

## AbSorbEnt

Entwicklung einer neuen Generation von Sorptionsmitteln und Optimierung des Absorptionswärmepumpen-Kreislaufs

|                                 |   |                        |            |
|---------------------------------|---|------------------------|------------|
| <b>Programm / Ausschreibung</b> | Energieforschung (e!MISSION), Energieforschung, Energieforschung Ausschreibung 2022 | <b>Status</b>          | laufend    |
| <b>Projektstart</b>             | 01.10.2023  | <b>Projektende</b>     | 30.09.2026 |
| <b>Zeitraum</b>                 | 2023 - 2026   | <b>Projektlaufzeit</b> | 36 Monate  |
| <b>Keywords</b>                 | Absorption, Wärmepumpe, Kälteanlage   |                        |            |

### Projektbeschreibung

Absorptionswärmepumpen (AWP) benötigen für einen kontinuierlichen Betrieb keinen mechanischen Verdichter (der mit elektr. Energie angetrieben wird). Zur Überwindung des Druckunterschieds zwischen Kondensations- und Verdampfungsdruck wird stattdessen ein sogenannter „thermischer Verdichter“ eingesetzt, in welchem ein „Wärmekraftprozess“ stattfindet. In diesem liegt das Kältemittel (z. B. Wasser bzw. H<sub>2</sub>O) während der Überwindung des Druckunterschieds absorbiert in einem flüssigen Lösungsmittel (z. B. Lithiumbromid bzw. LiBr) vor, wodurch AWP nur eine vernachlässigbare elektrische Leistung zum Betrieb einer Lösungsmittelpumpe benötigen (< 1 % der Heizleistung bei H<sub>2</sub>O/LiBr-AWP; Notation: Kältemittel/Lösungsmittel) und sehr große Temperaturhübe zwischen Wärmequelle und -senke ermöglichen. Statt mit elektrischer Energie wird der „thermische Verdichter“ größtenteils mit Exergie in Form von Wärme bei Temperaturen von bis zu ca. 160 °C, d.h. (weit) über der Nutztemperatur (z. B. 70 °C) „angetrieben“. Dadurch ermöglichen AWP die Verwertung „minderwertiger“ Energie wie z. B. Abwärme industrieller Prozesse oder ökologisch erzeugter Wärme (z. B. aus Biomasse, Solarthermie).

Aufgrund dieser Funktionsweise und der Verwendung natürlicher Kältemittel (meist Wasser oder Ammoniak; beide ohne ODP und ohne GWP), ist der Einsatz von AWP besonders umweltfreundlich und sie sind essentiell, um die Gesamtenergieeffizienz thermischer Anlagen und Prozesse zu erhöhen und schließlich die Wärmebereitstellung – ohne das bereits stark beanspruchte Stromnetz zusätzlich zu belasten – zu dekarbonisieren.

Der bedeutend größte Teil ist derzeit als H<sub>2</sub>O/LiBr-AWP ausgeführt, was auf den großen Vorteilen des Kältemittels Wassers (nicht toxisch, hohe Verdampfungsenthalpie, geringe Drucklage, etc.) zurückzuführen ist. Insbesondere bei hohen Antriebstemperaturen (z. B. bei Verwertung industrieller Abwärme) führt jedoch die Verwendung einer LiBr-Lösung meist zu Leistungsverringerungen, Betriebsproblemen und zum Teil irreparablen Anlagenschäden durch Kristallisation sowie Korrosion und damit einhergehender Fremdgasbildung und führt dazu, dass AWP nur sehr selten (oder unter hohem Wartungsaufwand) in Hochtemperatur-Anwendungen (Antriebstemperaturen bis 200 °C, Senktemperaturen über 100 °C) eingesetzt werden. Zur Verringerung von Korrosion, werden häufig Inhibitoren hinzugefügt, welche oft krebserregend und bei unsachgemäßer Entsorgung umweltschädigend sein können. Die Neigung zu Kristallisation schränkt den Betriebsbereich ein und chemische Reaktionen mit Anlagenkomponenten führen dazu, dass LiBr-Lösungen nur nach aufwendiger

Aufbereitung wiederverwertet werden können.

Als vielversprechendste Möglichkeit zur Verbesserung der Anlageneigenschaften durch Ersatz von LiBr gelten u.a. ionische Flüssigkeiten (ionic liquid; kurz "IL"), welche durch Wahl von Anionen und Kationen „frei“ designt werden können. Jedoch ist die Produktion von IL oft kosten- und energieaufwendig und sie beinhalten zur Sicherstellung von hoher Temperaturstabilität meist Fluoride, welche toxisch und hydrophob sind.

Dadurch können aktuell erhältliche IL zwar gut in deren „üblichen Einsatzbereichen“, wie in Elektrolyseuren oder zur chemischen Synthese eingesetzt werden, sind jedoch für die „Ansprüche“ von AWP-Anwendungen ungeeignet.

Deshalb sollen im Rahmen dieses Projekts möglichst halogenfreie und bei möglichst hohen Temperaturen beständige IL, welche hohe hydrophile Eigenschaften aufweisen und daher zum Ersatz von LiBr eingesetzt werden können, designt werden. Ein weiterer Schwerpunkt soll in der Betrachtung stark eutektischer Lösungen (deep eutectic solvents; kurz "DES") bzw. deren Einsatz als Absorbens in AWP liegen. DES besitzen ähnliche Eigenschaften wie IL, sind allerdings einfach und kostengünstig herstellbar und können aus nachhaltigen Ressourcen hergestellt werden. DES sind Green Solvents und folgen damit Prinzipien von „Green Engineering“ und „Green Chemistry“.

Somit soll der Fokus bei der Sorptionsmittel-Auswahl, neben Beachtung geringer Herstellungskosten, auf Umweltfreundlichkeit, Nachhaltigkeit, Wiederverwendbarkeit bzw. kostengünstiger Rezyklierbarkeit liegen. Verbunden mit hoher Langzeitbeständigkeit soll dadurch zum einen der Antriebsenergiebedarf bei Verwendung von IL und DES als Lösungsmittel gesenkt werden und zum anderen die wirtschaftliche Attraktivität (durch Minimierung der Life-Cycle-Costs) gesteigert werden.

Die entwickelten IL und DES sollen hinsichtlich ihrer Sorptions- und Stoffeigenschaften analysiert und in einem „gläsernen AWP-Versuchsträger“ thermisch vermessen werden, um deren Einsatzfähigkeit (z. B. Leistungen, Effizienz, Strömungsverhalten) zu bewerten. Da auch IL und DES zu Korrosion führen können, sollen Korrosionsversuche durchgeführt werden, um Wechselwirkungen der IL und DES mit in Frage kommenden Wärmeübertrager-Materialien zu analysieren und zu bewerten.

Anhand der Ergebnisse soll ein entworfenen Sorptionsmittel ausgewählt werden, welches am vielversprechendsten zum Ersatz von Lithiumbromid eingesetzt werden kann. Da ionische Flüssigkeiten meist stark von Lithiumbromid-Lösungen abweichende Stoffeigenschaften (z. B. Viskosität) aufweisen, soll ein Stoffdatenmodell entwickelt und in einem Simulationsmodell eingesetzt werden, um ein Hochtemperatur-AWP-Funktionskonzept der Anlagenkomponenten für die Verwendung von IL oder DES hinsichtlich Anlageneffizienz und -leistung durch Variantenstudien zu entwickeln und dabei den AWP-Kreislauf zu optimieren.

Daraufhin soll ein Hochtemperatur-AWP-Funktionsmuster, welches mit dem vielversprechendsten Sorptionsmittel betrieben wird, entworfen und in einem Versuchsstand bei Antriebstemperaturen bis 200 °C und Senktemperaturen von 100 °C vermessen werden. Anhand der dabei erzielten Erfahrungen sollen die angewandten Methodiken und das Potential des neuentwickelten Sorptionsmittels sowie der Hochtemperatur-AWP (durch ökologische sowie ökonomische Analyse) bewertet werden. Abschließend sollen Verbesserungen durch Vergleich mit H<sub>2</sub>O/LiBr-AWP quantifiziert werden.

## Abstract

Absorption heat pumps (AHP) do not require a mechanical compressor (which is driven by electr. energy) for continuous operation. To overcome the pressure difference between condensation and evaporation pressure, a so-called "thermal compressor" is used instead, in which a "thermal force process" takes place. In this, the refrigerant (e.g. water or H<sub>2</sub>O) is absorbed in a liquid solvent (e.g. lithium bromide or LiBr) before overcoming the pressure difference, which means that AHPs require only negligible electrical power to operate a solvent pump (< 1 % of the heating power for H<sub>2</sub>O/LiBr-AHP; notation: refrigerant/solvent) and allow very large temperature rises between heat source and sink. Instead of electrical energy, the "thermal compressor" is largely "driven" by exergy in the form of heat at temperatures up to about 160 °C, i.e. (far) above the useful temperature (e.g. 70 °C). This allows AHP to utilize "low-grade" energy such as waste heat from industrial processes or ecologically generated heat (e.g., from biomass, solar thermal).

Due to this mode of operation and the use of natural refrigerants (mostly water or ammonia; both without ODP and without GWP), the use of AHP is particularly environmentally friendly and they are essential to increase the overall energy efficiency of thermal plants and processes and eventually to decarbonize the heat supply - without putting additional strain on the already heavily used power grid.

Significantly the largest part of AHP is currently designed as H<sub>2</sub>O/LiBr-AHP, which is due to the great advantages of the refrigerant water (non-toxic, high enthalpy of evaporation, low pressure position, etc.). However, especially at high drive temperatures (e.g. when utilizing industrial waste heat), the use of a LiBr solution usually leads to reduced performance, operating problems and, in some cases, irreparable system damage due to crystallization as well as corrosion and the associated formation of impurity gas, and results in AHP being used only very rarely (or with high maintenance requirements) in high-temperature applications (drive temperatures up to 200 °C, sink temperatures above 100 °C). To reduce corrosion, inhibitors are often added, which are often carcinogenic and can be harmful to the environment if not disposed of properly. The tendency to crystallize limits the operating range, and chemical reactions with plant components mean that LiBr solutions can only be recycled after extensive treatment.

One of the most promising options for improving system properties by replacing LiBr is ionic liquids (IL), which can be freely designed by selecting anions and cations. However, the production of IL is often cost- and energy-intensive and they usually contain fluorides, which are toxic and hydrophobic, to ensure high temperature stability.

Thus, currently available ILs can be used in their "usual fields of application", such as in electrolyzers or for chemical synthesis, but are unsuitable for the "demands" of AHP applications.

Therefore, the aim of this project is to design ILs that are as halogen-free as possible and resistant at the highest possible temperatures, which have high hydrophilic properties and can therefore be used to replace LiBr. Another focus will be on deep eutectic solvents (DES) and their use as absorbents in AHP. DES have similar properties as IL, but are easy and inexpensive to produce and can be manufactured from sustainable resources. DES are green solvents and thus follow principles of "green engineering" and "green chemistry".

Thus, the focus of sorbent selection should be on environmental friendliness, sustainability, reusability and low-cost recyclability, in addition to low manufacturing costs. Combined with high long-term stability, this should on the one hand reduce the drive energy requirement when using IL and DES as solvents and on the other hand increase the economic attractiveness (by minimizing life cycle costs).

The developed IL and DES are to be analyzed with regard to their sorption and material properties and thermally measured in a "glass-AHP-demonstrator" in order to evaluate their suitability for use (e.g. performance, efficiency, flow behavior). Since IL and DES can also lead to corrosion, corrosion tests will be carried out to analyze and evaluate interactions of IL and DES with heat exchanger materials under consideration.

Based on the results, a designed sorbent will be selected that shows the most promise for replacing lithium bromide. Since ionic liquids usually have material properties (e.g. viscosity) that are very different from lithium bromide solutions, a material data model will be developed and used in a simulation model to develop a high-temperature AHP functional concept of the plant components for the use of IL or DES in terms of plant efficiency and performance through variant studies, thereby optimizing the AHP cycle.

Thereupon, a high-temperature AHP functional model, which is operated with the most promising sorbent, will be designed and measured in a test rig at drive temperatures up to 200 °C and sink temperatures of 100 °C. Based on the experience gained, the applied methodologies and the potential of the newly developed sorbent as well as the high-temperature AHP (through ecological as well as economic analysis) will be evaluated. Finally, improvements will be quantified by comparison with H<sub>2</sub>O/LiBr-AHP.

### **Projektkoordinator**

- Technische Universität Graz

### **Projektpartner**

- EAW Energieanlagenbau GmbH Westenfeld
- proionic GmbH