

Molekulare Kältemittel-Schmierölgemischanalyse

Analyse der molekularen Einflussfaktoren auf die Eigenschaften von Kältemittel-Schmierölgemischen

J. Bode, G. Raabe,
Institut für Thermodynamik, TU Braunschweig,
Deutschland.

Kurzgefasst

- Weiterentwicklung der Methode der Pfadoptimierung zur Bestimmung freier Solvatisierungsenthalpien von Kältemittel-Schmierölgemischen;
- Untersuchung des Einflusses des Softcorepotentials auf Anzahl und Verteilung der Lambdazustände des alchemisches Pfades zur Berechnung der Löslichkeiten;
- Simulation der freien Solvatisierungsenthalpien bei unendlicher Verdünnung und Berechnung der Löslichkeiten.
- Simulation der Viskositäten der Gemische
- Analyse der strukturellen Gemischeigenschaften

In dem vom DFG geförderten Projekt geht es um das Erlangen von Erkenntnissen der Einflussfaktoren auf molekularer Ebene auf das Verhalten der Eigenschaften der in den Klima-, Kälte- und Wärmepumpenanlagen verwendeten Kältemittel-Schmierölpaarungen.

Die meisten Klima-, Kälte- und Wärmepumpenanlagen sind Kompressionsmaschinen in denen als Arbeitsmedien Kältemittel verwendet werden. Zusätzlich ist Schmieröl für den Betrieb des Kompressors notwendig, welches neben der Schmierung außerdem die Hochdruck- von der Niederdruckseite abdichtet und Reibungswärme abführt. Die Kombination von eingesetztem Kältemittel und Schmieröl wirkt sich in den Maschinen jedoch auf die Effizienz aus. Ein kleiner Teil des Schmieröls wird immer im Kältekreislauf vom Kältemittel mitgetragen werden und gelangt so auch in den Wärmetauscher, wo es sich bei geringer Mischbarkeit von Kältemittel und Öl durch Phasensplitting festsetzen und dort den Wärmeübergang stören kann. Ist die Mischbarkeit von Kältemittel und Schmieröl jedoch zu hoch, kann es zu Schaumbildung im Kompressor und einer damit einhergehenden Reduktion der direkt mit der Schmierfähigkeit korrelierten Viskosität kommen, wodurch sich die Lebenszeit des Kompressors verkürzt. Des Weiteren verringert eine unzureichende Abdichtung von Hoch- und Niederdruckseite die Effizienz der Maschinen. Um die Performance und

Zuverlässigkeit von Kompressionsmaschinen zu erhöhen ist somit die Kenntnis des Löslichkeits- und Viskositätsverhaltens der fluiden Bestandteile bedeutend. Um relevante Gemisch-Paarungen finden und die Gemisch-Eigenschaften gezielt steuern zu können ist ein Verständnis der molekularen Wechselwirkungen notwendig.

Hierfür eignen sich besonders Molekulare Simulationen, welche im Prinzip Experimente am Computer sind, und Einblicke in das Verhalten der Gemische auf molekularer Ebene ermöglichen. Für dieses Projekt wurden als Kältemittel vier Stoffe mit stark unterschiedlichen charakteristischen molekularen Eigenschaften ausgewählt, sodass Untersuchungen der Löslichkeit hinsichtlich dieser Unterschiede möglich sind. CO₂ besitzt stark elektronegativ gebundenen Sauerstoff, R-1234yf einen ungesättigten Kohlenstoff, HCFO-1233zd(E) ein gebundenes Chloratom und R-32 ist im Gegensatz zu den anderen beiden fluorierten Komponenten gesättigt. Alle vier Kältemittel werden aktuell als Arbeitsfluide für verschiedene technische Anwendungen eingesetzt werden.

Bei den Schmierölen, welche untersucht werden sollen, handelt es sich um die Pentaerythritolester Pentaerythritol-Tetraabutyrat (PEC4), Pentaerythritol-Tetraoctanoat (PEC8) und Pentaerythritol-Tetra-(2-Ethylhexanoat) (PEB8). Diese zeichnen sich durch unterschiedlich lange lineare Ketten (PEC4 und PEC8) und eine verzweigte Kette (PEB8) aus, sodass der Einfluss der Kettenlänge und -komplexität analysiert werden kann. Alle untersuchten Moleküle sind in Abbildung 1 dargestellt.

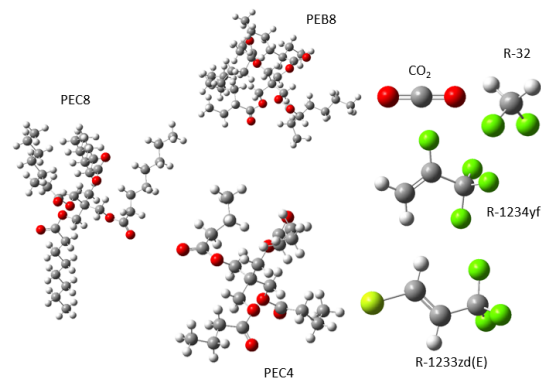


Abbildung 1: Molekulare Strukturen der Schmieröle PEC4, PEC8 und PEB8 und der Kältemittel CO₂, R-32, R-1234yf und R-1233zd(E)

Die Löslichkeiten der Kältemittel in den Schmierölen werden über die Berechnung der freien

Löslichkeitsenthalpie ΔG_{Solv} beschrieben. Dazu wird die Änderung der freien Enthalpie des Kältemittelmoleküls beim Übergang vom Vakuum in den im Schmieröl gelösten Zustand berechnet. Für die dafür verwendete Multistate-Bennett-Acceptance-Ratio (MBAR) [1] Methode ist es notwendig, dass einerseits genügend unkorrelierte Zustände erzeugt werden und sich andererseits die Phasenräume zwischen den Zuständen ausreichend überlappen. Da dies in der Regel beim direkten Übergang nicht der Fall ist, werden Zwischenzustände eingeführt. Diese Zustände unterscheiden sich durch eine unterschiedlich starke Skalierung der Wechselwirkungen zwischen den beiden Molekültypen und werden über eine Variable λ gesteuert, von $\lambda = 0$ (Vakuum) bis $\lambda = 1$ (gelöster Zustand), wobei ein Satz an λ -Werten als alchemischer Pfad bezeichnet wird. Über ΔG_{Solv} lässt sich der Henrykoeffizient berechnen, über welchen schließlich die Löslichkeiten der Kältemittel in den Schmierölen beschrieben werden können [2].

Da die Bestimmung der freien Enthalpien in den jeweiligen λ -Zuständen eigene Simulationen erfordert, ist eine Reduktion der Anzahl dieser Zustände von großem Vorteil für Aufwand und Rechenzeit. Zu diesem Zweck soll mit dem Programm pathfinder.py eine Pfadoptimierungsmethodik [3] verwendet werden, mit deren Hilfe durch kurze Testsimulationen die optimalen Anzahl und Verteilung an λ -Zuständen für eine ausreichende Überlappung der Phasenräume bei möglichst vielen unkorrelierten Zuständen ermittelt werden soll.

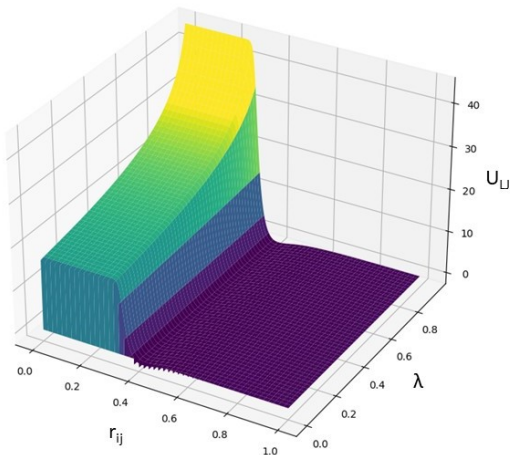


Abbildung 2: Schematischer Verlauf eines Softcore-Potentials. Statt des gegen unendlich strebenden Potentials bei r_{ij} gegen 0 besitzt das Softcorepotential bei $\lambda < 1$ ein Plateau. Aufeinander liegende Atomzentren können so ohne numerische Instabilität berechnet werden

Durch den Übergang von $\lambda = 0$ hin zu eingeschalteten Wechselwirkungen kann es durch ungünstige Positionierung der Atome zu Singularitäten

und numerischen Instabilitäten kommen. Diese können umgangen werden, indem die Lennard-Jones-Wechselwirkungen über ein Softcore-Potential [4], wie in Abbildung 2 dargestellt, beschrieben werden. Die für das Softcore-Potential gewählten Parameter beeinflussen dabei die Effizienz der Beprobung des Konfigurationsraums und sind systemabhängig [3].

Die Viskositäten der Gemische lassen sich über Green Kubo Relationen [2] aus den durch thermische Fluktuationen hervorgerufenen Änderungen des Drucktensors im Gleichgewichtszustand berechnen. Zur Analyse der strukturellen Eigenschaften der Systeme werden Paarverteilungsfunktionen [2] eingesetzt, welche die simulierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Atomen oder Molekülgruppen untereinander in Relation zur Verteilung bei homogener Dichte im Idealgaszustand setzen.

Das Ziel dieses Projekts ist die Bestimmung der Viskositäten und der Löslichkeiten der Kältemittel in den Schmierölen. Für die Bestimmung der Löslichkeiten soll die Methodik der Pfadoptimierung auf die komplexen Lösungsmittel angepasst und verbessert werden, um so möglichst günstige alchemische Pfade für die Gemische zu erarbeiten. Wichtiger Bestandteil ist auch die Untersuchung des Einflusses der Parameter des Softcorepotentials auf die Anzahl erzeugter unkorrelierter Zustände und der damit verbundenen Varianz von ΔG_{Solv} .

WWW

<https://www.tu-braunschweig.de/ift>

Weitere Informationen

- [1] Shirts, M. R. und Chodera, J. D. Statistically optimal analysis of samples from multiple equilibrium states. J. Chem. Phys. 129, 2008, 129105.
- [2] Raabe, Gabriele. Molecular Simulation Studie on Thermophysical Properties With Application to Working Fluids. s.l. : Springer Nature Singapore, 2017. ISBN 978-981-10-3544-9.
- [3] Mecklenfeld, Andreas und Raabe, Gabriele. Efficient solvation free energy simulations: impact of soft-core potential and a new adaptive λ -spacing method. Molecular Physics. 2017
- [4] Beutler, T.C., et al. Avoiding singularities and numerical instabilities in free energy calculations based on molecular simulations. Chem. Phys. Lett. 222, 1994, 529-539

Förderung

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), RA 946/5-1.