

Forschungsbericht

H₂O/LiBr_GF.LIB – Eine EES Bibliothek mit Stofffunktionen und deren partielle Ableitungen für *H₂O/LiBr*-Lösungen

Dipl.-Ing. Jan Albers

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stofffunktionen	3
2.1	Siedetemperaturen nach Feurerecker	3
2.2	Ableitungen des Molenbruchs	4
2.3	Ableitungen der Dühring-Koeffizienten	5
2.4	Ableitungen der Siedetemperatur und des Massenanteils	6
2.5	Ableitungen der spezifischen Enthalpie	7
2.6	Ergänzende Erläuterungen zu den Ableitungen	8
2.7	Temperaturabhängigkeit der scheinbaren spezifischen Wärmekapazität	9
2.8	Umkehrfunktion $x_{sat}(T, p)$ für die Korrelationen von Patek&Klomfar	13
2.8.1	Siededruck und -temperatur nach Patek&Klomfar	13
2.8.2	Salzmassenanteil im Sättigungszustand	15
2.9	Umkehrfunktion $x = f(T, \rho)$	20
2.10	Kristallisationsgrenze nach Boryta	22
3	Zusammenfassung	25
	Quellenverzeichnis	29

Abbildungsverzeichnis

2.1	Änderung der Enthalpie der Lösung auf der Siedelinie	11
2.2	Gegenüberstellung der Siedetemperaturen im Bereich $0,40 < x < 0,75$	14
2.3	Gegenüberstellung der Siedetemperaturen im Bereich $0,40 < x < 0,75$	15
2.4	Salzmassenanteil im Sättigungszustand für $H_2O/LiBr$ -Lösungen als Funktion der Gleichgewichtstemperatur.	16
2.5	Salzmassenanteil im Sättigungszustand für $H_2O/LiBr$ -Lösungen als Funktion der inverse Siedepunktserhöhung mit Bezug zum inversen reduzierten Dampfdruck.	16
2.6	Relative und absolute Abweichung der genäherten Umkehrfunktion.	19
2.7	Dichte von $H_2O/LiBr$ -Lösungen bei $20\text{ }^\circ\text{C}$	21
2.8	Löslichkeitsgrenze von $H_2O/LiBr$ -Lösungen als Funktion des Salzmassenanteils.	23

Tabellenverzeichnis

2.1	Koeffizienten für die Siedetemperatur von $H_2O/LiBr$ -Lösungen. . .	3
2.2	Molaren Massen für $H_2O/LiBr$ -Lösungen.	4
2.3	Koeffizienten für die spezifische Enthalpie von $H_2O/LiBr$ -Lösungen.	7
2.4	Koeffizienten für die näherungsweise Bestimmung des Salzmassenanteils im Sättigungszustand als Funktion von Temperatur und Druck	17
2.5	Absolute und relative Abweichungen des näherungsweise ermittelten Salzmassenanteils im Sättigungszustand	18
2.6	Absolute und relative Fehler des näherungsweise ermittelten Salzmassenanteils im Sättigungszustand	19
2.7	Koeffizienten zu den Dichtefunktionen für $H_2O/LiBr$ -Lösungen . .	20
2.8	Koeffizienten zur Kristallisationsgrenze von $H_2O/LiBr$ -Lösungen. .	23
3.1	Stofffunktionen in EES auf Basis der Korrelationen von Feuerecker .	25
3.2	Stofffunktionen in EES auf Basis der Korrelationen von Feuerecker .	26
3.3	Stofffunktionen in EES auf Basis der Korrelationen von Patek&Klomfar sowie Boryta	27

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

$\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}$	Terme, Hilfsgrößen	<i>var.</i>
\hat{c}_p, \tilde{c}_p	differenzielle und integral gemittelte isobare scheinbare spezifische Wärmekapazität	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
a, b, c, d	Regressionskoeffizienten	<i>var.</i>
A, B	erster und zweiter Dühring Parameter	–
h	massenspezifische Enthalpie	kJ kg^{-1}
M	Molekulargewicht	g mol^{-1}
m, n	Regressionskoeffizienten	<i>var.</i>
p	Druck	kPa
p, q	Parameter in p - q -Formel quadratischer Gleichungen	–
T	Temperatur	$\text{K}, ^\circ\text{C}$
t	Regressionskoeffizient	–
x	Massenanteil Sorbens	kg kg^{-1}
y_p, y_T	Hilfsgrößen	–

Griechische Buchstaben

$\Delta \hat{h}_D$	partielle spezifische Desorptionsenthalpie	kJ kg^{-1}
ϵ	Abweichung, relativer Fehler	–
μ	Molanteil	mol mol^{-1}
π^*	reduzierter Druck	–
ρ	Dichte	kg m^{-3}
Θ^*	reduzierte Temperatur	–

Indizes hochgestellt

'	Zustand auf der Siedelinie
$\hat{\sim}$	Kennzeichnung differenzieller Größen
$\tilde{\sim}$	Kennzeichnung integraler Mittelwerte
c	sensibler, mit der spez. Wärmekapazität verbundener Anteil an $\Delta \hat{h}_D$
cr	Zustand auf der Soliduslinie
L	flüssiger Zustand (<i>Liquid</i>)
LV	Flüssig-Dampf-Gleichgewicht (<i>Liquid-Vapour</i>)
p	sensibler, mit isothermer Entspannung verbundener Anteil an $\Delta \hat{h}_D$
S	latenter, mit der spez. Mischungswärme verbundener Anteil an $\Delta \hat{h}_D$
V	dampfförmiger Zustand (<i>Vapour</i>)

Indizes tiefgestellt

σ	Kennzeichnung von Patek&Klomfar
<i>crit</i>	am kritischen Punkt
<i>k</i>	Zählindex
<i>KM</i>	Kältemittel
<i>Lsg</i>	Lösung
<i>p</i>	kältemittelarme Lösung (<i>poor</i>)
<i>r</i>	kältemittelreiche Lösung (<i>rich</i>)
<i>sat</i>	gesättigt, Phasengleichgewicht
<i>W</i>	Wasser

1 Einleitung

In der Sorptionstechnik sind wässrige Lithiumbromid-Lösungen ($H_2O/LiBr$) ein weit verbreitetes Arbeitsmittel. Für die Berechnung von einzelnen Prozessschritten sowie zur Simulation von ganzen Sorptionskreisläufen (z.B. in Absorptionskälteanlagen, -wärmepumpen und -transformatoren) mit Hilfe von Computerprogrammen werden sowohl kalorische Stofffunktionen als auch Funktionen zum Phasengleichgewicht benötigt.

In diesem Bericht wird die numerische Umsetzung der von Feuerecker [1994] ermittelten Stofffunktionen erläutert. Außerdem werden die partiellen Ableitungen dieser Funktionen beschrieben, die z.B. zur Berechnung einer scheinbaren spezifischen Wärmekapazität sowie deren Temperaturabhängigkeit in Albers [2019b] benötigt werden. Für die Stofffunktionen von Patek und Klomfar [2006], die auch bei niedrigen Salzmassenanteilen in der $H_2O/LiBr$ -Lösung verwendet werden können, werden analytische und genäherte Umkehrfunktionen zur Bestimmung des Salzmassenanteils dargestellt. Im letzten Abschnitt werden mit Messdaten von Boryta [1970] Regressionspolynome zur Kristallisationsgrenze von $H_2O/LiBr$ -Lösungen ermittelt.

Unter <http://dx.doi.org/10.14279/depositononce-8709> steht der Computercode der hier behandelten Stofffunktionen für das Simulationsprogramm *Engineering Equation Solver* [EES, 2012] als Bibliothek H2OLiBr_GF.LIB zur Verfügung.

2 Stofffunktionen

2.1 Siedetemperaturen nach Feuerecker

Für die Siedetemperaturen T von $H_2O/LiBr$ -Lösungen gibt Feuerecker [1994] die Koeffizienten für die sogenannte Dühring'sche Darstellung als Funktion der Taupunkttemperatur T_W des reinen Kältemitteldampfes (Wasserdampf) an.

$$T = A(\mu) + B(\mu) \cdot T_W \quad (2.1)$$

Die Dühring-Koeffizienten $A(\mu)$ und $B(\mu)$ berechnen sich dabei mit den von ihm ermittelten Koeffizienten a_k und b_k (siehe Tabelle 2.1) aus einem Puiseuxreihenansatz vierten Grades mit dem Molenbruch μ zur Angabe der Lösungszusammensetzung. Da in einigen Computer-Programmen ein Null-Index (z.B. $a_{k=0} = a[0]$) nicht zulässig ist, wird im Folgenden sowie im Computer-Code (s. [Albers, 2019a]) ein Index $k = 1..5$ verwendet (im Gegensatz zu $k = 0..4$ bei [Feuerecker, 1994]).

$$A(\mu) = \sum_{k=1}^5 a_k \cdot \mu^{\frac{k-1}{2}} \quad (2.2)$$
$$B(\mu) = \sum_{k=1}^5 b_k \cdot \mu^{\frac{k-1}{2}}$$

Die Gleichgewichtstemperatur T_W zum Dampfdruck p_W des reinen Kältemitteldampfes (Wassers) wird in Feuerecker [1994] nach Haar [1984] ermittelt. In EES erfolgen die Berechnungen hingegen nach Haar [1988]. Bisher sind keine daraus resultierenden Auffälligkeiten bei den hier angegebenen Stofffunktionen bekannt.

k	a_k	b_k
1	340,897	-0,01050
2	-2638,978	6,70042
3	7262,473	-15,42090
4	-8119,078	16,42477
5	3302,087	-6,34249

Tabelle 2.1: Koeffizienten für die Siedetemperatur von $H_2O/LiBr$ -Lösungen nach Feuerecker [1994].

2.2. Ableitungen des Molenbruchs

Die Korrelationen für Enthalpie, Entropie und spezifische Wärmekapazität sind in Feurecker [1994] hingegen im Massenbruch x angegeben. Um alle Stofffunktionen einheitlich mit dem Massenbruch aufrufen zu können, erfolgt die Umrechnung mit den molaren Massen aus Tabelle 2.2. Die molaren Massen sind in der Arbeit von Feurecker [1994] nicht angegeben, woraus geringfügige Abweichungen resultieren können.

Zeichen	Atomgewicht	Einheit
H	1,00794	$\frac{g}{mol}$
O	15,9994	$\frac{g}{mol}$
Li	6,941	$\frac{g}{mol}$
Br	79,904	$\frac{g}{mol}$

Tabelle 2.2: Molaren Massen für $H_2O/LiBr$ -Lösungen, Zahlenwerte aus IUPAC [1992].

Für die partiellen Ableitungen der Phasengleichgewichtstemperatur sowie des Salzmassenanteils im Phasengleichgewicht innerhalb der betreffenden Stofffunktionen nach Feurecker [1994] wird jedoch weiterhin im Molenbruch μ gerechnet. Dieser berechnet sich aus dem Massenbruch x wie folgt:

$$\mu = \frac{M_{H_2O}}{M_{Li} + M_{Br}} \cdot \frac{x}{1 - x} \quad (2.3)$$

so dass

$$T = A(\mu(x)) + B(\mu(x)) \cdot T_W . \quad (2.4)$$

2.2 Ableitungen des Molenbruchs

Bei den Ableitungen der Dühring-Koeffizienten in Gleichung (2.1) nach dem Massenanteil treten innere Ableitungen des Molenbruchs auf. Diese bilden sich wie folgt:

- Erste Ableitung des Molenbruchs $\mu(x)$ nach dem Massenanteil x

$$\frac{d\mu}{dx} = \frac{M_{H_2O}}{M_{Li} + M_{Br}} \cdot \frac{1}{(1 - x)^2} \quad (2.5)$$

- Zweite Ableitung des Molenbruchs $\mu(x)$ nach dem Massenanteil x

$$\frac{d^2\mu}{dx^2} = \frac{M_{H_2O}}{M_{Li} + M_{Br}} \cdot \frac{2}{(1-x)^3} \quad (2.6)$$

- Erste Ableitung des Molenbruchs $\mu(x(T))$ nach der Siedetemperatur T

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{d\mu}{dx} \cdot \frac{dx}{dT} \quad (2.7)$$

mit $\frac{dx}{dT}$ entsprechend Gleichung (2.15).

2.3 Ableitungen der Dühring-Koeffizienten

Mit den zuvor angegebenen Ableitungen des Molenbruchs können die Ableitungen der Dühring-Koeffizienten wie folgt berechnet werden:

- Erste Ableitung des Dühring-Koeffizienten $A(\mu(x))$ nach x

$$\frac{dA}{dx} = \frac{dA}{d\mu} \cdot \frac{d\mu}{dx} \quad (2.8)$$

mit

$$\frac{dA}{d\mu} = \frac{1}{2} \cdot a_2 \cdot \mu^{-\frac{1}{2}} + a_3 + \frac{3}{2} \cdot a_4 \cdot \mu^{\frac{1}{2}} + 2 \cdot a_5 \cdot \mu \quad (2.9)$$

- Zweite Ableitung des Dühring-Koeffizienten $A(\mu(x))$ nach x

$$\frac{d^2A}{dx^2} = \frac{d^2A}{d\mu^2} \cdot \left(\frac{d\mu}{dx}\right)^2 + \frac{dA}{d\mu} \cdot \frac{d^2\mu}{dx^2} \quad (2.10)$$

mit

$$\frac{d^2A}{d\mu^2} = -\frac{1}{4} \cdot a_2 \cdot \mu^{-\frac{3}{2}} + \frac{3}{4} \cdot a_4 \cdot \mu^{-\frac{1}{2}} + 2 \cdot a_5 \quad (2.11)$$

- Gemischte Ableitung des Dühring-Koeffizienten $A(\mu(x(T)))$ nach x und T

$$\frac{d^2A}{dx dT} = \frac{d}{dT} \left[\frac{dA}{dx} \right] = \left(\frac{d^2A}{d\mu^2} \cdot \left(\frac{d\mu}{dx}\right)^2 + \frac{dA}{d\mu} \cdot \frac{d^2\mu}{dx^2} \right) \cdot \frac{dx}{dT} \quad (2.12)$$

Die Ableitungen für $B(\mu(x(T)))$ sind analog zu (2.8) bis (2.12) zu bilden.

2.4 Ableitungen der Siedetemperatur und des Massenanteils

Die partiellen Ableitungen nach der Siedetemperatur der Lösung T und des Massenanteils x im Phasengleichgewicht ergeben sich bei konstantem Druck p (durch den die Tautemperatur des Wassers ($T_W = T_{H_2O}^{LV}(p)$) festgelegt ist) zu:

- Erste Ableitung der Siedetemperatur T nach dem Massenanteil x

$$\frac{dT}{dx} = \frac{dA}{dx} + \frac{dB}{dx} \cdot T_W \quad (2.13)$$

- Zweite Ableitung der Siedetemperatur T nach dem Massenanteil x

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{d^2A}{dx^2} + \frac{d^2B}{dx^2} \cdot T_W \quad (2.14)$$

- Erste Ableitung des Massenanteils x nach der Siedetemperatur T

$$\frac{dx}{dT} = \left(\frac{dT}{dx} \right)^{-1} = \left(\frac{dA}{dx} + \frac{dB}{dx} \cdot T_W \right)^{-1} \quad (2.15)$$

- Zweite Ableitung des Massenanteils x nach der Siedetemperatur T

$$\frac{d^2x}{dT^2} = \frac{-\left(\frac{d^2A}{dx dT} + \frac{d^2B}{dx dT} \cdot T_W \right)}{\left(\frac{dA}{dx} + \frac{dB}{dx} \cdot T_W \right)^2} \quad (2.16)$$

- Gemischte Ableitung des Massenanteils x nach der Siedetemperatur T und dem Massenanteil x

$$\frac{d^2x}{dT dx} = \frac{-\left(\frac{d^2A}{dx^2} + \frac{d^2B}{dx^2} \cdot T_W \right)}{\left(\frac{dA}{dx} + \frac{dB}{dx} \cdot T_W \right)^2} = -\frac{d^2T}{dx^2} \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)^{-2} \quad (2.17)$$

2.5 Ableitungen der spezifischen Enthalpie

Zu der von Feuerecker [1994] angegebenen Funktion für die spezifische Enthalpie

$$h = \sum_{k=1}^5 a_k \cdot x^{k-1} + T \cdot \sum_{k=1}^4 b_k \cdot x^{k-1} + T^2 \cdot \sum_{k=1}^3 c_k \cdot x^{k-1} + T^3 \cdot d_1 \quad (2.18)$$

mit $[T] = ^\circ\text{C}$, $[x] = \%$ und $[h] = \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$ ergeben sich die partiellen Ableitungen mit den Koeffizienten aus Tabelle 2.3 wie folgt:

- Erste Ableitung der spezifischen Enthalpie h nach dem Massenanteil x

$$\left. \frac{\partial h}{\partial x} \right|_T = \left(\sum_{k=2}^5 a_k \cdot (k-1) \cdot x^{k-2} + T \cdot \sum_{k=2}^4 b_k \cdot (k-1) \cdot x^{k-2} + T^2 \cdot \sum_{k=2}^3 c_k \cdot (k-1) \cdot x^{k-2} \right) \cdot 100 \quad (2.19)$$

$$\text{mit } \left[\frac{\partial h}{\partial x} \right] = \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg} / \text{kg}}$$

- Zweite Ableitung der spezifischen Enthalpie h nach dem Massenanteil x

$$\left. \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right|_T = \left(\sum_{k=3}^5 a_k \cdot (k^2 - 3 \cdot k + 3) \cdot x^{k-3} + T \cdot \sum_{k=3}^4 b_k \cdot (k^2 - 3 \cdot k + 3) \cdot x^{k-3} + T^2 \cdot 2 \cdot c_3 \right) \cdot 100^2 \quad (2.20)$$

$$\text{mit } \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right] = \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg} / \text{kg}}$$

- Gemischte Ableitung der spezifischen Enthalpie h nach dem Massenanteil x und der Siedetemperatur $T = T(p^{LV}, x)$ aus Gleichung (2.1)

$$\left. \frac{\partial^2 h}{\partial x \partial T} \right|_{p^{LV}} = \left(\sum_{k=2}^4 b_k \cdot (k-1) \cdot x^{k-2} + 2 \cdot T \cdot \sum_{k=2}^3 c_k \cdot (k-1) \cdot x^{k-2} \right) \cdot 100 \quad (2.21)$$

$$\text{mit } \left[\frac{\partial^2 h}{\partial x \partial T} \right] = \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg} / \text{kg}}$$

k	a_k	b_k	c_k	d_k
1	-954,8	-0,3293	0,0074285	-0,000002269
2	47,7739	0,04076	-0,00015144	
3	-1,59235	-0,0000136	0,0000013555	
4	0,0209422	-0,0000071366		
5	-0,00007689	-0,0000071366		

Tabelle 2.3: Koeffizienten für die spezifische Enthalpie von $H_2O/LiBr$ -Lösungen aus Feuerecker [1994].

2.6 Ergänzende Erläuterungen zu den Ableitungen

Erläuterungen zu $\frac{dx}{dT}$:

Die erste Ableitung des Massenanteils nach der Siedetemperatur, Gleichung (2.15), kann auch als Isosterendichte bezeichnet werden. Die Isosterendichte nimmt für $H_2O/LiBr$ -Lösungen bei konstantem Druck mit steigender Temperatur ab. Dies ist qualitativ auch aus einem Dühring-Diagramm ableitbar. Im p - T -Diagramm hingegen scheint die Isosterendichte mit der Temperatur zu steigen. Dies ist jedoch nur scheinbar der Fall und liegt im inversen Maßstab $-\frac{1}{T}$ begründet.

Anstelle der Siedetemperatur $T^{LV} = T(p, x)$ könnte auch der Salzmassenanteil x im Phasengleichgewicht als explizite Funktion von Druck und Temperatur dargestellt werden ($x^{LV} = x(T, p)$). Damit ist das vollständige Differential

$$dx = \left. \frac{\partial x}{\partial T} \right|_p \cdot dT + \left. \frac{\partial x}{\partial p} \right|_T \cdot dp \quad (2.22)$$

Erläuterungen zu $\frac{d^2x}{dT^2}$:

Es ist

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dT^2} &= \frac{d}{dT} \left[\frac{dx}{dT} \right] = \frac{d}{dT} \left[\left(\frac{dT}{dx} \right)^{-1} \right] = - \left(\frac{dT}{dx} \right)^{-2} \cdot \underbrace{\frac{d}{dT} \left(\frac{dT}{dx} \right)}_{\text{innere Ableitung}} \\ &= \frac{-\frac{d}{dT} \left(\frac{dA}{dx} + \frac{dB}{dx} \cdot T_W \right)}{\left(\frac{dT}{dx} \right)^2}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Für die aus der inneren Ableitung resultierende gemischte Ableitung der Dühring-Koeffizienten bei konstantem Druck z.B. $\frac{d^2A}{dx dT}$ ist zu beachten, dass A ein $A(\mu(x(T)))$ ist, was nach T differenziert werden muss jedoch nicht nach T_W , da $p = p^{LV}(T_W) = \text{const.}$ Dennoch muss p an die Funktion `d2AdxdT_H2OLiBr_GF` übergeben werden, um die Ableitung $\left. \frac{dx}{dT} \right|_{p^{LV}}$ nach Gleichung (2.12) beim richtigen Siededruck p^{LV} berechnen zu können. Gleiches gilt für den zweiten Dühring-Koeffizienten B , wobei dann in (2.12) anstelle der Koeffizienten a_k die Werte b_k aus Tabelle 2.1 zu verwenden sind.

2.7 Temperaturabhängigkeit der scheinbaren spezifischen Wärmekapazität

In Albers [2019b] wird aus der partiellen Desorptionsenthalpie $\Delta\hat{h}_D$ die differenzielle scheinbare spezifische Wärmekapazität \hat{c}_p hergeleitet.

$$\hat{c}_p = \frac{\Delta\hat{h}_D}{x} \cdot \left. \frac{dx}{dT} \right|_{p^{LV}} = \frac{\Delta\hat{h}^c + \Delta\hat{h}^s + \Delta\hat{h}^{LV} + \Delta\hat{h}^p}{x} \cdot \left. \frac{dx}{dT} \right|_{p^{LV}} \quad (2.24)$$

Die partielle Desorptionsenthalpie $\Delta\hat{h}_D$ setzt sich aus vier Anteilen bzw. partiellen Enthalpiedifferenzen zusammen, wobei mit $\Delta\hat{h}^c$ die partielle spezifische Enthalpiedifferenz zur Erhöhung der Lösungstemperatur im Phasengleichgewicht und mit $\Delta\hat{h}^s$ und $\Delta\hat{h}^{LV}$ die spezifische Lösungs- und Verdampfungsenthalpie sowie mit $\Delta\hat{h}^p$ die spezifische Enthalpiedifferenz zur isothermen Expansion des Kältemitteldampfes berücksichtigt wird. Setzt man diese – in Albers [2019b] näher erläuterten – partiellen Enthalpiedifferenzen in Gleichung (2.24) ein, folgt für die differenzielle scheinbare Wärmekapazität:

$$\hat{c}_p = \underbrace{\frac{(h^V - h^L)}{x} \cdot \left. \frac{dx}{dT} \right|_{p^{LV}}}_{\mathfrak{A}} + \underbrace{\frac{\partial h^L}{\partial x} \Big|_T \cdot \left. \frac{dx}{dT} \right|_{p^{LV}}}_{\mathfrak{B}} + \underbrace{c_p^L}_{\mathfrak{C}} \quad (2.25)$$

Die scheinbare spezifische Wärmekapazität \hat{c}_p ist mit Hilfe von drei Termen darstellbar: Der Enthalpieänderung aufgrund des Phasenwechsels (d.h. inklusive Verdampfungsenthalpie, Lösungswärme sowie spezifischer Wärme des Dampfes, \mathfrak{A}), der Enthalpieänderung der Lösung aufgrund einer veränderten Zusammensetzung, \mathfrak{B} und der sensiblen Wärme der Lösung, \mathfrak{C} . Die scheinbare spezifische Wärmekapazität \hat{c}_p ist nur von den Zustandsgrößen T , x und p abhängig. Sie kann als Stoffgröße einer ($H_2O/LiBr$ -)Lösung mit dem Salzmassenanteil x verstanden werden, die sich beim Druck p mit (Wasser-)Dampf bei einer Temperatur T im Gleichgewicht befindet, d.h. die scheinbare spezifische Wärmekapazität \hat{c}_p ist nur auf der Siedeline $p = p^{LV}(x, T)$ definiert, so dass wegen der Phasengleichgewichtsbedingung nur zwei der drei Zustandsgrößen unabhängig von einander sind. Im Gegensatz zur integral gemittelten scheinbaren spezifischen Wärmekapazität \tilde{c}_p (siehe Albers [2019b]) ist \hat{c}_p unabhängig von der Ausgasungsbreite.

Für die Verwendung der scheinbaren spezifischen Wärmekapazität \hat{c}_p bei der Wärmeübertragungsrechnung ist die Temperaturabhängigkeit von Interesse. Die Ableitung von \hat{c}_p nach der Temperatur bei konstantem Siededruck setzt sich aus den Ableitungen der drei Termen \mathfrak{A} , \mathfrak{B} und \mathfrak{C} in Gleichung (2.25) zusammen, d.h.

$$\left. \frac{d\hat{c}_p}{dT} \right|_{p^{LV}} = \left. \frac{d\mathfrak{A}}{dT} \right|_{p^{LV}} + \left. \frac{d\mathfrak{B}}{dT} \right|_{p^{LV}} + \left. \frac{d\mathfrak{C}}{dT} \right|_{p^{LV}} \quad (2.26)$$

2.7. Temperaturabhängigkeit der scheinbaren spezifischen Wärmekapazität

Durch Anwendung der Produktregel ergibt sich für den ersten Term

$$\begin{aligned}\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\Big|_{p^{LV}} &= \frac{d}{dT} \left[\frac{(h^V - h^L)}{x} \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} \right] \\ &= \frac{d}{dT} \left[\frac{(h^V - h^L)}{x} \right] \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} + \frac{(h^V - h^L)}{x} \cdot \frac{d}{dT} \left[\frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} \right]\end{aligned}\quad (2.27)$$

und mit schrittweiser Anwendung der Quotientenregel auf $\frac{d}{dT} \left[\frac{(h^V - h^L)}{x} \right]$, die auch als Produktregel für $\frac{d}{dT} [x^{-1} \cdot (h^V - h^L)]$ interpretiert werden kann, sowie einer Vereinfachung der Schreibweise im letzten Term von (2.27) folgt:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathfrak{A}}{dT}\Big|_{p^{LV}} &= \frac{d}{dT} \left[\frac{(h^V - h^L)}{x} \right] \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} + \frac{(h^V - h^L)}{x} \cdot \frac{d^2x}{dT^2}\Big|_{p^{LV}} \\ &= \left(\frac{d}{dT} \left[\frac{h^V}{x} \right] - \frac{d}{dT} \left[\frac{h^L}{x} \right] \right) \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} + \frac{(h^V - h^L)}{x} \cdot \frac{d^2x}{dT^2}\Big|_{p^{LV}} \\ &= \left(-\frac{1}{x^2} \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} \cdot h^V + \frac{1}{x} \cdot \frac{dh^V}{dT} - \frac{d}{dT} \left[\frac{h^L}{x} \right] \right) \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} \\ &\quad + \frac{(h^V - h^L)}{x} \cdot \frac{d^2x}{dT^2}\Big|_{p^{LV}} \\ &= \left(-\frac{1}{x^2} \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} \cdot h^V + \frac{1}{x} \cdot \frac{dh^V}{dT}\Big|_{p^{LV}} \right. \\ &\quad \left. - \left(-\frac{1}{x^2} \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} \cdot h^L + \frac{1}{x} \cdot \frac{dh^L}{dT}\Big|_{p^{LV}} \right) \right) \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} \\ &\quad + \frac{(h^V - h^L)}{x} \cdot \frac{d^2x}{dT^2}\Big|_{p^{LV}} \\ &= \left(-\frac{1}{x^2} \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} \cdot h^V + \frac{1}{x} \cdot c_p^V \right. \\ &\quad \left. - \left(-\frac{1}{x^2} \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} \cdot h^L + \frac{1}{x} \cdot \left(c_p^L + \frac{\partial h^L}{\partial x}\Big|_T \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} \right) \right) \right) \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}} \\ &\quad + \frac{(h^V - h^L)}{x} \cdot \frac{d^2x}{dT^2}\Big|_{p^{LV}}\end{aligned}\quad (2.28)$$

Der darin im letzten Schritt auftretende Term $\frac{\partial h^L}{\partial x}\Big|_T \cdot \frac{dx}{dT}\Big|_{p^{LV}}$ resultiert aus der totalen Änderung der spezifischen Enthalpie $dh^L\Big|_{p^{LV}}$ auf der Siedeline, die auch als eine kombinierte Änderung bei konstanter Zusammensetzung mit einer Änderung bei

2.7. Temperaturabhängigkeit der scheinbaren spezifischen Wärmekapazität

konstanter Temperatur aufgefasst werden kann (siehe Bild 2.1).

$$dh|_{p^{LV}} = \left. \frac{\partial h^L}{\partial T} \right|_x \cdot dT + \left. \frac{\partial h^L}{\partial x} \right|_T \cdot dx \quad (2.29)$$

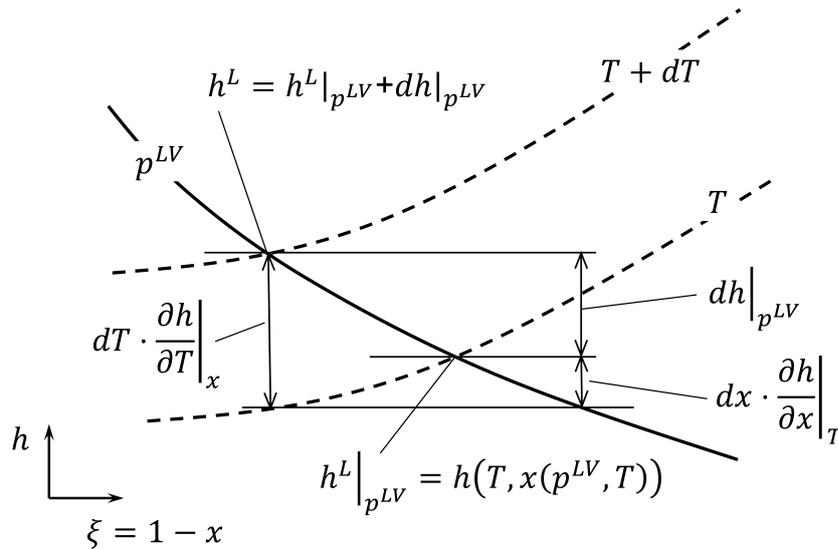


Bild 2.1: Änderung der Enthalpie der Lösung auf der Siedelinie als kombinierte Änderung der Enthalpie bei konstanter Zusammensetzung mit einer Änderung bei konstanter Temperatur.

Daher gilt für die Änderung der Enthalpie mit der Temperatur auf der Siedelinie (d.h. $\left. \frac{dh^L}{dT} \right|_{p^{LV}}$, die in $\left. \frac{d\mathfrak{Q}}{dT} \right|_{p^{LV}}$ zu berücksichtigen ist)

$$\left. \frac{dh^L}{dT} \right|_{p^{LV}} = \left. \frac{\partial h^L}{\partial T} \right|_x + \left. \frac{\partial h^L}{\partial x} \right|_T \cdot \left. \frac{dx}{dT} \right|_{p^{LV}} = c_p^L + \left. \frac{\partial h^L}{\partial x} \right|_T \cdot \left. \frac{dx}{dT} \right|_{p^{LV}} \quad (2.30)$$

Gleiches gilt für $\left. \frac{\partial h^L}{\partial x} \right|_{p^{LV}}$ in $\left. \frac{d\mathfrak{Q}}{dT} \right|_{p^{LV}}$ und c_p^L in $\left. \frac{d\mathfrak{C}}{dT} \right|_{p^{LV}}$, so dass mit

$$\left. \frac{\partial h^L}{\partial x} \right|_{p^{LV}} = \left. \frac{\partial^2 h^L}{\partial x \partial T} \right|_x \cdot dT + \left. \frac{\partial^2 h^L}{\partial x \partial x} \right|_T \cdot dx \quad (2.31)$$

bzw.

$$\left. \frac{\partial^2 h^L}{\partial x \partial T} \right|_{p^{LV}} = \left. \frac{\partial^2 h^L}{\partial x \partial T} \right|_x + \left. \frac{\partial^2 h^L}{\partial x \partial x} \right|_T \cdot \left. \frac{dx}{dT} \right|_{p^{LV}} \quad (2.32)$$

2.7. Temperaturabhängigkeit der scheinbaren spezifischen Wärmekapazität

und

$$dc|_{p^{LV}} = \left. \frac{\partial c^L}{\partial T} \right|_x \cdot dT + \left. \frac{\partial c^L}{\partial x} \right|_T \cdot dx \quad (2.33)$$

bzw.

$$\left. \frac{dc^L}{dT} \right|_{p^{LV}} = \left. \frac{\partial c^L}{\partial T} \right|_x + \left. \frac{\partial c^L}{\partial x} \right|_T \cdot \left. \frac{dx}{dT} \right|_{p^{LV}} \quad (2.34)$$

für die Ableitung der scheinbaren spezifischen Wärmekapazität folgt (siehe auch Gleichung (2.95) in Albers [2019b] Seite 65):

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\hat{c}_p}{dT} \right|_{p^{LV}} &= \frac{1}{x} \cdot \left(c_p^V - c_p^L - \left(\frac{h^V - h^L}{x} + \left. \frac{\partial h^L}{\partial x} \right|_T \right) \cdot \left. \frac{dx}{dT} \right|_{p^{LV}} \right) \cdot \left. \frac{dx}{dT} \right|_{p^{LV}} \\ &+ \left(\left. \frac{\partial^2 h^L}{\partial x \partial T} \right|_{p^{LV}} + \left. \frac{\partial^2 h^L}{\partial x^2} \right|_T \cdot \left. \frac{dx}{dT} \right|_{p^{LV}} + \left. \frac{\partial c_p^L}{\partial x} \right|_T \right) \cdot \left. \frac{dx}{dT} \right|_{p^{LV}} \quad (2.35) \\ &+ \left(\frac{h^V - h^L}{x} + \left. \frac{\partial h^L}{\partial x} \right|_T \right) \cdot \left. \frac{d^2 x}{dT^2} \right|_{p^{LV}} + \left. \frac{\partial c_p^L}{\partial T} \right|_x . \end{aligned}$$

Die Temperaturabhängigkeit der differentiellen scheinbaren spezifischen Wärmekapazität (d.h. $\left. \frac{d\hat{c}_p}{dT} \right|_{p^{LV}}$) steht als Funktion `dc_hat_pdT_H2OLiBr_GF` in Albers [2019a] zur Verfügung.

2.8 Umkehrfunktion $x_{sat}(T, p)$ für die Korrelationen von Patek&Klomfar

Die Korrelationen von [Patek und Klomfar, 2006] haben gegenüber den Korrelationen von [Feuerecker, 1994] den Vorteil, dass sie auch für niedrige Salzmassenanteile bis hin zum reinen Kältemittel anwendbar sind. Im Gegensatz zur Puiseux-Reihenentwicklung vierten Grades für die Dampfdruckkurven von $H_2O/LiBr$ -Lösungen nach [Feuerecker, 1994] lässt sich das Polynom elften Grades von [Patek und Klomfar, 2006] jedoch nicht mehr analytisch umkehren. Um dennoch den deutlich größeren Gültigkeitsbereich z.B. für Steuerungsprogramme zur Überwachung der Lösungszusammensetzung in Absorptionskälteanlagen nutzen zu können, wurde eine Näherung $x_{sat} \approx x(T, p)$ als Umkehrfunktion für den Siededruck $p(T, x)$ bzw. die Siedetemperatur $T(p, x)$ ermittelt.

2.8.1 Siededruck und -temperatur nach Patek&Klomfar

Der Siededruck $p(T, x)$ einer $H_2O/LiBr$ -Lösung mit der Temperatur T und der Zusammensetzung x wird nach [Patek und Klomfar, 2006] durch die Dampfdruckkurve des reinen Kältemittels $p_\sigma(T)$ unter Berücksichtigung der Dampfdruckerniedrigung beschrieben. Hierzu wird die Dampfdruckkurve p_σ nicht mit der Temperatur T sondern mit einer verminderten Temperatur $\theta = \theta(T, \mu)$ aufgerufen

$$\theta = T - \sum_{k=1}^8 a_k \cdot \mu^{m_k} \cdot (0,4 - \mu)^{n_k} \cdot \left(\frac{T}{T_{crit}} \right)^{t_k}, \quad (2.36)$$

so dass

$$p(T, \mu) = p_\sigma(\theta). \quad (2.37)$$

Der rechte Term in Gleichung (2.36) beschreibt somit die Siedepunkterhöhung $\Delta T = T - \theta$ der $H_2O/LiBr$ -Lösung gegenüber reinem H_2O als lineare Funktion der Siedetemperatur T^1 . Dementsprechend stimmt die von Patek und Klomfar [2006] im Nomenklaturverzeichnis nicht beschriebene Größe θ mit dem Temperaturverlauf $T_\sigma(p)$, d.h. der Umkehrfunktion zur Dampfdruckkurve $p_\sigma(T)$ des reinen Kältemittels

¹ Denn der Exponent t_i nimmt nach Patek und Klomfar [2006, Tabelle 4, S. 572] nur Werte von Null und Eins an.

2.8. Umkehrfunktion $x_{sat}(T, p)$ für die Korrelationen von Patek&Klomfar

überein. Mit angepasster Schreibweise von Gleichung (2.36)

$$T_{\sigma}(p) = T(p, x) - \underbrace{\sum_{k=1}^4 a_k \cdot \mu^{m_k} \cdot (0,4 - \mu)^{n_k}}_{\mathfrak{A}} - \underbrace{\sum_{k=5}^8 a_k \cdot \mu^{m_k} \cdot (0,4 - \mu)^{n_k}}_{\mathfrak{B}} \cdot \left(\frac{T}{T_{crit}} \right) \quad (2.38)$$

folgt daher, dass sich mit den von [Patek und Klomfar, 2006] ermittelten Koeffizienten a_k auch eine analytische Funktion der Siedetemperatur (d.h. die Umkehrfunktion zum Siededruck nach (2.37)) angeben lässt

$$T(p, x) = \frac{T_{crit}}{T_{crit} - \mathfrak{B}} \cdot T_{\sigma}(p) + \frac{T_{crit} \cdot \mathfrak{A}}{T_{crit} - \mathfrak{B}} \quad (2.39)$$

mit

$$\mathfrak{A} = \sum_{k=1}^4 a_k \cdot \mu^{m_k} \cdot (0,4 - \mu)^{n_k} \quad (2.40)$$

$$\mathfrak{B} = \sum_{k=5}^8 a_k \cdot \mu^{m_k} \cdot (0,4 - \mu)^{n_k} .$$

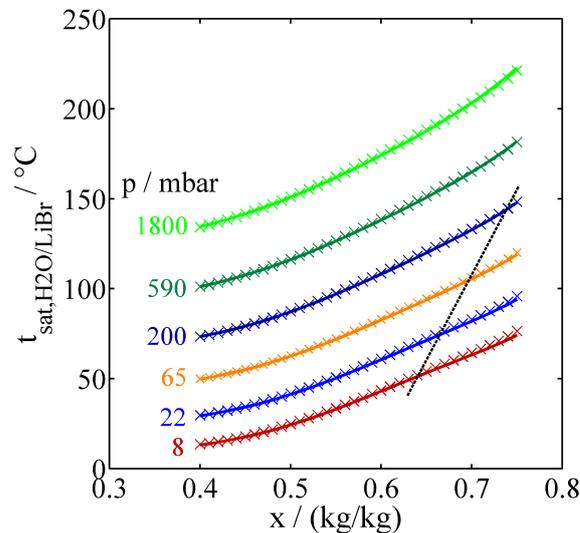


Bild 2.2: Gegenüberstellung der Siedetemperaturen im Bereich $0,40 \frac{\text{kg}}{\text{kg}} < x < 0,75 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ nach [Patek und Klomfar, 2006] (Linien) und [Feurecker, 1994] (Symbole).

Zum Vergleich sind in Bild 2.2 die Siedetemperaturen nach Gleichung (2.39) mit den Korrelationskoeffizienten von [Patek und Klomfar, 2006] den Siedetemperaturen nach [Feurecker, 1994] für verschiedene Dampfdrücke als Funktion der Zusammen-

2.8. Umkehrfunktion $x_{sat}(T, p)$ für die Korrelationen von Patek&Klomfar

setzung im Bereich $0,40 \frac{\text{kg}}{\text{kg}} < x < 0,75 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ gegenübergestellt. Die Kristallisationsgrenze ist hierin nur näherungsweise eingetragen, um zu verdeutlichen, dass nennenswerte Abweichungen zwischen den beiden Korrelationen vorrangig im Bereich jenseits dieser Grenze auftreten. Dies wird auch aus Bild 2.3 deutlich, in dem die Differenzen zwischen den beiden Korrelationen dargestellt sind.

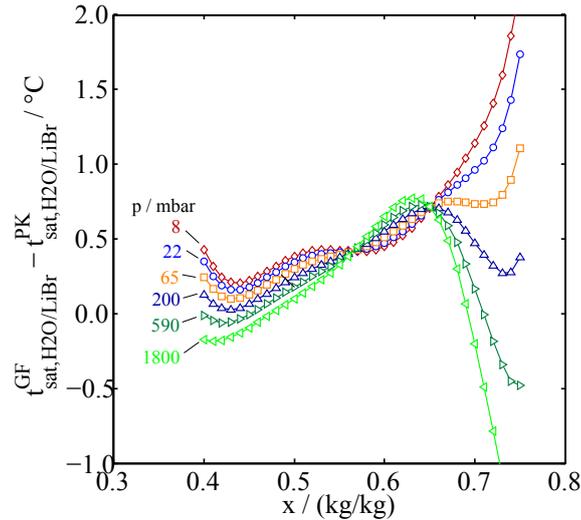


Bild 2.3: Differenzen der Siedetemperaturen im Bereich $0,40 \frac{\text{kg}}{\text{kg}} < x < 0,75 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ nach [Patek und Klomfar, 2006] und [Feurecker, 1994].

2.8.2 Salzmassenanteil im Sättigungszustand

Durch Vertauschung der Achsen in Bild 2.2 erhält man eine graphische Darstellung für den Verlauf der Umkehrfunktion $x(T, p)$ zur Gleichung (2.39), d.h. des Salzmassenanteils im Sättigungszustand. Dieser ist in Bild 2.4 für den gesamten Gültigkeitsbereich $0,00 \frac{\text{kg}}{\text{kg}} < x < 0,75 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ der Patek&Klomfar-Korrelationen veranschaulicht. Wegen der rein mathematischen Betrachtungsweise bleibt die Kristallisationsgrenze wiederum unberücksichtigt. Im Weiteren werden folgende Kurzschreibweisen für die Größen des reinen Kältemittels und der Lösung im Phasengleichgewicht verwendet:

$$\begin{aligned}
 p &= p_{H_2O}^{LV}(T_{H_2O}) \\
 T_{KM} &= T_{H_2O}^{LV}(p) \\
 T_{Lsg} &= T_{H_2O/LiBr}^{LV}(p, x)
 \end{aligned}$$

2.8. Umkehrfunktion $x_{sat}(T, p)$ für die Korrelationen von Patek&Klomfar

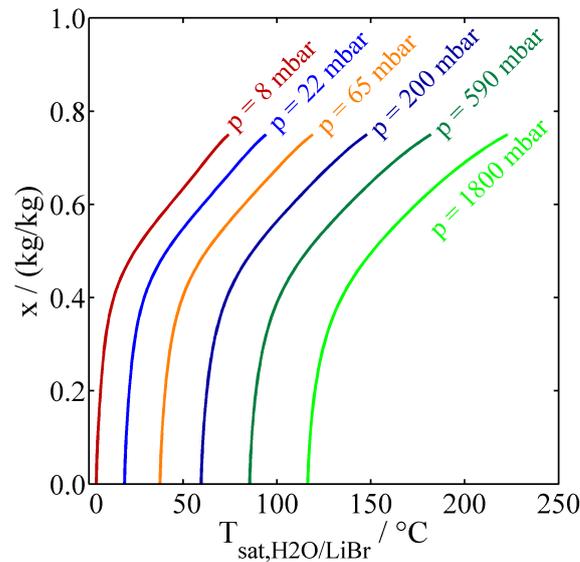


Bild 2.4: Salzmassenanteil im Sättigungszustand für $H_2O/LiBr$ -Lösungen als Funktion der Gleichgewichtstemperatur nach [Patek und Klomfar, 2006].

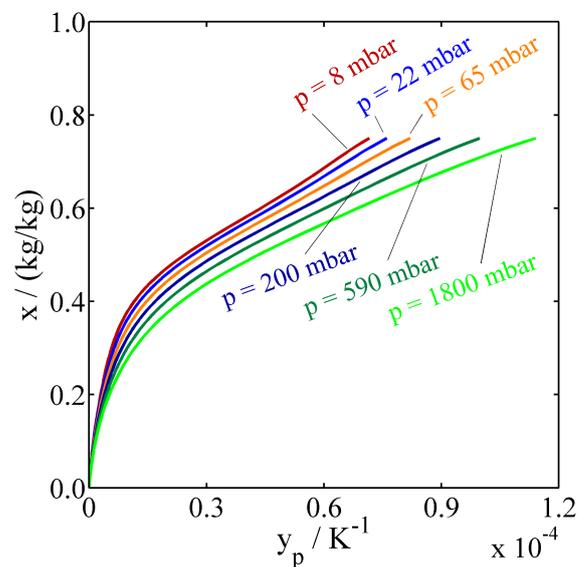


Bild 2.5: Salzmassenanteil im Sättigungszustand für $H_2O/LiBr$ -Lösungen als Funktion der inverse Siedepunktserhöhung mit Bezug zum inversen reduzierten Dampfdruck.

Trägt man alternativ zu Bild 2.4 den Massenanteil im Sättigungszustand gegen ein Argument y_p auf, das die inverse Siedepunktserhöhung auf den inversen reduzierten

2.8. Umkehrfunktion $x_{sat}(T, p)$ für die Korrelationen von Patek&Klomfar

Dampfdruck $\pi^* = \ln\left(\frac{p_{crit}}{p}\right)$ bezieht, ergibt sich Bild 2.5.

$$y_p = \left(\frac{1}{T_{KM}} - \frac{1}{T_{Lsg}} \right) \cdot \frac{1}{\pi^*} \quad (2.41)$$

Da sich die Spreizung der Kurven $x = x(y_p)$ in Bild 2.5 näherungsweise als alleinige Funktion von π^* angeben lässt, kann die Kurvenschar $x = x(y_p, \pi^*)$ relativ gut als Linearkombination aus einer Logarithmusfunktion und einem Polynom zweiten Grades dargestellt werden.

$$\begin{aligned} x_{sat}(T_{Lsg}, p) = & a_1 \cdot \ln\left(1 + a_2 \cdot y_p \cdot (1 - a_3 \cdot \pi^*)\right) \\ & + a_4 \cdot y_p \cdot (1 - a_5 \cdot \pi^*) + a_6 \cdot \left[y_p \cdot (1 - a_7 \cdot \pi^*)\right]^2 \end{aligned} \quad (2.42)$$

Die Koeffizienten zu diesem Ansatz wurden mit einer Simplex-Regressions-Methode von [Lagarias, 1998] aus den Siedetemperaturen nach Gleichung (2.39) ermittelt, die zu vorgegebenen Massenanteilen $0,00 \frac{\text{kg}}{\text{kg}} < x < 0,75 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ mit einer Schrittweite von $\Delta x = 0,01 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ und mit 56 exponentiell verteilten Druckniveaus im Bereich zwischen $p = 8 \text{ mbar}$ und $p = 2000 \text{ mbar}$ berechnet wurden. Die Koeffizienten sind in Tabelle 2.4 aufgeführt und die absoluten Δx_{sat} sowie relativen ϵ_x Fehler zwischen x_{sat} nach Gleichung 2.42 und den Vorgabewerten x in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

$$\epsilon_x = \frac{x_{sat} - x}{x} = \frac{\Delta x_{sat}}{x} \quad (2.43)$$

k	a_k	b_k	Einheit
1	$1.7980E - 01$	$1.7464E - 01$	kg kg^{-1}
2	$6.6072E + 04$	$4.7665E + 03$	K
3	$-1.0773E + 00$	$-1.7015E + 01$	
4	$-3.1830E - 02$	$9.9326E + 02$	K
5	$-8.2630E + 03$	$7.1354E - 01$	
6	$3.9316E + 06$	$1.7054E + 02$	K
7	$-2.2363E - 01$	$-5.1341E + 01$	

Tabelle 2.4: Koeffizienten für die näherungsweise Bestimmung des Salzmassenanteils im Sättigungszustand als Funktion von Lösungstemperatur und Dampfdruck $x_{sat}(T_{Lsg}, p)$ (Spalte a_k) bzw. als Funktion von Lösungstemperatur und Phasengleichgewichtstemperatur des reinen Kältemittels $x_{sat}(T_{Lsg}, T_{KM})$ (Spalte b_k) auf Basis der Korrelationen von [Patek und Klomfar, 2006]

2.8. Umkehrfunktion $x_{sat}(T, p)$ für die Korrelationen von Patek&Klomfar

Der Ansatz nach Gleichung (2.42) kann auch mit der inversen reduzierten Temperatur $\theta^* = \frac{T_{crit}}{T_{KM}}$ und dem daraus abgeleiteten Argument y_T formuliert werden

$$x_{sat}(T_{Lsg}, T_{KM}) = b_1 \cdot \ln\left(1 + b_2 \cdot y_T \cdot (1 - b_3 \cdot \theta^*)\right) + b_4 \cdot y_T \cdot (1 - b_5 \cdot \theta^*) + b_6 \cdot \left[y_T \cdot (1 - b_7 \cdot \theta^*)\right]^2 \quad (2.44)$$

mit

$$y_T = \left(\frac{1}{T_{KM}} - \frac{1}{T_{Lsg}}\right) \cdot \frac{1}{\theta^*}. \quad (2.45)$$

Damit ist der Salzmassenanteil im Sättigungszustand ohne Berechnung des Druckniveaus über die Dampfdruckkurve bzw. ohne Druckmessung aus der oftmals leichter zugänglichen Gleichgewichtstemperatur des reinen Kältemittels zum Druck p bestimmbar. Die hierzu notwendigen Koeffizienten b_k sind ebenfalls in Tabelle 2.4 aufgeführt.

	$x_{sat}(T_{Lsg}, p)$	$x_{sat}(T_{Lsg}, T_{KM})$	Einheit
$min(\epsilon_x)$	-32,1	-34,3	%
$max(\epsilon_x)$	7,4	9,2	%
$\bar{\epsilon}_x$	-1,2	-1,1	%
$min(\Delta x_{sat})$	-0,011	-0,013	kg kg ⁻¹
$max(\Delta x_{sat})$	0,023	0,013	kg kg ⁻¹

Tabelle 2.5: Absolute und relative Abweichungen des näherungsweise ermittelten Salzmassenanteils im Sättigungszustand für $x > 0$. Bei $x = 0$ sind keine relativen Werte berechenbar und x_{sat} ist identisch zu x , d.h. $\Delta x_{sat} = 0$.

Hohe relative Fehler ϵ_x von ca. +10 % bis -30 % ergeben sich lediglich im Bereich niedriger Salzmassenanteile. Im Bereich $x > 0,2 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ ist dagegen $\epsilon_x < \pm 4 \%$ (siehe Tabelle 2.6 und Bild 2.6). Mit einer absoluten Abweichung von ca. $\pm 0,01 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ über den gesamten Zusammensetzungsbereich zwischen reinem Kältemittel und der Kristallisationsgrenze steht mit $x_{sat}(T_{Lsg}, T_{KM})$ eine hinreichend genaue Funktion zur Verfügung, die z.B. zur Prozessüberwachung bei Absorptionskälteanlagen verwendet werden kann. Die Funktionen auf Basis von Gleichung (2.42) und (2.44) sind in der EES-Bibliothek [Albers, 2019a] als `x_SatLiqTp_H20LiBr_PK_app` und `x_SatLiqTT_H20LiBr_PK_app` enthalten.

2.8. Umkehrfunktion $x_{sat}(T, p)$ für die Korrelationen von Patek&Klomfar

	$x_{sat}(T_{Lsg}, p)$	$x_{sat}(T_{Lsg}, T_{KM})$	Einheit
$min(\epsilon_x)$	-3,0	-3,4	%
$max(\epsilon_x)$	3,4	4,1	%
$\bar{\epsilon}_x$	0,0	0,0	%
$min(\Delta x_{sat})$	-0,011	-0,012	kg kg ⁻¹
$max(\Delta x_{sat})$	0,023	0,009	kg kg ⁻¹

Tabelle 2.6: Absolute und relative Fehler des näherungsweise ermittelten Salzmassenanteils im Sättigungszustand im Bereich $0,20 \frac{\text{kg}}{\text{kg}} < x < 0,75 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$.

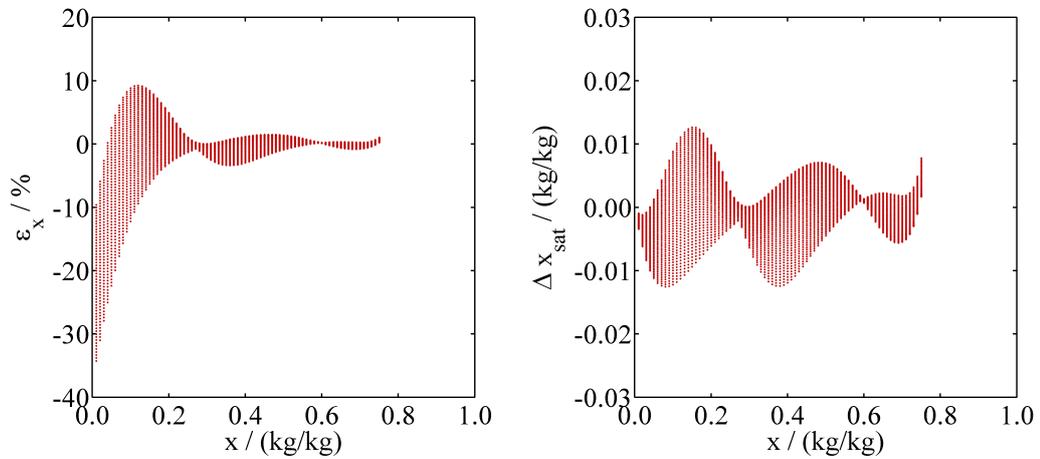


Bild 2.6: Relative und absolute Abweichung der genäherten Umkehrfunktion $x(T, p) \approx x_{sat}(T_{Lsg}, T_{KM})$ im gesamten Gültigkeitsbereich der Korrelationen von [Patek und Klomfar, 2006].

2.9 Umkehrfunktion $x = f(T, \rho)$

Bei der Wartung und Prozessüberwachung von Absorptionskälteanlagen wird zur Überprüfung des Salzmassenanteils x zunächst die Lösungsdichte ρ bestimmt (z.B. mit einem Pyknometer). Für die Bestimmung des Salzmassenanteils benötigt man anschließend eine Umkehrfunktion $x = f(T, \rho)$ des temperaturabhängigen Zusammenhangs zwischen Dichte und Massenanteil, $\rho = \rho(T, x)$. Funktionen für diesen Zusammenhang sind z.B. von

- Feuerecker [1994]

$$\rho = \frac{\rho'(T)}{2} \cdot \left[e^{b_1 \cdot x} + e^{(b_2 + (T - 273.15) \cdot b_3) \cdot x^2} \right] \quad (2.46)$$

- Lee [1990]

$$\rho = 1000 \cdot \left[c_1 + c_2 \cdot x + c_3 \cdot x^2 - (c_4 + c_5 \cdot x) \cdot T \right] \quad (2.47)$$

- Patek und Klomfar [2006]

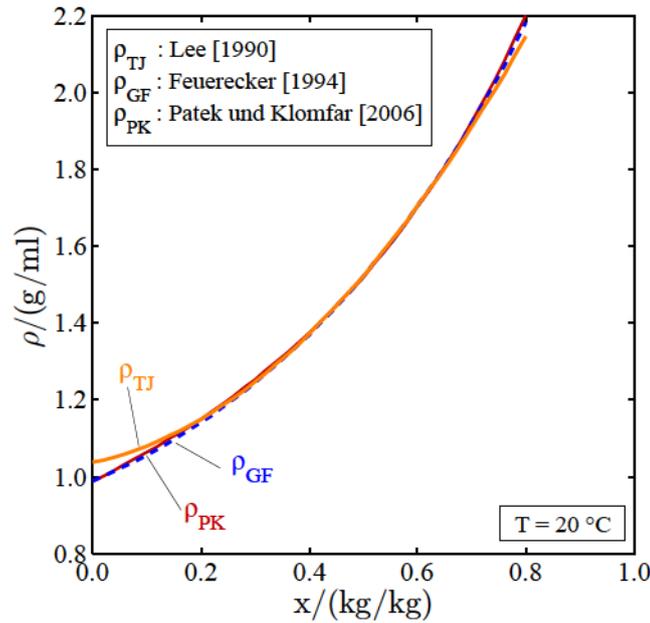
$$\rho = (1 - \mu) \cdot \rho'(T) + \rho_{crit} \cdot \sum_{k=1}^2 a_k \cdot \mu^{m_k} \cdot \left(\frac{T}{T_{crit}} \right)^{t_k} \quad (2.48)$$

erarbeitet worden.

Tabelle 2.7: Koeffizienten zu den Dichtefunktionen für $H_2O/LiBr$ -Lösungen von Patek und Klomfar [2006], Lee [1990] und Feuerecker [1994]

k	m_k	t_k	a_k	b_k	c_k
1	1	0	1.746	1.2	1.14536
2	1	6	4.709	0.842	0.47084
3				$1.6414 \cdot 10^{-3}$	1.37479
4					$3.33393 \cdot 10^{-4}$
5					$5.71749 \cdot 10^{-4}$

Im Gegensatz zu den Sättigungsdaten von G. Feuerecker, deren Gültigkeit auf einen Massenanteil von 0,40 bis 0,75 begrenzt ist, kann die Dichtefunktion (2.46) im Bereich $0 < x < 0,8$ angewendet werden. Trotz dieses großen Gültigkeitsbereiches ist diese Funktion für den o.g. Anwendungsfall ungeeignet, da sich keine analytische Umkehrfunktion finden lässt. Dies trifft aufgrund der einfacheren Struktur für die Gleichung nach Lee [1990] nicht zu, allerdings ist diese auf einen Gültigkeitsbereich $0,2 < x < 0,65$ begrenzt (siehe Bild 2.7).

Bild 2.7: Dichte von $H_2O/LiBr$ -Lösungen bei 20 °C.

Anders als Feuerecker [1994] und Lee [1990] geben Patek und Klomfar [2006] einen Zusammenhang für die molare Dichte als Funktion des Molenbruchs an, $\rho_\mu = \rho_\mu(T, \mu)$ mit $[\rho_\mu] = \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$. Mit Hilfe der molaren Massen von Wasser und Lithiumbromid sowie dem Salzmassenanteil x kann diese umgerechnet werden in die Dichte ρ (mit $[\rho] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$).

$$\rho = \rho_\mu \cdot (x \cdot M_{LiBr} + (1 - x) \cdot M_{H_2O}) \quad (2.49)$$

Gleichung (2.48) stellt für die Koeffizienten aus Tabelle 2.7 einen linearen Zusammenhang zwischen molarer Dichte und dem Molenbruch μ dar.

$$\begin{aligned} \rho_\mu &= (1 - \mu) \cdot \rho'(T) + \rho_{crit} \cdot \left[a_1 \cdot \mu + a_2 \cdot \mu \cdot \left(\frac{T}{T_{crit}} \right)^6 \right] \\ &= \underbrace{\left(\rho_{crit} \cdot \left[a_1 + a_2 \cdot \left(\frac{T}{T_{crit}} \right)^6 \right] - \rho'(T) \right)}_{m(T)} \cdot \mu + \rho'(T) \end{aligned} \quad (2.50)$$

Einsetzen von (2.50) und (2.3) in (2.49) ergibt eine quadratische Bestimmungsgleichung für den Salzmassenanteil x aus der (gemessenen) Dichte ρ bei der Temperatur T . Die quadratische Gleichung lässt sich eindeutig lösen, da nur die negative

Quadratwurzel zu physikalisch sinnvollen Ergebnissen $0 < x < 1$ führt.

$$x = -\frac{p}{2} - \sqrt{\left(\frac{p}{2}\right)^2 - q} \quad (2.51)$$

mit

$$p = \frac{\rho'(T) \cdot (M_{LiBr} - M_{H_2O}) + m(T) \cdot M_{H_2O}}{m(T) \cdot (M_{LiBr} - M_{H_2O})} \quad q = \frac{\rho'(T) \cdot M_{H_2O} - \rho}{m(T) \cdot (M_{LiBr} - M_{H_2O})}$$

Aufgrund des großen Gültigkeitsbereiches der Korrelationen von Patek und Klomfar [2006] stellt Gleichung (2.51) eine praktikable, analytische Umkehrfunktion zur Bestimmung des Salzmassenanteils aus der Lösungsdichte dar, die bei einer bestimmten Temperatur gemessen wurde. Sie steht als Funktion `x_SatLiqTdens_h2o1ibr_PK` in Albers [2019a] zur Verfügung. Anders als die in Lee [1990] angegebene Gleichung ist sie auch bei geringen Salzmassenanteilen verwendbar und konvergiert für $x = 0$ auf die Dichte von reinem Wasser im Sättigungszustand.

2.10 Kristallisationsgrenze nach Boryta

Von Boryta [1970] werden zahlreiche Messpunkte für die Löslichkeitsgrenze von *LiBr* in *H₂O*/*LiBr*-Lösungen zwischen -50 und 100 °C bzw. 0,40 und 0,75 $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ angegeben. Allerdings wurde von Boryta [1970] keine Korrelationsgleichung zwischen dem Massenanteil x und der Sättigungstemperatur T ermittelt. Durch die heutzutage zur Verfügung stehenden Rechentechniken können diese jedoch leicht über Regressionsanalyse ermittelt werden. Aufgrund der hohen Messpunktdichte in der Arbeit von [Boryta, 1970] konnten hierbei Polynome siebten Grades verwendet werden, mit denen auch die einzelnen Abschnitte der Liquiduslinie näherungsweise wiedergegeben werden können. Die Gültigkeitsbereiche der angegebenen Polynome (2.52) und (2.53) umfassen dennoch nur den für Absorptionskälteanlagen relevanten Bereich mit $T > 0$ °C bzw. $x > 0,57$ $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$, d.h.:

$$T^{cr} = \sum_{k=1}^8 t_k \cdot \hat{x}^{k-1} \quad \text{mit} \quad \hat{x} = \frac{x - 0,64794}{0,044858} \quad (2.52)$$

für $[x] = \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ im Gültigkeitsbereich $0,57 \frac{\text{kg}}{\text{kg}} < x^{cr} < 0,70 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ und

$$x^{cr} = \sum_{k=1}^8 x_k \cdot \hat{T}^{k-1} \quad \text{mit} \quad \hat{T} = \frac{T - 54,793}{33,111} \quad (2.53)$$

für $[T] = \text{°C}$ im Gültigkeitsbereich $1 \text{ °C} < T < 101 \text{ °C}$.

Tabelle 2.8: Koeffizienten zur Kristallisationsgrenze von $H_2O/LiBr$ -Lösungen nach Boryta [1970].

k	t_k	x_k
1	42.90198341384762	0.66136507494441
2	34.67510890651030	0.02262634534253
3	31.30778644395644	-0.02216522722755
4	2.99859601946791	0.05134156572205
5	-19.36781324384540	0.00034455919818
6	-4.88856108511827	-0.03628931060739
7	4.61433775768846	0.00252166562759
8	1.80636830673333	0.00796985214167

In Tabelle 2.8 sind die zugehörigen Koeffizienten angegeben und in Bild 2.8 ist der Verlauf der Regressionspolynome den Messdaten von Boryta [1970] gegenübergestellt. Die maximale Abweichung der Regressionspolynome von den Messwerten beträgt im angegebenen Gültigkeitsintervall $\Delta T^{cr} = 2,9$ K bzw. $\Delta x^{cr} = 0,004 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$.

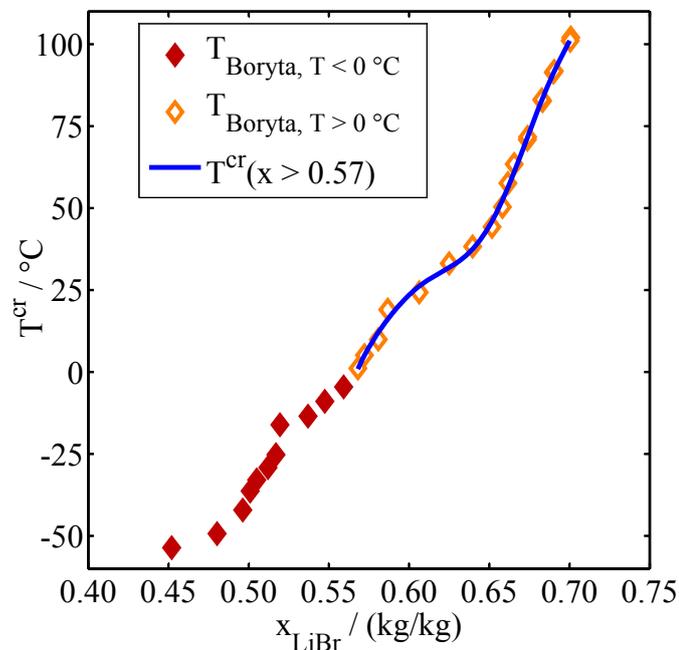


Bild 2.8: Löslichkeitsgrenze von $H_2O/LiBr$ -Lösungen als Funktion des Salzmassenanteils (Daten aus [Boryta, 1970]).

2.10. Kristallisationsgrenze nach Boryta

Die Polynome nach Gleichung (2.52) und (2.53) stehen in Albers [2019a] als EES-Funktionen `x_cryst_H2OLiBr_DB` und `T_cryst_H2OLiBr_DB` zur Verfügung. Die in der Bibliothek ebenfalls enthaltenen Funktionen `x_cryst_H2OLiBrDBGF` und `T_cryst_H2OLiBrDBGF` ergeben sich durch Ergänzung der 19 Messdaten von Boryta [1970] zwischen 1 °C und 101 °C durch drei Werte, die bei Temperaturen 118 °C, 132 °C und 140 °C aus Feuerecker [1994, S. 132, Abb. 9.6] abgelesen wurden.

3 Zusammenfassung

In den Tabellen 3.1, 3.2 und 3.3 sind alle in der EES-Bibliothek H2OLiBr_GF.LIB vorhandenen Funktionen auf Basis der Stofffunktionen von Feurecker [1994], Patek und Klomfar [2006] sowie Boryta [1970] zusammengefasst.

Funktionsname	Beschreibung	Formel
A_H2OLiBr_GF(xproz)	erster Dühring Koeffizient	$A(x)$
B_H2OLiBr_GF(xproz)	zweiter Dühring Koeffizient	$B(x)$
dmudx_H2OLiBr_GF(x)	erste Ableitung des Molenbruchs	$\frac{d\mu}{dx}$
d2mudxx_H2OLiBr_GF(x)	zweite Ableitung des Molenbruchs	$\frac{d^2\mu}{dx^2}$
dAdmu_H2OLiBr_GF(mu)	erste Ableitung des ersten Dühring Koeffizienten	$\frac{dA}{d\mu}$
dBdmu_H2OLiBr_GF(mu)	erste Ableitung des zweiten Dühring Koeffizienten	$\frac{dB}{d\mu}$
d2Admudmu_H2OLiBr_GF(mu)	zweite Ableitung des ersten Dühring Koeffizienten	$\frac{d^2A}{d\mu^2}$
d2Bdmudmu_H2OLiBr_GF(mu)	zweite Ableitung des zweiten Dühring Koeffizienten	$\frac{d^2B}{d\mu^2}$
dAdx_H2OLiBr_GF(xproz)	erste Ableitung des ersten Dühring Koeffizienten	$\frac{dA}{dx}$
dBdx_H2OLiBr_GF(xproz)	erste Ableitung des zweiten Dühring Koeffizienten	$\frac{dB}{dx}$
d2Adxx_H2OLiBr_GF(xproz)	zweite Ableitung des ersten Dühring Koeffizienten	$\frac{d^2A}{dx^2}$
d2Bdxx_H2OLiBr_GF(xproz)	zweite Ableitung des zweiten Dühring Koeffizienten	$\frac{d^2B}{dx^2}$
d2AdxdT_H2OLiBr_GF(p, xproz)	gemischte Ableitung des ersten Dühring Koeffizienten	$\frac{d^2A}{dx dT}$
d2BdxdT_H2OLiBr_GF(p, xproz)	gemischte Ableitung des zweiten Dühring Koeffizienten	$\frac{d^2B}{dx dT}$
T_SatLiq_H2OLiBr_GF(US\$, p, xproz)	Siedetemperatur der H ₂ O/LiBr-Lösung	T^{LV}
p_SatLiq_H2OLiBr_GF(US\$, tempC, xproz)	Siededruck der H ₂ O/LiBr-Lösung	p^{LV}
dTdx_H2OLiBr_GF(US\$, p, xproz)	erste Ableitung der Siedetemperatur	$\frac{dT}{dx}$
d2Tdxdx_H2OLiBr_GF(US\$, p, xproz)	zweite Ableitung der Siedetemperatur	$\frac{d^2T}{dx^2}$
dxdT_H2OLiBr_GF(US\$, p, xproz)	erste Ableitung des Salzm.-ant. im Phasengleichgew.	$\frac{dx}{dT}$
d2xdTdT_H2OLiBr_GF(US\$, p, xproz)	zweite Ableitung des Salzm.-ant. im Phasengleichgew.	$\frac{d^2x}{dT^2}$
d2xdTdx_H2OLiBr_GF(US\$, p, xproz)	gemischte Ableitung des Salzm.-ant. im Phasengleichgew.	$\frac{d^2x}{dT dx}$

Tabelle 3.1: Stofffunktionen in EES auf Basis der Korrelationen von Feurecker [1994]

Funktionsname	Beschreibung	Formel
enthalpy_H20LiBr_GF(U\$, tempC, xproz)	Spezifische Enthalpie der H2O/LiBr-Lösung	h^L
cp_H20LiBr_GF(U\$, tempC, xproz)	Spezifische Wärmekapazität der H2O/LiBr-Lösung	c_p^L
d2hdtT_H20LiBr_GF(U\$, tempC, xproz)	zweite Ableitung der spez. Enthalpie	$\frac{d^2h}{dT^2}$
dhdx_H20LiBr_GF(U\$, tempC, xproz)	erste Ableitung der spez. Enthalpie	$\frac{dh}{dx}$
d2hdxdx_H20LiBr_GF(U\$, tempC, xproz)	zweite Ableitung der spez. Enthalpie	$\frac{d^2h}{dx^2}$
d2hdxdT_H20LiBr_GF(U\$, tempC, xproz)	gemischte Ableitung der spez. Enthalpie	$\frac{d^2h}{dx dT}$
dcpdT_H20LiBr_GF(U\$, tempC, xproz)	erste Ableitung der spez. Wärmekapazität	$\frac{dc_p^L}{dT}$
dcpdx_H20LiBr_GF(U\$, tempC, xproz)	erste Ableitung der spez. Wärmekapazität	$\frac{dc_p^L}{dx}$
s_H20LiBr_GF(U\$, tempC, xproz)	Spezifische Entropie der H2O/LiBr-Lösung	s^L
dens_H20LiBr_GF(U\$, tempC, xproz)	Dichte der H2O/LiBr-Lösung	ρ^L
absenthalpy_H20LiBr_GF(U\$, tempC, xproz)	Spezifische Absorptionenthalpie	Δh^{Abs}
r_plus_1_H20LiBr_GF(U\$, tempC, xproz)	Summe aus spez. Verdampfungswärme und differenzieller Verdünnungswärme	$r + l$
l_H20LiBr_GF(U\$, tempC, xproz)	differenzielle Verdünnungswärme	l
x_SatLiq_H20LiBr_GF(U\$, tempC, press)	Salzmassenanteil im Phasengleichgewicht (analytische Umkehrfunktion)	x^{LV}
c_hat_p_H20LiBr_GF(U\$, press, xproz)	differenzielle scheinbare spez. Wärmekapazität	\hat{c}_p
dc_hat_pdT_H20LiBr_GF(U\$, press, xproz)	erste Ableitung der diff. scheinb. spez. Wärmekapazität	$\frac{d\hat{c}_p}{dT}$
dc_hat_pdx_H20LiBr_GF(U\$, press, xproz)	erste Ableitung der diff. scheinb. spez. Wärmekapazität	$\frac{d\hat{c}_p}{dx}$
c_tilde_p_H20LiBr_GF(press, xproz_r, xproz_p, mode)	integrale scheinbare spezifische Wärmekapazität	\tilde{c}_p
c_tilde_p_H20LiBr_GF_app(x)	genäherte integrale scheinbare spezifische Wärmekapazität	\tilde{c}_p^{app}

Tabelle 3.2: Stofffunktionen in EES auf Basis der Korrelationen von Feuerecker [1994]

Funktionsname	Beschreibung	Formel
x_SatLiqTp_H2OLiBr_PK_app(U\$, tempC, press)	genäherter Salzmassenanteil im Phasengleichgew.	$x_{Tp}^{LV,app}$
x_SatLiqTT_H2OLiBr_PK_app(U\$, tempC, tempC_KM)	genäherter Salzmassenanteil im Phasengleichgew.	$x_{TT}^{LV,app}$
x_cryst_H2OLiBr_DB(temp)	Löslichkeitsgrenze der H ₂ O/LiBr-r-Lösung	x^{cr}
x_cryst_H2OLiBr_DBGF(temp)	Löslichkeitsgrenze der H ₂ O/LiBr-r-Lösung	x^{cr}
T_cryst_H2OLiBr_DB(x)	Löslichkeitsgrenze der H ₂ O/LiBr-r-Lösung	T^{cr}
T_cryst_H2OLiBr_DBGF(x)	Löslichkeitsgrenze der H ₂ O/LiBr-r-Lösung	T^{cr}

Tabelle 3.3: Stofffunktionen in EES auf Basis der Korrelationen von Patek und Klomfar [2006] und Boryta [1970]

Quellenverzeichnis

- [Albers 2019a] ALBERS, J.: *H2OLiBr_GF.LIB – Eine EES Bibliothek mit Stofffunktionen und deren partielle Ableitungen für H2O/LiBr Lösungen*. Jan. 2019. – URL <http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-8709>
- [Albers 2019b] ALBERS, Jan: *Erweiterung einer Berechnungsmethode für die Regelung von Absorptionskälteanlagen*, TU Berlin, Fakultät III Prozesswissenschaften, Dissertation, 2019. – URL <http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-8708>
- [Boryta 1970] BORYTA, D.A.: Solubility of Lithium Bromide in water between -50 °C and +100 °C (45 to 70% Lithium Bromide). In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 15 (1970), S. 142–144
- [EES 2012] EES: Engineering Equation Solver. Version 9.170, Software and Manual / f-Chart Software, Madison, Wisconsin. 2012
- [Feuerecker 1994] FEUERECKER, G.: *Entropieanalyse für Wärmepumpensysteme: Methoden und Stoffdaten.*, Institut für Festkörperphysik und Technische Physik der Technischen Universität München, Dissertation, 1994
- [Haar 1984] HAAR, J.S.: *NBS/NRC Steam Tables: Thermodynamic and Transport properties and computer programs for vapour and liquid states of water in SI units*. McGraw Hill, 1984
- [Haar 1988] HAAR, J.S.: *NBS/NRC steam tables: Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapour and liquid states of water in SI units*. Hemisphere Publishing Corporation, New York und London, 1988
- [IUPAC 1992] IUPAC: International Union of pure and applied chemistry - Atomic weights of the elements 1991. In: *Pure&Appl. Chem.* 64 (1992), S. 1519–1534
- [Lagarias 1998] LAGARIAS, Reeds J. A. Wright M. H. Wright P. E.: Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions. In: *SIAM Journal of Optimization* 9 Number 1 (1998), S. 112–147
- [Lee 1990] LEE, R.M.; Jeter S.M. Teja A.: Properties of Lithium Bromide-Water Solutions at high temperatures and concentrations-II: Density and Viscosity. In: *ASHRAE Transactions* Vol. 96 (1990), S. 709–728
- [Patek und Klomfar 2006] PATEK, J.J. ; KLOMFAR, J.: A computationally effective formulation of the thermodynamic properties of *LiBr – H₂O* solutions from 273 to 500 K over full composition range. In: *Int. J. of Ref.* 29 (2006), S. 566 – 578