitspaketen wurde ein Grobdesign für eine einstufige Absorptionskältemaschine entwickelt. Der Entwurf der Anlage ist in der Abbildung 31 dargestellt. Die Anlage besteht im Wesentlichen aus zwei Behältern (Generator-Kondensator und Absorber-Verdampfer), einem Lösungswärmetauscher und zwei Umwälzpumpen. Die wesentliche Änderung im Vergleich zur LiBr-Maschine besteht in der Anzahl der Platten im Generator und Absorber, die um einen Faktor von ca. 2,5, bei einer Auslegung mit einer Generator-Eingangstemperatur von 60°C, höher ist. Allerdings können auf Grund der nicht korrosiven Eigenschaften des Polymers kostengünstigere Materialien für den Behälterbau verwendet werden. Eine Kostenabschätzung für eine Anlage mit 1 kW Kälteleistung wird im Folgenden gemacht. Die kombinierten Einheiten Generator-Kondensator bzw. Absorber-Verdampfer sind baugleich, weshalb nur eine Kostenabschätzung für je eine Einheit gemacht werden muss (siehe Tabelle 6). Es zeigt sich, dass die Herstellung

einer Einheit für AbsoFluid-2/H₂O aufgrund der einfacheren Verbindungstechnik und der billigeren Grundmaterialien kostengünstiger erfolgen kann.

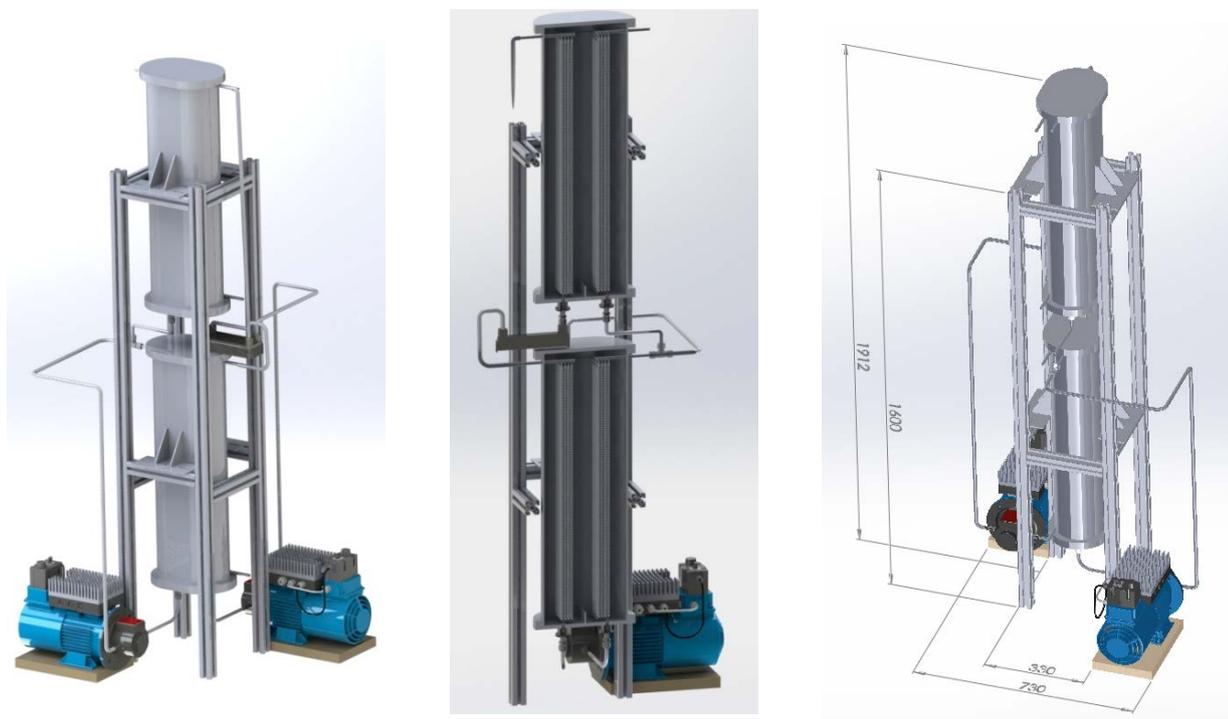


Abbildung 31: Grobdesign einer neuen Anlage

Tabelle 6: AWP Einheit: Generator und Kondensator bzw. Verdampfer und Absorber (Voraussetzung für die Berechnungen ist eine Serienfertigung von mind. 1000 Stück.)

	LiBr/H ₂ O	AbsoFluid-2/H ₂ O
Wärmetauscher Plattenanzahl (0,1 x 0,7 m)	16 + 2 Deckplatten	36 + 2 Deckplatten
Plattenmaterial	korrosionsbeständiger Edelstahl 1.4404 od. 1.4571	einfacher Edelstahl
Verbindungstechnik	Geschweißt od. Diffusionbonding	Kupferlot
Preis / Einheit	EUR 180,-	EUR 148,-

Eine Gesamtanlage benötigt zusätzlich zu den zwei kombinierte Einheiten, zwei Umlaufpumpen sowie die Verrohrung und das Strukturmaterial. Da die optimalen Umlaufmassenströme beider Arbeitsstoffpaare im gleichen Bereich liegen und die Strukturmaterialien bzw. die Rohrleitungen hauptsächlich von der Plattenfläche, und nicht von der Plattenanzahl, abhängt (vergleiche mit Abbildung 31) würden die Kostenunterschiede zwischen einer LiBr/H₂O und einer AbsoFluid-2/H₂O AWP somit hauptsächlich durch die kombinierten Einheiten bestimmt. Daraus ergibt sich ein fiktiver Preisunterschied von ca. EUR 62,- zu Gunsten der AbsoFluid/H₂O-AWP.

Hier sind jedoch die Pumpen für die Sekundärkreisläufe nicht inbegriffen. Wie schon in den Ergebnissen zur Solaren Kühlanlage in AP4 gezeigt worden ist, unterscheiden sich die Massenströme in den Sekundärkreisläufen, jedoch analog zur Plattenfläche (Faktor ca. 2.5 bei 60°C), und können somit, genauso wie die geringfügig höhere Solarkollektorfläche, zu einer Verschiebung der Herstellungskosten einer Gesamtanlage in Richtung des LiBr/H₂O Systems führen. Der Quadratmeterpreis für Solarkollektoren kann mit EUR 100 bis EUR 300 abgeschätzt werden². Die Preise der Pumpen laut einem Angebot der Fa. Wilo sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

² Im folgenden werden EUR 200,-/m² angenommen

Tabelle 7: Pumpenpreise laut Anfrage an Fa. Wilo (Frühjahr 2013)

Massenstrom für Förderhöhe 5m	Produkt	Preis (EUR)
767 kg/h	Yonos Pico 25/1-6	130,-
1933 kg/h	Yonos Pico 25/1-8	270,-
3600 kg/h	Stratos 30/1-8	506,-
9072 kg/h	Stratos 40/1-8	850,-

Somit wäre in der Anschaffung eines 1 kW AbsoFluid-2/H₂O Gesamtsystems (inkl. Pumpen und Solarkollektoren) wie sie in AP4 simuliert wurde um ca. EUR 622 teurer als eine LiBr/H₂O Anlage. Dieser Preisnachteil könnte durch verringerte Servicekosten (keine Korrosionen) in der Maschine wieder ausgeglichen werden.

Eine Gesamtmaschine könnte nach diesen Abschätzungen zu einem Gesamtpreis von ca. 1300 EUR/kW hergestellt werden. (Annahmen: Wärmeübertrager inkl. Verrohrung ca. EUR 600, Steuerung und Messtechnik ca. EUR 200, Lösungspumpe ca. EUR 500). Gesamtkosten von derzeit kommerziell verfügbaren Absorptionskältemaschinen mit einer Kälteleistung < 10 kW werden mitunter höher im Bereich zwischen 2500 und 3500 EUR/kW angegeben [13].

4. Ausblick und Empfehlungen

Auf Basis der im Projekt Absofluid erzielten Ergebnisse kann eine Prototypenfertigung sowohl von Wärmeübertragermodulen als eines kompakten Gesamtsystems einer Absorptionskältemaschine kleiner Kälteleistung unter Verwendung von Polymeren als Arbeitsstoffpaar erfolgen. Für das Upscaling auf eine Kälteleistung von bis zu 10 kW sind noch weitere Planungs- und Konstruktionsarbeiten auf Komponenten bzw. Systemebene notwendig. Im Falle der Wärmeübertragermodule muss vor allem aus Kostengründen eine Änderung der Fertigungsweise erfolgen und es müssen daher auch entsprechende Adaptionsarbeiten der untersuchten Flüssigkeitsverteiler, Sekundärseite der Wärmeübertrager und des Moduldesigns durchgeführt werden. Wichtig ist eine dicht verschweißte oder verlötete Bauweise sowohl der Module als auch des Gesamtsystems, um damit den Falschlufteintrag zu minimieren. Weitere Forschungs- und Entwicklungsfragestellungen vor allem in Bereich der Regelungsoptimierung werden sich dabei durch den Testbetrieb eines Prototyps der Gesamtanlage ergeben.

Im Bereich der Arbeitsstoffpaare sind noch weitere Optimierungen (z.B. durch Additivierungen) der Fluide notwendig, um die Stoff- und Wärmeübertragungseigenschaften der Polymere zu verbessern bzw. um die Dampfdruckerniedrigungseigenschaften zu erhöhen. Erster Punkt ist wichtig, um die Anzahl der Wärmeübertragerflächen im Vergleich zum Stoffsystem LiBr/H₂O zu reduzieren und um damit die Apparate kleiner bauen zu können. Der zweite Punkt ist für eine Erniedrigung der Verdampfungstemperatur in der Absorptionskältemaschine von Bedeutung, da damit die Temperatur der Nutzseite weiter abgesenkt werden kann und die Massenströme des Kühlmediums für die Anwendung in Kühldecken reduziert werden können (siehe Resultate AP4).

Eine weiter interessante Anwendung der polymeren Arbeitsstoffpaare liegt auf Grund der positiven Korrosionseigenschaften in offenen Sorptionsanwendungen zur Luftkonditionierung in Gebäuden. Diese Option wird im laufenden Forschungsprojekt „LDEC“ (FFG Nr. 834570) näher untersucht werden und kann bei positiver Evaluierung auch in weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zur Prototypenentwicklung dieses Systems führen.

5. Literaturverzeichnis

- [1] P. Dudziński, G. Pauschenwein, T. Fleckl, M. Monsberger: „Neue innovative Methode zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens von Arbeitsstoffpaaren in Fallfilm-Plattenwärmeübertrager“; DKV-Tagung 2011, Aachen
- [2] E. Hofmann, H.C. Kuhlmann: "On the optimum mass transfer of flat absorbing falling films"; International Journal of Heat and Mass Transfer, **55** (2012), 25-26; S. 7686 – 7697.
- [3] E. Hofmann, H.C. Kuhlmann: "A numerical strategy for solving the absorbing falling-film problem for wavy films based on sharp-interface traveling-wave solutions of the Navier-Stokes equations"; Vortrag: The 9th Euromech Fluid Mechanics Conference (EFMC9), Rom; 09.09.2012 – 13.09.2012.
- [4] E. Hofmann, H.C. Kuhlmann: "*Towards a model for the absorbing wavy falling film*"; Vortrag: 14th ERCOFTAC ADA PC Meeting, Linz; 04.11.2011.
- [5] Salamon, T.R., Armstrong, R.C., and Brown, R.A.: Traveling waves on vertical films: Numerical analysis using the finite element method, Physics of Fluids 6 (1994): 2202-2220.
- [6] Kalliadasis, S., Ruyer-Quil, C., Scheid, B., and Velarde, M.G.: Falling liquid films. Vol. 176. Springer, 2012.
- [7] Dietze, G. F.: Flow separation in falling liquid films, PhD thesis, RWTH Aachen, 2010.
- [8] A. Wohlfeil, Wärme- und Stoffübertragung bei der Absorption an Rieselfilmen in Absorptionskälteanlagen, Forschungsbericht des Deutschen Kälte- und Klimatechnischen Vereins Nr. 78 (2009)
- [9] Sunder A, Mulhaupt R, Haag R, Frey H. Hyperbranched polyether polyols: a modular approach to complex polymer architectures. Adv Mater 2000;12(3):235-9.
- [10] Salamon, T.R., Armstrong, R.C., and Brown, R.A.: Traveling waves on vertical films: Numerical analysis using the finite element method, Physics of Fluids 6 (1994): 2202-2220.
- [11] Sunder A, Hanselmann R, Frey H, Mulhaupt R. Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization. Macromolecules 1999;32(13):4240-6.
- [12] Kainthan RK, Muliawan EB, Hatzikiriakos SG, Brooks DE. Synthesis, characterization, and viscoelastic properties of high molecular weight hyperbranched polyglycerols. Macromolecules 2006;39(22):7708-17.
- [13] Mugnier, Solar Thermal Energy for Cooling and Refrigeration: Status and Perspectives, INTERSOLAR, 06/2012