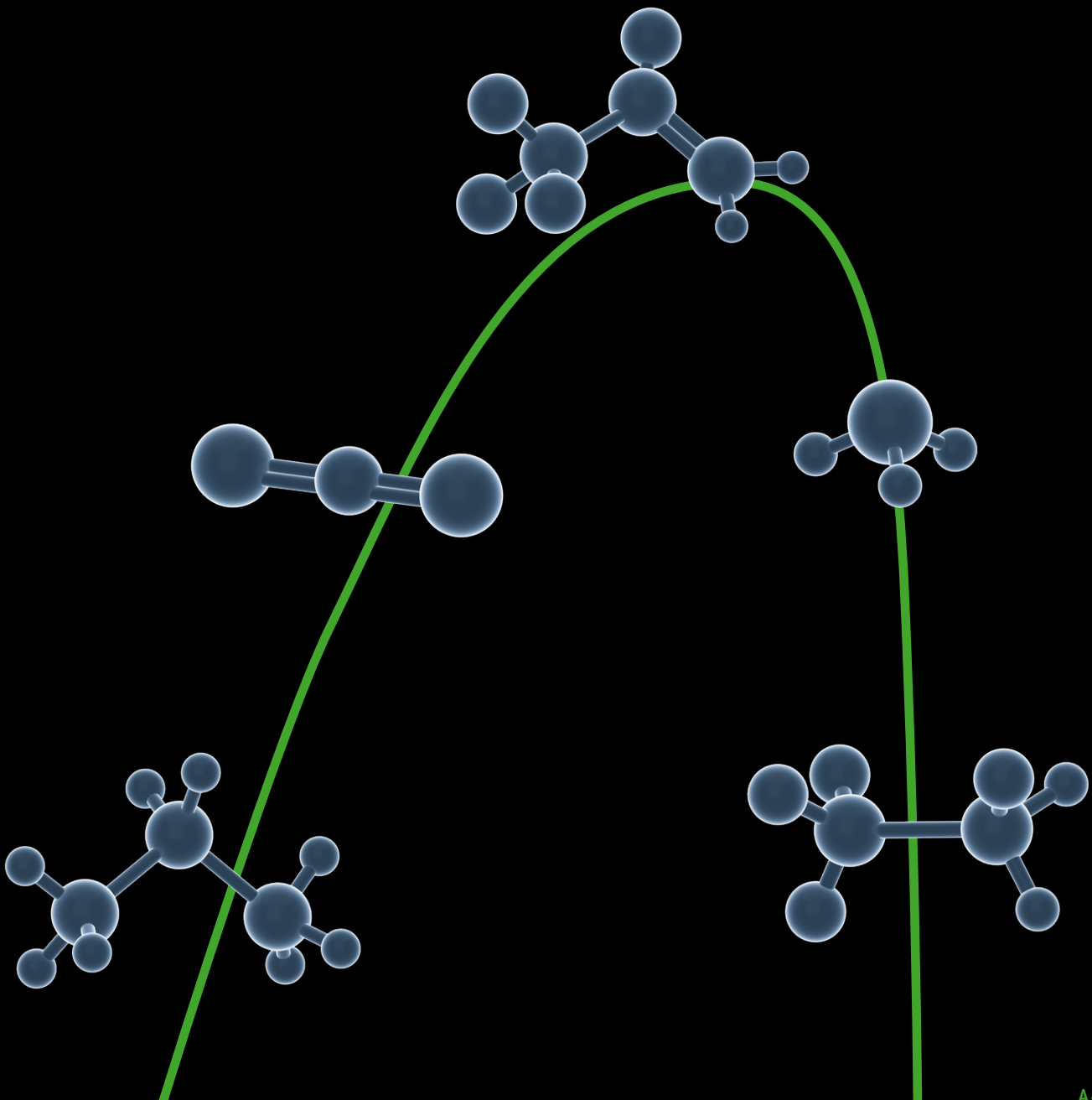

















DAS HERZ DER FRISCHE

KÄLTEMITTEL-REPORT 17



Seite	Inhalt
	 Wesentliche Änderung/Ergänzung gegenüber 16. Auflage
3	Allgemeine Aspekte zur Kältemittel-Entwicklung
3	Einführung
4	 Alternativ-Kältemittel (Übersicht)
6	Umwelt-Aspekte
6	Treibhauseffekt und TEWI-Kennwert
7	 Öko-Effizienz
8	HFCKW-Kältemittel
8	R22 als Übergangskältemittel
9	Chlorfreie (HFKW)-Kältemittel
9	R134a als Ersatzstoff für R12 und R22 ■ Schmierstoffe für HFKW
11	Alternativen zu R134a
11	R152a – eine Alternative zu R134a (?)
11	 „Low GWP“ Kältemittel HFO-1234yf und HFO-1234ze(E)
13	Kältemittelgemische (Blends)
15	Service-Gemische als Ersatzstoffe für R502
16	Service-Gemische als Ersatzstoffe für R12 (R500)
17	Chlorfreie R502- und R22-Alternativen (Gemische)
17	R404A und R507A als Ersatzstoffe für R502 und R22
18	 R407A, R407B und R407F als Ersatzstoffe für R502 und R22
19	 R422A als Ersatzstoff für R502 und R22
20	Chlorfreie R22-Alternativen (Gemische)
20	R407C als Ersatzstoff für R22
21	R410A als Ersatzstoff für R22
22	 R417A, R417B, R422D und R438A als Ersatzstoffe für R22
22	 R427A als Ersatzstoff für R22
23	 R32 als Ersatzstoff für R22
23	 HFO/HFKW-Gemische als HFKW-Alternativen
25	Halogenfreie Kältemittel
25	NH ₃ (Ammoniak) als Alternativ-Kältemittel
26	R723 (NH ₃ /DME) als Alternative zu NH ₃
27	R290 (Propan) als Alternativ-Kältemittel
29	Propylen (R1270) als Alternative zu Propan
30	CO ₂ als Alternativ-Kältemittel und Sekundär-Fluid
34	 Sonderanwendungen
36	 Kältemitteldaten
38	 Anwendungsbereiche ■ Schmierstoffe

Einführung

Stratosphärischer Ozonabbau sowie atmosphärischer Treibhauseffekt durch Kältemittel-Emissionen führten seit Anfang der 90er-Jahre zu einschneidenden Veränderungen in der Kälte- und Klimatechnik.

Dies gilt besonders für den Bereich der gewerblichen Kälte- und Klimaanlageanlagen mit ihrem weit reichenden Anwendungsspektrum. Für solche Systeme wurden früher vorrangig die zum Ozonabbau beitragenden Kältemittel R12, R22 und R502 eingesetzt – für Sonderanwendungen auch R114, R12B1, R13B1, R13 und R503.

Mit Ausnahme von R22 ist die Verwendung dieser Stoffe in Industrieländern nicht mehr erlaubt. Allerdings gilt in der Europäischen Union auch für R22 ein vorgezogener Ausstieg, der in mehreren Stufen umgesetzt wird (siehe Erläuterungen Seite 8). Der wesentliche Grund für dieses gegenüber internationalen Vereinbarungen sehr frühe Verbot von R22 ist das, wenn auch nur geringe, Ozonabbaupotenzial.

Seit 2010 sind auch in weiteren Ländern Verbotsvorordnungen in Kraft, z. B. in USA.

Daraus ergeben sich erhebliche Auswirkungen auf die gesamte Kälte- und Klimabranche. BITZER ist deshalb die Selbstverpflichtung eingegangen, bei Forschung und Entwicklung alternativer, umweltfreundlicher Systemlösungen eine Vorreiterrolle zu übernehmen.

Obwohl sich die chlorfreien HFKW-Kältemittel R134a, R404A, R507A, R407C, R410A sowie NH_3 und verschiedene Kohlenwasserstoffe bereits etabliert haben, stehen nach wie vor eine Reihe von Aufgaben an. Dies u.a. auch mit Blick auf die Treibhausproblematik. Ziel ist dabei eine deutliche Reduzierung von direkten Emissionen auf Grund von Kältemittelverlusten und von indirekten Emissionen durch besonders effiziente Anlagentechnik.

Dazu besteht eine enge Zusammenarbeit mit wissenschaftlichen Instituten, der Kältemittel- und Ölindustrie, weiteren Komponentenherstellern, Fachverbänden sowie innovativen Kälte- und Klimafachbetrieben.

Eine große Anzahl von Entwicklungsaufgaben konnte abgeschlossen werden; für die verschiedenen Alternativ-Kältemittel steht eine umfassende Palette an optimierten Verdichtern und Apparaten zur Verfügung.

Neben den Entwicklungsprojekten unterstützt BITZER aktiv gesetzliche Vorhaben und Selbstverpflichtungen zum verantwortlichen Umgang mit Kältemitteln sowie zur Effizienzsteigerung von Komponenten und Systemen.

Der folgende Bericht befasst sich mit den potenziellen Möglichkeiten eines kurz- bis mittelfristigen Wechsels zu umweltfreundlichen Kältemitteln in mittleren und größeren gewerblichen Kälte- und Klimaanlageanlagen. Es wird zudem über bereits vorliegende Erfahrungen und die sich ergebenden Konsequenzen in der Anlagentechnik berichtet.



Die Ergebnisse verschiedener Studien belegen, dass die im Gewerbebereich üblichen Kompressions-Kälteanlagen bis zu einer Nutztemperatur von etwa -40°C allen anderen Verfahren in der Wirtschaftlichkeit überlegen sind.

Allerdings kommt dabei auch der Auswahl des Alternativ-Kältemittels und der Systemausführung eine besondere Bedeutung zu. Neben der Forderung nach Substanzen ohne Ozonabbaupotenzial ($\text{ODP} = 0$) wird insbesondere der Energiebedarf eines Systems durch seinen indirekten Beitrag zum Treibhauseffekt als wesentliches Kriterium angesehen. Hinzu kommt das direkte Treibhauspotenzial (GWP) durch Kältemittel-Emission.

Zur qualifizierten Beurteilung eines Systems wurde daher eine Berechnungsmethode entwickelt, mit der die gesamte Auswirkung auf den Treibhauseffekt bewertet werden kann.

Dazu dient der sog. „TEWI-Kennwert“ (**T**otal **E**quivalent **W**arming **I**mpact). Inzwischen wurde noch eine weitergehende Bewertungsmethode unter dem Gesichtspunkt der „Öko-Effizienz“ entwickelt. Hierbei werden sowohl ökologische (u.a. TEWI) als auch ökonomische Kriterien berücksichtigt (weitere Ausführungen siehe Seite 7).

So ist es möglich, dass die umweltrelevante Beurteilung von Kältemitteln – einschließlich der betreffenden Systeme – je nach Einsatzort und Antriebsart unterschiedlich ausfallen kann.

Bei näherer Betrachtung der Substitute auf HFKW-Basis zeigt sich jedoch, dass die Möglichkeiten zum Einsatz direkt vergleichbarer Einstoffkältemittel stark eingeschränkt sind. Relativ günstig ist die Situation bei R12 mit dem Ersatzstoff R134a sowie bei R502 mit R404A und R507A. Kritischer zu bewerten sind Alternativen für die anderen FCKW-Kältemittel und auch für HFCKW wie z.B. R22.

Als direkte Substitute aus der HFKW-Reihe bieten sich zunächst die Kältemittel R32, R125 und R143a an. Auf Grund ihrer Eigenschaften können sie aber nur in Ausnahmefällen als Reinstoffe eingesetzt werden. Wesentliche Kriterien in diesem Zusammenhang sind Brennbarkeit, thermodynamische Eigenschaften und Treibhauseffekt. Weit besser geeignet sind diese Stoffe als Bestandteil von Gemischen (Blends), bei denen die jeweiligen Eigenschaften – abhängig vom Mischungsverhältnis – den Erfordernissen weitgehend angepasst werden können.

Neben den HFKW-Kältemitteln kommen ebenfalls Ammoniak (NH_3) und Kohlenwasserstoffe als Substitute in Betracht. Bei gewerblichen Anwendungen ist deren Verwendung jedoch durch strenge Sicherheitsauflagen eingeschränkt.

Kohlendioxid (CO_2) gewinnt ebenfalls an Bedeutung als Alternativ-Kältemittel und Sekundärfluid. Auf Grund der spezifischen Eigenschaften sind aber auch hiermit einer allgemeinen Anwendung Grenzen gesetzt.

Unterdessen wurden auch sog. „Low GWP“ Kältemittel auf Basis von Fluor-Olefinen (HFO) in diversen Entwicklungsprojekten erforscht und erprobt. Sie können künftig entweder als Reinstoffe oder Bestandteil von Gemischen zur Anwendung kommen.

Die umseitigen Abbildungen zeigen eine strukturelle Übersicht der Alternativ-Kältemittel sowie eine Aufstellung der momentan angebotenen Reinstoffe oder Gemische. Im Anschluss daran werden die einzelnen Themenbereiche behandelt.

Kältemitteldaten, Anwendungsbereiche und Angaben zu Schmierstoffen sind auf den Seiten 36 bis 39 zusammengefasst.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die weniger oder nur regional bekannten Produkte in diese Ausgabe nicht einbezogen, woraus allerdings keine Wertigkeit abzuleiten ist.

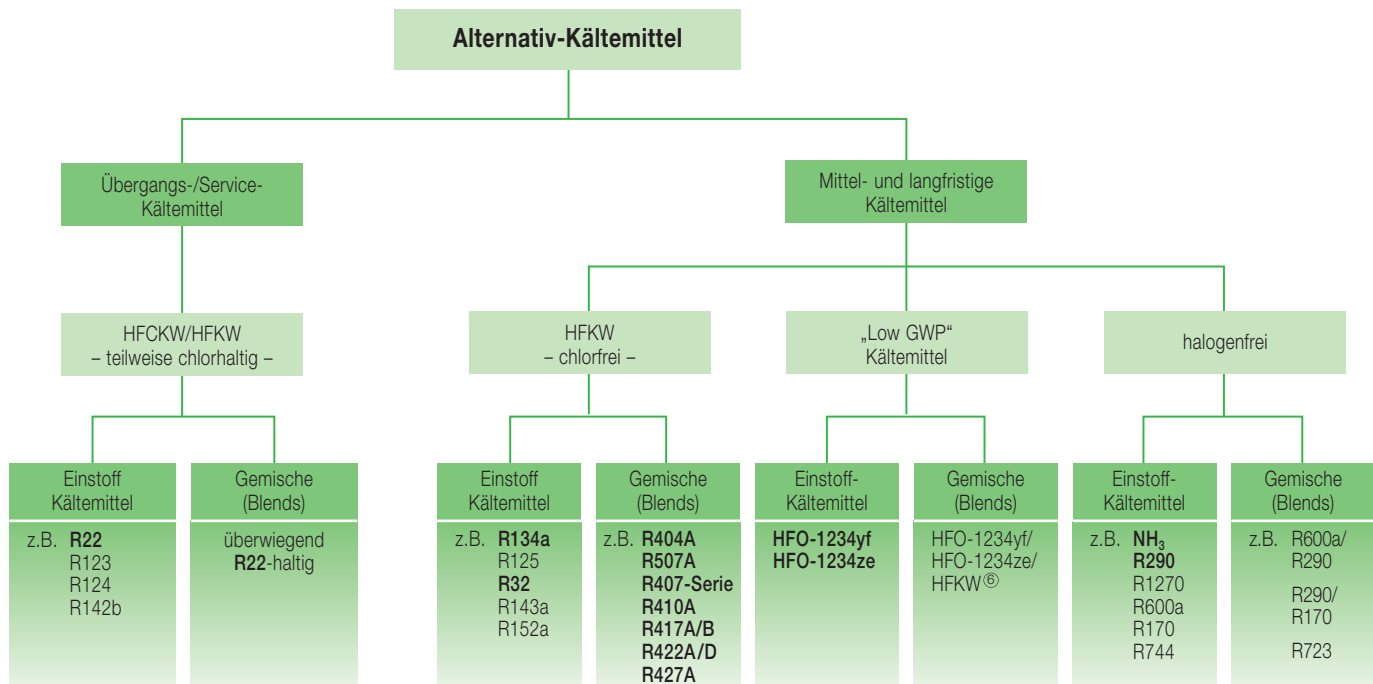


Abb. 1 Strukturelle Einteilung der Alternativ-Kältemittel

Übergangs- / Service-Kältemittel

09.12

Bisherige Kältemittel	Alternativen				
	ASHRAE Hersteller-Klassifizierung	Bezeichnung		Zusammensetzung (bei Gemischen)	Detaillierte Informationen
R12 (R500)	R401A R401B R409A	MP39 MP66 FX56	DuPont DuPont Arkema/Solvay	R22/152a/124 R22/152a/124 R22/124/142b	Seiten 16, 38, 39
R502	R22 R402A R402B R408A	- HP80 HP81 FX10	- DuPont DuPont Arkema	- R22/125/290 R22/125/290 R22/143a/125	Seiten 8, 15, 16, 36...39
R114 R12B1	R124 [Ⓢ] R142b ^{① ③}	- -	- -	- -	Seiten 34, 36...39
R13B1 R13 R503	Alternativen siehe Abb. 3 „Chlorfreie HFKW-Kältemittel“				

Die gelisteten Service-Kältemittel gehören zur Gruppe der HFCKW oder enthalten diese Stoffe als Gemischkomponente. Sie unterliegen deshalb den gleichen gesetzlichen Bestimmungen wie R22 (siehe Seite 8).

Bedingt durch die fortschreitende Sanierung von älteren Anlagen ist die Bedeutung dieser Kältemittel inzwischen deutlich zurückgegangen. Teilweise wurde bereits die Produktion eingestellt. Aus Gründen der Entwicklungsgeschichte von Service-Gemischen werden diese Kältemittel jedoch im vorliegenden Report weiterhin behandelt.

Abb. 2 Alternativen für FCKW-Kältemittel (Übergangs- / Service-Kältemittel)

HFKW- und HFO-Kältemittel

09.12

Bisherige Kältemittel	Alternativen					
	ASHRAE Hersteller-Klassifizierung	Bezeichnung		Zusammensetzung (bei Gemischen)	Detaillierte Informationen	
R12 (R500)	R134a R152a ^① R437A ^④	– ISCEON MO49 Plus	DuPont	R125/134a/600/601	Seiten 9...11, 16, 36...39	
	HFO-1234yf(ze) ^⑥ – –	verschiedene Opteon® XP-10 ^⑥ Solstice N-13 ^⑥	Du Pont Honeywell	nicht veröffentlicht nicht veröffentlicht	Seiten 11, 12 Seiten 23, 24	
R502/R22	R404A ^⑦ R507A ^⑦ R422A	verschiedene verschiedene ISCEON MO79	DuPont	R143a/R125/R134a R143a/125 R125/134a/600a	Seiten 17...19, 36...39	
R22 ^⑦	R407A R407C ^⑦ R407F R410A ^⑦ R417A R417B R422D R427A R438A	verschiedene Performax LT verschiedene ISCEON MO59 Sol Kane 22L ISCEON MO29 Forane 427A ISCEON MO99	Mexichem, Arkema Honeywell DuPont Solvay DuPont Arkema DuPont	R32/125/134a R32/125/134a R32/125/134a R32/125 R125/134a/600 R125/134a/600 R125/134a/600a R32/125/143a/134a R32/125/134a/600/601a	Seiten 18...23, 36...39	
	R114 R12B1	R236fa R227ea	– –	– –	Seiten 34, 36...39	
	R13B1	R410A –	verschiedene ISCEON MO89	DuPont	R32/125 R125/218/290	Seiten 35, 36...39
	R13 R503	R23 R508A R508B	– KLEA 508A Suva 95	Mexichem DuPont	– R23/116 R23/116	Seiten 35, 36...39

Abb. 3 Alternativen für FCKW- und HFCKW-Kältemittel (chorfreie HFKW und HFO Kältemittel)

Halogenfreie Kältemittel

09.12

Bisherige Kältemittel	Alternativen			
	ASHRAE Hersteller-Klassifizierung	Bezeichnung	Formel	Detaillierte Informationen
R12 (R500)	R290/600a ^① R600a ^{①③}	– –	C ₃ H ₈ /C ₄ H ₁₀ C ₄ H ₁₀	Seiten 27, 36...39
R22 (R502)	R717 ^{①②} R723 ^{①②⑤} R290 ^① R1270 ^①	– – – –	NH ₃ NH ₃ + R-E170 C ₃ H ₈ C ₃ H ₆	Seiten 25...29, 36...39
R114 R12B1	R600a ^①	–	C ₄ H ₁₀	Seiten 34, 36...39
R13B1	keine direkte Alternative verfügbar			
R13 R503	R170 ^①	–	C ₂ H ₆	Seiten 35, 36...39
Diverse	R744 ^③	–	CO ₂	Seiten 30...33, 36...39

Abb. 4 Alternativen für FCKW- und HFCKW-Kältemittel (halogenfreie Kältemittel)

Erläuterungen zu Abb. 2 bis 4

① Brennbar
② Toxisch

③ Größere Differenzen in Kälteleistung und Drucklage zu bisherigem Kältemittel
④ Service-Kältemittel mit ODP = 0

⑤ Azeotrop
⑥ In Entwicklungs- und Erprobungsphase

⑦ „Low GWP“ Alternativen siehe Seite 23

Treibhauseffekt und TEWI-Kennwert

Wie eingangs bereits erläutert wurde, ist eine Berechnungsmethode entwickelt worden, mit der die Auswirkungen auf den Treibhauseffekt beim Betrieb von Kälteanlagen individuell beurteilt werden können (TEWI = Total Equivalent Warming Impact).

Alle halogenierten Kältemittel, einschließlich der chlorfreien HFKW, zählen zur Kategorie der Treibhausgase. Eine Emission dieser Stoffe trägt zum Treibhauseffekt bei. Im Vergleich zu CO₂ – dem in der Atmosphäre (neben Wasserdampf) überwiegenden Treibhausgas – sind die Auswirkungen allerdings beträchtlich höher. So ist z.B. die Emission von 1 kg R134a (Zeithorizont 100 Jahre) etwa gleichzusetzen mit 1430 kg CO₂ (GWP₁₀₀ = 1430).

Schon aus diesem Sachverhalt wird ersichtlich, dass eine Verminderung von Kältemittelverlusten zu den wesentlichen Aufgaben der Zukunft gehören muss.

Dem gegenüber ist der höchste Anteil am Treibhauseffekt einer Kälteanlage die indirekte CO₂-Emission durch Energieerzeugung. Bedingt durch den hohen Anteil fossiler Brennstoffe in Kraftwerken liegt die freigesetzte CO₂-Masse – im europäischen Durchschnitt – bei etwa 0,6 kg pro kWh elektrischer Energie. Über die gesamte Lebensdauer einer Anlage resultiert daraus ein erheblicher Treibhauseffekt.

Wegen des hohen Anteils an der Gesamtbilanz besteht deshalb neben der Forderung nach Alternativ-Kältemitteln mit günstiger (thermodynamischer) Energiebilanz auch ein verstärkter Zwang zum **Einsatz hocheffizienter Verdichter** und Zusatzaggregate sowie optimierter Systemkomponenten.

Beim Vergleich verschiedener Verdichterbauarten kann der Unterschied der indirekten CO₂-Emission (durch Energiebedarf) durchaus höher sein als die gesamten Auswirkungen durch Kältemittelverluste.

Abb. 5 zeigt eine übliche Formel zur Berechnung des TEWI-Kennwertes, in der die jeweiligen Einflussbereiche entsprechend unterteilt sind.

Ergänzend dazu zeigt Abb. 6 anhand eines Beispiels (Normalkühlung mit R134a) die Verhältnisse von TEWI-Kennwerten bei

unterschiedlichen Kältemittelfüllmengen (Leckverlusten) und Energiebedarfswerten.

In diesem Beispiel wird vereinfachend von einer pauschalen Leckrate als Prozentsatz der Kältemittelfüllung ausgegangen. Bekanntlich streuen die effektiven Werte in der Praxis sehr stark, wobei das potenzielle Risiko bei individuell gebauten und weit verzweigten Systemen besonders hoch ist.

Zur Reduzierung von Treibhausgas-Emissionen werden weltweit große Anstrengungen unternommen und auch teilweise schon gesetzliche Verordnungen eingeleitet. Für den Bereich der EU gilt seit Juli 2007 eine gesetzliche "Verordnung über bestimmte fluorierte Treibhausgase" (Nr. 842/2006), die auch für Kälte- und Klimaanlage strenge Anforderungen festschreibt. Die Verordnung ist derzeit unter Revision.

TEWI = TOTAL EQUIVALENT WARMING IMPACT

$$TEWI = (GWP \times L \times n) + (GWP \times m [1 - \alpha_{\text{recovery}}]) + (n \times E_{\text{annual}} \times \beta)$$

← Leckage →

← direkter Treibhauseffekt →

← Rückgewinnungsverluste →

← indirekter Treibhauseffekt →

← Energiebedarf →

← indirekter Treibhauseffekt →

GWP	= Treibhauspotenzial	[CO ₂ -Äquivalent nach IPCC IV]
L	= Leckrate pro Jahr	[kg]
n	= Betriebszeit der Anlage	[Jahre]
m	= Anlagenfüllgewicht	[kg]
α_{recovery}	= Recycling-Factor	
E_{annual}	= Energiebedarf pro Jahr	[kWh]
β	= CO ₂ -Emission pro kWh	(Energie-Mix)

Abb. 5 Berechnungsmethode für TEWI-Kennwerte

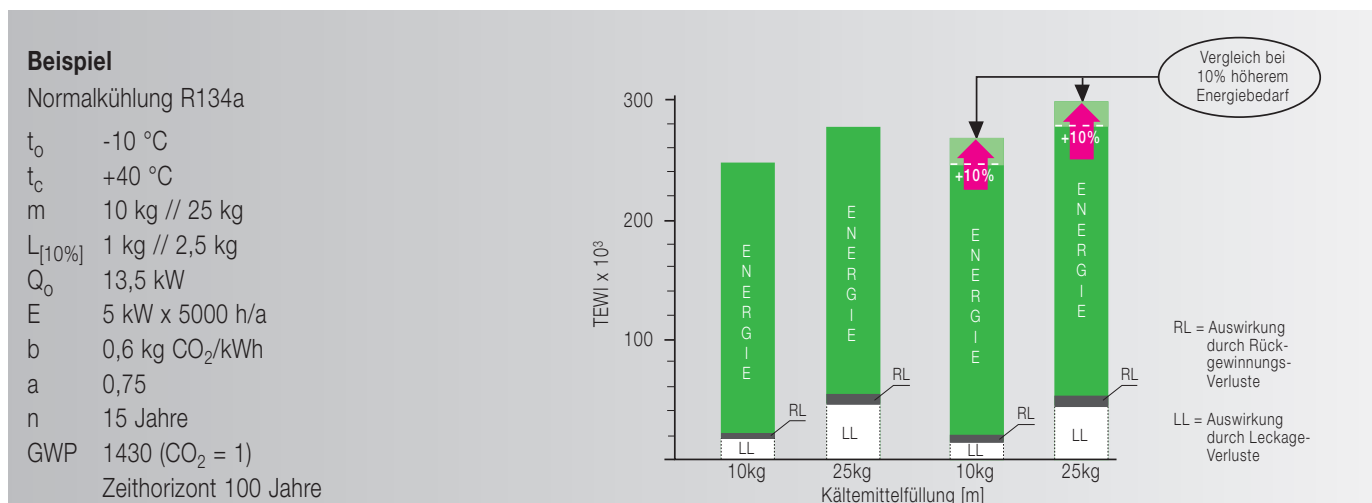


Abb. 6 Vergleich von TEWI-Kennwerten (Beispiel)

Öko-Effizienz

Wie zuvor beschrieben, berücksichtigt eine Bewertung auf Basis des TEWI-Kennwerts die Auswirkungen auf den Treibhauseffekt während der Betriebsperiode einer Kälte-, Klima- oder Wärmepumpenanlage. Die gesamten ökologischen und ökonomischen Aspekte werden dabei aber nicht betrachtet.

Bei einer Bewertung von Technologien wie auch bei Entscheidungen über Investitionen haben jedoch neben ökologischen auch ökonomische Aspekte einen bedeutenden Stellenwert. So führt bei technischen Systemen die Reduzierung von Umweltlasten häufig zu hohen Kosten, geringe Kosten gehen vielfach mit verstärkten Auswirkungen auf die Umwelt einher. Dabei stehen in Unternehmen häufig die Investitionen im Vordergrund, hingegen werden sie bei der Diskussion um die Minimierung der Umweltprobleme oft vernachlässigt.

Mit Blick auf eine objektivere Beurteilung wurden in 2005 und 2010 Studien* vorgestellt, die am Beispiel von Supermarktkälteanlagen ein Konzept zur Bewertung der **Öko-Effizienz** beschreiben. Basis dafür ist das Verhältnis von Wertschöpfung (wirt-

schaftlicher Wert eines Produktes) zu entstehenden Umweltlasten.

Bei diesem Bewertungssystem wird der gesamte Lebenszyklus eines Systems betrachtet und zwar hinsichtlich:

- ❑ ökologischer Leistungsfähigkeit nach dem Konzept der Ökobilanzmethode (Life Cycle Assessment) gem. ISO 14040,
- ❑ ökonomischer Leistungsfähigkeit nach dem Ansatz zur Berechnung der Lebenszyklus-Kosten (Life Cycle Cost Analysis).

Dies bedeutet, dass sowohl die gesamten Umweltlasten (u.a. direkte und indirekte Emissionen), wie auch Investitionssumme, Betriebs-, Entsorgungs- und Kapitalkosten in die Betrachtung einfließen.

Bei diesen Studien wurde auch bestätigt, dass eine Steigerung der Öko-Effizienz durch Investitionen in optimierte Anlagentechnik (minimierte Betriebskosten) erreicht werden kann. Dabei spielt auch die Auswahl des Kältemittels und die damit verbundene Systemtechnologie eine gewichtige Rolle.

Die Öko-Effizienz kann in einer graphischen Darstellung illustriert werden (Beispiel, siehe

Abb. 8). Dabei bilden die Ergebnisse der Ökobilanz-Auswertung die x-Werte im Koordinatensystem, während die Resultate aus der Lebenszyklus-Kostenanalyse die zugehörigen y-Werte definieren. Diese Darstellung macht dann deutlich, dass ein System eine umso höhere Öko-Effizienz aufweist, je weiter es im rechten oberen Quadranten liegt – und umgekehrt weniger effizient im linken unteren Sektor.

Die im Koordinatensystem eingezeichneten Diagonalen repräsentieren Linien gleicher Öko-Effizienz. Dies bedeutet, dass Systeme bzw. Prozesse, die sich sowohl in den Lebenszyklus-Kosten als auch in Umweltlasten unterscheiden, durchaus die gleiche Öko-Effizienz aufweisen können.

* Studie 2005: Erstellt von Solvay Management Support GmbH und Solvay Fluor GmbH, Hannover in Zusammenarbeit mit dem Informationszentrum Wärmepumpen und Kältetechnik (IZW), Hannover.

Studie 2010: Erstellt von SKM ENVIROS, UK im Auftrag und in Zusammenarbeit mit EPEE (European Partnership for Energy and Environment).

Beide Arbeiten wurden von einem Expertenkreis aus der Kälteindustrie beratend unterstützt.



Abb. 7 Öko-Effizienz-Konzept

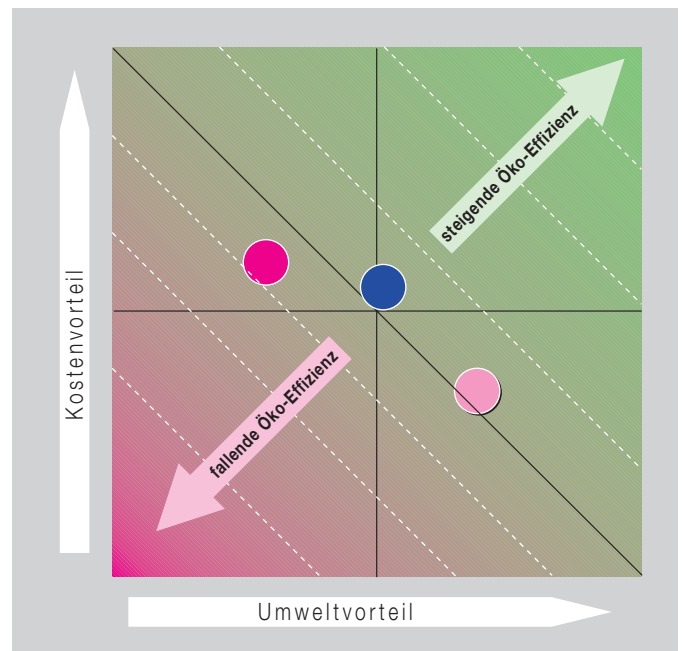


Abb. 8 Beispiel einer Bewertung der Öko-Effizienz

R22 als Übergangskältemittel

Obwohl sich chlorfreie Ersatzstoffe, wie z.B. R134a und R404A/R507A (Abb. 1 und 3) in größerem Umfang durchgesetzt haben, wird R22 international noch in vielen Bereichen – sowohl für Neuinstallationen als auch zur Umrüstung bestehender Anlagen – verwendet.

Gründe liegen in den relativ niedrigen Investitionskosten, besonders im Vergleich zu R134a-Anlagen, aber auch im großen Anwendungsbereich, günstigen thermodynamischen Eigenschaften und niedrigem Energieverbrauch. Hinzu kommt die weltweite Verfügbarkeit von R22 und den dafür erprobten Komponenten, die bei chlorfreien Alternativen noch nicht überall gewährleistet ist.

Trotz der allgemein günstigen Eigenschaften unterliegt R22 wegen seines (wenn auch geringen) Ozonabbau-Potenzials bereits in verschiedenen Regionen Beschränkungen*, die den Einsatz dieses Kältemittels für Neuanlagen und Service regulieren.

Auch hinsichtlich Komponenten und Anlagentechnik ergeben sich eine Reihe von Besonderheiten; dies gilt besonders bei Umrüstung bestehender Anlagen. Im Vergleich zu R12 hat R22 etwa 55% höhere volumetrische Kälteleistung und Drucklagen. Kritisch zu bewerten ist auch die deutlich höhere Druckgastemperatur gegenüber R12 (Abb. 9) und R502.

Ähnliche Verhältnisse in Bezug auf thermische Belastung ergeben sich im Vergleich zu den HFKW-Kältemitteln R134a, R404A/R507A (Seiten 9 und 17).

Resultierende Auslegungskriterien

Auf Grund ihrer hohen Druckgastemperatur sind Tiefkühlanlagen besonders problematisch (thermische Stabilität von Öl und Kältemittel, Gefahr von Säurebildung und Cu-Plattierung). Es sind deshalb spezielle Maßnahmen zu treffen wie zweistufige Verdichtung, kontrollierte Kältemittelspritzung, Zusatzkühlung, Überwachung der Druckgastemperatur, Einschränkung der Sauggasüberhitzung und sehr sorgfältige Montage.

BITZER bietet ein umfassendes Programm an Hubkolben-, Schrauben- und Scrollverdichtern für R22 an.

* In der Bundesrepublik Deutschland und Dänemark seit 01.01.2000, in Schweden seit 1998 nicht mehr für Neuanlagen erlaubt.

Für die anderen EU-Mitgliedstaaten gelten seit 01.01.2001 ebenfalls Einschränkungen. Die betreffenden Maßnahmen sind in der 2009 überarbeiteten Verordnung 1005/2009 der EU-Kommission über Ozon zerstörende Substanzen definiert. Diese Verordnung regelt auch die Verwendung von R22 beim Service für die gesamte EU.

Seit 2010 gelten Verbotssverordnungen auch in weiteren Ländern, u.a. in USA. Informationen zur weltweiten Ausstiegsregelung für R22 sind auch unter www.arap.org/docs/regs.html zu finden.

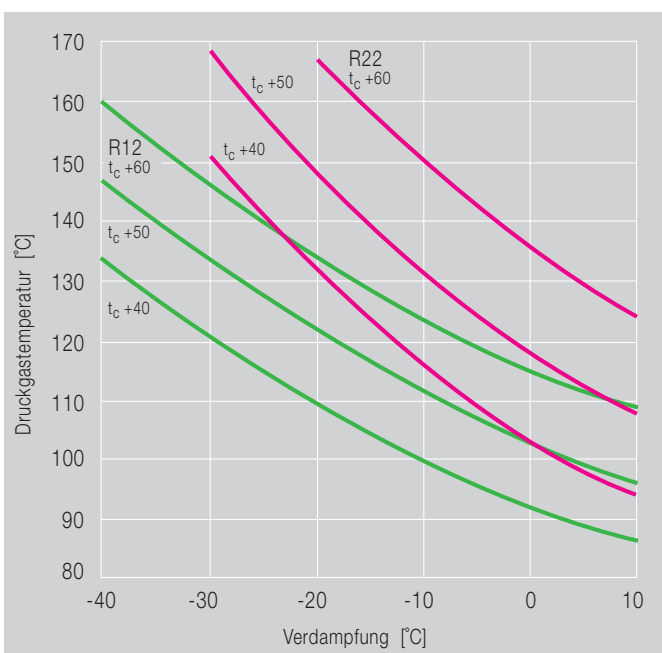


Abb. 9 R12/R22 – Vergleich der Druckgastemperatur eines halbhermetischen Verdichters

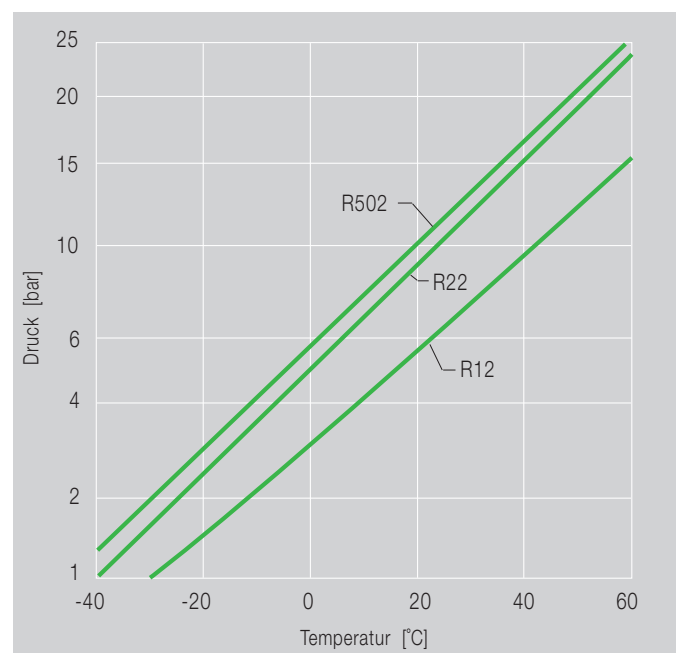


Abb. 10 R12/R22/R502 – Vergleich der Drucklagen

R134a als Ersatzstoff für R12 und R22

R134a war das erste in breiterem Umfang erprobte (chlorfreie / ODP = 0) HFKW-Kältemittel. Es wird inzwischen weltweit in vielen Kälte- und Klimaanlage mit guten Betriebs- erfahrungen eingesetzt. Neben der Verwendung als Reinstoff kommt R134a auch in einer Reihe von Gemischen als Komponente zum Einsatz (siehe auch „Kältemittelgemische“ ab Seite 13).

R134a hat ähnliche thermodynamische Eigenschaften wie R12:

Kälteleistung, Energiebedarf, Temperaturverhalten und Drucklagen sind zumindest im Klima- und Normalkühlbereich vergleichbar. Damit lässt sich dieses Kältemittel für die meisten ehemaligen R12-Anwendungen als Alternative verwenden.

Für verschiedene Anwendungsfälle wird **R134a sogar als R22-Substitut** bevorzugt; ein wesentlicher Grund sind die Beschränkungen des Einsatzes von R22 in Neuanlagen und im Service. Allerdings bedingt die geringere volumetrische Kälteleistung von R134a im Vergleich zu R22 (Abb. 11/2) ein größeres Fördervolumen. Außerdem sind

Einschränkungen in der Anwendung bei tieferen Verdampfungstemperaturen zu berücksichtigen.

Durch umfangreiche Messungen konnte jedoch belegt werden, dass die Leistungswerte von R134a in weiten Bereichen höher sind als die von der Theorie gestützten Voraussagen erwarten ließen. Zudem sind die Betriebstemperaturen (Druckgas, Öl) der Kältemittelverdichter sogar niedriger als mit R12 und liegen wesentlich unterhalb der R22-Werte. Damit ergeben sich besonders weitreichende Anwendungsmöglichkeiten bei Klima- und Normalkühlanlagen sowie Wärmepumpen. Gute Wärmeübertragungswerte – im Gegensatz zu zeotropen Gemischen – in Verdampfern und Verflüssigern begünstigen dabei einen besonders wirtschaftlichen Einsatz.

Schmierstoffe für R134a und andere HFKWs

Bisher übliche Mineral- und Synthetiköle sind mit R134a (und den anderen im Folgenden behandelten HFKWs) nicht mischbar/löslich und werden deshalb im Kältekreislauf nur unzureichend transportiert. Nicht mischbare Öle können sich in den Wärmeaustauschern ablagern und den Wärmeübergang so stark behindern, dass ein Betrieb

der Anlage nicht mehr möglich ist.

Neue Schmierstoffe mit entsprechender Löslichkeit wurden entwickelt und sind inzwischen schon seit vielen Jahren im praktischen Einsatz. Es handelt sich um Schmierstoffe auf der Basis von Polyol-Ester (POE) und Poly-Alkylen-Glykol (PAG).

Sie besitzen ähnliche Schmiereigenschaften wie die bisher üblichen Öle, sind aber in Abhängigkeit von der Kältemittellöslichkeit mehr oder weniger hygroskopisch. Dies bedingt besondere Sorgfalt bei Herstellung (u.a. Trocknung), Transport, Lagerung und beim Befüllen, damit chemische Reaktionen in der Anlage – wie Hydrolyse – vermieden werden.

Öle auf PAG-Basis sind hinsichtlich der Wasseraufnahme besonders kritisch. Außerdem haben sie eine relativ niedrige elektrische Durchschlagfestigkeit und sind schon deshalb weniger für halbhermetische und hermetische Verdichter geeignet. Sie werden deshalb in erster Linie bei PKW-Klimaanlagen mit offenen Verdichtern eingesetzt, wo besondere Anforderungen an die Schmierung und beste Löslichkeit wegen einer hohen Ölzirkulationsrate gefordert sind. Um Kupferplattierung zu vermeiden, werden in diesen Systemen auch keine Buntmetalle verwendet.

Die übrige Kälteindustrie bevorzugt bisher **Esteröle**, mit denen schon umfangreiche

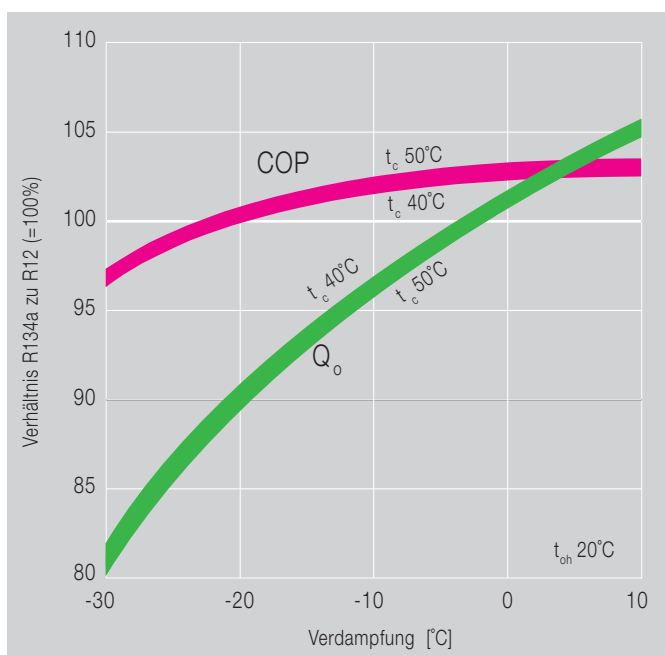


Abb. 11/1 R134a/R12 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

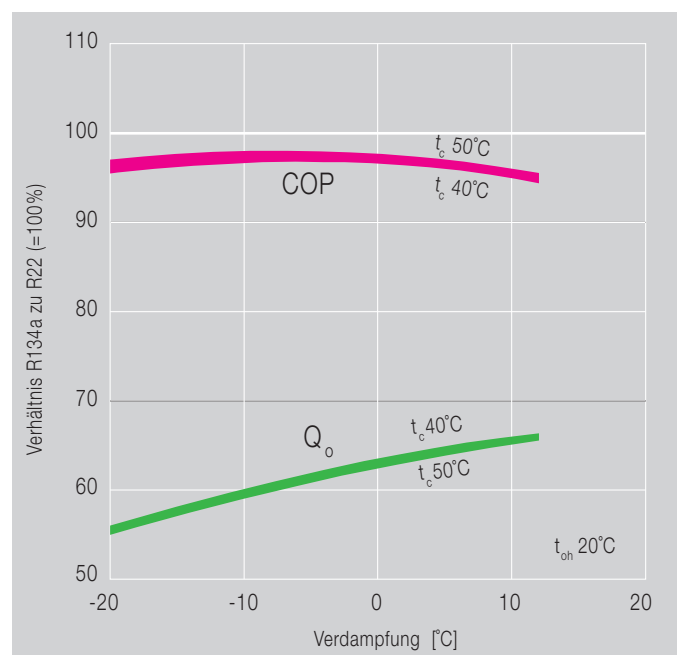


Abb. 11/2 R134a/R22 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

Erfahrungen vorliegen. Die Ergebnisse sind überwiegend positiv, wenn der Wasseranteil im Öl etwa 100 ppm nicht wesentlich übersteigt.

Verdichter für fabrikmäßig gefertigte Klimageräte und Kühlsätze werden inzwischen auch vermehrt mit **Polyvinyl-Ether-Ölen (PVE)** befüllt. Sie sind zwar hygroskopischer als POE, jedoch sehr hydrolysebeständig, thermisch und chemisch stabil, besitzen gute Schmiereigenschaften und hohe elektrische Durchschlagfestigkeit. Im Gegensatz zu POE neigen sie weniger zur Bildung von Metallseifen und bieten damit mehr Sicherheit gegen Verstopfung von Kapillaren.

Resultierende Auslegungs- und Ausführungskriterien

Für R134a sind entsprechend geeignete Verdichter – mit spezieller Ölfüllung – und Anlagenkomponenten erforderlich. Mit Esterölen haben sich die in FCKW-Anlagen üblichen Metallwerkstoffe ebenfalls bewährt; Elastomere müssen teilweise den geänderten Verhältnissen angepasst werden. Dies gilt insbesondere auch bei Einsatz von Schlauchleitungen, die äußerst hohe Anforderungen hinsichtlich Restfeuchte und Permeabilität erfüllen müssen.

Die Anlagen sind besonders sorgfältig zu trocknen und das Befüllen oder der Wechsel des Schmieröls muss ebenfalls mit äußerster Sorgfalt erfolgen. Zudem sind vergleichsweise große Trocknerkapazitäten vorzusehen, die auch auf die geringere Molekülgröße von R134a abgestimmt sein müssen.

Inzwischen liegen langjährige sehr positive Erfahrungen mit R134a und Esterölen vor. BITZER bietet für dieses Kältemittel ein unvergleichlich breites Programm von Hubkolben-, Schrauben- und Scrollverdichtern an.

Umstellung bestehender R12-Anlagen

Dieses Thema wurde anfangs sehr kontrovers diskutiert, verschiedene Umrüstmethode wurden propagiert und angewandt. Heute besteht weitgehende Einigkeit über technisch und ebenfalls wirtschaftlich vertretbare Lösungen.

Hierbei erweisen sich auch die Eigenschaften von Esterölen als vorteilhaft. Sie können unter gewissen Voraussetzungen mit (H)FCKW-Kältemitteln betrieben werden, sind mit Mineralölen mischbar und tolerieren in R134a-Anlagen auch Anteile an Chlor bis zu einigen hundert ppm.

Allerdings ist dabei die Restfeuchte von enormem Einfluss. Es besteht deshalb die

grundsätzliche Forderung nach hochgradigem Evakuieren (Absaugen von Restchlor und Trocknung) und Einsatz groß dimensionierter Trockner. Zweifelhafte Erfahrungen gibt es mit Systemen, deren chemische Stabilität bereits bei R12-Betrieb ungenügend ist (schlechte Wartung, geringe Trocknerkapazität, hohe thermische Belastung). Hier kommt es vielfach zu verstärkter Ablagerung chlorhaltiger Ölzeretzungsprodukte, die dann unter Einwirkung der hochpolaren Mischung aus Esteröl und R134a abgelöst werden und in Verdichter und Regelgeräte gelangen. Schon deshalb sollte eine Umrüstung auf Systeme beschränkt bleiben, die sich in gutem Zustand befinden.

Beschränkungen von R134a in Kfz-Klimaanlagen (MAC)

Eine EU-Richtlinie zu „Emissionen aus Klimaanlagen in Kraftfahrzeugen“ sieht künftig ein Verwendungsverbot von R134a in Neuanlagen vor. Verschiedene Alternativ-Technologien sind bereits in Entwicklung. Siehe hierzu Erläuterungen auf Seiten 11, 12 und 33.

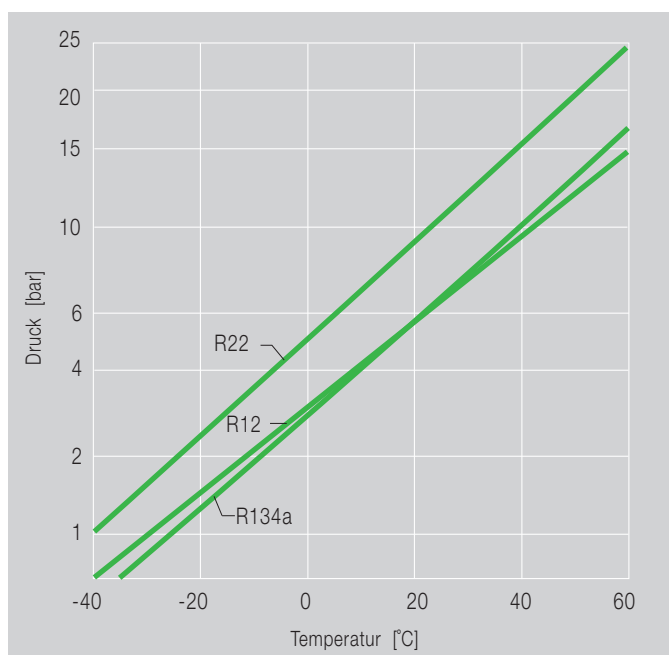


Abb. 12 R134a/R12/R22 – Vergleich der Drucklagen

Ergänzende BITZER-Informationen zum Einsatz von R134a (auch unter <http://www.bitzer.de>)

- Halbhermetische Hubkolbenverdichter KP-104 „ECOLINE Serie“
- Technische Information KT-620 „HFKW-Kältemittel R134a“
- Technische Information KT-510 „Polyolester-Öle für Hubkolbenverdichter“
- Sonderausgabe „Eine neue Generation optimierter Kompakt-Schraubenverdichter für R134a“

Alternativen zu R134a

Bei Kfz-Klimaanlagen mit offenen Verdichtern und Schlauchverbindungen im Kältekreislauf ist das Leckagerisiko ungleich höher als bei stationären Systemen. Mit Blick auf die Reduzierung direkter Emissionen in diesem Anwendungsbereich wurde deshalb eine EU-Richtlinie (2006/40/EG) verabschiedet. Darin werden u.a. im Rahmen von Typgenehmigungen neuer Fahrzeuge ab 2011 nur noch Kältemittel mit einem GWP < 150 zugelassen. Damit scheidet das in diesen Anlagen bisher verwendete R134a (GWP = 1430) aus.

Inzwischen wurden Alternativ-Kältemittel sowie neue Technologien entwickelt und erprobt. In diesem Zusammenhang wurde auch der Einsatz von R152a näher untersucht.

Seit einiger Zeit hat sich jedoch die Automobil-Industrie auf Systemlösungen mit sog. „Low GWP“ Kältemitteln geeinigt. Letztere werden im Folgenden behandelt.

Die lange Zeit für diese Anwendung favorisierte CO₂-Technologie wurde bisher aus verschiedenen Gründen nicht eingeführt (siehe auch Seiten 12 und 33).

R152a – eine Alternative zu R134a (?)

R152a ist im Vergleich zu R134a hinsichtlich volumetrischer Kälteleistung (ca. -5%), Drucklagen (ca. -10%) und Energie-Effizienz sehr ähnlich. Massenstrom, Dampfdichte und damit auch der Druckabfall sind sogar günstiger (ca. -40%).

R152a wird seit vielen Jahren als Komponente in Gemischen, aber bisher nicht als Einstoff-Kältemittel eingesetzt. Besonders vorteilhaft ist das äußerst geringe Treibhauspotenzial (GWP = 124).

R152a ist jedoch brennbar – bedingt durch den geringen Fluor-Anteil – und in Sicherheitsgruppe A2 eingestuft. Damit gelten erhöhte Sicherheitsanforderungen, die individuelle konstruktive Lösungen und Absicherungsmaßnahmen sowie entsprechende Risikoanalysen erfordern.

Aus diesem Grund ist der Einsatz von R152a in Fahrzeug-Klimaanlagen eher unwahrscheinlich.

„Low GWP“ Kältemittel HFO-1234yf und HFO-1234ze(E)

Das Verwendungsverbot von R134a in Kfz-Klimaanlagen innerhalb der EU hat eine Reihe von Forschungsprojekten initiiert. Neben CO₂-Technologie (Seite 33) wurden inzwischen Kältemittel mit sehr geringen GWP-Werten und ähnlichen thermodynamischen Eigenschaften wie R134a entwickelt.

Anfang 2006 wurden zunächst zwei Kältemittel-Gemische unter den Bezeichnungen „Blend H“ (Honeywell) und „DP-1“ (DuPont) vorgestellt. INEOS Fluor folgte mit einer weiteren Variante unter dem Handelsnamen AC-1. Bei allen Kältemitteln handelte es sich im weitesten Sinne um Gemische aus verschiedenen fluorierten Molekülen.

Während der Entwicklungs- und Testphase wurde offensichtlich, dass nicht alle Akzeptanzkriterien erfüllt werden konnten. Weitere Untersuchungen mit diesen Gemischen wurden deshalb eingestellt.

DuPont und Honeywell bündelten daraufhin ihre Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten in einem Joint Venture mit Fokus auf 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (CF₃CF = CH₂). Dieses Kältemittel mit der Bezeichnung HFO-1234yf gehört zur Gruppe der Fluorolefine mit chemischer Doppelbindung.

Das Treibhauspotenzial ist außerordentlich gering (GWP₁₀₀ = 4). Dies hängt mit der raschen Zersetzung in der Atmosphäre zusammen. Hieraus ergeben sich allerdings gewisse Bedenken hinsichtlich der Langzeitstabilität im Kältekreislauf unter realen Bedingungen. Umfangreiche Tests haben jedoch gezeigt, dass die für Kfz-Klimaanlagen geforderte Stabilität erfüllt wird.

Basierend auf Messungen nach ASTM 681 ist HFO-1234yf schwer entflammbar, dabei liegt die erforderliche Zündenergie wesentlich höher als z.B. bei R152a. Wegen seiner geringen Flammgeschwindigkeit und der hohen Zündenergie erfolgte eine Einstufung unter der neuen Sicherheitsgruppe „A2L“ nach ISO 817. In umfangreichen Testreihen konnte inzwischen ermittelt werden, dass die mäßige Entflammbarkeit für Kfz-Klimaanwendungen kein besonderes Hindernis darstellt.

Toxizitätsuntersuchungen zeigen sehr positive Ergebnisse. Gleiches gilt für Verträglichkeitstests mit den im Kältekreislauf verwendeten Kunststoff- und Elastomermaterialien sowie Schmierstoffen.

Die bisher in Labor- und Feldversuchen gewonnenen Betriebserfahrungen geben Anlass für eine positive Bewertung, insbesondere mit Blick auf das Leistungs- und Effizienzverhalten. Kälteleistung und Leistungszahl (COP) liegen bei den üblichen Anwendungsbereichen des Kfz-Klimabetriebs innerhalb einer Bandbreite von etwa 5% im Vergleich zu R134a. Bei entsprechender Anpassung des Systems kann deshalb dieselbe Leistung und Effizienz wie mit R134a erreicht werden.

Kritische Temperatur und Drucklagen sind ebenfalls ähnlich, Dampfdichten und Massenstrom etwa 20% höher. Die Druckgastemperatur ist bei dieser Anwendung bis zu 10 K niedriger.

Mit Blick auf die relativ einfache Umstellung von Kfz-Klimaanlagen hat sich deshalb

diese Technologie gegenüber den im Wettbewerb stehenden CO₂-Systemen durchgesetzt.

Der Einsatz von HFO-1234yf in anderen mobilen Klimaanwendungen wird ebenfalls in Erwägung gezogen, ebenso in stationären Klima- und Wärmepumpensystemen. Zu berücksichtigen sind dabei jedoch die Füllmengenbegrenzungen für A2(L) Kältemittel (z.B. EN378), die den Einsatz entsprechend einschränken. Hinzu kommen noch Fragen zur Langzeitstabilität im Kältekreislauf bei den üblicherweise sehr langen Lebenszyklen solcher Anlagen.

Für Anwendungen, die den Betrieb mit Kältemitteln der Sicherheitsgruppe A1 (weder brennbar noch toxisch) erfordern, wurden bereits R134a-Alternativen mit geringem GWP auf Basis von HFO/HFKW-Gemischen entwickelt. Sie werden seit einiger Zeit in realen Anlagen erprobt.

Weitere Informationen hierzu siehe Seite 23, „HFO/HFKW-Gemische“.

Aus der Gruppe der Fluor-Olefine steht eine weitere Substanz mit der Bezeichnung HFO-1234ze(E) zur Verfügung, die bisher vorwiegend als Treibmittel für PU-Schaum und Aerosol verwendet wurde. HFO-1234ze(E) unterscheidet sich von HFO-1234yf durch eine andere Molekülstruktur. Die thermodynamischen Eigenschaften bieten auch günstige Voraussetzungen zur Verwendung als Kältemittel. Das Treibhauspotenzial ist ebenfalls sehr gering (GWP₁₀₀ = 6).

Volumetrische Kälteleistung und Drucklagen liegen im Vergleich zu HFO-1234yf bei ca. 75%. Damit ist HFO-1234ze(E) u.a. ein potenzieller Kandidat für Hochtemperatursysteme. Weitere Informationen hierzu siehe Seite 34, „Sonderanwendungen“.

Kältemittelgemische (Blends)

Kältemittel auf Gemischbasis wurden entwickelt, um sowohl für Servicezwecke als auch für Neuanlagen, in ihren Eigenschaften direkt vergleichbare Alternativen zu den bisher verwendeten Substanzen anzubieten.

Obwohl sich die Situation etwas bereinigt hat, ist die Angebotspalette noch sehr umfangreich.

Grundsätzlich muss zwischen drei Kategorien unterschieden werden:

1. Übergangs- bzw. Service-Gemische, die meistens das HFCKW R22 als wesentlichen Bestandteil enthalten. Sie sind primär – im Hinblick auf das Verwendungsverbot von R502, R12 und anderen FCKW – als **Service-Kältemittel für ältere Anlagen** vorgesehen.

Entsprechende Produkte werden von verschiedenen Herstellern angeboten, praktische Erfahrungen über notwendige Schritte bei Umrüstprozeduren sind vorhanden. Für den Einsatz dieser Gemische gelten allerdings die gleichen gesetzlichen Bestimmungen und Ausstiegsregelungen wie für R22 (siehe Seite 8).

2. HFKW-Gemische als Ersatzstoffe für die Kältemittel R502, R22, R13B1 und R503. Insbesondere R404A, R507A, R407C und R410A werden bereits in größerem Umfang eingesetzt.

Eine Gruppe dieser HFKW-Gemische enthält auch Zusätze an Kohlenwasserstoffen. Letztere haben eine verbesserte Löslichkeit mit Schmierstoffen und ermöglichen unter bestimmten Voraussetzungen den Einsatz konventioneller Öle. Damit ergibt sich vielfach die Möglichkeit zur Umstellung bestehender (H)FCKW-Anlagen auf chlorfreie Kältemittel (ODP = 0) ohne die Notwendigkeit eines Ölwechsels.

3. HFO/HFKW-Gemische als Nachfolge-Generation von HFKW-Kältemitteln. Es handelt sich dabei um Gemische von neuen „Low GWP“ Kältemitteln (z.B. R1234yf) mit HFKWs. Wesentliches Ziel ist dabei eine weitere Senkung des Treibhauspotenzials (GWP) gegenüber etablierten halogenierten Substanzen (siehe Seite 23).

Mehrstoffgemische haben bereits eine längere Tradition in der Kältetechnik. Dabei wird zwischen sog. „Azeotropen“ (z.B. R502, R507A) – mit einem thermodynamischen Verhalten ähnlich den Einstoffkältemitteln – und „Zeotropen“ – mit „gleitender“ Phasenänderung – unterschieden (siehe auch nächster Abschnitt). Die Entwicklung von „Zeotropen“ konzentrierte sich hauptsächlich auf Sonderanwendungen in Tieftemperatur- und Wärmepumpensystemen. Real ausgeführte Anlagen blieben aber eher die Ausnahme. Eine etwas häufigere Praxis war allerdings schon früher die Zumischung von R12 zu R22 zur Verbesserung des Ölrückflusses und zur Reduzierung der Druckgastemperatur bei höheren Druckverhältnissen. Üblich war auch die Zugabe von R22 in R12-Systeme zur Erhöhung der Leistung oder von Kohlenwasserstoffen im Extratiefenbereich zum verbesserten Öltransport.

Diese Möglichkeit zur spezifischen „Formulierung“ bestimmter Eigenschaften war wesentlicher Anlass für die Entwicklung einer neuen Generation von Gemischen.

Wie bereits zuvor erwähnt wurde, gibt es in der Reihe chlorfreier Einstoffkältemittel keine direkt vergleichbaren Alternativen zu R502 und R22. Eine ähnliche Situation besteht für R13B1 und R503. Falls aber Brennbarkeit nicht akzeptabel und toxikologische Unbedenklichkeit verlangt ist, zudem Anwendungsbereiche, Kälteleistung, Leistungszahl, Druck- und Temperaturbedingungen vergleichbar sein sollen, bleiben als längerfristige Substitute für viele Anwendungen nur Gemische.

Vorrangig waren zunächst Ersatzstoffe für R502, das in größerem Umfang verwendet wurde und bereits in allen Industrieländern von Restriktionen betroffen ist. Die nachfolgenden Ausführungen befassen sich deshalb zunächst mit den etablierten Alternativen für dieses Kältemittel und den Ergebnissen der umfangreichen Anwendungen in realen Anlagen.

Ein weiterer Schwerpunkt sind **Alternativen für R22**.

BITZER kann auf weitreichende Erfahrungen mit der neuen Gemisch-Generation verweisen. Bereits sehr früh wurde mit Labor- und Feldversuchen begonnen und damit die Grundlage für eine Optimierung der Mischungsverhältnisse und Erprobung geeigneter Schmierstoffe geschaffen. Auf dieser Basis konnte dann schon 1991 eine größere Supermarktanlage – mit 4 BITZER Halbhermetiks im Parallelverbund – in Betrieb genommen werden. Die Anwendung dieser Gemische bei unterschiedlichsten Systemvarianten ist bereits seit Jahren Stand der Technik – mit allgemein guten Erfahrungen.

Allgemeine Eigenschaften zeotroper Gemische

Im Gegensatz zu azeotropen Gemischen (z.B. R502, R507A), die sich beim Sieden- und Verflüssigungsvorgang wie Einstoffkältemittel verhalten (konstante Temperatur), erfolgt die Phasenänderung bei zeotropen Fluiden „gleitend“ über ein gewisses Temperaturband.

Dieser „Temperaturgleit“ kann mehr oder weniger stark ausgeprägt sein; er ist wesentlich abhängig von den Siedepunktslagen und den prozentualen Anteilen der Einzelkomponenten. Abhängig von den effektiven „Gleit“-Werten werden auch ergänzende Begriffsdefinitionen, wie z.B. semi-azeotrop (nahe-azeotrop) – unterhalb von 1 K Bandbreite –, verwendet.

In der Praxis bedeutet dieses Verhalten einen geringfügigen Temperaturanstieg bereits in der Verdampfungsphase und eine Temperaturabnahme bei der Verflüssigung. Anders ausgedrückt: Bezogen auf einen bestimmten Druckzustand sind die resultierenden Sättigungstemperaturen in Flüssigkeits- und Dampfphase unterschiedlich (Abb. 13).

Um eine weitgehende Vergleichbarkeit mit Einstoffkältemitteln zu ermöglichen, wurden Verdampfungs- und Verflüssigungstemperatur bisher häufig als Mittelwerte definiert. Die Konsequenz dabei ist jedoch, dass gemessene Unterkühlungs- und Überhitzungszustände – bezogen auf die Mittelwerte – nicht real sind. Die effektive Diffe-

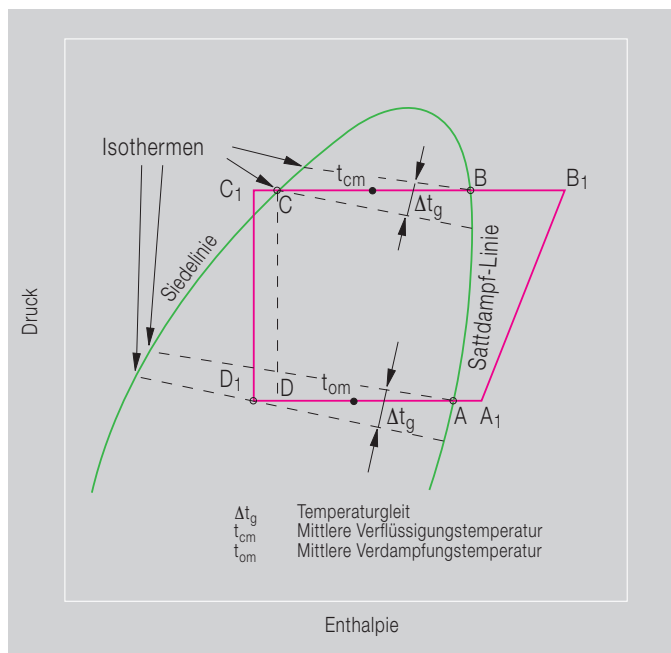


Abb. 13 Verhältnisse bei Verdampfung und Verflüssigung zeotroper Gemische

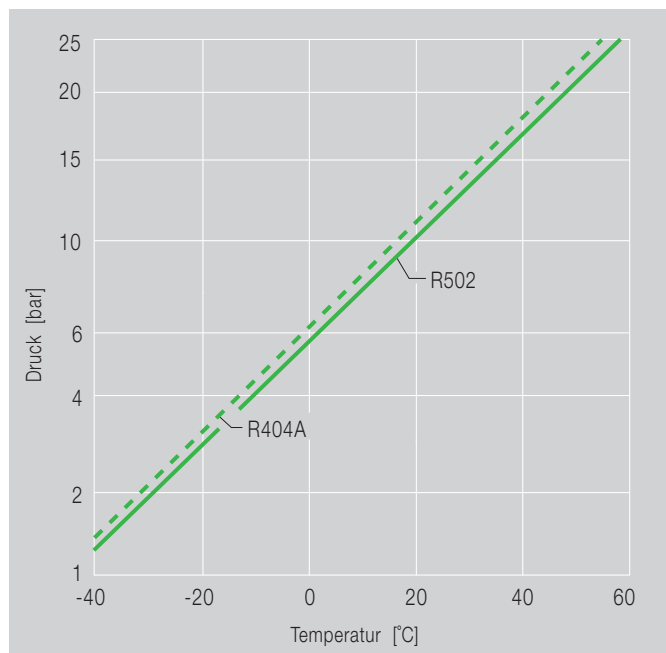


Abb. 14 Drucklagen von R404A im Vergleich zu R502

renz, basierend auf Sattdampf- bzw. Siedetemperatur, ist jeweils geringer. Diese Zusammenhänge sind für die Beurteilung der Mindestüberhitzung am Verdichtereintritt (üblicherweise 5 bis 7 K) und den Zustand der Flüssigkeit nach dem Sammler (Dampfblasen) von wesentlicher Bedeutung. Im Hinblick auf eine eindeutig nachvollziehbare Definition der Verdichterleistung werden international die überarbeiteten Normen EN 12900 und ARI540 angewandt. Die Verdampfungs- und Verflüssigungstemperaturen sind dort jeweils auf Sattdampfzustände bezogen.

- Verdampfungstemperatur entsprechend Punkt A (Abb. 13)
- Verflüssigungstemperatur entsprechend Punkt B (Abb. 13)

In diesem Fall wird auch die Bewertung der effektiven Überhitzungs- und Unterkühlungstemperatur einfacher.

Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die tatsächliche Kälteleistung höher ist als eine auf dieser Basis dokumentierte Ver-

dichterleistung. Dies ist u.a. bedingt durch eine effektiv niedrigere Temperatur am Verdampfeintritt.

Eine weitere Eigenschaft zeotroper Kältemittel ist die potenzielle Konzentrationsverschiebung bei Leckagen. Kältemittelaustritt in der reinen Gas- und Flüssigkeitsphase ist weitgehend unkritisch. Weit bedeutsamer sind Leckagen im Zweiphasengebiet – z. B. nach dem Expansionsventil, im Verdampfer, Verflüssiger und Flüssigkeitssammler. Es ist deshalb zu empfehlen, in diesen Bereichen möglichst Löt- oder Schweißverbindungen vorzusehen.

Erweiterte Untersuchungen haben inzwischen gezeigt, dass Leckagen weniger gravierende Auswirkungen haben als ursprünglich angenommen wurde. Sicher ist jedenfalls, dass sich bei den nachfolgend näher behandelten Stoffen der Sicherheitsgruppe A1 (siehe Seite 36) weder innerhalb noch außerhalb des Kreislaufes brennbare Gemische entwickeln können. Allein durch Nachfüllen mit dem Originalkältemittel sind bei Kältemitteln mit geringem Temperatur-

gleit weitgehend ähnliche Betriebsbedingungen und Leistungswerte zu erreichen wie zuvor.

Für den praktischen Umgang mit Gemischen gibt es noch weitere Richtlinien bzw. Empfehlungen:

- Das System muss immer mit Flüssigkeit befüllt werden. Bei gasförmiger Entnahme aus dem Füllzylinder können Konzentrationsverschiebungen auftreten.
- Nachdem alle Gemische mindestens eine brennbare Komponente enthalten, ist Luftzutritt ins System zu vermeiden. Unter Überdruck und beim Evakuieren kann bei zu hohem Luftanteil eine kritische Verschiebung der Zündgrenze entstehen.
- Der Einsatz von Gemischen mit deutlich ausgeprägtem Temperaturgleit ist in Anlagen mit überflutetem Verdampfer nicht zu empfehlen. Es sind starke Konzentrationsverschiebungen im Verdampfer und damit auch im zirkulierenden Massenstrom zu erwarten.

Service-Gemische mit der Basiskomponente R22* als Ersatzstoffe für R502

Bedingt durch die fortschreitende Sanierung von älteren Anlagen ist die Bedeutung dieser Kältemittel inzwischen deutlich zurückgegangen. Teilweise wurde bereits die Produktion eingestellt. Aus Gründen der Entwicklungsgeschichte von Service-Gemischen werden diese Kältemittel jedoch im vorliegenden Report weiterhin behandelt.

Diese Kältemittel gehören zur Gruppe der „Service-Gemische“ und werden unter den Bezeichnungen R402A/R402B* (HP80/HP81 – DuPont), R403A/R403B* (vormals ISCEON 69S/69L) und R408A* („Forane“ FX10 – Arkema) angeboten.

Wesentlicher Bestandteil ist jeweils R22, dessen hohe Druckgastemperatur durch Zugabe von chlorfreien Stoffen mit sehr niedrigem Adiabatenexponent (z.B. R125, R143a, R218) deutlich abgesenkt wird. Charakteristisches Merkmal dieser Zusätze ist ein besonders hoher Massenstrom, der in der Mischung eine weitgehende Angleichung an die Verhältnisse von R502 ermöglicht.

Zum Zwecke einer besseren Löslichkeit mit herkömmlichen Schmierstoffen wird bei

R402A/B und R403A/B noch R290 (Propan) als dritte Komponente verwendet – Kohlenwasserstoffe haben ein besonders gutes Löslichkeitsverhalten.

Bei diesen beiden Gemischen werden auch jeweils unterschiedliche Varianten angeboten. Bei Optimierung der Gemischverhältnisse hinsichtlich identischer Kälteleistung wie R502 ergaben die Labormessungen eine noch deutlich überhöhte Druckgastemperatur (Abb. 15), die vor allem bei großer Sauggasüberhitzung (z.B. Supermarktanwendung) Einschränkungen im Einsatzbereich zur Folge hat.

Andererseits bewirkt ein höherer Anteil von R125 bzw. R218 – zur Absenkung der Druckgastemperatur auf das Niveau von R502 – etwas höhere Kälteleistung (Abb.16).

Hinsichtlich der Materialverträglichkeit sind die Gemische ähnlich zu beurteilen wie (H)FCKW-Kältemittel. Auch die Verwendung konventioneller Kältemaschinenöle (teil- oder vollsynthetisch) ist wegen des R22- und R290-Anteils möglich.

Neben diesen positiven Aspekten gibt es auch nachteilige Gesichtspunkte. Auch diese Stoffe sind nur als zeitlich begrenzte Alternativen anzusehen. Der R22-Anteil hat ein, wenn auch geringes, Ozongefährdungspotenzial. Weiterhin weisen die Zusatzkom-

ponenten R125, R143a und R218 einen vergleichsweise hohen Treibhauseffekt auf.

Resultierende Auslegungskriterien/ Umstellung bestehender R502-Anlagen

Verdichter und die auf R502 abgestimmten Zusatzkomponenten können in den meisten Fällen im System verbleiben.

Zu berücksichtigen sind jedoch die Einschränkungen im Anwendungsbereich: Höhere Druckgastemperatur als R502 für R402B**, R403A** und R408A** bzw. höhere Drucklagen bei R402A** und R403B**.

Wegen des guten Löslichkeitsverhaltens von R22 und R290 besteht eine erhöhte Gefahr, dass nach Umstellung der Anlage eventuelle Ablagerungen chlorhaltiger Ölzersetzungsprodukte abgelöst werden und in Verdichter und Regelgeräte gelangen. Besonders gefährdet in dieser Hinsicht sind Systeme, deren chemische Stabilität bereits bei R502-Betrieb ungenügend ist (schlechte Wartung, geringe Trocknerkapazität, hohe thermische Belastung). Es sollten deshalb bei der Umstellung reichlich dimensionierte Sauggasfilter und Flüssigkeitstrockner zur

* Beim Einsatz R22-haltiger Blends sind die gesetzlichen Bestimmungen zu beachten, siehe auch Seite 8.

** Klassifizierung nach ASHRAE-Nomenklatur.

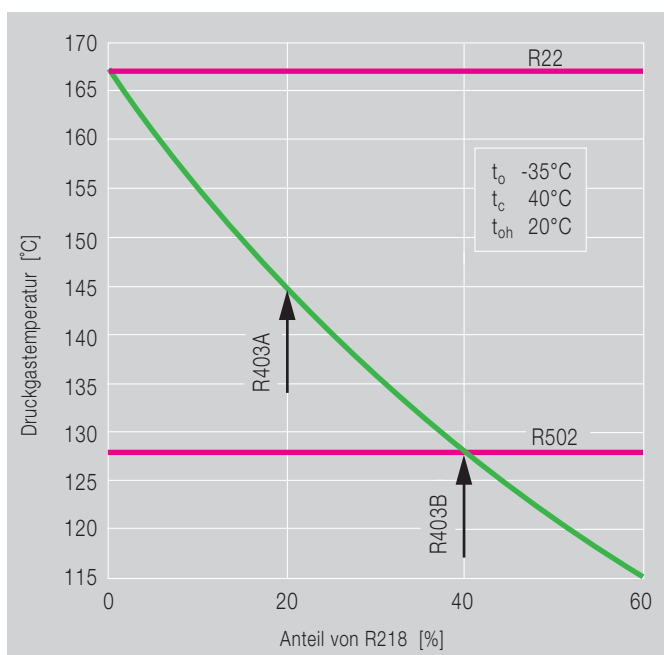


Abb. 15 Auswirkungen der Gemischvariation auf die Druckgastemperatur (Beispiel: R22/R218/R290)

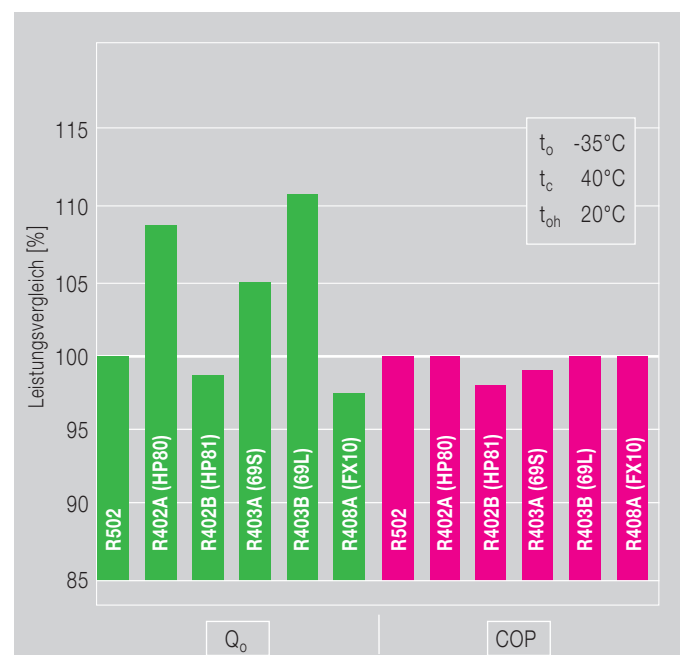


Abb. 16 Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

Reinigung eingesetzt werden und nach etwa 100 Betriebsstunden ein Ölwechsel erfolgen; weitere Kontrollen sind zu empfehlen.

Um einen Vergleich über das Betriebsverhalten zu ermöglichen, sollten außerdem die Betriebsbedingungen (u.a. Druckgastemperatur und Sauggasüberhitzung) bei R502-Betrieb protokolliert und mit den Werten nach der Umrüstung verglichen werden. Abhängig von den Resultaten sind eventuelle Korrekturen in der Einstellung von Regelgeräten oder auch Zusatzmaßnahmen erforderlich.

Ergänzende BITZER-Information zum Einsatz von Retrofit-Gemischen (auch unter <http://www.bitzer.de>)

- Technische Information KT-650 „Umstellung von R12- und R502-Kälteanlagen auf Alternativ-Kältemittel“

Service-Gemische als Ersatzstoffe für R12 (R500)

Obwohl sich, wie die Erfahrungen bereits zeigen, R134a auch gut für die Umstellung bestehender R12-Anlagen eignet, ist eine generelle Verwendung für „Retrofit“-Maßnahmen nicht möglich. Nicht alle früher eingesetzten Verdichter sind konstruktiv für den Einsatz von R134a ausgelegt. Zudem bedingt die Umrüstung auf R134a eine Möglichkeit zum Ölwechsel, die zum Beispiel bei hermetischen Verdichtern meist nicht gegeben ist.

Hinzu kommen wirtschaftliche Gesichtspunkte, speziell bei älteren Anlagen – eine Umstellprozedur auf R134a ist relativ aufwändig. Vielfach ist auch die chemische Stabilität derartiger Anlagen mangelhaft und damit die Erfolgsaussichten recht fraglich.

Als Alternative zu R134a stehen für solche Anlagen ebenfalls sog. „Service-Gemische“ zur Verfügung, die unter den Bezeichnungen R401A/R401B* (MP39/MP66 – DuPont), R409A* („Forane“ FX56 – Arkema, Solvay)

vertrieben werden. Wesentliche Bestandteile sind die HFCKW-Kältemittel R22, R124 und/oder R142b. Als weitere Komponente wird entweder HFKW R152a oder R600a (Isobutan) verwendet. Durch den überwiegenden Anteil an HFCKW ist ein Betrieb mit herkömmlichen Schmierstoffen möglich (bevorzugt teil- oder vollsynthetisch).

Ein weiteres Service-Gemisch wurde unter der Bezeichnung R413A (ISCEON49 – DuPont) angeboten, jedoch Ende 2008 durch R437A ersetzt. Aus Gründen der Entwicklungsgeschichte von Service-Gemischen wird R413A im vorliegenden Report weiterhin behandelt.

Bestandteile von R413A sind die chlorfreien Substanzen R134a, R218 und R600a. Trotz des hohen R134a-Anteils ist der Einsatz von konventionellen Schmierstoffen möglich und zwar bedingt durch die relativ niedrige Polarität des R218 und das gute Löslichkeitsvermögen von R600a.

Bei R437A handelt es sich um ein Gemisch aus R125, R134a, R600 und R601 mit ähnlichen Leistungsdaten und Eigenschaften wie R413A. Das Kältemittel ist ebenfalls chlorfrei (ODP = 0).

Wegen der begrenzten Mischbarkeit von R413A und R437A mit Mineral- und Alkylbenzol-Ölen kann es jedoch bei Anlagen mit hoher Ölzirkulationsrate und/oder großem Flüssigkeitsvorrat im Sammler zu Ölverlagerung kommen – z.B. bei Installationen ohne Ölabscheider.

Falls ungenügende Ölrückführung zum Verdichter festgestellt wird, empfiehlt der Kältemittelhersteller, einen Teil der Original-Ölfüllung durch Esteröl zu ersetzen. Aus Sicht des Verdichterherstellers bedingt eine solche Maßnahme jedoch eine sehr sorgfältige Überprüfung der Schmierbedingungen. Falls es z.B. zu verstärkter Schaumbildung im Kurbelgehäuse des Verdichters kommen sollte, wird eine komplette Umstellung auf Esteröl erforderlich. Eine Zumischung oder Umstellung auf Esteröl führt zudem unter Einwirkung der hochpolaren Mischung aus Esteröl und HFKW zu verstärkter Ablösung von Zersetzungsprodukten und Schmutz im Rohrnetz. Es sind deshalb reichlich dimensionierte Saugreinigungsfilter vorzusehen. Weitere Hinweise siehe „Guidelines“ des Kältemittelherstellers.

Resultierende Auslegungskriterien/ Umstellung bestehender R12-Anlagen

Verdichter und Zusatzkomponenten können meistens im System verbleiben, bei R413A und R437A ist jedoch die Eignung für HFKW-Kältemittel zu prüfen. Die eigentlichen „Retrofit“-Maßnahmen beschränken sich damit im wesentlichen auf den Austausch des Kältemittels (ggf. Öl) und eine sorgfältige Überprüfung der Überhitzungseinstellung des Expansionsventils. Aus den relativ großen Siedepunktunterschieden der einzelnen Substanzen resultiert ein deutlich ausgeprägter Temperaturgleit (Abb. 34, Seite 37), der für die Beurteilung der effektiven Sauggasüberhitzung eine genaue Kenntnis der Sättigungszustände voraussetzt (ersichtlich aus den Dampf tafeln der Kältemittelhersteller).

Zu beachten ist außerdem der Einsatzbereich. Wegen der steileren Leistungscharakteristik dieser Gemische – im Vergleich zu R12 – sind für hohe und niedrige Verdampfungstemperaturen entweder unterschiedliche Kältemitteltypen erforderlich oder aber deutliche Leistungsdifferenzen zu berücksichtigen (Daten und Einsatzbereiche siehe Seiten 36 bis 39).

Wegen des teilweise hohen R22-Anteils, insbesondere der Tiefkühl-Gemische, liegt die Druckgastemperatur bei einigen Kältemitteln deutlich höher als mit R12. Die Anwendungsgrenzen der Verdichter sind deshalb vor einer Umstellung zu prüfen.

Sonstige Einsatzkriterien sind ähnlich zu bewerten wie bei den zuvor behandelten R502-Ersatzstoffen.

* Beim Einsatz R22-haltiger Blends sind die gesetzlichen Bestimmungen zu beachten, siehe auch Seite 8.

Ergänzende BITZER-Information zum Einsatz von Retrofit-Gemischen (auch unter <http://www.bitzer.de>)

- Technische Information KT-650 „Umstellung von R12- und R502-Kälteanlagen auf Alternativ-Kältemittel“

R404A und R507A als Ersatzstoffe für R502 und R22

Bei diesen Gemischen handelt es sich um chlorfreie Ersatzstoffe (ODP = 0) für R502 sowie R22 im Bereich von Normal- und Tiefkühlung.

Ein bereits Anfang '92 vorgestelltes Gemisch wurde unter dem Handelsnamen „Suva“ HP62 (DuPont) eingeführt und bei Verdichterherstellern und Anwendern mit guten Resultaten getestet. Weitere Alternativen wurden unter „Forane“ FX70 (Arkema), „Genetron“ AZ50 (Allied Signal/Honeywell) oder „Solkane“ 507 (Solvay) angeboten. Inzwischen sind HP62 und FX70 in der ASHRAE-Nomenklatur als R404A und AZ50 als R507A geführt.

Die Basiskomponenten gehören zur Gruppe der HFKW, wobei R143a der brennbaren Kategorie zuzuordnen ist. Durch die Verbindung mit einem relativ hohen Anteil von R125 ist die Brennbarkeit wirksam verhindert; dies gilt auch für den Fall einer Leckage.

Merkmal aller Bestandteile ist der jeweils sehr niedrige Adiabatenexponent mit dem Resultat einer dem Kältemittel R502 vergleichbaren, tendenziell sogar geringeren Druckgastemperatur des Verdichters (Abb. 17). Dadurch ist auch der wirtschaftliche

Einsatz einstufiger Verdichter bei niedrigen Verdampfungstemperaturen gewährleistet.

Bedingt durch die ähnlichen Siedepunkte von R143a und R125, bei relativ geringem Zusatz an R134a, liegt der Temperaturgleit beim ternären Gemisch R404A im relevanten Anwendungsbereich unterhalb einem Kelvin. Die Verhältnisse in den Wärmeaustauschern sind dadurch nicht wesentlich anders als bei Azeotropen. Auch die bisherigen Ergebnisse aus Wärmeübergangsmessungen zeigen günstige Bedingungen.

R507A ist eine binäre Stoffpaarung, die sogar über einen relativ breiten Bereich ein azeotropes Gemisch bildet. Die Bedingungen sind damit tendenziell sogar noch besser.

Die in Labortests ermittelten Leistungswerte (Abb. 18) ergeben nur geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Stoffen und zeigen eine weitgehende Übereinstimmung mit R502. Dies erklärt auch die gute Marktdurchdringung dieser Substitute.

Fragen zur Materialverträglichkeit sind überschaubar; die Erfahrungen mit anderen HFKWs lassen eine gute Beurteilung zu. Als Schmierstoffe können POE-Öle verwendet werden; die Eignung von Alternativen wird ebenfalls untersucht (siehe Seiten 9/10).

Ein gewisses Manko ist das relativ hohe Treibhauspotenzial ($GWP_{100} = 3922 \dots 3985$),

das wesentlich von R143a und R125 bestimmt wird. Im Vergleich zu R502 ist jedoch eine Verbesserung eingetreten, die auch im Hinblick auf den günstigen Energieverbrauch zur Minderung des TEWI-Wertes beiträgt. Weitere Verbesserungen in dieser Hinsicht sind auch durch weiterentwickelte Systemsteuerungen möglich. Dazu gehört zum Beispiel die kontrollierte Absenkung des Verflüssigungsdruckes bei niedrigen Außentemperaturen.

Dennoch sind künftig Einschränkungen beim Einsatz von R404A und R507A zu erwarten und zwar mit Blick auf die relativ hohen GWP-Werte mit dem resultierenden hohen Anteil direkter Emissionen bei der TEWI-Bewertung. Gleichermäßen tragen diese Emissionen auch zu einem ungünstigen „Ökologischen Fußabdruck“ (Carbon Footprint) bei.

Alternativen mit geringerem GWP sind die im Folgenden (ab Seite 18) behandelten HFKW-Gemische sowie die in Entwicklung und Erprobung befindlichen HFO/HFKW-Gemische (ab Seite 23).

Für bestimmte Anwendungen sind auch halogenfreie Kältemittel oder Kaskadensysteme mit unterschiedlichen Kältemitteln eine Option (ab Seite 25).

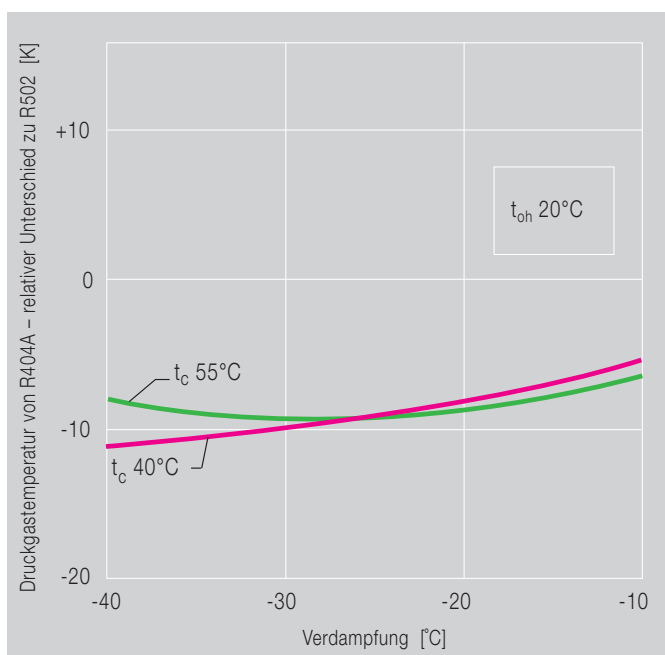


Abb. 17 R404A/R502 – Vergleich der Druckgastemperaturen eines halbhermetischen Verdichters

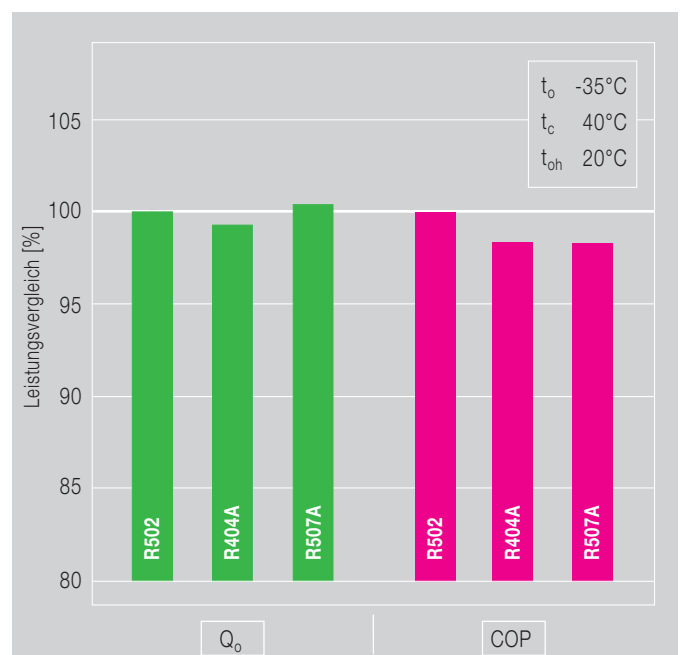


Abb. 18 Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

Resultierende Auslegungskriterien

In der Anlagentechnik kann in weiten Bereichen auf die Erfahrungen mit R502 aufgebaut werden.

Aus thermodynamischer Sicht ist ein Wärmeaustauscher zwischen Saug- und Flüssigkeitsleitung zu empfehlen; Kälteleistung und Leistungszahl werden dadurch verbessert.

Die Verfügbarkeit der Kältemittel ist gesichert.

BITZER bietet das gesamte Programm der Hubkolben-, Scroll- und Schraubverdichter für diese Gemische an.

Umstellung bestehender (H)FKW-Anlagen

Die in Untersuchungsprogrammen gewonnenen Erfahrungen zeigen, dass qualifizierte Umrüstungen möglich sind. Je nach Systemausführung können jedoch größere Aufwände erforderlich werden.

Ergänzende BITZER-Informationsschriften zum Einsatz von HFKW-Gemischen (auch unter <http://www.bitzer.de>)

- Technische Information KT-651 „Umstellung von R22-Anlagen auf Alternativ-Kältemittel“
- Technische Information KT-510 „Polyolester-Öle für Hubkolbenverdichter“

R407A/407B/407F als Ersatzstoffe für R502 und R22

Alternativ zu den vorher behandelten Substituten wurden weitere Gemischvarianten mit der ebenfalls – wie R143a – chlorfreien (ODP = 0) und brennbaren Basiskomponente R32 entwickelt. Dieses auch den HFKW zugehörige Kältemittel wird in erster Linie als Kandidat für R22-Alternativen angesehen (Seite 20). Durch die große Bandbreite der Gemischzusammensetzung sind aber auch dem R502 sowie R404A/R507A ähnliche thermodynamische Eigenschaften zu erzielen.

Solche Kältemittel waren anfangs unter den Handelsnamen KLEA 60/61 (ICI) am Markt und werden in der ASHRAE-Nomenklatur als R407A/R407B* geführt.

Honeywell hat ein weiteres Gemisch mit der Handelsbezeichnung Performax LT entwickelt (R407F nach ASHRAE-Nomenklatur) und am Markt eingeführt. Der R32-Anteil ist um zehn Prozentpunkte höher als bei R407A, dafür die R125-Proportion entsprechend geringer.

Allerdings sind die Voraussetzungen für R32-haltige Alternativen nicht ganz so günstig wie bei den zuvor behandelten Substituten mit R143a als Basiskomponente. Der

Siedepunkt von R32 liegt mit -52°C sehr tief, außerdem ist der Adiabatenexponent sogar noch höher als bei R22. Eine Anpassung der Eigenschaften an das Niveau von R404A und R07A bedingt deshalb jeweils einen relativ hohen Anteil an R125 und R134a. Die Brennbarkeit von R32 ist dadurch zwar wirksam unterdrückt, gleichzeitig führen aber die großen Siedepunktunterschiede bei höherem R134a-Anteil zu einem größeren Temperaturgleit.

Der wesentliche Vorteil von R32 ist das außerordentlich geringe Treibhauspotenzial ($\text{GWP}_{100} = 675$), das dann selbst in Verbindung mit R125 und R134a noch wesentlich niedriger ist als bei den zuvor beschriebenen Alternativen mit R143a (z.B. R407A $\text{GWP}_{100} = 2107$).

Untersuchungen mit R32-haltigen Gemischen zeigen zwar bei tieferen Verdampfungstemperaturen gewisse Minderleistungen gegenüber R404A und R507A, die Leistungszahlen weichen aber weit weniger ab (Abb. 20). Damit sind die TEWI-Werte vergleichsweise niedrig, was auch zu einem guten Teil auf das geringe direkte Treibhauspotenzial zurückzuführen ist.

* R407B ist inzwischen nicht mehr am Markt verfügbar. Aus Gründen der Entwicklungsgeschichte von HFKW-Gemischen wird dieses Kältemittel jedoch im vorliegenden Report weiterhin behandelt.

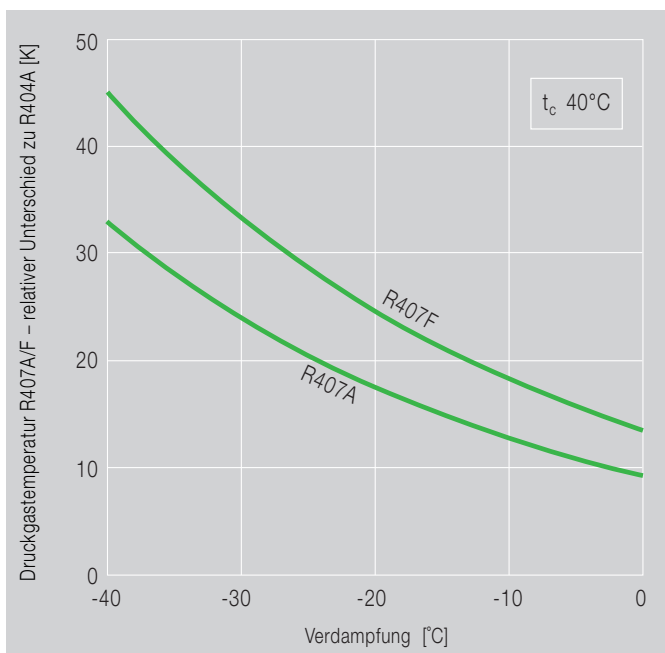


Abb. 19 R407A, R407F/R404A – Vergleich der Druckgastemperaturen eines halbhermetischen Verdichters

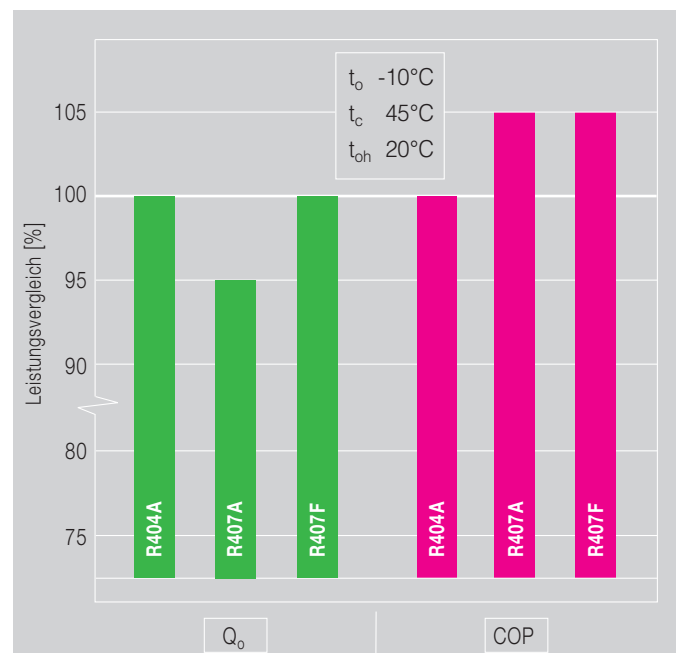


Abb. 20 Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

Ob sich diese günstigen Bedingungen in realen Anlagen bestätigen, hängt von der Systemausführung ab.

Wesentlich ist dabei der deutlich ausgeprägte Temperaturgleit, der sich negativ auf die Leistung bzw. Temperaturdifferenz von Verdampfer und Verflüssiger auswirken kann.

Hinsichtlich der Materialverträglichkeit sind R32-Gemische ähnlich zu bewerten wie R404A und R507A; gleiches gilt auch für die Schmierstoffe.

Trotz der relativ hohen Anteile von R125 und R134a, liegt die Druckgastemperatur höher als bei den auf R143a basierenden Alternativen. Dies gilt insbesondere für R407F. Damit ergeben sich teilweise Einschränkungen im Anwendungsbereich und bei hohen Druckverhältnissen besondere Maßnahmen zur Verdichter-Zusatzkühlung.

Aus dieser Sicht, aber auch im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit, empfiehlt sich ebenfalls eine intelligente Steuerung zur kontrollierten Absenkung des Verflüssigungsdrucks bei niedrigen Außentemperaturen.

Bei besonders hohen Temperaturhuben können 2-stufige Verdichter sehr wirtschaftlich eingesetzt werden. Von wesentlichem Vorteil ist dabei der Einsatz eines Flüssigkeitsunterkühlers.

Resultierende Auslegungskriterien

Für die Anlagentechnik lassen sich in vieler Hinsicht die Erfahrungen mit R404A/R507A und R22 heranziehen, wobei aber der Temperaturgleit sowie Unterschiede in den thermodynamischen Eigenschaften zu berücksichtigen sind. Dies betrifft besonders die Auslegung und Konstruktion von Wärmeaustauschern und Expansionsventilen.

Umstellung bestehender R22-Anlagen

Praktische Erfahrungen zeigen, dass qualifizierte Umrüstungen möglich sind. Wegen der im Vergleich zu R22 ähnlichen volumetrischen Kälteleistung und eines nur unwesentlich höheren Kältemittelmassenstroms, sind die Voraussetzungen zur Umrüstung von R22-Normal- und Tiefkühlanlagen relativ günstig.

Wesentliche Komponenten können im System verbleiben sofern sie mit HFKW-Kältemitteln und Esteröl kompatibel sind.

Zu berücksichtigen sind jedoch die besonderen Anforderungen an Wärmeaustauscher mit Blick auf den ausgeprägten Temperaturgleit. Eine Umstellung auf Esteröl ist ebenfalls erforderlich, wodurch es zu verstärkter Ablösung von Zersetzungsprodukten und Schmutz im Rohrnetz kommt. Es sind deshalb reichlich dimensionierte Saugreinigungsfilter vorzusehen.

BITZER bietet ein umfassendes Programm an halbhermetischen Hubkolbenverdichtern für R407A und R407F an.

Ergänzende BITZER-Informationsschrift zum Einsatz von HFKW-Gemischen (auch unter <http://www.bitzer.de>)

□ **Technische Information KT-651 „Umstellung von R22-Anlagen auf Alternativ-Kältemittel“**

R422A als Ersatzstoff für R502 und R22

R422A (ISCEON MO79 – DuPont) wurde u.a. mit dem Ziel entwickelt, ein chlorfreies Kältemittel (ODP = 0) für die einfache Umstellung bestehender R502- und R22-Normal- und Tiefkühlanlagen anzubieten.

Hierzu war es erforderlich, ein in Leistungsdaten und Energieeffizienz mit R404A, R507A und R22 vergleichbares Kältemittel zu formulieren, das auch den Einsatz konventioneller Schmierstoffe ermöglicht.

Es handelt sich um ein zeotropes Gemisch mit den Basiskomponenten R125 und R134a sowie einem geringen Zusatz von R600a. Wegen des relativ hohen R134a-Anteils liegt der Temperaturgleit (Abb. 34) höher als bei R404A, jedoch niedriger als bei anderen Kältemitteln mit den gleichen Gemischkomponenten – wie z.B. R417A und R422D (siehe Seite 22).

Der Adiabatenexponent ist im Vergleich zu R404A und R507A geringer und damit auch die Druckgas- und Öltemperatur des Verdichters. Bei extremeren Anwendungen im Tiefkühlbereich können sich daraus Vorteile ergeben, im Falle niedriger Druckver-

hältnisse und Sauggasüberhitzung kann dies wegen tendenziell höherer Kältemittelanreicherung bei Einsatz von Esteröl aber nachteilig sein.

Die Materialverträglichkeit ist mit den zuvor behandelten Gemischen vergleichbar; gleiches gilt auch für die Schmierstoffe. Wegen des guten Löslichkeitsvermögens von R600a können unter günstigen Voraussetzungen auch konventionelle Schmierstoffe zum Einsatz kommen.

Vorteile ergeben sich insbesondere bei der bereits erwähnten Umstellung bestehender R502- und R22-Systeme. Bei Anlagen mit hoher Ölzirkulationsrate und/oder großem Flüssigkeitsvorrat im Sammler kann es allerdings zur Ölverlagerung kommen – z.B. bei Installationen ohne Ölabscheider.

Falls ungenügende Ölrückführung zum Verdichter festgestellt wird, empfiehlt der Kältemittelhersteller, einen Teil der Original-Ölfüllung durch Esteröl zu ersetzen. Aus Sicht des Verdichtersherstellers bedingt eine solche Maßnahme jedoch eine sehr sorgfältige Überprüfung der Schmierbedingungen. Falls es z.B. zu verstärkter Schaumbildung im Kurbelgehäuse des Verdichters kommen sollte, wird eine komplette Umstellung auf Esteröl* erforderlich. Eine Zumischung oder Umstellung auf Esteröl führt unter Einwirkung der hochpolaren Mischung aus Esteröl und HFKW zu verstärkter Ablösung von Zersetzungsprodukten und Schmutz im Rohrnetz. Es sind deshalb reichlich dimensionierte Saugreinigungsfilter vorzusehen. Weitere Hinweise siehe „Guidelines“ des Kältemittelherstellers.

Aus thermodynamischer Sicht ist ein Wärmeaustauscher zwischen Saug- und Flüssigkeitsleitung zu empfehlen; Kälteleistung und Leistungszahl werden dadurch verbessert. Außerdem führen die resultierenden höheren Betriebstemperaturen des Verdichters zu günstigeren Schmierverhältnissen (geringere Löslichkeit).

* Generelle Empfehlung bei Schraubenverdichtern sowie Flüssigkeitskühlsätzen bei Verwendung von Einspritzverdampfern mit innenstrukturierten Wärmeaustauscherrohren. Zudem ist eine individuelle Überprüfung mit Blick auf eventuelle Zusatzmaßnahmen erforderlich.

BITZER Verdichter sind für R422A geeignet. Eine individuelle Auslegung ist auf Anfrage möglich.

Chlorfreie R22-Alternativen

Nachdem das HFCKW-Kältemittel R22 (ODP = 0,05) nur noch als Übergangslösung akzeptiert wird, ist eine Reihe chlorfreier (ODP = 0) Alternativen entwickelt und eingehend untersucht worden. Sie werden bereits in größerem Umfang in realen Anlagen eingesetzt.

Die Erfahrungen zeigen jedoch, dass keines der betreffenden Substitute das Kältemittel R22 in allen Belangen ersetzen kann. Unterschiede zeigen sich u.a. in der spezifischen Kälteleistung, Einschränkungen im Anwendungsbereich, Besonderheiten bei der Systemauslegung oder auch in wesentlich abweichenden Drucklagen. Je nach Einsatzbedingungen kommen daher verschiedene Stoffe in Betracht.

Neben dem HFCKW-Einstoffkältemittel R134a sind dies vor allem Gemische (verschiedener Zusammensetzung) mit den Komponenten R32, R125, R134a, R143a und R600(a), über deren Entwicklung und Einsatzmöglichkeiten im folgenden informiert wird. Besondere Bedeutung kommt auch den halogenfreien Stoffen NH₃, Propan und Propylen sowie CO₂ zu, deren Verwendung jedoch spezifischen Kriterien unterliegt (Beschreibung ab Seite 23).

R407C als Ersatzstoff für R22

Gemische mit den HFCKW-Kältemitteln R32, R125 und R134a werden als aussichtsreiche Kandidaten für eine kurzfristige Substitution von R22 angesehen – Leistungswerte und Wirtschaftlichkeit sind sehr ähnlich (Abb. 21). Zunächst wurden zwei Gemische gleicher Zusammensetzung unter den Handelsnamen AC9000* (DuPont) und KLEA66* (ICI) angeboten. Sie werden in der ASHRAE-Nomenklatur als R407C geführt. Darüber hinaus gibt es noch weitere Gemischvarianten (z.B. R407A/R407F) mit veränderter Zusammensetzung, deren Eigenschaften für bestimmte Anwendungen optimiert sind (siehe Seite 18).

Im Gegensatz zu den R502-Alternativen mit identischen Komponenten (Seiten 18 und 19), enthalten die betreffenden R22-Substitute höhere Anteile an R32 und R134a. Damit wird hinsichtlich Drucklagen, Massenstrom, Dampfdichte und volumetrischer Kälteleistung eine gute Übereinstimmung mit den Eigenschaften von R22 erreicht. Außerdem ist das Treibhauspotenzial (GWP₁₀₀ = 1774) relativ niedrig, wodurch gute Voraussetzungen für günstige TEWI-Werte gegeben sind.

Nachteilig für übliche Anwendungen ist der hohe Temperaturgleit, der eine angepasste Anlagentechnik erfordert und sich auch negativ auf die Effizienz der Wärmeaustauscher auswirken kann (siehe Erläuterungen Seiten 13/14).

Auf Grund der erwähnten Eigenschaften ist R407C in erster Linie ein R22-Substitut für Klimasysteme und – unter Einschränkung – auch für Normalkühlung. Wegen des hohen R134a-Anteils ist bei Tiefkühlanwendung eine deutliche Minderung von Kälteleistung und Leistungszahl zu berücksichtigen. Zudem verstärkt sich die Gefahr einer erhöhten R134a-Anreicherung des Gemisches im Verdampfer mit der Folge von Leistungsminderung und Fehlfunktion des Expansionsventils (z.B. ungenügende Sauggasüberhitzung).

Die Materialverträglichkeit ist ähnlich zu bewerten wie bei den zuvor behandelten Gemischen; gleiches gilt auch für die Schmierstoffe.

* Frühere Handelsnamen werden nicht mehr verwendet.

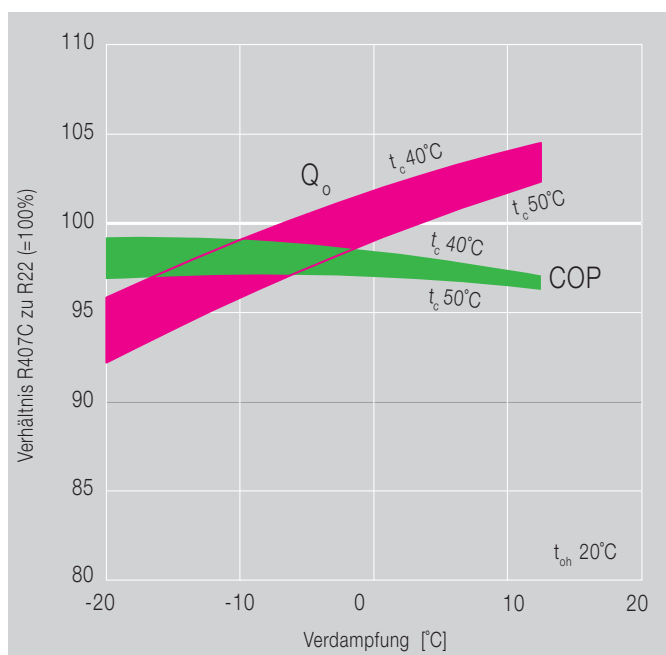


Abb. 21 R407C/R22 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

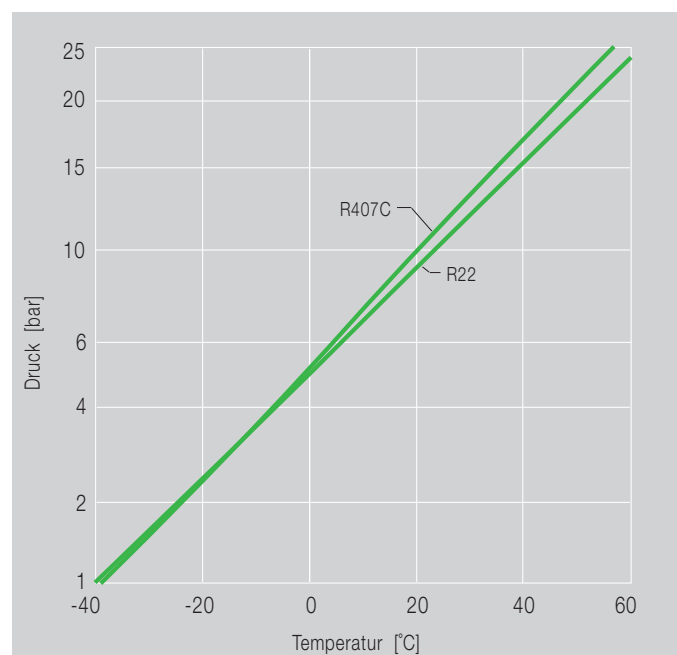


Abb. 22 R407C/R22 – Vergleich der Drucklagen

Resultierende Auslegungskriterien

In der Anlagentechnik kann nur unter Einschränkung auf die Erfahrungen mit R22 zurückgegriffen werden.

Der ausgeprägte Temperaturgleit erfordert eine spezielle Auslegung von wesentlichen Anlagenkomponenten (u.a. Verdampfer, Verflüssiger, Expansionsventil). Dabei ist zu berücksichtigen, dass Wärmeaustauscher bevorzugt in Gegenstrombauweise und mit optimierter Kältemittelverteilung ausgeführt werden sollten. Besondere Anforderungen bestehen auch hinsichtlich der Einstellung von Regelgeräten und der Handhabung beim Service.

Darüber hinaus ist der Einsatz in Anlagen mit überflutetem Verdampfer nicht zu empfehlen. Es sind starke Konzentrationsverschiebungen bzw. Schichtung im Verdampfer zu erwarten.

BITZER bietet ein umfassendes Programm an halbhermetischen Hubkolben-, Schrauben- und Scroll-Verdichtern für R407C an.

Umstellung bestehender R22-Anlagen

Eine Reihe von Anlagen wurde zu Versuchszwecken umgestellt. Wegen der zuvor erwähnten Kriterien lassen sich jedoch keine allgemein gültigen Richtlinien definieren, eine individuelle Überprüfung ist deshalb jeweils notwendig.

R410A als Ersatzstoff für R22

Neben R407C wird das nahe-azeotrope Gemisch mit der ASHRAE-Kennzeichnung R410A angeboten und auch schon in großem Umfang – bevorzugt Klimatechnik – eingesetzt.

Wesentliches Merkmal ist eine im Vergleich zu R22 fast 50% höhere volumetrische Kälteleistung (Abb. 23/1), jedoch mit der Konsequenz eines ebenso deutlichen Anstiegs der Drucklagen (Abb. 23/2).

Energiebedarf/Leistungszahl (COP) erscheinen bei hohen Verflüssigungstemperaturen zunächst ungünstiger als bei R22.

Dies ist wesentlich bedingt durch die thermodynamischen Eigenschaften. Andererseits können sehr hohe Gütegrade (bei Kolben- und Scrollverdichtern) erreicht werden, wodurch sich real geringere Unterschiede ergeben.

Hinzu kommen die in vielen Testreihen ermittelten hohen Wärmeübergangskoeffizienten in Verdampfern und Verflüssigern mit dem Resultat besonders günstiger Betriebsbedingungen. Bei optimierter Auslegung kann damit im System durchaus eine höhere Gesamteffizienz erreicht werden als mit anderen Kältemitteln.

Wegen des nahezu vernachlässigbaren Temperaturgleits (< 0,2 K) sind auch die Einsatzmöglichkeiten gleich zu bewerten wie bei Einstoff-Kältemitteln.

Die Materialverträglichkeit ist mit den zuvor behandelten Gemischen vergleichbar; gleiches gilt auch für Schmierstoffe. Allerdings sind dabei das Druckniveau und die höhere spezifische Belastung der Bauteile zu berücksichtigen.

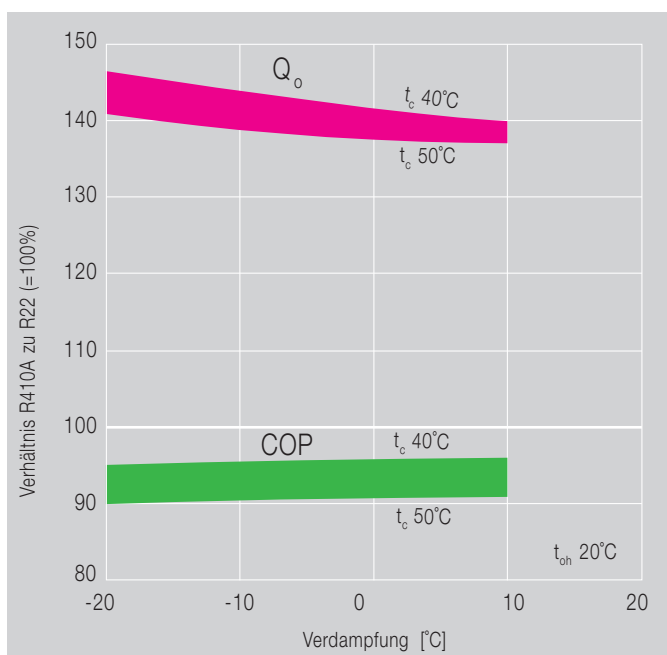


Abb. 23/1 R410A/R22 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

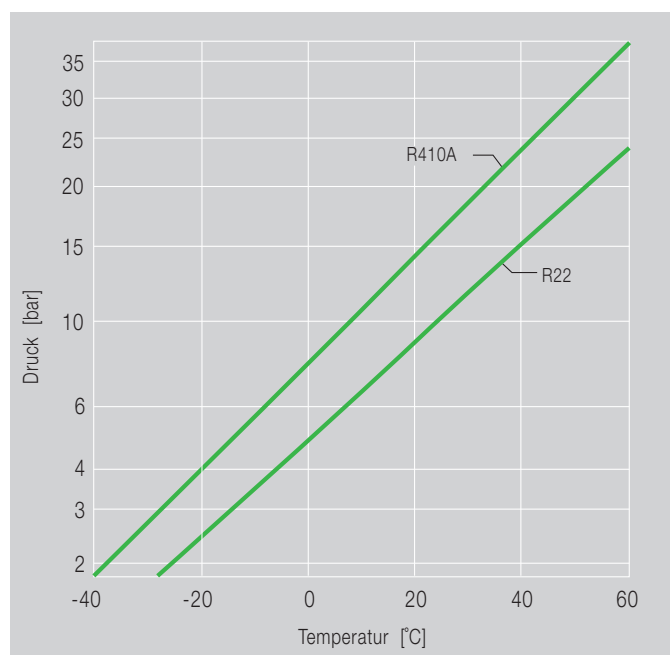


Abb. 23/2 R410A/R22 – Vergleich der Drucklagen

Resultierende Auslegungskriterien

Für die Anlagentechnik lassen sich die grundsätzlichen Auslegungskriterien für HFKW-Gemische übertragen, jedoch unter dem Gesichtspunkt des extrem hohen Druckniveaus (43°C Verflüssigungstemperatur entspricht bereits 26 bar abs.).

Derzeit allgemein verfügbare Verdichter (für R22) und sonstige Anlagenkomponenten sind nicht oder nur mit Einschränkungen für dieses Kältemittel geeignet.

Wegen der allgemein günstigen Eigenschaften von R410A werden jedoch weltweit große Anstrengungen zur Entwicklung geeigneter Bauteile unternommen.

Bei der Anpassung des Systems an die für R22 bisher üblichen Anwendungsbereiche sind zunächst die deutlich voneinander abweichenden thermodynamischen Eigenschaften zu berücksichtigen (z.B. Drucklagen, Massen- und Volumenstrom, Dampfdichte). Dies erfordert u.a. wesentliche konstruktive Änderungen an Verdichtern, Wärmeaustauschern und Armaturen sowie Maßnahmen zur schwingungstechnischen Abstimmung. Hinzu kommen erhöhte sicherheitstechnische Anforderungen, die sich u.a. auch auf die Qualität und Dimensionierung von Rohrleitungen und flexiblen Leitungselementen (bei Verflüssigungstemperaturen von ca. 60°C für 40 bar!) auswirken.

Ein weiteres Kriterium ist die relativ niedrige kritische Temperatur von 73°C. Unabhängig von der Auslegung hochdruckseitiger Komponenten ist damit die Verflüssigungstemperatur eingeschränkt.

BITZER hat schon sehr früh umfassende Untersuchungen mit R410A durchgeführt und eine Reihe von Projekten begleitet. Inzwischen steht jeweils eine Baureihe von halbhermetischen Hubkolben- und Scrollverdichtern für R410A zur Verfügung.

R417A/417B/422D/438A als Ersatzstoffe für R22

Ebenso wie bei R422A (Seite 19) war eines der Ziele bei diesen Entwicklungen, chlorfreie Kältemittel (ODP = 0) für die einfache

Umstellung bestehender R22-Anlagen anzubieten.

R417A ist schon seit mehreren Jahren am Markt eingeführt und wird auch unter dem Handelsnamen ISCEON MO59 (DuPont) vertrieben. Dieses R22-Substitut enthält die Gemischkomponenten R125/R134a/R600 und unterscheidet sich dadurch z.B. wesentlich von R407C mit einem entsprechend hohen Anteil an R32.

Unterdessen wird ein weiteres Kältemittel auf Basis identischer Komponenten, jedoch mit höherem R125-Anteil unter dem Handelsnamen Solkane 22L (Solvay) angeboten – ASHRAE-Kennzeichnung R417B. Wegen des geringeren R134a-Anteils liegen die volumetrische Kälteleistung, aber auch die Drucklagen höher als bei R417A. Hieraus ergeben sich unterschiedliche Leistungsparameter und Schwerpunkte im Anwendungsbereich.

Gleiches gilt für ein weiteres Gemisch mit den gleichen Hauptkomponenten, aber R600a als Kohlenwasserstoff-Zusatz. Es wird unter dem Handelsnamen ISCEON MO29 (DuPont) vertrieben und in der ASHRAE-Nomenklatur unter R422D geführt.

Ein ebenfalls zur Kategorie HFKW/KW-Gemische gehörendes Kältemittel wurde 2009 unter dem Handelsnamen ISCEON MO99 (DuPont) vorgestellt – ASHRAE-Kennzeichnung R438A. Die Formulierung wurde gezielt auf eine höhere kritische Temperatur für Anwendungen in heißen Klimazonen ausgerichtet. Basiskomponenten sind R32, R125, R134a, R600 und R601a.

Bei allen vier Ersatz-Kältemitteln handelt es sich, wie bei R407C, um zeotrope Gemische mit mehr oder weniger ausgeprägtem Temperaturgleit. Insofern gelten auch hierfür die im Zusammenhang mit R407C beschriebenen Kriterien.

Trotz ähnlicher Kälteleistung bestehen wesentliche Unterschiede in den thermodynamischen Eigenschaften und im Öltransportverhalten. Der hohe R125-Anteil bewirkt bei R417A/B und R422D einen höheren Massenstrom als bei R407C, deutlich geringere Druckgastemperatur und eine relativ hohe Überhitzungsenthalpie. Diese Eigenschaften lassen darauf schließen, dass sich Unterschiede bei der Optimierung von System-

komponenten ergeben und der Einsatz eines Wärmeaustauschers zwischen Flüssigkeits- und Saugleitung vorteilhaft ist.

Trotz des überwiegenden Anteils an HFKW-Kältemitteln ist der Einsatz von konventionellen Schmierstoffen teilweise möglich und zwar bedingt durch das gute Löslichkeitsvermögen des Kohlenwasserstoff-Anteils. Bei Anlagen mit hoher Ölzirkulationsrate und/oder großem Flüssigkeitsvorrat im Sammler kann es allerdings zu Ölverlagerung kommen. In solchen Fällen werden Zusatzmaßnahmen erforderlich.

Weitere Informationen zu Ölzirkulation und Schmierstoffen siehe Kapitel „R422A als Ersatzstoff für R502 und R22“ (Seite 19).

BITZER Verdichter sind für den Einsatz der beschriebenen Kältemittel geeignet. Eine individuelle Auslegung ist auf Anfrage möglich.

R427A als Ersatzstoff für R22

Dieses Kältemittelgemisch wurde vor einigen Jahren unter dem Handelsnamen Forane FX100 (Arkema) am Markt eingeführt und ist in der ASHRAE-Nomenklatur als R427A gelistet.

Dieses R22-Substitut wird zur Umstellung bestehender R22-Anlagen angeboten, für die eine „Null-ODP-Lösung“ gefordert wird. Es handelt sich um ein HFKW-Gemisch mit den Basiskomponenten R32/R125/R143a/R134a.

Trotz der Gemischkomposition auf Basis reiner HFKW-Kältemittel ist lt. Hersteller eine vereinfachte Retrofit-Prozedur möglich.

Dies wird durch den R143a-Anteil begünstigt. Danach genügt bei Umstellung von R22 auf R427A ein einmaliger Austausch der Original-Ölfüllung gegen Esteröl. Zusätzliche Spülvorgänge sind nicht erforderlich, da Anteile an Mineralöl und/oder Alkylbenzol von bis zu 15% die Ölzirkulation im System nicht wesentlich beeinflussen.

Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass es unter Einwirkung der hochpolaren Mischung aus Esteröl und HFKW zu verstärkter Ablösung von Zersetzungsprodukten und

Schmutz im Rohrnetz kommt. Es sind deshalb reichlich dimensionierte Saugreinigungsfilter vorzusehen.

Hinsichtlich Kälteleistung, Drucklagen, Massenstrom und Dampfdichte liegt R427A relativ nahe an R22. Wichtige Komponenten wie z.B. Expansionsventile können bei Umrüstung in der Anlage verbleiben. Die Druckgastemperatur ist auf Grund des hohen Anteils an Gemisch-Komponenten mit niedrigem Adiabatenexponent deutlich geringer als bei R22, was sich bei hohen Druckverhältnissen positiv auswirkt.

Zu berücksichtigen ist, dass es sich ebenfalls um ein zeotropes Gemisch mit ausgeprägtem Temperaturgleit handelt. Deshalb gelten auch hier die im Zusammenhang mit R407C beschriebenen Kriterien.

BITZER Verdichter sind für R427A geeignet. Eine individuelle Auslegung ist auf Anfrage möglich.

Ergänzende BITZER-Informationsschrift zum Einsatz von HFKW-Gemischen
(auch unter <http://www.bitzer.de>)

- Technische Information KT-651 „Umstellung von R22-Anlagen auf Alternativ-Kältemittel“

R32 als Ersatzstoff für R22

Wie bereits zuvor beschrieben, gehört R32 zur Gruppe der HFKW-Kältemittel, wird aber derzeit hauptsächlich nur als Komponente in Kältemittel-Gemischen verwendet. Eine wesentliche Barriere für den Einsatz als Reinstoff liegt bisher in der Brennbarkeit – Einstufung in Sicherheitsgruppe A2. Dies bedingt entsprechende Füllmengenbeschränkungen und/oder zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen insbesondere bei Installationen innerhalb von Gebäuden. Hinzu kommen sehr hohe Drucklagen und Druckgastemperaturen (höher als bei R22 und R410A).

Andererseits hat R32 sehr günstige thermodynamische Eigenschaften, wie z.B. besonders hohe Verdampfungsenthalpie und volumetrische Kälteleistung, geringe Dampfdichte (niedriger Druckabfall in Rohrleitungen), äußerst geringen Massenstrom und günstigen Energiebedarf bei der Verdichtung. Außerdem ist das Treibhauspotenzial sehr niedrig ($GWP_{100} = 675$).

Mit Blick auf diese günstigen Eigenschaften und unter dem Gesichtspunkt der angestrebten weiteren Emissionsminderung wird R32 künftig auch als Kältemittel für

fabrikmäßig gefertigte Systeme (Klimageräte, Wärmepumpen) mit geringen Kältemittelfüllmengen verstärkt zum Einsatz kommen. Hinsichtlich Sicherheitsanforderungen gelten nach wie vor die Bestimmungen (z.B. nach EN 378) für A2 Kältemittel, obwohl in Brennbarkeitstests nachgewiesen wurde, dass die erforderliche Zündenergie sehr hoch und die Flammgeschwindigkeit gering ist. Auf Grund dieser Eigenschaften ist R32 (wie z.B. HFO 1234yf und 1234ze) in die neue Sicherheitsgruppe A2L nach ISO 817 eingestuft worden.

Inwieweit die Sicherheitsanforderungen für A2L Kältemittel (gegenüber A2) künftig gelockert werden können, lässt sich noch nicht beurteilen. Hierzu sind umfangreiche Risikoanalysen und Tests erforderlich.

Im Rahmen von Entwicklungsprojekten führt BITZER auch entsprechende Untersuchungen mit R32 durch. Weitere Informationen auf Anfrage.

HFO/HFKW-Gemische als HFKW-Alternativen

Durch die Entscheidung zum Einsatz des „Low GWP“ Kältemittels HFO-1234yf (siehe Seiten 11/12) in Kfz-Klimaanlagen wird inzwischen auch die Entwicklung von Alternativen für andere mobile Anwendungen sowie stationäre Systeme initiiert.

Primäre Ziele sind dabei die Formulierung von Gemischen mit deutlich reduziertem GWP bei ähnlichen thermodynamischen Eigenschaften wie die heute überwiegend eingesetzten HFKWs.

Basiskomponente ist jeweils HFO-1234yf, das sich aus der Gruppe der Fluor-Olefine mit chemischer Doppelbindung als in der Summe seiner Eigenschaften bevorzugter Kandidat auszeichnet. Allerdings ist HFO-1234yf entflammbar (Sicherheitsgruppe A2L). Außerdem ist die volumetrische Kälteleistung relativ niedrig; sie liegt etwa auf dem Niveau von R134a. Geeignete Substanzen aus der HFO-Gruppe mit höherer volumetrischer Leistung – als direkte Alternativen zu R22, R404A, R410A etc. – stehen nicht zur Verfügung.

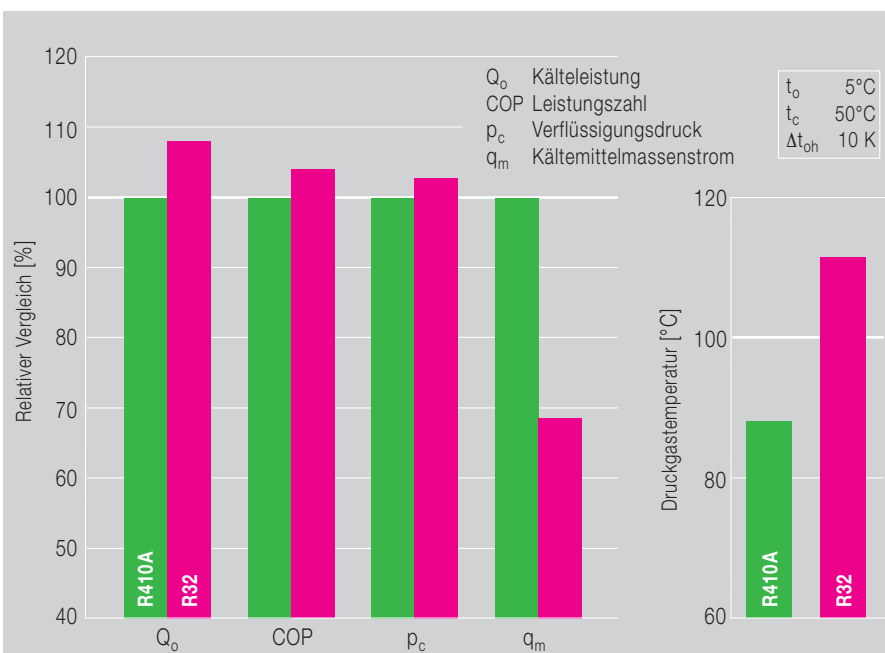


Abb. 24 R32/R410A – Vergleich der Leistungs- und Betriebsdaten eines Scroll-Verdichters

Hieraus resultiert bei einer Forderung nach nicht brennbaren Kältemitteln und/oder einer höheren volumetrischen Kälteleistung die Mischung von HFO-1234yf mit HFKW.

Bedingt durch die Eigenschaften der als Gemischkomponenten geeigneten HFKW-Kältemittel, stehen jedoch Brennbarkeit und GWP in einem diametralen Zusammenhang. Anders ausgedrückt: Gemische als Alternativen zu R22, R404A, R410A etc. mit einem $GWP < 500$ sind brennbar. Nicht brennbare Stoffe haben einen z.T. deutlich höheren GWP, allerdings auf einem wesentlich geringeren Niveau als die äquivalenten HFKWs oder HFKW-Gemische.

So werden aktuell zwei Entwicklungsrichtungen verfolgt:

- ❑ Nicht brennbare HFKW-Alternativen (Gemische) mit $GWP_{100} > \text{ca. } 500$ – Sicherheitsgruppe A1. Diese Kältemittel können dann hinsichtlich Sicherheitsanforderungen in gleicher Weise eingesetzt werden wie derzeit verwendete HFKWs.
- ❑ Brennbare HFKW-Alternativen (Gemische) mit $GWP_{100} < \text{ca. } 500$ – nach der neuen Sicherheitsgruppe A2L für schwer entflammable Kältemittel. Siehe auch Erläuterungen hierzu auf Seite 11.

Diese Gruppe von Kältemitteln unterliegt dann u.a. Füllmengenbeschränkungen nach den derzeit gültigen Vorgaben für A2 Kältemittel.

Inwieweit die Sicherheitsanforderungen für A2L Kältemittel (gegenüber A2) künftig gelockert werden können, lässt sich noch nicht beurteilen. Hierzu sind umfangreiche Risikoanalysen und Tests erforderlich.

Nicht brennbare R134a-Alternativen

Für R134a-Alternativen ist die Ausgangssituation zur Entwicklung nicht brennbarer Gemische am günstigsten.

Hier können GWP-Werte ≤ 600 erreicht werden. Dies entspricht weniger als der Hälfte im Vergleich zu R134a ($GWP_{100} = 1430$). Darüber hinaus können solche Gemischvarianten azeotrope Eigenschaften aufweisen, sie lassen sich daher wie Einstoff-Kältemittel anwenden.

Seit einiger Zeit wird ein von DuPont entwickeltes Gemisch mit der Bezeichnung Opteon® XP-10 (früher DR-11) in größerem Umfang in realen Anlagen erprobt. Die bisher vorliegenden Ergebnisse sind vielversprechend.

Honeywell bietet ebenfalls eine R134a-Alternative mit der Bezeichnung Solstice N-13 an, das sich jedoch in der Gemischzusammensetzung unterscheidet.

Bei beiden Optionen sind Kälteleistung, Leistungsbedarf und Drucklagen ähnlich wie bei R134a. Damit können auch Komponenten und Anlagentechnologie übernommen werden. Es werden nur geringfügige Änderungen wie z.B. Überhitzungseinstellung der Expansionsventile erforderlich.

Als Schmierstoffe eignen sich Polyolester-Öle, die jedoch besondere Anforderungen z.B. bei Einsatz von Additiven erfüllen müssen.

Besonders günstige Perspektiven ergeben sich bei Supermarktanwendungen im Normalkühlbereich in Kaskade mit CO_2 für Tiefkühlung. Ebenso in Flüssigkeitskühlsätzen mit größeren Kältemittelfüllmengen, bei denen der Betrieb mit brennbaren oder toxischen Kältemitteln umfangreiche Sicherheitsmaßnahmen erfordern würde.

BITZER ist in diesen Projekten stark engagiert und konnte bereits wichtige Erkenntnisse beim Einsatz dieser Kältemittel gewinnen. Eine individuelle Verdichterauslegung ist auf Anfrage möglich.

Alternativen für R22/R407C, R404A/R507A und R410A

Nachdem die zur Verfügung stehenden HFO Moleküle (HFO-1234yf und HFO-1234ze) eine wesentlich geringere volumetrische Kälteleistung aufweisen als die o.g. HFKW-Kältemittel, müssen für die jeweiligen Alternativen relativ große Anteile an HFKW mit hoher volumetrischer Kälteleistung zugemischt werden. Die potenzielle Kandidatenliste ist dabei ziemlich begrenzt, u.a. gehört dazu R32 mit dem Vorteil eines relativ geringen GWP. Negativ dabei ist jedoch dessen Brennbarkeit (A2L), wodurch bei Zusatz größerer Anteile zur Begrenzung des GWP auf Werte < 500 auch das Gemisch brennbar bleibt (schwer entflammbar – Sicherheitsgruppe A2L).

Andererseits muss bei einer Formulierung als nicht brennbares Gemisch ein relativ großer Anteil an Kältemitteln mit hohem Fluor-Anteil beigemischt werden, mit dem dann die Brennbarkeit unterdrückt werden kann. Nachteil hierbei ist der relativ hohe GWP dieser Stoffe. Dies führt dazu, dass nicht brennbare Alternativen für R22/R407C

und R404A/R507A GWP_{100} -Werte oberhalb 1000 bis ca. 1300 aufweisen. Gegenüber R404A/R507A bedeutet dies aber immerhin eine Reduzierung auf etwa ein Drittel.

Für R410A steht keine nicht brennbare Alternative in Aussicht. Hierfür muss ein hoher Anteil an R32 eingesetzt werden, um die erforderliche volumetrische Kälteleistung erreichen zu können.

Alle zuvor beschriebenen Gemisch-Optionen weisen auf Grund der großen Siedepunktunterschiede der einzelnen Komponenten einen mehr oder weniger ausgeprägten Temperaturgleit auf. Hier gelten dann ebenfalls die im Zusammenhang mit R407C beschriebenen Kriterien.

Darüber hinaus liegt die Druckgastemperatur bei den R404A/R507A-Alternativen z.T. deutlich höher als bei den entsprechenden HFKW-Gemischen.

Unterdessen wurden in erster Linie von DuPont und Honeywell entsprechende Gemischvarianten entwickelt, die bereits in verschiedenen Projekten erprobt werden. Dazu gehören u.a. folgende Kältemittel, die noch mit entsprechenden Handelsnamen bezeichnet werden:

Aktuelles Kältemittel	Alternative DuPont	Alternative Honeywell
Nicht brennbare Alternativen ($GWP_{100} \geq 1000$)		
R22/R407C	*	N-20 (A1)
R404A/507A	DR-33 (A1)	N-40 (A1)
Brennbare Alternativen ($GWP_{100} < 500$)		
R22/R407C	DR-3 (A2L)	L-20 (A2L)
R404A/507A	DR-7 (A2L)	L-40 (A2L)
R410A	DR-5 (A2L)	L-41 (A2L)

* nicht veröffentlicht

Zur Erprobung der „Low GWP“ Kältemittel wurde von AHRI (USA) ein internationales Testprogramm unter dem Titel „Alternative Refrigerants' Evaluation Program (AREP)“ initiiert. Hierbei werden noch weitere Entwicklungsprodukte, auch anderer Hersteller (u.a. Arkema, Mexichem) sowie halogenfreie Kältemittel untersucht und bewertet.

Die Untersuchungen im Rahmen des AREP sind noch nicht abgeschlossen, dies gilt ebenfalls für weitere Testprogramme. Es ist deshalb noch keine Bewertung über die Eignung und chemische Langzeitstabilität der verschiedenen Produkte möglich.

NH₃ (Ammoniak) als Alternativ-Kältemittel

Das Kältemittel NH₃ wird seit über einem Jahrhundert in Industrie- und Großkälteanlagen eingesetzt. Es hat kein Ozonabbau-potenzial und keinen direkten Treibhauseffekt. Die Wirtschaftlichkeit ist mindestens so gut wie mit R22, in Teilbereichen sogar günstiger; damit ist auch der Beitrag zum indirekten Treibhauseffekt gering. Außerdem ist NH₃ konkurrenzlos billig. Zusammengefasst also ein ideales Kältemittel und ein optimaler Ersatz für R22 oder eine Alternative für HFKWs!

In der Tat hat NH₃ recht positive Eigenschaften, die in Großkälteanlagen auch weitgehend nutzbar sind.

Leider gibt es auch negative Aspekte, die eine breite Verwendung im Gewerbebereich wesentlich einschränken oder kostspielige, teilweise neu zu entwickelnde technische Lösungen erfordern.

Nachteilig bei NH₃ ist zunächst der hohe Adiabatenexponent (NH₃ = 1,31 / R22 = 1,19 / R134a = 1,1), der eine noch deutlich höhere Druckgastemperatur zur Folge hat als bei R22. Einstufige Verdichtung unterliegt dadurch schon unterhalb etwa -10°C Verdampfungstemperatur gewissen Einschränkungen.

Auch die Frage nach geeigneten Schmierstoffen für kleinere Anlagen ist noch nicht für alle Anwendungsbedingungen abschließend gelöst. Die bisher verwendeten Öle sind mit dem Kältemittel nicht löslich.

Sie müssen mit aufwändiger Technik abgeschieden werden und schränken auch den Einsatz „trockener Verdampfer“ – wegen Beeinträchtigung des Wärmeaustausches – wesentlich ein.

Bedingt durch die hohen Druckgastemperaturen sind auch besondere Anforderungen an die thermische Stabilität der Schmierstoffe zu stellen. Dies gilt besonders unter dem Gesichtspunkt eines automatischen Betriebs, bei dem das Öl jahrelang im Kreislauf verbleiben soll und dabei keinesfalls an Stabilität verlieren darf.

NH₃ hat eine außerordentlich hohe Enthalpiedifferenz und damit einen vergleichsweise geringen umlaufenden Massenstrom

(ca. 13 bis 15% im Vergleich zu R22). Diese für Großanlagen günstige Eigenschaft erschwert die Einspritzregelung bei kleinen Leistungen.

Als weiteres Kriterium ist die korrosive Wirkung gegenüber Kupferwerkstoffen anzusehen; Rohrleitungen müssen deshalb in Stahl ausgeführt werden. Außerdem ist damit auch die Entwicklung NH₃-beständiger Motorwicklungen, als Basis für eine halbhermetische Bauweise, wesentlich behindert. Erschwerend hinzu kommt dabei noch die elektrische Leitfähigkeit des Kältemittels bei höherem Feuchtigkeitsanteil.

Zu den weiteren Eigenschaften gehören Toxizität und Brennbarkeit, die besondere Sicherheitsvorschriften für Bau und Betrieb solcher Anlagen erfordern.

Resultierende Auslegungs- und Ausführungskriterien

Bezogen auf den bisherigen „Stand der Technik“ erfordern industrielle NH₃-Systeme eine – im Vergleich zu üblichen Gewerbesystemen – völlig andere Anlagentechnik.

Wegen der Unlöslichkeit mit dem Schmieröl und den spezifischen Eigenschaften des Kältemittels sind hoch effiziente Ölabscheider sowie überflutete Verdampfer mit Schwerkraftumlauf oder Pumpensystem üblich. Wegen möglicher Gefahren für Menschen und Kühlgut kann der Verdampfer auch häufig nicht direkt an der Wärmequelle angeordnet werden. Der Wärmetransport muss dann über einen Sekundärkreislauf erfolgen.

Auf Grund des ungünstigen thermischen Verhaltens müssen schon bei mittleren Druckverhältnissen zweistufige Verdichter oder – bei Schraubenverdichtern – reichlich dimensionierte Ölkühler eingesetzt werden.

Kältemittelleitungen, Wärmeaustauscher und Armaturen sind in Stahl auszuführen – Schweißverbindungen bei Rohrleitungen größerer Dimension unterliegen außerdem einer Prüfpflicht durch Sachverständige.

In Abhängigkeit von Anlagengröße und Kältemittelfüllmenge sind entsprechende Sicherheitseinrichtungen sowie spezielle Maschinenräume vorzusehen.

Der Kälteverdichter wird üblicherweise in „offener Bauart“ ausgeführt, der Antriebsmotor ist ein separates Bauteil.

Diese Maßnahmen erhöhen den Aufwand für NH₃-Anlagen, insbesondere im Bereich mittlerer und kleinerer Leistungen, ganz beträchtlich. Es werden deshalb weltweit Anstrengungen unternommen, um einfachere Systeme zu entwickeln, die sich auch im Gewerbebereich einsetzen lassen.

Ein Teil dieser Entwicklungsprogramme befasst sich mit teillöslichen Schmierstoffen zur verbesserten Ölzirkulation im System. Alternativ hierzu werden auch vereinfachte Methoden für eine automatische Rückführung unlöslicher Öle untersucht.

BITZER ist in diesen Projekten stark engagiert und hat eine größere Anzahl von Verdichtern im Einsatz. Die bisherigen Erfahrungen zeigen aber, dass Anlagen mit teillöslichen Ölen technisch nur schwer zu beherrschen sind. Der Feuchtigkeitsgehalt im System hat einen wesentlichen Einfluss auf die chemische Stabilität des Kreislaufs und das Verschleißverhalten des Verdichters. Bei hoher Kältemittelinlagerung im Öl (Nassbetrieb, unzureichende Öltemperatur) führt die enorme Volumenveränderung von verdampfendem NH₃ außerdem zu starkem Verschleiß an Lagerstellen und Gleitringdichtung. Die Entwicklungen werden weitergeführt; Schwerpunkte sind dabei auch Alternativlösungen mit unlöslichen Schmierstoffen.

Außerdem haben verschiedene Apparatersteller spezielle Wärmeaustauscher entwickelt, mit denen sich die Kältemittelfüllung beträchtlich reduzieren lässt.

Darüber hinaus gibt es auch Lösungen für eine „Hermetisierung“ von NH₃-Anlagen. Es handelt sich dabei um kompakte Flüssigkeitskühler mit Füllmengen unter 50 kg, die in einem geschlossenen Container – teilweise mit integrierter Wasservorlage zur Bindung von NH₃ im Leckagefall – installiert sind.

Derartige Kompaktsätze können auch in Bereichen aufgestellt werden, die bisher wegen der Sicherheitsvorschriften nur Anla-

gen mit Halogen-Kältemitteln vorbehalten waren. Eine abschließende Beurteilung über den erweiterten Einsatz von NH_3 -Kompaktanlagen – anstelle von Anlagen mit HFKW-Kältemitteln und weitgehend konventioneller Technik – ist noch verfrüht. Aus rein technischer Sicht und unter der Voraussetzung eines akzeptablen Kostenniveaus, wird eine breitere Angebotspalette in absehbarer Zeit zu erwarten sein.

Das Produktionsprogramm von BITZER umfasst heute ein erweitertes Angebot an optimierten NH_3 -Verdichtern:

- Einstufige, offene Hubkolbenverdichter (Hubvolumen 19 bis 152 m^3/h bei 1450 min^{-1}) für Klima-, Normalkühlung und Booster-Einsatz
 - Offene Schraubenverdichter (Fördervolumen 84 bis 535 m^3/h – bei Parallelbetrieb bis 3200 m^3/h – bei 2900 min^{-1}) für Klima-, Normal- und Tiefkühlung.
- Optionen für Tiefkühlung:
- einstufige Betriebsweise
 - Economiser-Betrieb
 - Booster-Einsatz

Umstellung bestehender Anlagen

Das Kältemittel NH_3 eignet sich nicht für die Umstellung bestehender (H)FCKW-Anlagen; sie müssten mit allen Komponenten völlig neu erstellt werden.

Ergänzende BITZER-Informationen zur Anwendung von NH_3 (auch unter <http://www.bitzer.de>)

- Technische Information KT-640 „Einsatz von Ammoniak (NH_3) als Alternativ-Kältemittel“

R723 (NH_3/DME) als Alternative zu NH_3

Die zuvor beschriebenen Erfahrungen beim Einsatz von NH_3 in gewerblichen Kälteanlagen mit Direktverdampfung waren Anlass für weitergehende Untersuchungen auf Basis von NH_3 unter Zusatz einer öllöslichen Kältemittelkomponente. Wesentliche Ziele dabei waren eine Verbesserung des Öltransportverhaltens und der Wärmeübertragung mit konventionellen Schmierstoffen sowie eine reduzierte Druckgastemperatur

für den erweiterten Anwendungsbereich mit einstufigen Verdichtern.

Das Resultat dieses Forschungsprojekts ist ein Kältemittelgemisch aus NH_3 (60%) und Dimethylether „DME“ (40%), das vom Institut für Luft- und Kältetechnik, Dresden (ILK) entwickelt wurde und inzwischen in einer Reihe von realen Anlagen eingesetzt wird. Als überwiegend anorganisches Kältemittel erhielt es entsprechend der üblichen Kältemittelnomenklatur wegen seiner mittleren Molmasse von 23 kg/kmol die Bezeichnung R723.

DME wurde auf Grund seines guten Löslichkeitsvermögens und der hohen Eigenstabilität als Zusatzkomponente ausgewählt. Es hat einen Siedepunkt von -26°C , einen relativ niedrigen Adiabatenexponenten, ist nicht toxisch und steht technisch in hoher Reinheit zur Verfügung. NH_3 und DME bilden in der genannten Konzentration ein azeotropes Gemisch mit einem leichten Druckanstieg gegenüber reinem NH_3 . Der Siedepunkt liegt bei $-36,5^\circ\text{C}$ (NH_3 $-33,4^\circ\text{C}$), 26 bar (abs.) Verflüssigungsdruck entsprechend 58,2 $^\circ\text{C}$ (NH_3 59,7 $^\circ\text{C}$).

Die Druckgastemperatur im Klima- und Normalkühlbereich reduziert sich um etwa 10 bis 25 K (Abb. 25) und ermöglicht dadurch eine Erweiterung des Anwendungsbereichs hin zu

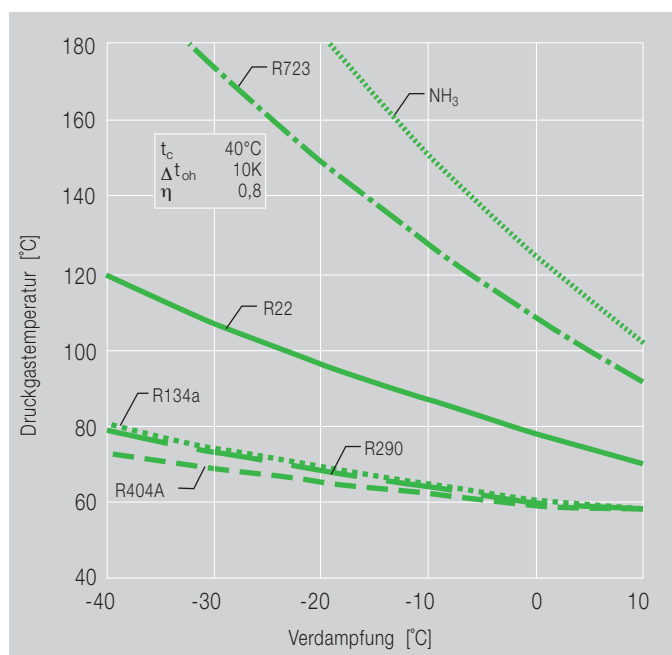


Abb. 25 Vergleich von Druckgastemperaturen

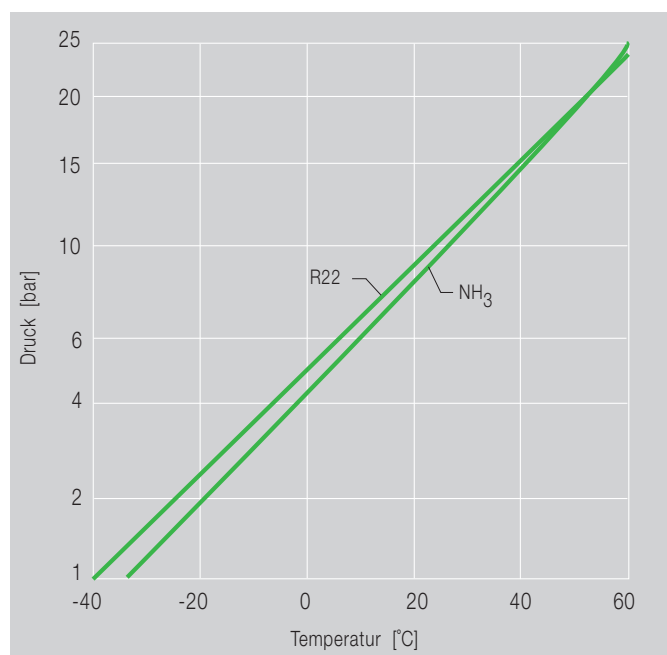


Abb. 26 $\text{NH}_3/\text{R22}$ – Vergleich der Drucklagen

höheren Druckverhältnissen. Auf Basis thermodynamischer Berechnungen ergibt sich in der Kälteleistung ein Anstieg im einstelligen Prozentbereich gegenüber NH_3 . Die Leistungszahl liegt ähnlich und ist – experimentell bestätigt – bei hohen Druckverhältnissen sogar günstiger. Auf Grund des geringeren Temperaturniveaus bei der Verdichtung ist davon auszugehen, dass zumindest bei Hubkolbenverdichtern mit zunehmendem Druckverhältnis auch ein verbesserter Liefer- und Gütegrad zu erwarten ist.

Bedingt durch das höhere Molekulargewicht von DME steigen Massenstrom und Dampfdichte gegenüber NH_3 um nahezu 50% an, was aber bei gewerblichen Anlagen, zumal in Kurzkreislaufen, weniger von Belang ist. In klassischen Großkälteanlagen ist dies jedoch ein wesentliches Kriterium, u.a. mit Blick auf Druckabfälle und Kältemittelzirkulation. Auch aus dieser Sicht wird deutlich, dass R723 bei gewerblichen Anwendungen und insbesondere im Bereich von Flüssigkeitskühlsätzen seinen bevorzugten Einsatzbereich hat.

Die Materialverträglichkeit ist mit NH_3 gleich zu setzen. Obwohl unter der Voraussetzung eines minimalen Wassergehalts (< 1000 PPM) im System auch Buntmetalle (z.B. CuNi-Legierungen, Bronzen, Hartlote) potentiell einsetzbar sind, empfiehlt sich dennoch eine Systemausführung entsprechend typischer Ammoniak-Praxis.

Als Schmierstoffe können Mineralöle oder (bevorzugt) Polyalpha-Olefine zum Einsatz kommen. Wie zuvor erwähnt, bewirkt der DME-Anteil eine verbesserte Öllöslichkeit und partielle Mischbarkeit. Von positivem Einfluss auf die Ölzirkulation ist außerdem die relativ niedrige Flüssigkeitsdichte und eine erhöhte Konzentration von DME im zirkulierenden Öl. PAG-Öle wären mit R723 zwar im üblichen Anwendungsbereich voll oder weitgehend mischbar, sind aber aus Gründen der chemischen Stabilität und hohen Löslichkeit im Ölsumpf des Verdichters (starke Dampfentwicklung in Lagern) nicht zu empfehlen.

In Tests wurde auch nachgewiesen, dass die Wärmeübergangskoeffizienten bei Verdampfung und hohen Wärmestromdichten mit R723/Mineralöl-Systemen deutlich höher liegen als mit NH_3 und Mineralöl.

Zu den weiteren Eigenschaften gehören Toxizität und Brennbarkeit. Durch den DME-Anteil verringert sich die Zündgrenze in Luft von 15 auf 6%. Dennoch ist das Azeotrop in der Sicherheitsgruppe B2 eingestuft, könnte jedoch bei einer Neubewertung eine Änderung erfahren.

Resultierende Auslegungskriterien

In der Anlagentechnik kann auf die Erfahrungen mit den zuvor beschriebenen NH_3 -Kompaktanlagen zurückgegriffen werden. Allerdings sind Anpassungen in der Komponentenauslegung unter Berücksichtigung des höheren Massenstroms erforderlich. Dabei ist durch geeignete Auslegung des Verdampfers und des Expansionsventils eine sehr stabile Überhitzungsregelung sicherzustellen. Bedingt durch die verbesserte Öllöslichkeit kann sich „Nassbetrieb“ deutlich negativer auswirken als bei NH_3 -Systemen mit unlöslichem Öl.

Für Installation und Betrieb gelten hinsichtlich Sicherheitsvorschriften die gleichen Kriterien wie bei NH_3 -Anlagen.

Als Verdichter eignen sich spezielle NH_3 -Ausführungen, die jedoch ggf. an die Massenstrombedingungen und den kontinuierlich zirkulierenden Ölumlaufl angepasst werden müssen. Ein Ölabscheider ist bei Hubkolbenverdichtern meist nicht erforderlich.

BITZER NH_3 -Hubkolbenverdichter sind prinzipiell für R723 geeignet. Eine individuelle Auslegung von spezifisch angepassten Verdichtern ist auf Anfrage möglich.

R290 (Propan) als Alternativ-Kältemittel

R290 (Propan) ist eine organische Verbindung (Kohlenwasserstoff) und hat weder Ozonabbau Potenzial noch nennenswerten direkten Treibhauseffekt. Zu berücksichtigen ist jedoch ein gewisser Beitrag zum Sommer-Smog.

Drucklagen und Kälteleistung sind ähnlich wie bei R22 und das Temperaturverhalten so günstig wie mit R134a.

Es gibt keine besonderen Materialprobleme. Im Gegensatz zu NH_3 eignen sich auch Kupferwerkstoffe, wodurch der Einsatz von halbhermetischen und hermetischen Verdichtern möglich ist. Als Schmierstoffe lassen sich in einem weiten Anwendungsbereich die in HFCKW-Systemen üblichen Mineralöle verwenden.

Kälteanlagen mit R290 sind weltweit seit vielen Jahren, vornehmlich im industriellen Bereich, in Betrieb – es handelt sich um ein „erprobtes“ Kältemittel. Inzwischen wird R290 auch in kleineren Kompaktsystemen (Klimageräte, Wärmepumpen) mit geringerer Kältemittelfüllung verwendet. Es besteht außerdem ein steigender Trend zum Einsatz in gewerblichen Kälteanlagen und Flüssigkeits-Kühlsätzen.

Propan wird auch im Gemisch mit Isobutan (R600a) oder Ethan (R170) angeboten. Damit soll eine im Leistungsverhalten gute Übereinstimmung mit halogenierten Kältemitteln erreicht werden. Reines Isobutan wird überwiegend als Ersatz für R12 in Kleinanlagen vorgesehen (u.a. in Kühlschränken).

Der Nachteil von Kohlenwasserstoffen besteht darin, dass sie leicht entflammbar und damit in Kältemittelgruppe A3 eingestuft sind. Bei den in gewerblichen Systemen üblichen Kältemittel-Füllmengen bedeutet dies eine Ausführung des Systems entsprechend Explosionsschutz-Bestimmungen.

Der Einsatz halbhermetischer Verdichter in sog. „dauerhaft geschlossenen“ Systemen unterliegt in diesem Fall den Bedingungen für die Gefährdungszone 2 (nur seltene und kurzzeitige Gefährdung). Zu den sicherheitstechnischen Anforderungen gehören dabei u.a. spezielle Schutzvorrichtungen gegen Drucküberschreitung sowie Besonderheiten in Ausführung und Anordnung elektrischer Betriebsmittel. Außerdem sind Maßnahmen zu treffen, die im Falle eines Kältemittelaustritts eine gefahrlose Entlüftung gewährleisten, damit in keinem Fall ein zündfähiges Gasgemisch entstehen kann.

Die Ausführungsbestimmungen sind in Normen festgelegt (z.B. EN 378). Außerdem kann eine Bewertung entsprechend EU Rahmenrichtlinie 94/9/EG (ATEX) erforderlich werden. Bei offenen Verdichtern hat

dies ggf. eine Zuordnung in Zone 1 zur Folge.
Zone 1 bedingt allerdings elektrische Betriebsmittel in spezieller Ex-Ausführung.

Resultierende Auslegungskriterien

Abgesehen von den zuvor beschriebenen Maßnahmen erfordern Propananlagen im Normal- und Tiefkühlbereich nahezu keine Besonderheiten gegenüber üblichen (H)FCKW- und HFKW-Systemen. Bei der Dimensionierung der Komponenten ist jedoch der relativ niedrige Massenstrom zu berücksichtigen (ca. 55 bis 60% im Vergleich zu R22). Vorteilhaft ist in diesem Zusammenhang auch die Möglichkeit zu wesentlich reduzierter Kältemittelfüllung.

Aus thermodynamischer Sicht ist ein innerer Wärmeaustauscher zwischen Saug- und Flüssigkeitsleitung zu empfehlen; Kälteleistung und Leistungszahl werden dadurch verbessert.

Durch die besonders gute Löslichkeit mit Mineralölen kann es bei höheren Saugdrücken (Klimabereich) erforderlich werden, Öle mit schlechterem Mischungsverhalten oder höherer Grundviskosität zu verwenden.

Auch in diesem Zusammenhang ist ein innerer Wärmeaustauscher von Vorteil. Er führt zu höheren Betriebstemperaturen, damit zu geringerer Löslichkeit mit der Folge verbesserter Ölviskosität.

Auf Grund des äußerst günstigen Temperaturverhaltens (Abb. 25) sind einstufige Verdichter bis etwa -40°C Verdampfungstemperatur einsetzbar. Damit wäre R290 auch als Alternative zu einigen HFKW-Gemischen anzusehen.

Für R290 steht auf Anfrage eine Palette halbhermetischer Hubkolbenverdichter zur Verfügung. Wegen der besonderen Anforderungen ist jedoch eine spezielle Verdichterausführung erforderlich.

Bei Anfragen und Bestellungen ist ein deutlicher Hinweis auf R290 erforderlich. Die Auftragsabwicklung schließt außerdem eine individuelle Vereinbarung zwischen den Vertragspartnern ein. Offene Hubkolbenverdichter sind ebenfalls für R290 lieferbar. Dazu gehört ein umfassendes Programm an eventuell erforderlichen ex-geschützten Zusatzkomponenten.

Umstellung bestehender Anlagen mit R22 oder HFKW

Bedingt durch die notwendigen Ex-Schutzmaßnahmen bei Einsatz von R290 erscheint eine Umstellung bestehender Anlagen nur in Ausnahmefällen möglich. Sie beschränkt sich auf Systeme, die mit vertretbarem Aufwand den entsprechenden Sicherheitsvorschriften angepasst werden können.

Ergänzende BITZER-Informationen zur Anwendung von R290

- Technische Information KT-660 „Einsatz von Propan mit halbhermetischen Hubkolbenverdichtern“

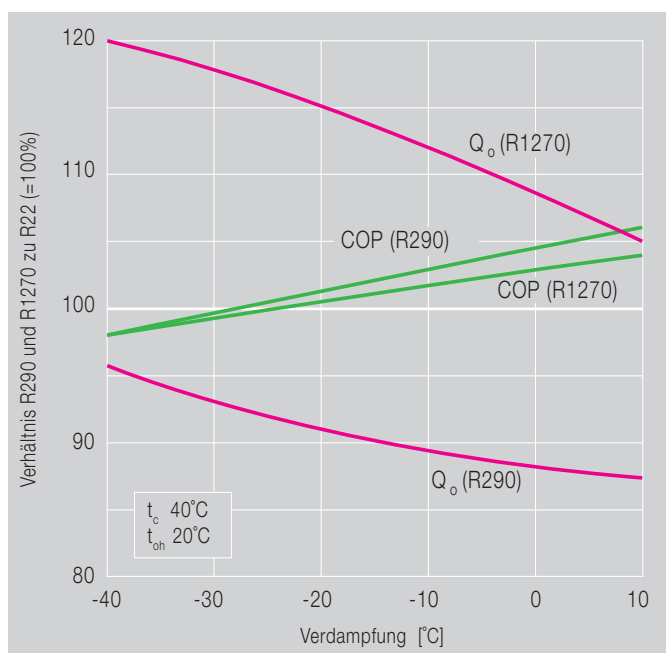


Abb. 27 R290/R1270/R22 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

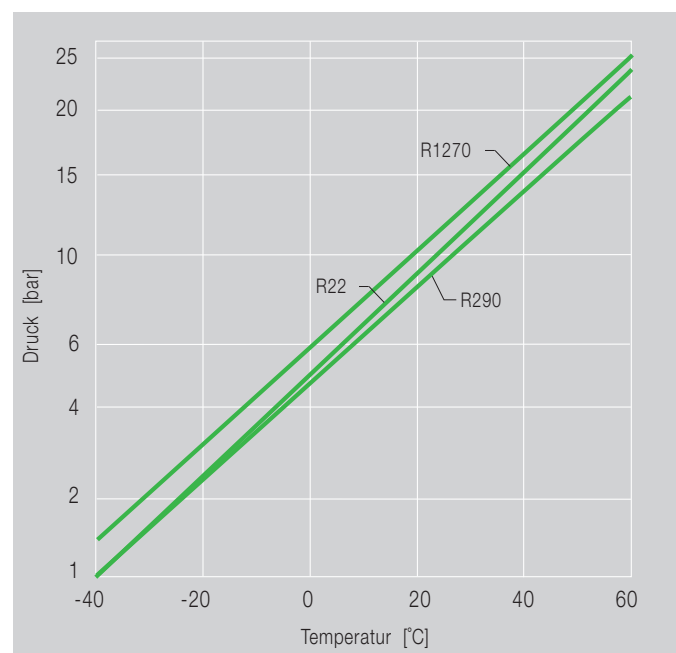


Abb. 28 R290/R1270/R22 – Vergleich der Drucklagen

Propylen (R1270) als Alternative zu Propan

Seit einiger Zeit wird auch zunehmend der Einsatz von Propylen (Propen) als R22- oder HFKW-Substitut in Erwägung gezogen. Durch die – gegenüber R290 – höhere volumetrische Kälteleistung und eine tiefere Siedetemperatur ist die Anwendung in Normal- und Tieftemperaturanlagen (z.B. in Flüssigkeitskühlsätzen für Supermärkte) von besonderem Interesse. Allerdings sind höhere Drucklagen (>20%) und Druckgastemperaturen zu berücksichtigen, die den Einsatzbereich wiederum einschränken.

Die Materialverträglichkeit ist mit Propan vergleichbar, gleiches gilt auch für die Schmierstoffauswahl.

Propylen ist ebenfalls leicht entflammbar und gehört zur Kältemittelgruppe A3. Es gelten deshalb die gleichen Sicherheitsbestimmungen wie für Propan (Seite 27).

Wegen der chemischen Doppelbindung ist Propylen relativ reaktionsfreudig, bei hoher Druck- und Temperaturbelastung besteht deshalb die Gefahr von Polymerisation. Untersuchungen bei Herstellern von Kohlenwasserstoffen und Stabilitätstests in realen Kreisläufen belegen jedoch, dass die Reaktivität in Kälteanlagen praktisch nicht vorhanden ist. Verschiedentlich wurden in der Literatur auch Bedenken hinsichtlich der karzinogenen Wirkung von Propylen geäußert. Durch entsprechende Studien konnte diese Annahme jedoch ausgeräumt werden.

Resultierende Auslegungskriterien

Für die Anlagentechnik lassen sich die Erfahrungen von Propan weitgehend übertragen. Wegen der höheren volumetrischen Kälteleistung (Abb. 27) ist jedoch eine korrigierte Dimensionierung der Komponenten erforderlich. Das Fördervolumen des Verdichters wird entsprechend kleiner und damit auch der saug- und hochdruckseitige

Volumenstrom. Durch die höhere Dampfdichte ist der Massenstrom jedoch nahezu identisch mit R290. Wegen annähernd gleicher Flüssigkeitsdichte gilt dies ebenfalls für das zirkulierende Flüssigkeitsvolumen.

Wie bei R290 ist auch der Einsatz eines inneren Wärmetauschers zwischen Saug- und Flüssigkeitsleitung vorteilhaft. Auf Grund der höheren Druckgastemperatur von R1270 sind jedoch bei hohen Druckverhältnissen teilweise Einschränkungen notwendig.

BITZER hat eine Reihe von Untersuchungen mit R1270 durchgeführt. Außerdem gibt es Erfahrungen beim Einsatz in realen Anlagen. Eine individuelle Verdichterauslegung ist auf Anfrage möglich.

Kohlendioxid R744 (CO₂) als Alternativ-Kältemittel und Sekundär-Fluid

CO₂ hat eine lange Tradition in der Kältetechnik, die bis weit ins vorletzte Jahrhundert reicht. Es hat kein Ozonabbau-potenzial, einen vernachlässigbaren direkten Treibhauseffekt (GWP = 1), ist chemisch inaktiv, nicht brennbar und im klassischen Sinne nicht toxisch. CO₂ unterliegt deshalb auch nicht den stringenten Anforderungen hinsichtlich Anlagendichtheit wie z.B. HFKWs (F-Gaseverordnung) und brennbare oder toxische Kältemittel. Zu berücksichtigen ist jedoch der im Vergleich zu HFKWs geringere Grenzwert in Luft. In geschlossenen Räumen können entsprechende Sicherheits- und Überwachungseinrichtungen erforderlich werden.

CO₂ ist auch kostengünstig und es gibt keine Notwendigkeit zur Rückgewinnung und Entsorgung. Hinzu kommt eine sehr hohe volumetrische Kälteleistung, die je nach Betriebsbedingungen etwa dem 5- bis 8-fachen von R22 und NH₃ entspricht.

Vor allem die sicherheitsrelevanten Eigenschaften waren ein wesentlicher Grund für den anfangs weit verbreiteten Einsatz.

Schwerpunkt in der Anwendung waren z.B. Schiffs-Kälteanlagen. Mit Einführung der „Sicherheitskältemittel“ wurde CO₂ zurückgedrängt und war seit den 1950er-Jahren nahezu vom Markt verschwunden.

Wesentliche Ursachen sind die für übliche Anwendungen in der Kälte- und Klimatechnik relativ ungünstigen thermodynamischen Eigenschaften.

Die Drucklage von CO₂ ist extrem hoch und die kritische Temperatur mit 31°C (74 bar) sehr niedrig. Je nach Wärmeträgertemperatur auf der Hochdruckseite erfordert dies eine transkritische Betriebsweise mit Drücken bis weit über 100 bar. Unter diesen Bedingungen ist die Wirtschaftlichkeit gegenüber einem klassischen Kaltdampfprozess (mit Verflüssigung) meist geringer und damit der indirekte Treibhauseffekt entsprechend höher.

Dennoch gibt es eine Reihe von Anwendungen, bei denen CO₂ sehr wirtschaftlich und mit günstiger Öko-Effizienz eingesetzt werden kann. Dazu gehören z.B. subkritisch betriebene Kaskadenanlagen, aber auch transkritische Systeme, bei denen der Temperaturgleit auf der Hochdruckseite vorteilhaft nutzbar ist oder die Systembedingungen über lange Betriebsperioden einen

subkritischen Betrieb erlauben. In diesem Zusammenhang ist auch anzumerken, dass die Wärmeübergangswerte von CO₂ wesentlich höher sind als bei anderen Kältemitteln – mit dem Potential sehr geringer Temperaturdifferenzen in Verdampfern, Verflüssigern und Gaskühlern. Außerdem sind die erforderlichen Rohrleitungsquerschnitte sehr klein und der Einfluss des Druckabfalls vergleichsweise gering. Bei Einsatz als Sekundärfluid ist zudem der Energiebedarf für Umwälzpumpen äußerst niedrig.

In den folgenden Ausführungen werden zunächst einige Beispiele für subkritische Systeme und die resultierenden Auslegungskriterien behandelt. In einem zusätzlichen Abschnitt folgen noch Erläuterungen zu transkritischen Anwendungen.

Subkritische Anwendung

Eine auch aus energetischer Sicht und hinsichtlich Drucklagen sehr vorteilhafte Anwendung bietet sich für industrielle und größere gewerbliche Kälteanlagen an. Hierfür kann CO₂ als Sekundärfluid in einem Kaskadensystem verwendet werden – bei Bedarf in Kombination mit einer weiteren Verdichtungsstufe für tiefere Verdampfungstemperaturen (Abb. 30/1).

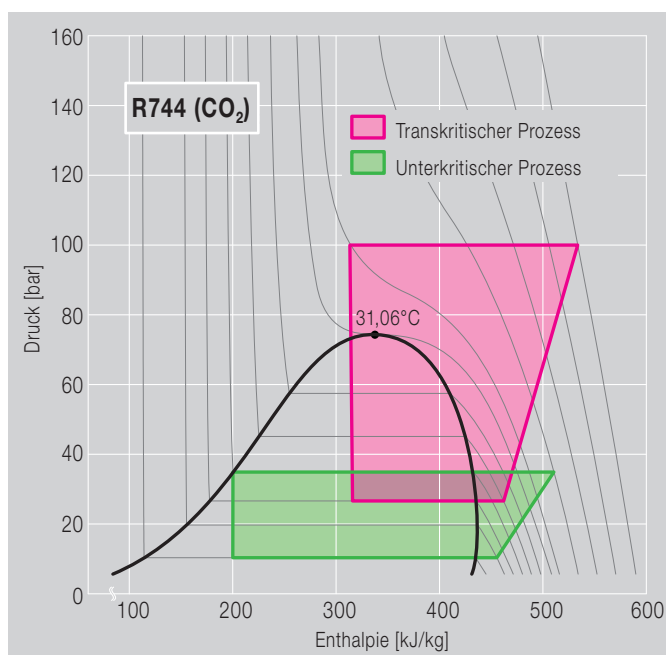


Abb. 29/1 R744(CO₂) – Druck-/Enthalpie-Diagramm

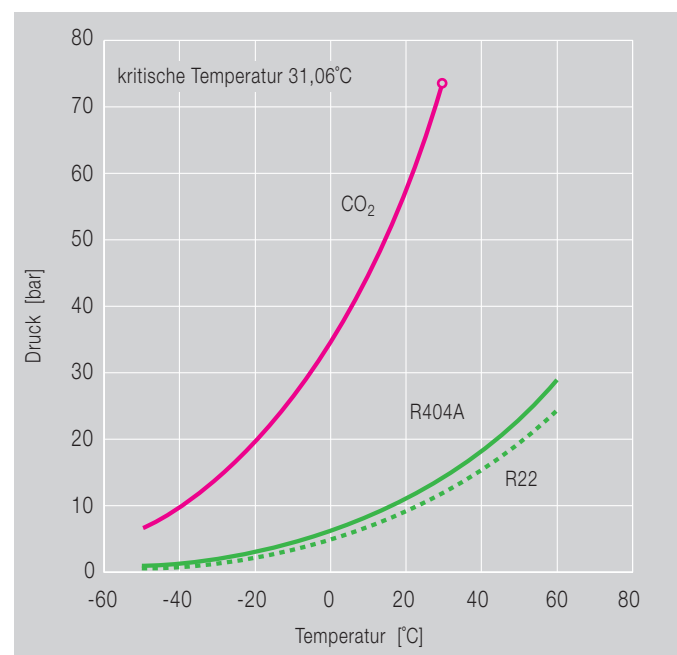


Abb. 29/2 R744(CO₂)/R22 – Vergleich der Drucklagen

Die Betriebsweise ist jeweils subkritisch und damit auch eine gute Wirtschaftlichkeit gewährleistet. Im dafür günstigen Anwendungsbereich (ca. -10 bis -50°C) sind auch die Drucklagen noch auf einem Niveau, für das bereits verfügbare oder in Entwicklung befindliche Komponenten (z.B. für R410A) mit vertretbarem Aufwand angepasst werden können.

Resultierende Auslegungs- und Ausführungskriterien

Für die Hochtemperaturstufe einer solchen Kaskade lässt sich ein kompakter Kühlsatz verwenden, dessen Verdampfer auf der Sekundärseite als Verflüssiger für CO₂ dient. Als Kältemittel eignen sich chlorfreie Stoffe (NH₃, KW oder auch HFKW).

Bei NH₃ sollte der Kaskadenkühler so ausgeführt werden, dass die gefürchtete Bildung von Hirschkornsalz im Falle der Leckage verhindert wird. In Brauereien wird diese Technik seit langem eingesetzt.

In Großkälteanlagen entspricht der Sekundärkreis für CO₂ in seinem prinzipiellen Aufbau weitgehend einem Niederdruck-Pumpensystem, wie es häufig bei NH₃-Systemen ausgeführt wird. Der wesentliche Unter-

schied besteht darin, dass die Verflüssigung des CO₂ im Kaskadenkühler erfolgt und der Sammelbehälter (Abscheider) nur als Vorratsbehälter dient.

Die äußerst hohe volumetrische Kälteleistung von CO₂ (latente Wärme durch Phasenwechsel) führt dabei zu einem sehr geringen Massenstrom und ermöglicht kleine Rohrquerschnitte und minimalen Energiebedarf für die Umwälzpumpen.

Bei der Kombination mit einer weiteren Verdichtungsstufe (z.B. für Tiefkühlung) gibt es verschiedene Lösungen.

Abb. 30/1 zeigt eine Variante mit zusätzlichem Sammler, der von einem oder mehreren Booster-Verdichtern auf den erforderlichen Verdampfungsdruck abgesaugt wird. Das Druckgas wird ebenfalls in den Kaskadenkühler eingespeist, verflüssigt und in den nachgeschalteten Sammler abgeleitet. Von dort aus erfolgt die Einspeisung in den Niederdruckabscheider (TK) über eine Schwimmereinrichtung.

An Stelle klassischer Pumpenzirkulation kann die Booster-Stufe auch als sog. LPR-System (Low Pressure Receiver) ausgeführt sein. Dadurch erübrigen sich Umwälzpumpen, wobei aber die Anzahl der Verdampfer

mit Rücksicht auf eine gleichmäßige Einspritzverteilung des CO₂ stärker eingeschränkt ist.

Für den Fall eines längeren Anlagenausfalls mit starkem Druckanstieg kann das CO₂ über Sicherheitsventile an die Atmosphäre abgelassen werden. Alternativ hierzu werden auch zusätzliche Kühlsätze zur CO₂ Verflüssigung verwendet, mit denen längere Abschaltperioden ohne kritische Druckerhöhung überbrückt werden können.

Für Systeme in gewerblichen Anwendungen ist auch eine Ausführung mit Direkt-Expansion möglich.

Hierfür bieten Supermarktanlagen mit ihrem üblicherweise weit verzweigten Rohrnetz und Schockfroster ein besonders gutes Potential. Das Normalkühlsystem wird dann konventionell oder mittels Sekundärkreislauf ausgeführt und für die Tiefkühlung mit einem CO₂-Kaskadensystem (für subkritische Betriebsweise) kombiniert. Ein Systembeispiel ist in Abb. 30/2 dargestellt.

Für eine allgemeine Anwendung sind allerdings derzeit noch nicht alle Voraussetzungen erfüllt. Es gilt zu berücksichtigen, dass eine in vielfacher Hinsicht veränderte Anlagentechnik und auch speziell abgestimmte Komponenten erforderlich werden.

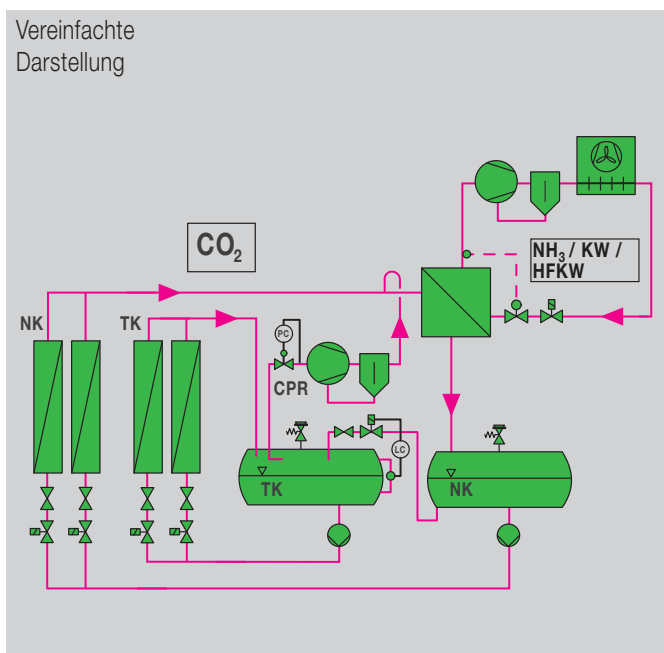


Abb. 30/1 Kaskadensystem mit CO₂ für industrielle Anwendung

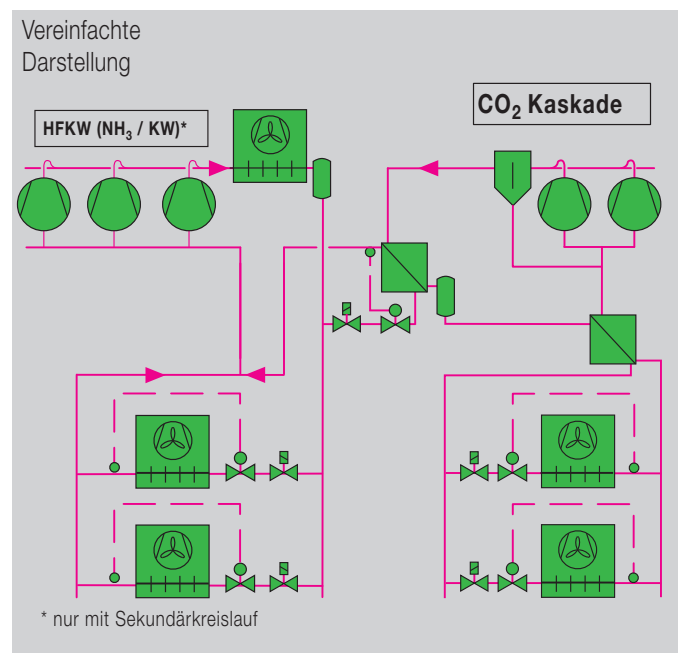


Abb. 30/2 Konventionelle Kälteanlage kombiniert mit CO₂-Tiefkühlkaskade

So müssen z.B. die Verdichter wegen des hohen Dampfdichte- und Druckniveaus (insbesondere auf der Saugseite) speziell ausgelegt werden. Besondere Anforderungen bestehen auch hinsichtlich der Werkstoffe; außerdem darf nur hochgradig getrocknetes CO₂ zum Einsatz kommen.

Auch die Schmierstoffe sind sehr hohen Anforderungen ausgesetzt. Konventionelle Öle sind meist nicht mischbar und erfordern deshalb aufwändige Maßnahmen für die Rückführung aus dem System. Andererseits ist beim Einsatz mischbarer bzw. gut löslicher POE eine starke Viskositätsminderung zu berücksichtigen.

Weiterer Entwicklungsaufwand ist erforderlich – auch im Hinblick auf technische Regeln und Normen.

Für subkritische CO₂ Anwendungen bietet BITZER bereits eine umfassende Baureihe spezieller Verdichter an.

Ergänzende BITZER-Information zur Verdichterauswahl für subkritische CO₂-Systeme

- Prospekt KP-120**
CO₂-Verdichter für subkritische Anwendungen
- Weitere Publikationen auf Anfrage**

Transkritische Anwendung

Der transkritische Prozess ist u.a. dadurch charakterisiert, dass die Wärmeabfuhr auf der Hochdruckseite isobar, aber nicht isotherm verläuft. Im Gegensatz zum Verflüssigungsvorgang bei subkritischem Betrieb erfolgt hierbei eine Gaskühlung (Enthitzung) mit entsprechendem Temperaturgleit. Der Wärmeaustauscher wird deshalb als Gaskühler bezeichnet. Solange der Betrieb oberhalb des kritischen Drucks (74 bar) erfolgt, wird nur Dampf hoher Dichte gefördert. Eine Verflüssigung stellt sich erst nach Expansion auf ein niedrigeres Druckniveau

ein – z.B. durch Zwischenentspannung in einen Mitteldrucksammler. Je nach Temperaturverlauf der Wärmesenke kann ein für transkritischen Betrieb ausgelegtes System auch subkritisch und unter diesen Bedingungen mit verbessertem Wirkungsgrad betrieben werden. In diesem Fall wird der Gaskühler zum Verflüssiger.

Eine weitere Besonderheit des transkritischen Betriebs ist die notwendige Regelung des Hochdrucks auf ein definiertes Niveau. Dieser „optimale Druck“ wird in Abhängigkeit von der Austrittstemperatur des Gaskühlers durch Bilanzierung zwischen größt möglicher Enthalpiedifferenz bei gleichzeitig minimaler Verdichtungsarbeit ermittelt. Er muss durch eine intelligente Steuerung modulierend an die jeweiligen Betriebsbedingungen angepasst werden (siehe Systembeispiel, Abb. 31).

Wie eingangs beschrieben, erscheint die transkritische Betriebsweise bei rein thermodynamischer Betrachtung hinsichtlich Energie-Effizienz eher ungünstig. Dies trifft auch tatsächlich auf Systeme mit einem relativ hohen Temperaturniveau der Wärmesenke auf der Hochdruckseite zu. Allerdings können dabei zur Effizienzverbesserung zusätzliche Maßnahmen getroffen werden wie z.B. der Einsatz von Expandern, Injektoren und Economiser-Systemen.

Abgesehen davon gibt es Einsatzgebiete, bei denen der transkritische Prozess energetisch generell vorteilhaft ist. Dazu gehören z.B. Wärmepumpen für Brauchwasser-Erwärmung oder Trocknungsprozesse. Bei den üblicherweise sehr hohen Temperaturgradienten zwischen Druckgaseintritt in den Gaskühler und Eintrittstemperatur der Wärmesenke kann eine sehr niedrige Gasaustrittstemperatur erreicht werden. Begünstigt wird dies durch den Verlauf des Temperaturgleit und die relativ hohe mittlere Temperaturdifferenz zwischen CO₂-Dampf und Wärmeträger-Fluid. Die niedrige Gasaustrittstemperatur führt zu einer besonders hohen Enthalpiedifferenz und damit zu einer hohen System-Leistungszahl.

Brauchwasser-Wärmepumpen kleinerer Leistung werden bereits in hohen Stückzahlen produziert und eingesetzt. Anlagen für mittlere bis größere Leistungen (z.B. Hotels, Schwimmbäder) befinden sich noch in der Entwicklungs- und Einführungsphase. Neben diesen spezifischen Anwendungen gibt es auch eine Reihe von Entwicklungen für die klassischen Bereiche der Kälte- und Klimatechnik. Hierzu gehören z.B. Supermarkt-Kälteanlagen. Inzwischen werden nach umfangreichen Labortests reale Anlagen mit Verdichtern im Parallelverbund in größerem Umfang eingesetzt. Die Betriebserfahrungen und dort ermittelten Energiekosten zeigen vielversprechende Ergebnisse. Allerdings liegen die Investitionskosten noch deutlich über klassischen Anlagen mit HFKWs und Direktverdampfung.

Gründe für die günstigen Energiekosten liegen einerseits an den bereits weitgehend optimierten Komponenten und der Systemsteuerung sowie den zuvor beschriebenen Vorteilen hinsichtlich Wärmeübertragung und Druckabfall. Andererseits sind diese Anlagen meist in Klimazonen eingesetzt, die auf Grund des jahreszeitlichen Temperaturprofils sehr hohe Laufzeiten bei subkritischer Betriebsweise erlauben.

Insofern, aber auch mit Blick auf die sehr anspruchsvolle Technik und die hohen Anforderungen an die Qualifikation von Planern und Service-Fachleuten, kann die CO₂-Technologie nicht pauschal als Ersatz für Anlagen mit HFKW-Kältemitteln angesehen werden.

Resultierende Auslegungs- und Ausführungskriterien

Detaillierte Informationen hierzu würden den Rahmen dieser Informationsschrift sprengen. Jedenfalls unterscheiden sich Systemtechnik und -Steuerung wesentlich von üblichen Anlagen. Bereits mit Blick auf Drucklagen, Volumen- und Massenstromverhältnisse müssen speziell entwickelte Komponenten, Regelgeräte und Sicherheitseinrichtungen sowie entsprechend ausgelegte Rohrleitungen verwendet werden.

Besonders anspruchsvoll ist die Verdichtertechnik. Die besonderen Anforderungen bedingen eine vollkommen eigenständige Konstruktion. Dies betrifft u.a. Design, Materialien (Berstsicherheit), Fördervolumen, Triebwerk, Auslegung der Arbeitsventile, Schmiersystem sowie Verdichter- und Motorkühlung. Die hohe thermische Belastung schränkt dabei den Einsatzbereich für einstufige Verdichtung stark ein. Tiefkühlung erfordert zweistufige Betriebsweise, wobei eine Aufteilung in getrennte Hoch- und Niederdruckverdichter bei Verbundsystemen besonders vorteilhaft ist.

Für die Schmierstoffe gelten in noch stärkerem Maße die zuvor im Zusammenhang mit subkritischen Systemen beschriebenen Kriterien.

In vielen Bereichen ist noch Entwicklungsaufwand erforderlich, transkritische CO₂-Technologie kann bei den meisten Anwendungen noch nicht als Stand der Technik bezeichnet werden.

Für transkritische CO₂ Anwendungen bietet BITZER bereits eine weitreichende Palette spezieller Verdichter an. Der Einsatz ist auf bestimmte Anwendungen ausgerichtet, individuelle Prüfung und Bewertung sind deshalb erforderlich.

Ergänzende BITZER-Information zur Verdichterauswahl für transkritische CO₂-Systeme

- **Prospekt KP-130**
CO₂-Verdichter für transkritische Anwendungen
- **Weitere Publikationen auf Anfrage**

CO₂ in Kfz-Klimaanlagen

Im Rahmen der bereits seit längerem diskutierten Maßnahmen zur Reduzierung von direkten Kältemittel-Emissionen und dem in der EU bestehenden Verwendungsverbot von R134a in PKW-Klimaanlagen*, wird bereits seit Jahren die Entwicklung von CO₂-Systemen sehr intensiv betrieben.

Auf den ersten Blick erscheinen Effizienz und damit indirekte Emissionen von CO₂-Systemen bei den typischen Umgebungsbedingungen vergleichsweise ungünstig. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die aktuellen R134a-Systeme geringere Wirkungsgrade aufweisen als leistungsgleiche stationäre Anlagen. Gründe dafür liegen in den spezifischen Einbauverhältnissen und

den relativ hohen Druckverlusten in Rohrleitungen und Wärmeaustauschern. Bei CO₂ hat der Druckabfall einen wesentlich geringeren Einfluss. Außerdem wird der Systemwirkungsgrad noch zusätzlich durch die hohen Wärmeübergangswerte in den Wärmeaustauschern begünstigt.

Aus diesem Grund können mit optimierten CO₂-Klimaanlagen in etwa vergleichbare Wirkungsgrade erreicht werden wie mit R134a. Mit Blick auf die üblichen Leckraten solcher Systeme ergibt sich dabei eine günstigere Bilanz hinsichtlich des TEWI.

Aus heutiger Sicht ist keine Prognose darüber möglich, ob sich die CO₂ Technologie in dieser Anwendung auf längere Sicht etablieren kann.

Dies ist sicherlich auch von den Erfahrungen mit den von der Automobil-Industrie inzwischen eingeführten „Low GWP“ Kältemitteln (Seite 11) abhängig. Dabei werden u.a. Betriebssicherheit, Kosten und die weltweite Logistik eine gewichtige Rolle spielen.

* Weitere Informationen hierzu siehe Seite 11.

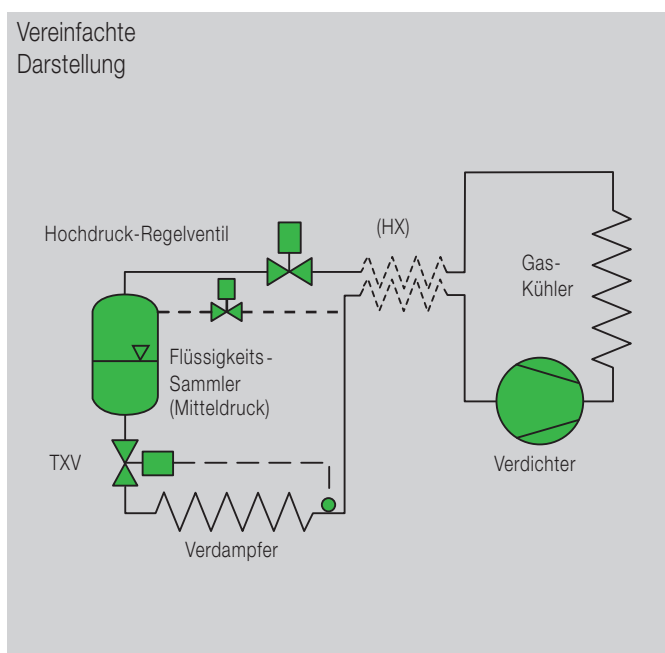


Abb. 31 Beispiel für transkritisches CO₂-System

R124 und R142b als Ersatzstoffe für R114 und R12B1

An Stelle der früher in Hochtemperatur-Wärmepumpen und Krankklimateanlagen verwendeten Kältemittel R114 und R12B1 können zumindest in Neuanlagen die HFCKW R124 und R142b als Alternativen eingesetzt werden. Dabei ist auch der Betrieb mit langjährig erprobten Schmierstoffen möglich – vorzugsweise Mineralöle und Alkylbenzole hoher Viskosität. Wegen des Ozongefährdungspotenzials ist der Einsatz nur als Übergangslösung anzusehen (in EU-Mitgliedstaaten ist der Einsatz in Neuanlagen nicht mehr erlaubt). Zu berücksichtigen ist auch die Brennbarkeit des R142b und die daraus resultierenden Sicherheitsauflagen (Kältemittelgruppe A2).

Resultierende Auslegungskriterien / Umstellung bestehender Anlagen

Mit Siedetemperaturen im Bereich von etwa -10°C ergeben sich jeweils größere Differenzen in Drucklage und spezifischer Kälteleistung, vor allem im Vergleich zu R114. Damit ist auch der Anwendungsbereich zu höheren Verdampfungs- und Verflüssigungstemperaturen stärker eingeschränkt.

Eine Umrüstung bestehender Anlagen bedingt meist den Austausch von Verdichter und Regelgeräten. Wegen des geringeren Volumenstroms (höhere spezifische Kälteleistung) kann auch eine Anpassung des Verdampfers und der Saugleitung erforderlich werden.

Durch mehrjährigen Einsatz in realen Anlagen konnte die Eignung der BITZER-Verdichter mit R124 und R142b nachgewiesen werden. Je nach Anwendungsbereich und Verdichterbauart sind jedoch Anpassungsmaßnahmen erforderlich. Leistungsdaten sowie weitere Ausführungshinweise sind auf Anfrage erhältlich.

Chlorfreie Ersatzstoffe für Sonderanwendungen

Wegen des relativ begrenzten Marktes für Systeme in Hochtemperatur-Anwendungen und im Extra-Tiefenbereich, wurde die Entwicklung von Alternativ-Kältemitteln und Systemkomponenten für diese Gebiete mit weniger Nachdruck behandelt.

Inzwischen wurde eine Reihe von Alternativen für die FCKW bzw. Halone R114 und R12B1 (Hochtemperatur) sowie R13B1, R13 und R503 (Extra-Tiefenbereich) angeboten.

Bei näherer Betrachtung stellt sich jedoch heraus, dass die thermodynamischen Eigenschaften der Alternativen zum Teil beträchtlich von den bisher verwendeten Stoffen abweichen. Dadurch werden vielfach aufwändige Änderungen erforderlich; dies gilt speziell für die Umrüstung bestehender Anlagen.

Alternativen für R114 und R12B1

Als derzeit aussichtsreichste Substitute gelten R227ea und R236fa.

R227ea ist nicht als vollwertiger Ersatz anzusehen. Bisher durchgeführte Untersuchungen und Feldtests zeigen zwar günstige Resultate, mit einer kritischen Temperatur von 102°C ist die Verflüssigungstemperatur aber bei üblicher Anlagentechnik auf 85...90°C begrenzt.

R236fa bietet zumindest in dieser Hinsicht günstigere Voraussetzungen – die kritische Temperatur liegt oberhalb 120°C. Nachteilig ist jedoch die geringere volumetrische Kälteleistung. Sie liegt ähnlich wie bei R114 und damit etwa 40% niedriger als mit dem derzeit für Hochtemperatur-Anwendungen weit verbreiteten R124.

Inzwischen wurde auch ein azeotropes Gemisch aus R365mfc und einem Perfluorpolyether entwickelt. Es wird unter dem Handelsnamen Solkatherm SES36 (Solvay) angeboten. Die Siedetemperatur (1.013 bar) liegt bei 36,7°C, die kritische Temperatur

bei 177,4°C. Bevorzugter Anwendungsbereich sind demnach Wärmepumpen in der Prozesstechnik und Systeme zur Kraft-Wärme-Kopplung (ORC).

Falls Sicherheitsvorschriften den Einsatz von Kohlenwasserstoffen (Sicherheitsgruppe A3) erlauben, wäre R600a (Isobutan) eine besonders interessante Alternative. Mit einer kritischen Temperatur von 135°C sind Verflüssigungstemperaturen von 100°C und mehr zu erreichen. Die volumetrische Kälteleistung ist mit R124 ziemlich identisch.

Als potentieller Kandidat für Hochtemperatur-Anwendungen ist auch das „Low GWP“ Kältemittel HFO-1234ze(E) einzustufen. Im Vergleich zu R124 ist die Kälteleistung zwischen 10 und 20% höher und die Drucklage um ca. 25%. Bei identischer Kälteleistung ist der Massenstrom nur geringfügig unterschiedlich. Die kritische Temperatur liegt bei 107°C, damit wäre ein wirtschaftlicher Betrieb bis ca. 90°C Verflüssigungstemperatur möglich.

HFO-1234ze(E) ist jedoch – wie HFO-1234yf – mäßig entflammbar und wird deshalb unter der neuen Sicherheitsgruppe A2L eingestuft werden. Die einschlägigen Sicherheitsvorschriften sind zu beachten. Bisher liegen allerdings keine ausreichenden Betriebserfahrungen vor, eine Bewertung über die Eignung dieses Kältemittels im langjährigen Einsatz ist deshalb noch nicht möglich.

Für Hochtemperatur-Wärmepumpen und Sonderanwendungen im Hochtemperaturbereich wurde von DuPont ein auf HFO basierendes Kältemittel mit der Bezeichnung DR-2 vorgestellt.

Die kritische Temperatur liegt bei 171°C, die Siedetemperatur bei 33,4°C. Dies erlaubt den Betrieb bei Verflüssigungstemperaturen weit oberhalb 100°C, wobei dafür nur speziell ausgeführte Verdichter und Systemkomponenten zum Einsatz kommen können.

DR-2 hat einen GWP <10, ist aber nach den bisher durchgeführten Tests dennoch nicht brennbar. Demnach kann eine Einstufung in Sicherheitsgruppe A1 erwartet werden.

Eine tiefer gehende Bewertung ist derzeit noch nicht möglich.

Alternativen für R13B1

Neben R410A gilt auch ISCEON MO89 (DuPont) als potenzielles R13B1-Substitut. Mit R410A ist eine im Vergleich zu R13B1 wesentlich höhere Druckgastemperatur zu berücksichtigen, die den Anwendungsbereich selbst bei 2-stufiger Verdichtung stärker eingeschränkt.

Bei ISCEON MO89 handelt es sich um ein Gemisch aus R125 und R218 mit einem geringen Anteil von R290. Bedingt durch die Eigenschaften der beiden Hauptkomponenten sind Dichte sowie Massenstrom relativ hoch und die Druckgastemperatur sehr niedrig. Als besonders vorteilhaft erweist sich Flüssigkeitsunterkühlung.

Beide Kandidaten haben relativ hohe Drucklagen, weshalb die zulässige Verflüssigungstemperatur der üblicherweise eingesetzten 2-stufigen Verdichter auf 40...45°C begrenzt ist. Außerdem zeigen sich bei Verdampfungstemperaturen unterhalb -60°C größere Minderleistungen gegenüber R13B1. Dabei schränkt auch der steilere Druck-

verlauf die Anwendung bei sehr niedrigen Temperaturen erheblich ein und bedingt eventuell den Umstieg auf ein Kaskadensystem mit R23 oder R508A/B in der Tieftemperaturstufe.

Schmierstoffe und Materialverträglichkeit sind ähnlich zu bewerten wie bei anderen HFKW-Gemischen.

Alternativen für R13 und R503

Bei diesen Stoffen ist die Situation noch relativ günstig, sie können durch R23 und R508A/R508B ersetzt werden. Ebenfalls geeignet wäre R170 (Ethan), falls die Sicherheitsvorschriften eine brennbare Substanz (Sicherheitsgruppe A3) erlauben.

Wegen des teilweise steileren Druckverlaufs der Alternativ-Kältemittel und einer höheren Druckgastemperatur von R23 gegenüber R13 sind Leistungsunterschiede und Ein-

schränkungen im Anwendungsbereich der Verdichter zu berücksichtigen. Zudem wird eine individuelle Anpassung der Wärmeaustauscher und Regelkomponenten erforderlich.

Als Schmierstoffe für R23 und R508A/B eignen sich Polyol-Ester, die jedoch auf die besonderen Anforderungen im Tieftemperaturbereich abgestimmt sein müssen.

R170 hat auch mit konventionellen Schmierstoffen eine gute Löslichkeit. Allerdings sind auch hier entsprechende Anpassungen an die Temperaturbedingungen nötig.

BITZER hat bereits mit einer Reihe der zuvor behandelten Substitute entsprechende Untersuchungen durchgeführt und Erfahrungen gesammelt – Leistungsdaten und Ausführungshinweise sind auf Anfrage erhältlich.

Wegen der in diesen Sonderbereichen sehr individuellen Anlagentechnik, ist jedoch jeweils eine direkte Abstimmung mit BITZER erforderlich.

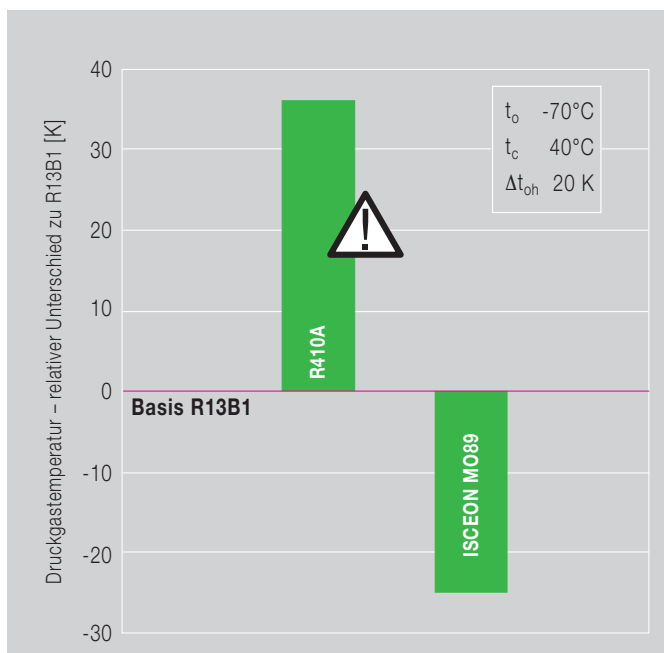


Abb. 32 R13B1/HFKW-Alternativen – Vergleich der Druckgastemperaturen eines 2-stufigen Verdichters

Kältemittel	Zusammensetzung (Formel)	Ersatz für	Anwendungsbereich	ODP [R11=1,0]	GWP _(100a) ^⑤ ^⑥ [CO ₂ =1,0]	Sicherheitsgruppe ^④	Praktischer Grenzwert [kg/m ³] ^⑤
HFCKW-Kältemittel							
R22	CHClF ₂	R502 (R12 ^①)	siehe Seite 38	0,055	1810 (1700)	A1	0,3
R124	CHClFCF ₃	R114 ^① , R12B1		0,022	609 (620)	A1	0,11
R142b	CClF ₂ CH ₃			0,065	2310 (2400)	A1	0,066
HFCKW/HFKW Service-Gemische							
R402A	R22/125/290	R502	siehe Seite 38	0,021	2788 (2690)	A1	0,33
R402B	R22/125/290			0,033	2416 (2310)	A1	0,32
R408A	R22/143a/125			0,031	3152 (3020)	A1	0,41
HFKW Einstoff-Kältemittel							
R134a	CF ₃ CH ₂ F	R12 (R22 ^①)	siehe Seite 38	0	1430 (1300)	A1	0,25
R152a	CHF ₂ CH ₃	vorzugsweise als Gemisch-Komponenten			124 (120)	A2	0,027
R125	CF ₃ CHF ₂				3500 (3400)	A1	0,39
R143a	CF ₃ CH ₃				4470 (4300)	A2	0,056
R32	CH ₂ F ₂				675 (550)	A2(L)	0,061
R227ea	CF ₃ -CHF-CF ₃				R12B1, R114 ^①	3220 (3500)	A1
R236fa	CF ₃ -CH ₂ -CF ₃	R114	9810 (9400)	A1	0,59		
R23	CHF ₃	R13 (R503)			14800 (12000)	A1	0,68
HFKW-Gemische							
R404A	R143a/125/134a	R22 (R502)			3922 (3780)	A1	0,52
R507A	R143a/125				3985 (3850)	A1	0,53
R407A	R32/125/134a				2107 (1990)	A1	0,33
R407F	R32/125/134a				1825 (1705)	A1	0,29
R422A	R125/134a/600a				3143 (3040)	A1	0,29
R437A	R125/134a/600/601	R12 (R500)			1805 (1680)	A1	0,08
R407C	R32/125/134a	R22	siehe Seite 38	0	1774 (1650)	A1	0,31
R417A	R125/134a/600				2346 (2240)	A1	0,15
R417B	R125/134a/600				2920	A1	0,07
R422D	R125/134a/600a				2729 (2620)	A1	0,26
R427A	R32/125/143a/134a				2138 (2010)	A1	0,28
R438A	R32/125/134a/600/601a				2264 (2150)	A1	0,08
R410A	R32/125	R22 ^① (R13B1 ^②)			2088 (1980)	A1	0,44
ISCEON MO89	R125/218/290	R13B1 ^②			3805	N/A	N/A
R508A	R23/116	R503			13214 (11940)	A1	0,23
R508B	R23/116		13396 (11950)	A1	0,2		
HFO und HFO/HFKW-Gemische							
HFO-1234yf	CF ₃ CF=CH ₂	R134a	siehe Seiten 11 und 23	0	4	A2(L)	0,058
HFO-1234ze(E)	CF ₃ CH=CHF				6	A2(L)	N/A
Opteon XP-10	N/A				<600	A1	0,35
Solstice N-13	N/A				<600	A1	N/A
Halogenfreie Kältemittel							
R717	NH ₃	R22 (R502)	siehe Seite 39	0	0	B2	0,00035
R723	NH ₃ /R-E170	R22 (502)			8	B2	N/A
R600a	C ₄ H ₁₀	R114, R12B1			3	A3	0,011
R290	C ₃ H ₈	R22 (R502)			3	A3	0,008
R1270	C ₃ H ₆	R22 (R502)			3	A3	0,008
R170 ^③	C ₂ H ₆	R13, R503			3	A3	0,008
R744	CO ₂	Diverse			1	A1	0,07

Abb. 33 Eigenschaften von FCKW-Alternativen (Fortsetzung siehe Abb. 34)

Die Angaben in Abb. 33 und 34 gelten unter Vorbehalt; sie basieren auf Veröffentlichungen verschiedener Kältemittelhersteller.

^① Alternativkältemittel hat größere Abweichungen in Kälteleistung und Drucklagen

^③ Ebenfalls vorgesehen als Komponente in R290/600a-Blends (direkte R12-Alternative)

^⑥ Zeithorizont 100 Jahre – gemäß IPCC IV (2007)

^② Alternativkältemittel hat größere Abweichungen unterhalb -60°C Verdampfungstemperatur

^④ Einteilung nach EN378-1 bzw. ASHRAE 34

Werte in Klammern gemäß IPCC III (2001) → Referenzdaten in EN378-1: 2012, Anhang E

^⑤ gemäß EN 378-1: 2012, Anhang E

– auch Basis für EU Verordnung 842/2006

N/A Daten derzeit nicht veröffentlicht.

Kältemittel	Siede-temperatur [°C] ①	Temperaturgleit [K] ②	Kritische Temperatur [°C] ①	Verfl. Temp. bei 26 bar (abs) [°C] ①	Kälte-Leistung [%] ③	Druckgas-temperatur [K] ③	Schmierstoff (Verdichter)	
HFCKW-Kältemittel								
R22	-41	0	96	63	80 (L) ④	+35 ④	siehe Seite 39	
R124	-11	0	122	105	⑤	⑤		
R142b	-10	0	137	110				
HFCKW/HFKW Service-Gemische								
R402A	-49	2,0	75	53	109 (L)	-0		
R402B	-47	2,3	83	56	99 (L)	+16		
R408A	-44	0,6	83	58	98 (L)	+10		
HFKW Einstoff-Kältemittel								
R134a	-26	0	101	80	97 (M)	-8		
R152a	-24	0	113	85	N/A	N/A		
R125	-48	0	66	51	N/A	N/A		
R143a	-48	0	73	56	N/A	N/A		
R32	-52	0	78	42	N/A	N/A		
R227ea	-16	0	102	96	⑤	⑤		
R236fa	-1	0	>120	117				
R23	-82	0	26	1	⑤	⑤		
HFKW-Gemische								
R404A	-47	0,7	73	55	105 (M)	-34		
R507A	-47	0	71	54	107 (M)	-34		
R407A	-46	6,6	83	56	98 (M)	-19		
R407F	-46	6,4	83	57	104 (M)	-11		
R422A	-49	2,5	72	56	100 (M)	-39		
R437A	-33	3,6	95	75	108 (M)	-7		
R407C	-44	7,4	87	58	100 (H)	-8		
R417A	-39	5,6	87	68	97 (H)	-25		
R417B	-45	3,4	75	58	95 (M)	-37		
R422D	-45	4,5	81	62	90 (M)	-36		
R427A	-43	7,1	87	64	90 (M)	-20		
R438A	-42	6,6	80	63	88 (M)	-27		
R410A	-51	<0,2	72	43	140 (H)	-4		
ISCEON MO89	-55	4,0	70	50	⑤	⑤		
R508A	-86	0	13	-3	⑤	⑤		
R508B	-88	0	14	-3				
HFO und HFO/HFKW-Gemische								
HFO-1234yf	-30	0	95	82	99 (M)	-14		
HFO-1234ze(E)	-18	0	110	92	⑤	⑤		
Opteon XP-10	-29	0	98	78	102 (M)	-7		
Solstice N-13	-24	0,4	106	85	88 (M)	-6		
Halogenfreie Kältemittel								
R717	-33	0	133	60	100 (M)	+60		
R723 ③	-37	0	131	58	105 (M)	+35		
R600a	-12	0	135	114	N/A	N/A		
R290	-42	0	97	70	89 (M)	-25		
R1270	-48	0	92	61	112 (M)	-20		
R170	-89	0	32	3	⑤	⑤		
R744	-57 ⑥	0	31	-11	⑤	⑤		

Abb. 34 Eigenschaften von FCKW-Alternativen

① Gerundete Werte

② Gesamt-Gleit von Siede- bis Taulinie – bezogen auf 1 bar (abs.). Realer Temperaturgleit ist abhängig von Betriebsbedingungen. Etwaige Werte im Verdampfer: H/M 70%; L 60% des Gesamt-Gleit

③ Referenz-Kältemittel für genannte Werte siehe Abb. 33 unter der Bezeichnung „Ersatz für“ (3. Spalte) Buchstabe in Klammern benennt Betriebsbedingungen:
 H Klima (+5/50°C)
 M Normalkühlung (-10/45°C)
 L Tiefkühlung (-35/40°C)

④ Gültig für einstufige Verdichter

⑤ Daten auf Anfrage unter Angabe der Betriebsbedingungen

⑥ Tripelpunkt bei 5,27 bar

Genannte Leistungsdaten sind Durchschnittswerte aus Kalorimeter-Messungen.

Übergangs- / Service-Kältemittel

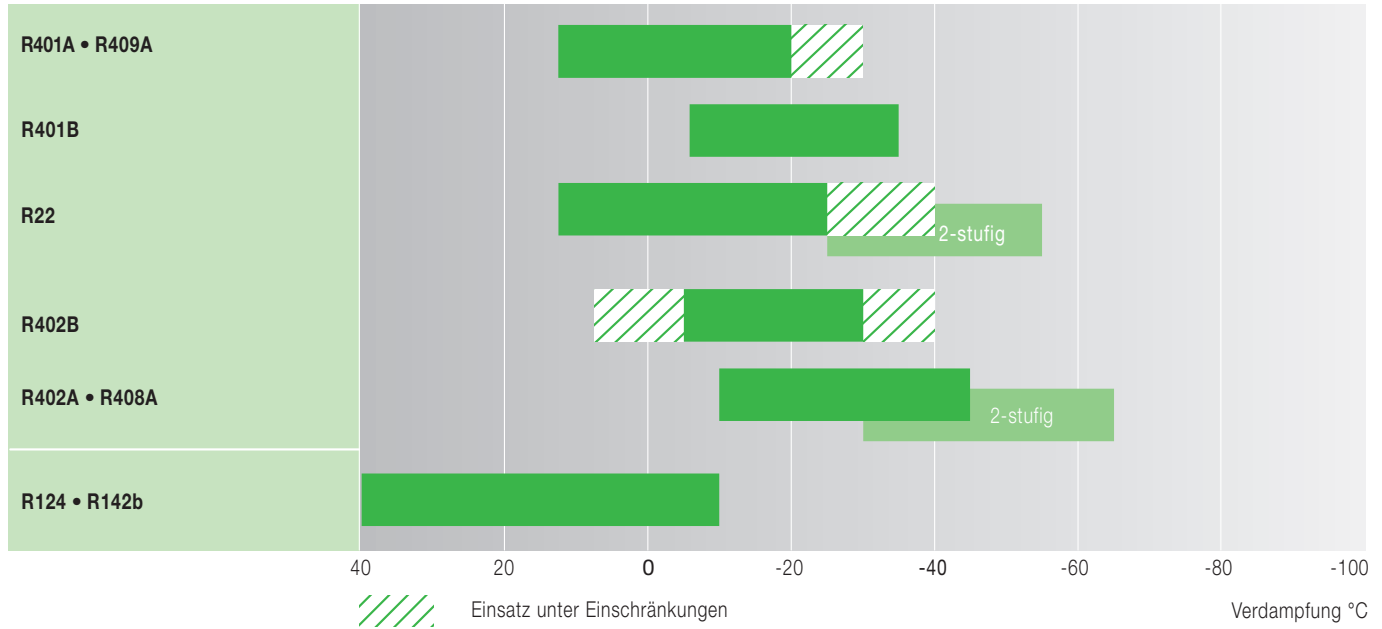


Abb. 35 Anwendungsbereiche von HFCKWs und Service-Kältemitteln

HFkW- und HFO-Kältemittel

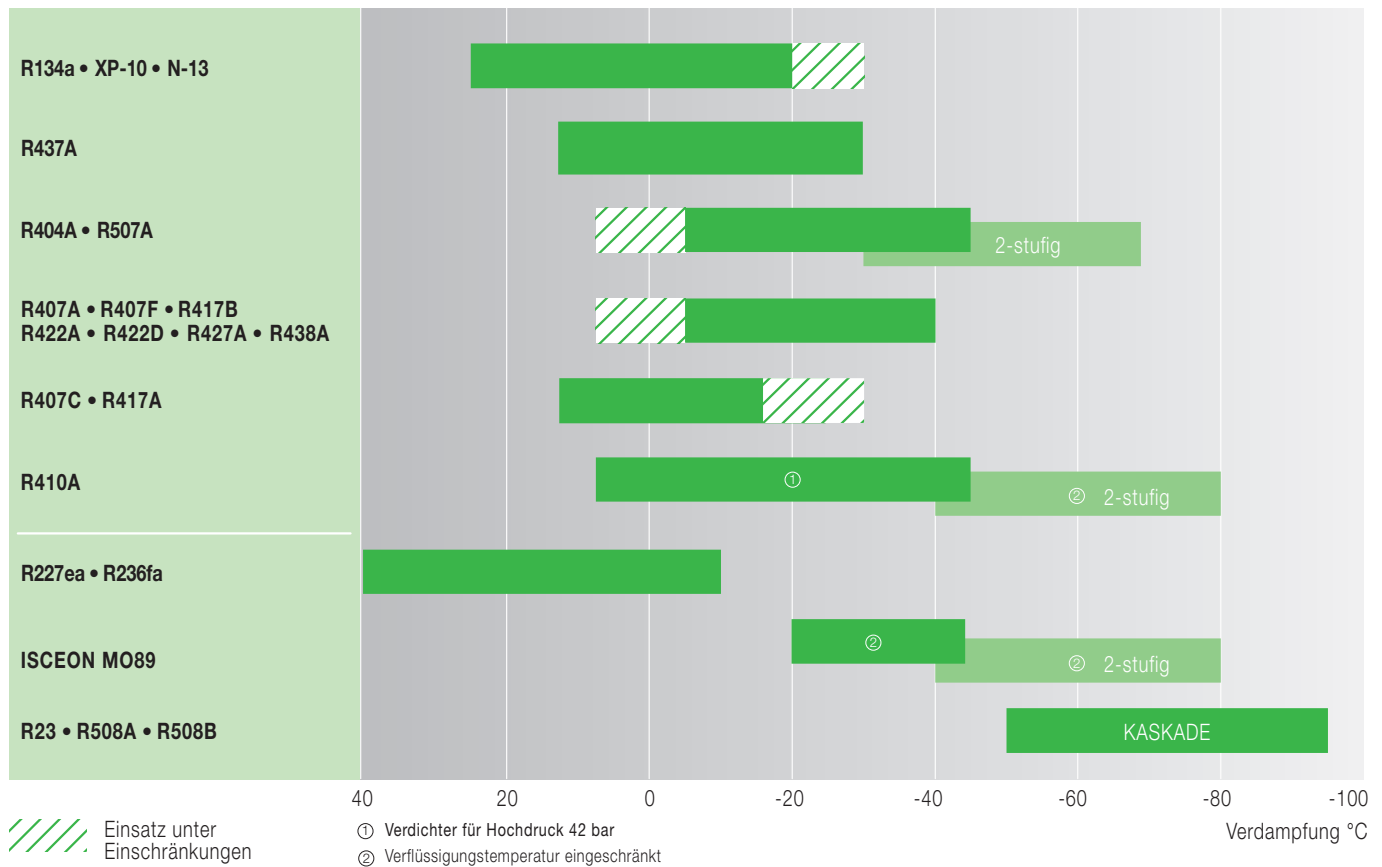
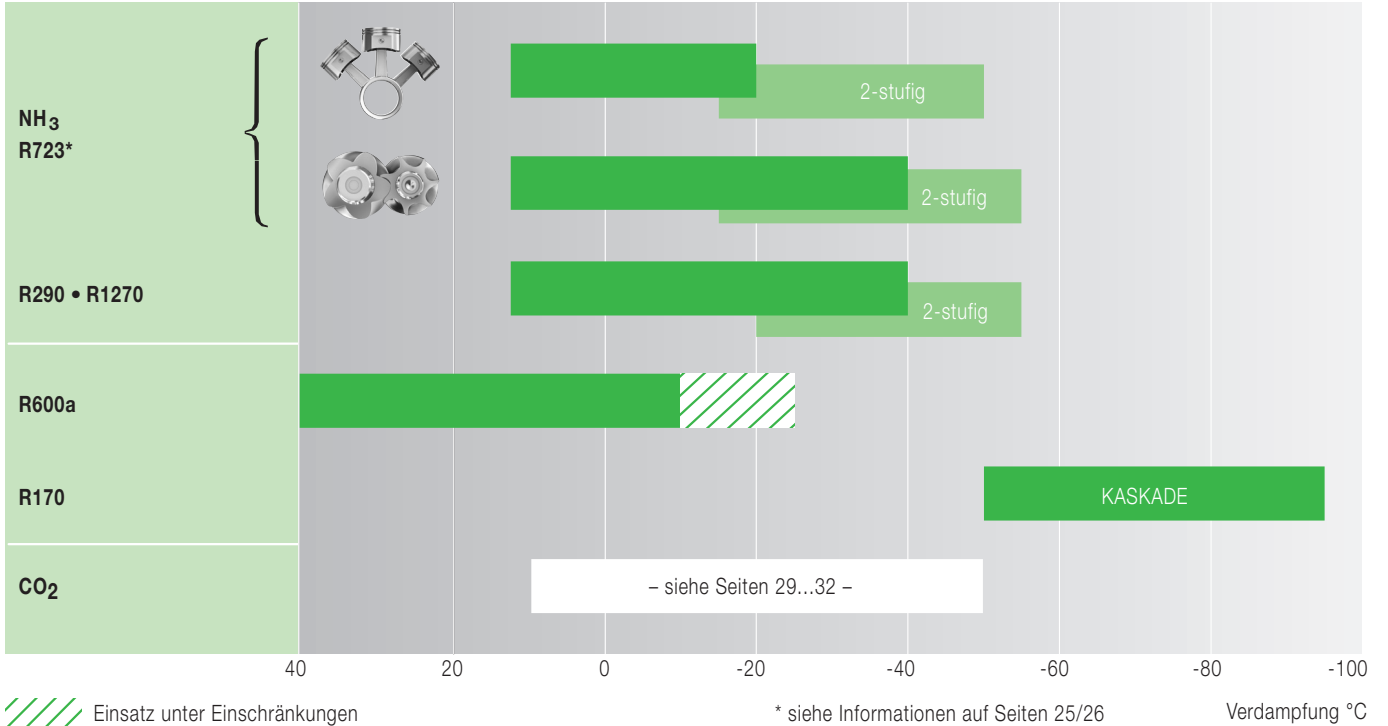


Abb. 36 Anwendungsbereiche von HFkW- und HFO-Kältemitteln (ODP = 0)

Halogenfreie Kältemittel



/// Einsatz unter Einschränkungen
 Abb. 37 Anwendungsbereiche halogenfreier Kältemittel

Schmierstoffe

	Traditionelle Öle				Neue Schmierstoffe			
	Mineralöl (MO)	Alkylbenzol (AB)	Mineralöl + Alkylbenzol	Poly-Alpha-Olefin (PAO)	Polyol-Ester (POE)	Polyvinyl-Ether-Öl (PVE)	Poly-Alkylen-Glykol (PAG)	hydriertes Mineralöl
(H)FCKW	■	■	■	///	⚠ +VG	□	□	□
Service-Gemische mit R22	///	■	■	□	⚠ +VG	□	□	□
HFKW + Gemische	□	///	□	□	■	■	⚠	□
HFKW/KW-Gemische	■	■	■	□	■	■	□	□
HFO+HFO/HFKW-Gemische	□	□	□	□	■	□	□	□
Kohlenwasserstoffe	VG	///	///	VG	VG	□	⚠	□
NH ₃ • R723	■	///	///	■	□	□	⚠	■

■ Gute Eignung ■ Eignung abhängig von Systemausführung ⚠ Besonders kritisch bei Feuchtigkeit
 /// Einsatz unter Einschränkungen □ Nicht geeignet VG Eventuell höhere Basis-Viskosität

Weitere Informationen siehe Seiten 10/11 sowie Erläuterungen zu den einzelnen Kältemitteln

Abb. 38 Schmierstoffe für Verdichter



BITZER Kühlmaschinenbau GmbH
Eschenbrünnelestraße 15 // 71065 Sindelfingen // Germany
Tel +49 [0]70 31 932-0 // Fax +49 [0]70 31 932-147
bitzer@bitzer.de // www.bitzer.de

Änderungen vorbehalten // 09.2012