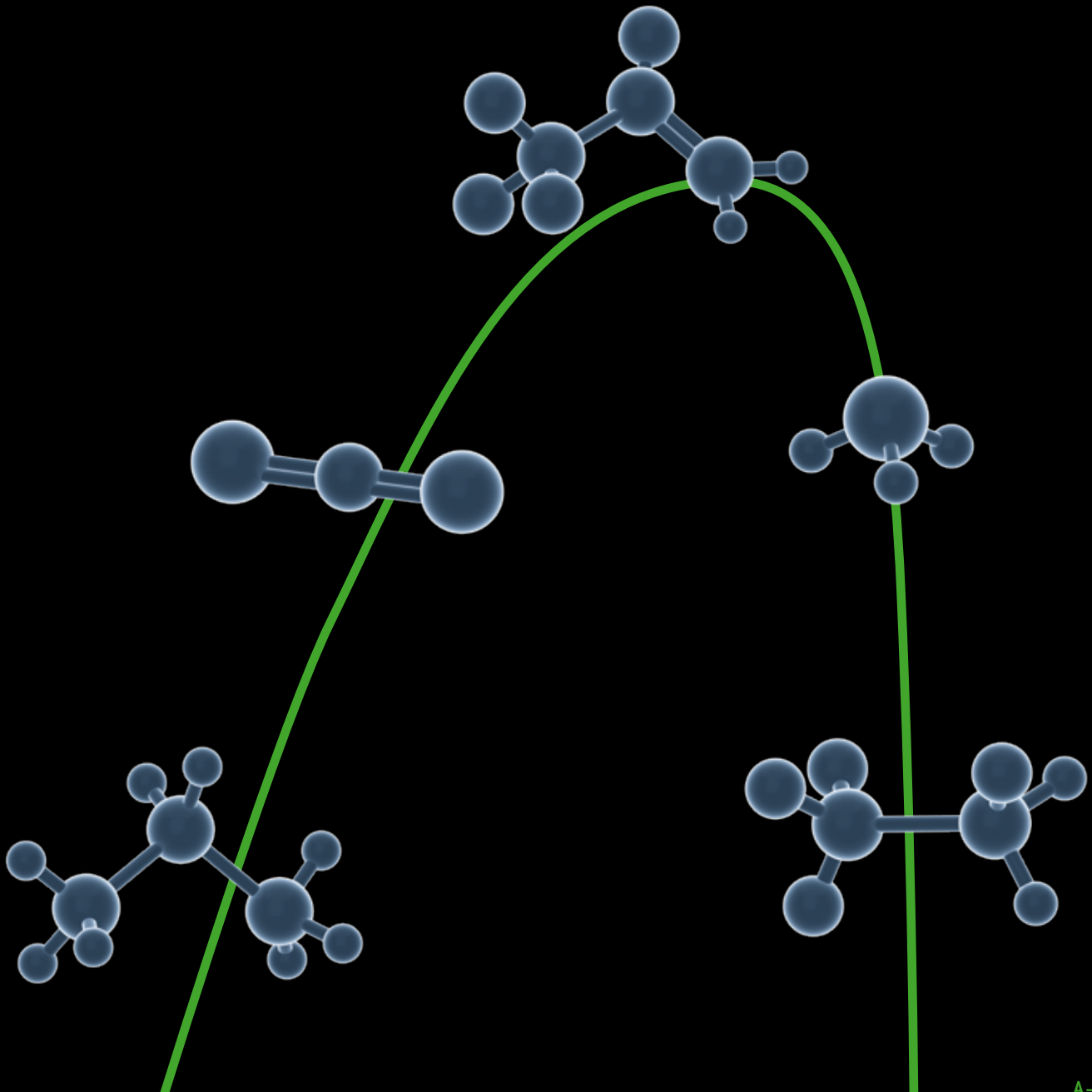
















DAS HERZ DER FRISCHE

# KÄLTEMITTEL-REPORT 18



Seite	Inhalt
	 <b>Wesentliche Änderung/Ergänzung gegenüber 17. Auflage</b>
3	 <b>Allgemeine Aspekte zur Kältemittel-Entwicklung</b>
3	Einführung
4	 <b>Alternativ-Kältemittel (Übersicht)</b>
6	<b>Umwelt-Aspekte</b>
6	Treibhauseffekt und TEWI-Kennwert
7	Öko-Effizienz
8	<b>HFCKW-Kältemittel</b>
8	R22 als Übergangskältemittel
9	<b>HFKW- und HFO-Kältemittel</b>
9	R134a als Ersatzstoff für R12 und R22 ■ Schmierstoffe für HFKW
11	Alternativen zu R134a
11	R152a – eine Alternative zu R134a (?)
11	 „Low GWP“ HFO-Kältemittel R1234yf und R1234ze(E)
13	<b>Kältemittelgemische (Blends)</b>
15	Service-Gemische als Ersatzstoffe für R502
16	Service-Gemische als Ersatzstoffe für R12 (R500)
17	<b>HFKW-Alternativen für R502 und R22</b>
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	<b>HFKW-Alternativen für R22</b>
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
24	 <b>HFO/HFKW-Gemische als Alternativen zu HFKWs</b>
27	<b>Halogenfreie Kältemittel</b>
27	NH <sub>3</sub> (Ammoniak) als Alternativ-Kältemittel
28	R723 (NH <sub>3</sub> /DME) als Alternative zu NH <sub>3</sub>
29	R290 (Propan) als Alternativ-Kältemittel
31	Propylen (R1270) als Alternative zu Propan
32	 CO <sub>2</sub> als Alternativ-Kältemittel und Sekundär-Fluid
36	 <b>Sonderanwendungen</b>
38	 <b>Kältemitteldaten</b>
40	 <b>Anwendungsbereiche ■ Schmierstoffe</b>

## 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 Klimaanlage 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 wurde (siehe 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 Verbotsverordnungen 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.

Nachdem sich die chlorfreien (ODP = 0) HFKW-Kältemittel R134a, R404A, R407C, R507A und R410A schon seit Jahren in breitem Umfang in gewerblichen Kälte-, Klima- und Wärmepumpensystemen durchgesetzt haben, stehen inzwischen neue Herausforderungen an. Diese betreffen in erster Linie die Treibhausproblematik. Ziel ist dabei eine deutliche Reduzierung von direkten Emissionen durch Kältemittelverluste und von indirekten Emissionen durch besonders effiziente Anlagentechnik.

Hierzu gibt es bereits entsprechende Gesetzesvorgaben, wie z.B. die EU F-Gase Verordnung Nr. 517/2014 (siehe BITZER Informationsschrift A-510) sowie eine Reihe bereits ratifizierter oder in Vorbereitung befindlicher Verordnungen im Rahmen der EU ErP Eco-design Richtlinie. Ähnliche Vorgaben sind auch in Nordamerika und anderen Regionen in Vorbereitung oder schon umgesetzt.

Obwohl die indirekten Emissionen durch Energieerzeugung ungleich höher sind als die direkten (CO<sub>2</sub>-äquivalenten) Emissionen durch HFKW-Kältemittel, wird es künftig zu Verwendungsbeschränkungen bzw. Verboten von Kältemitteln mit hohem Treibhauspotenzial

(GWP) kommen. Dies betrifft in erster Linie R404A und R507A, für die bereits Alternativen mit geringerem GWP angeboten werden. Um die gesetzten Ziele zu erreichen, ist jedoch die Entwicklung von Substituten für weitere Kältemittel sowie ein vermehrter Einsatz natürlich vorkommender Stoffe (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, Kohlenwasserstoffe) erforderlich.

Hierfür ist es notwendig, diese Kältemittel sowie geeignete Öle und entsprechend angepasste Systeme umfassend zu erproben. 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 Alternativ-Kältemittel stehen geeignete Verdichter 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 Technologien mit reduzierter Umweltbelastung in mittleren und größeren gewerblichen Kälte- und Klimaanlage. Es wird zudem über vorliegende Erfahrungen und die sich ergebenden Konsequenzen in der Anlagentechnik berichtet.



Verschiedene 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 (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 von Substituten für die ursprünglich eingesetzten FCKW- und HFKW- sowie für HFKW-Kältemittel mit hohem GWP, sind die Möglichkeiten mit Einstoff-Kältemitteln stark eingeschränkt. Hierzu gehört z.B. R134a, dessen vergleichsweise geringer GWP den Einsatz noch auf längere Sicht erlauben wird. Ebenso die Hydro-Fluor-Olefine (HFO) R1234yf und R1234ze(E) mit einem GWP < 10, die jedoch bisher nur eingeschränkt verfügbar sind und mit denen auch noch keine Langzeiterfahrungen vorliegen.

Direkte Alternativen (auf Basis fluorierter Kohlenwasserstoffe) für nahezu alle Kältemittel mit höherer volumetrischer Kälteleistung und Drucklage als R134a können hingegen nur als Gemische (Blends) „formuliert“ werden. Unter Berücksichtigung der thermodynamischen Eigenschaften, Brennbarkeit, Toxizität und Treibhauspotenzial ist die Liste potenziell geeigneter Kandidaten jedoch stark eingeschränkt. Für Gemische mit reduziertem GWP gehören dazu neben R134a, R1234yf und R1234ze(E) in erster Linie noch die Kältemittel R32, R125 und R152a.

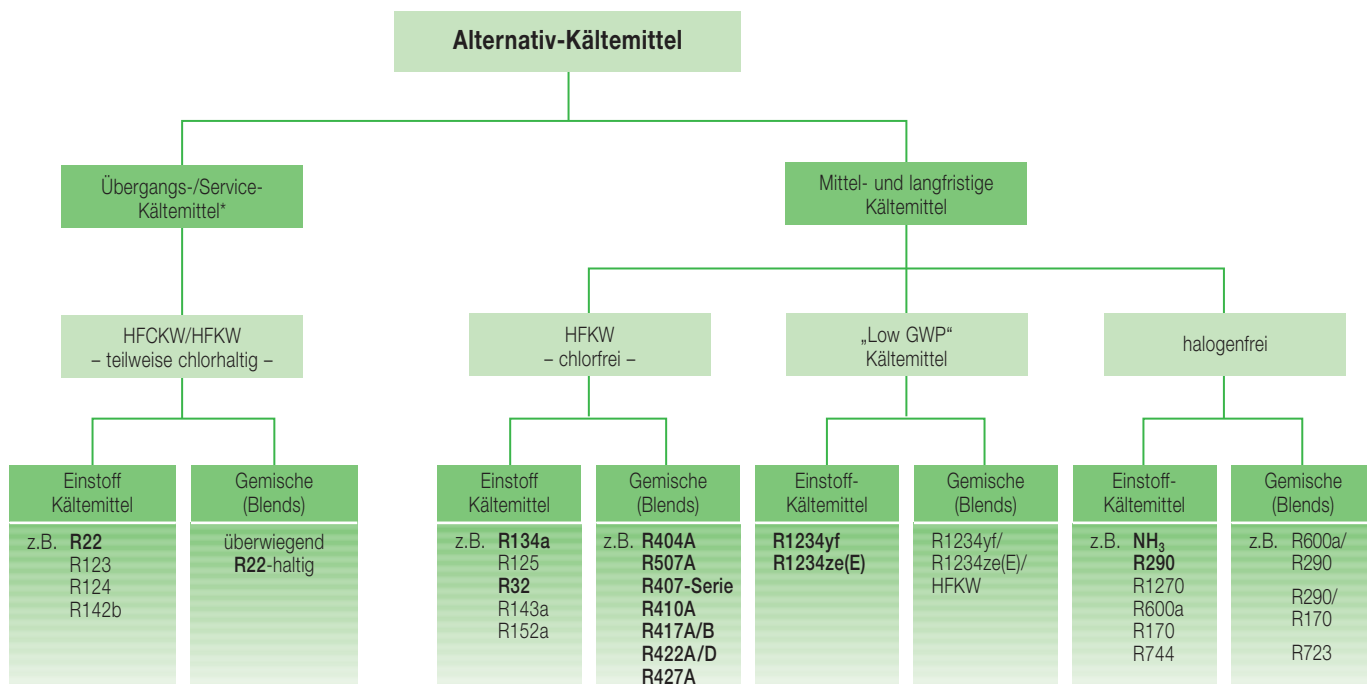
Neben halogenierten Kältemitteln kommen ebenfalls Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Kohlenwasserstoffe als Substitute in Betracht. Bei gewerblichen Anwendungen ist deren Verwendung jedoch durch strenge Sicherheitsauflagen eingeschränkt.

Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) gewinnt ebenfalls an Bedeutung als Alternativ-Kältemittel und Sekundärfluid. Auf Grund der spezifischen Eigenschaften sind aber auch hiermit einer allgemeinen Anwendung Grenzen gesetzt.

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 38 bis 41 zusammengefasst.

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



\* Service-Kältemittel enthalten HFCKW 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. 1 Strukturelle Einteilung der Kältemittel

## HFKW-Kältemittel

09.14

Ehemalige Kältemittel	Alternativen			
	ASHRAE Klassifizierung	Hersteller-Bezeichnung	Zusammensetzung (bei Gemischen)	Detaillierte Informationen
R12 (R500)	R134a R152a <sup>①</sup> R437A <sup>④</sup>	– ISCEON MO49 Plus	DuPont	R125/134a/600/601 Seiten 9...11, 16, 38...41
R502/R22	R404A R507A R422A	verschiedene verschiedene ISCEON MO79	DuPont	R143a/R125/R134a R143a/125 R125/134a/600a Seiten 17...19, 38...41
R22	R407A R407C R407F R410A R417A R417B R422D R427A R438A	verschiedene Performax LT verschiedene ISCEON MO59 Solkane 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, 38...41
R114 R12B1	R236fa R227ea	– –	–	– – Seiten 36, 38...41
R13B1	R410A –	verschiedene ISCEON MO89	DuPont	R32/125 R125/218/290 Seiten 37, 38...41
R13 R503	R23 R508A R508B	– KLEA 508A Suva 95	Mexichem DuPont	– R23/116 R23/116 Seiten 37, 38...41

Abb. 2 Substitute für FCKW- und HFCKW-Kältemittel (chlorfreie HFKW)

### HFO und HFO/HFKW-Gemische

Aktuelle Kältemittel	Alternativen				
	ASHRAE Klassifizierung	Hersteller-Bezeichnung		Zusammensetzung (bei Gemischen)	Detaillierte Informationen
R134a	R1234yf <sup>①</sup> R1234ze(E) <sup>①</sup> R513A R450A – –	verschiedene verschiedene Opteon® XP10 Solstice N-13 ARM-42 <sup>①</sup> AC5X	DuPont Honeywell Arkema Mexichem	– – R1234yf/134a R1234ze(E)/134a R1234yf/152a/134a R32/1234ze(E)/134a	Seiten 24...26 , 38...41
R404A/R507A*	R449A R448A – –	Opteon® XP40 Solstice N-40 ARM-32b LTR4X	DuPont Honeywell Arkema Mexichem	R32/125/1234yf/134a R32/125/1234yf/1234ze(E)/134a nicht veröffentlicht R32/125/1234ze(E)/134a	Seiten 24...26 , 38...41
R22/R407C*	– – –	DR-91 Solstice N-20 ARM-32c	DuPont Honeywell Arkema	nicht veröffentlicht R32/125/1234yf/1234ze(E)/134a nicht veröffentlicht	Seiten 24...26
R410A	R32 <sup>①</sup> – R447A <sup>①</sup> – –	verschiedene Opteon® XL41 <sup>①</sup> Solstice L-41 <sup>①</sup> ARM-71a <sup>①</sup> HPR1D <sup>①</sup>	DuPont Honeywell Arkema Mexichem	– R32/1234yf R32/125/1234ze(E) nicht veröffentlicht R32/1234ze(E)/CO <sub>2</sub>	Seiten 24...26

\* Wegen der großen Variantenvielfalt von HFO/HFKW-Gemischen und den potenziellen Änderungen bei Entwicklungsprodukten umfasst obige Liste bei R404A/R507A und R22/R407C Alternativen nur **nicht** brennbare Gemische mit GWP < 1500. Auf Seiten 24 bis 26 wird umfassend über HFO/HFKW-Gemische berichtet. Weitere Optionen werden ebenfalls behandelt.

Abb. 3 „Low GWP“ Kältemittel und Gemische

### Halogenfreie Kältemittel

09.14

Aktuelle Kältemittel	Alternativen			
	ASHRAE Klassifizierung	Hersteller-Bezeichnung	Formel	Detaillierte Informationen
R134a	R290/600a <sup>①</sup> R600a <sup>①③</sup>	– –	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Seiten 29, 38...41
R404A R507A R22	R717 <sup>①②</sup> R723 <sup>①②⑤</sup> R290 <sup>①</sup> R1270 <sup>①</sup>	– – – –	NH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> + R-E170 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Seiten 27...31, 38...41
R124	R600a <sup>①</sup>	–	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Seiten 36, 38...41
R410A M089	keine direkte Alternative verfügbar			
R23	R170 <sup>①</sup>	–	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Seiten 37, 38...41
Diverse	R744 <sup>③</sup>	–	CO <sub>2</sub>	Seiten 32...35, 38...41

Abb. 4 Alternativen für HFCKW- und HFKW-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

## Treibhauseffekt und TEWI-Kennwert

Wie eingangs bereits erläutert, wurde eine Berechnungsmethode entwickelt, 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 CO<sub>2</sub> – 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 CO<sub>2</sub> (GWP<sub>100</sub> = 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 CO<sub>2</sub>-Emission durch Energieerzeugung. Bedingt durch den hohen Anteil fossiler Brennstoffe in Kraftwerken liegt die freigesetzte CO<sub>2</sub>-Masse – im europäischen Durchschnitt – bei etwa 0,45 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 CO<sub>2</sub>-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“, die auch für Kälte- und Klimaanlage strenge Anforderungen fest schreibt. Die revidierte Verordnung Nr. 517/2014 trat unterdessen in Kraft und kommt ab Januar 2015 zur Anwendung.

**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 <sub>2</sub> -Äquivalent nach IPCC IV ]
L	= Leckrate pro Jahr	[ kg ]
n	= Betriebszeit der Anlage	[ Jahre ]
m	= Anlagenfüllgewicht	[ kg ]
α <sub>recovery</sub>	= Recycling-Factor	
E <sub>annual</sub>	= Energiebedarf pro Jahr	[ kWh ]
β	= CO <sub>2</sub> -Emission pro kWh	(Energie-Mix)

Abb. 5 Berechnungsmethode für TEWI-Kennwerte

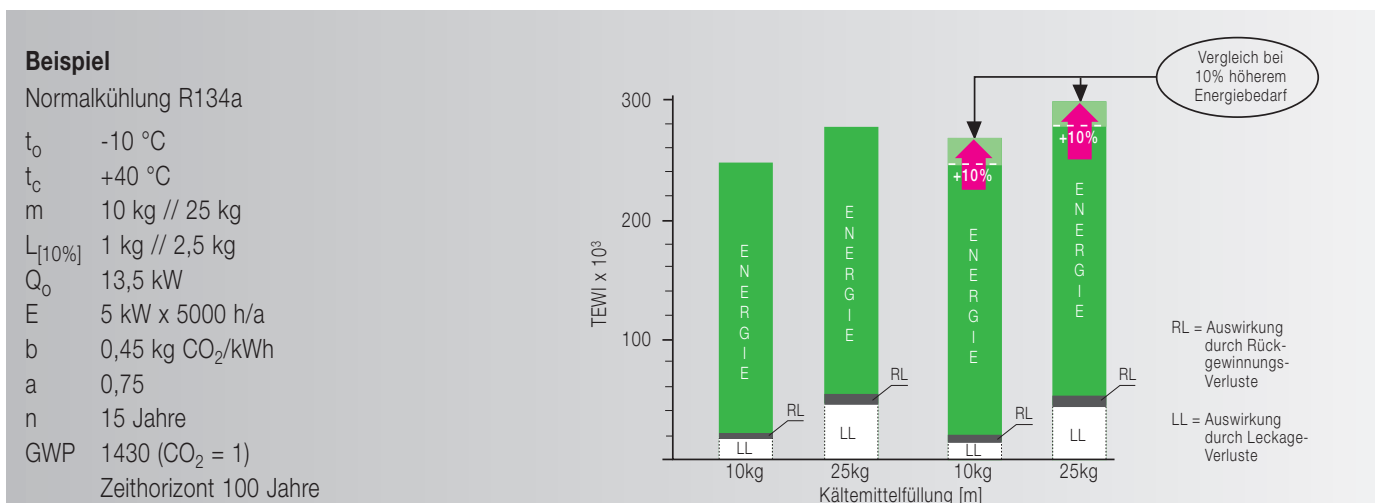


Abb. 6 Vergleich von TEWI-Kennwerten (Beispiel)

## 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

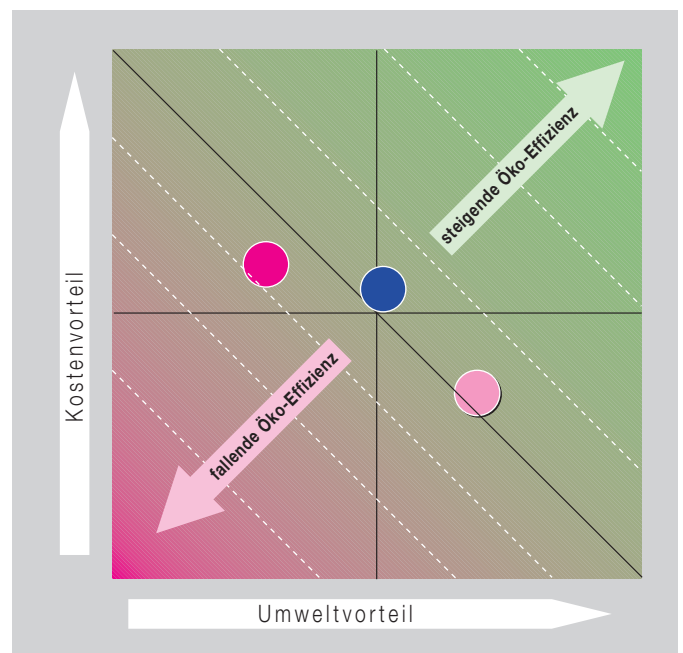


Abb. 8 Beispiel einer Bewertung der Öko-Effizienz

## R22 als Übergangskältemittel

Obwohl sich chlorfreie Ersatzstoffe, wie z.B. R134a und R404A/R507A (Abb. 1 und 2) 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 Verbotsverordnungen auch in weiteren Ländern, u.a. in USA.

\*\* In den meisten Ländern bereits verboten.

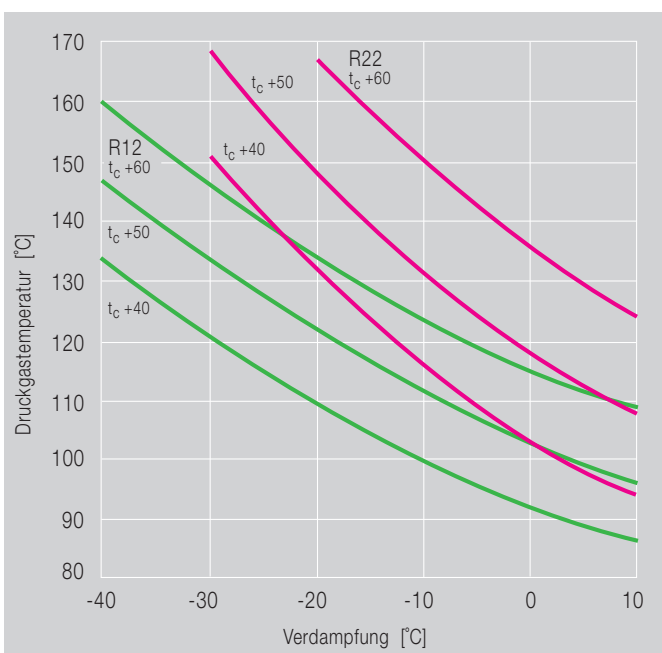


Abb. 9 R12/R22 – Vergleich der Druckgastemperatur eines halbhermetischen Verdichters

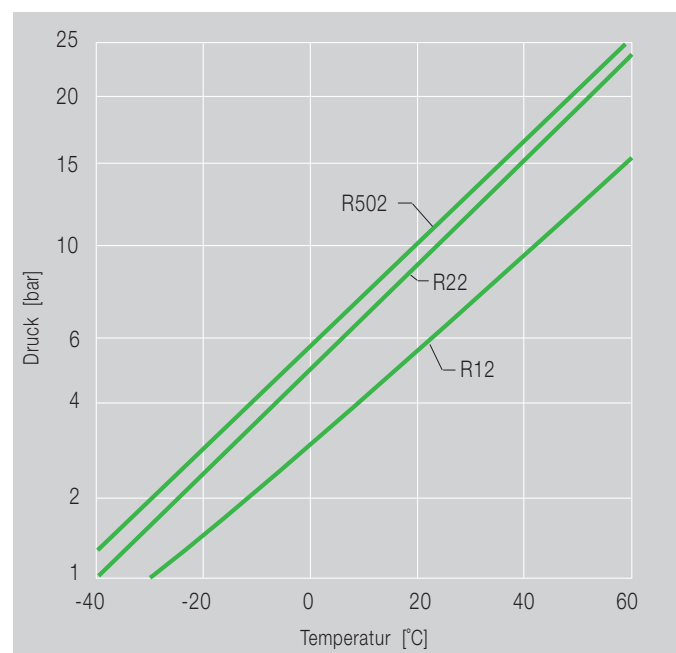


Abb. 10 R12/R22/R502 – Vergleich der Drucklagen



### 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 Betriebserfahrungen 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.

R134a zeichnet sich außerdem durch einen vergleichsweise niedrigen GWP (1430) aus. Mit Blick auf die künftigen Verwendungsbeschränkungen (z.B. EU F-Gase Verordnung) ist deshalb der Einsatz dieses Kältemittels noch auf längere Sicht möglich.

#### 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 Wärmeübertragern 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 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 Durchschlagsfestigkeit und sind schon des-

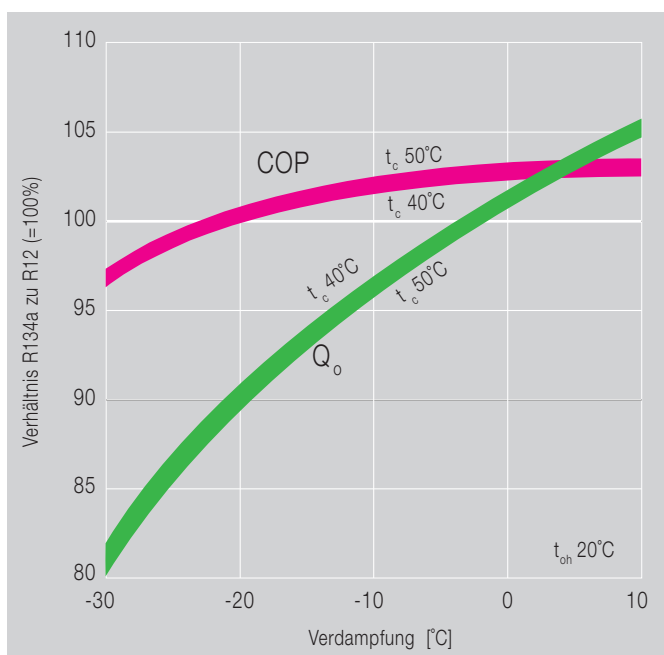


Abb. 11/1 R134a/R12 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

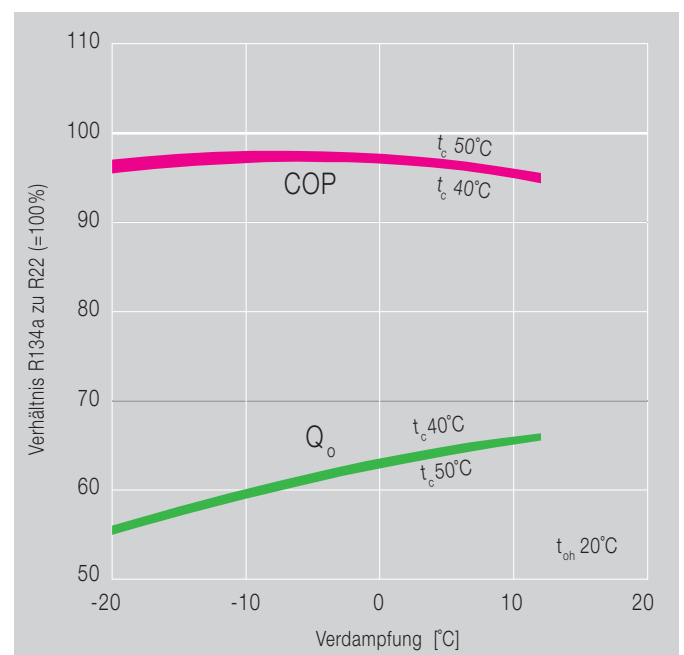


Abb. 11/2 R134a/R22 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

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

Verdichter für fabrikmäßig gefertigte Klimageräte und Kühlsätze werden 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 Durchschlagsfestigkeit. 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 kön-

nen 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 Ölzersetzungsprodukte, 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 35.

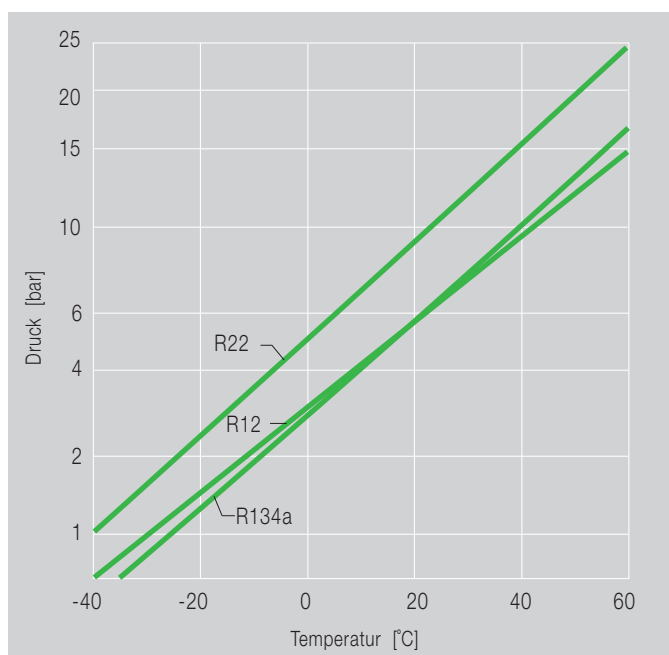


Abb. 12 R134a/R12/R22 – Vergleich der Drucklagen

### 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 seit 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 CO<sub>2</sub>-Technologie wurde bisher aus verschiedenen Gründen nicht eingeführt (siehe auch Seiten 12 und 35).

## 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“ HFO-Kältemittel R1234yf und R1234ze(E)

Das Verwendungsverbot von R134a in Kfz-Klimaanlagen innerhalb der EU hat eine Reihe von Forschungsprojekten initiiert. Neben CO<sub>2</sub>-Technologie (Seite 35) 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 (CF<sub>3</sub>CF = CH<sub>2</sub>). Dieses Kältemittel mit der Bezeichnung R1234yf gehört zur Gruppe der Hydrofluor-Olefine (HFO). Es handelt sich dabei um ungesättigte HFKW mit chemischer Doppelbindung.

Das Treibhauspotenzial ist außerordentlich gering (GWP<sub>100</sub> = 4). Bei Freisetzung in die Atmosphäre erfolgt ein rascher Zerfall des Moleküls innerhalb weniger Tage mit der Folge eines sehr geringen GWP. 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 R1234yf 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 bei Kfz-Klimaanlagen die potenziell erhöhte Gefährdung durch Entflammbarkeit des Kältemittels mit entsprechenden konstruktiven Maßnahmen vermieden werden kann. Allerdings gibt es auch Untersuchungen (z.B. von Daimler-Benz), bei denen ein erhöhtes Risiko festgestellt wurde. Verschiedene Hersteller haben deshalb die Entwicklung alternativer Technologien wieder intensiviert.

Toxizitätsuntersuchungen zeigen sehr positive Ergebnisse. Gleiches gilt für Verträglichkeitstests mit den im Kältekreislauf verwendeten Kunststoff- und Elastomermaterialien. Bei Schmierstoffen zeigt sich teilweise eine erhöhte chemische Reaktivität, die jedoch durch entsprechende Formulierung und/oder Zusatz von „Stabilisatoren“ unterdrückt werden kann.

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 bisher diese Technologie gegenüber den im Wettbewerb stehenden CO<sub>2</sub>-Systemen durchgesetzt.

Wie zuvor bereits erläutert, rücken jedoch auf Grund der Brennbarkeit von R1234yf weitere technische Lösungen in den Fokus. Dazu gehören u.a. auch CO<sub>2</sub>-Systeme.

### Weitere Anwendungen für HFO-Kältemittel

Der Einsatz von R1234yf 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.

R1234yf, wie auch das im Folgenden beschriebene R1234ze(E), werden ebenfalls als Basiskomponenten in HFO/HFKW-Gemischen verwendet. Diese Gemische wurden mit Blick auf gesetzliche Vorgaben zur Reduzierung von F-Gas Emissionen (z.B. EU F-Gase Verordnung) als „Low GWP“-Alternativen zu R404A/R507, R22/R407C und R410A entwickelt. Ein Teil dieser Kältemittel wurde bereits im Rahmen des von AHRI initiierten „Alternative Refrigerants Evaluation Program“ (AREP) hinsichtlich Kälteleistung und Effizienz erprobt und ebenfalls in Testanlagen eingesetzt.

Weitere Informationen zu HFO/HFKW-Gemischen siehe Seite 24.

Aus der Gruppe der Hydro-Fluor-Olefine steht eine weitere Substanz mit der Bezeichnung R1234ze(E) zur Verfügung, die bisher vorwiegend als Treibmittel für PU-Schaum und Aerosol verwendet wurde. R1234ze(E) unterscheidet sich von R1234yf durch eine andere Molekülstruktur. Die thermodynamischen Eigenschaften bieten auch günstige Voraussetzungen zur Verwendung als Kältemittel. Das Treibhauspotenzial ist ebenfalls sehr gering ( $GWP_{100} = 7$ ).

Eine gewisse Unsicherheit besteht häufig hinsichtlich Brennbarkeit. In Sicherheitsdatenblättern wird R1234ze(E) als nicht brennbar deklariert. Dies gilt allerdings nur für Transport und Lagerung. Bei Einsatz als Kältemittel gilt eine höhere Bezugstemperatur für Entflammbarkeitstests von 60°C. Bei dieser Temperatur ist R1234ze(E) brennbar und daher wie R1234yf in Sicherheitsgruppe A2L eingestuft.

R1234ze(E) wird teilweise als R134a-Substitut bezeichnet, liegt jedoch in der volumetrischen Kälteleistung um mehr als 20% unterhalb R134a oder R1234yf. Der Siedepunkt (-18°C) schränkt zudem die Anwendung bei tieferen Verdampfungstemperaturen stark ein. Mit Verdrängerverdichtern liegt deshalb der bevorzugte Einsatz bei Hochtemperaturanwendungen. Weitere Informationen hierzu siehe Seite 36, „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.

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 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 Nachfolgegeneration 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 24).

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 ursprüngliche 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 Extra-Tieftemperaturbereich zum verbesserten Öltransport.

Diese Möglichkeit zur spezifischen „Formulierung“ bestimmter Eigenschaften war eine wesentliche Grundlage für die Entwicklung einer neuen Generation von Gemischen.

Im Abschnitt „Einführung“ (Seite 3) wurde bereits erläutert, dass es keine direkten Einstoff-Alternativen (auf Basis fluorierter Kohlenwasserstoffe) für die ehemals eingesetzten und aktuellen Kältemittel mit höherer volumetrischer Kälteleistung als R134a gibt. Sie können deshalb nur als Gemische (Blends) „formuliert“ werden. Unter Berücksichtigung der thermodynamischen Eigenschaften, Brennbarkeit, Toxizität und Treibhauspotenzial ist die Liste potenziell geeigneter Kandidaten jedoch stark eingeschränkt.

Für die früher entwickelten FCKW- und HFCKW-Substitute war die Bandbreite von Substanzen noch vergleichsweise groß, da auch Stoffe mit hohem GWP eingesetzt werden konnten. Zur Formulierung von Gemischen mit deutlich reduziertem GWP verbleiben hingegen neben R134a, R1234yf und R1234ze(E) in erster Linie noch die Kältemittel R32, R125 und R152a. Die meisten davon sind brennbar. Außerdem gibt es erhebliche Unterschiede im Siedepunkt, weshalb alle „Low GWP“-Gemische mit hoher volumetrischer Kälteleistung einen deutlichen Temperaturgleit aufweisen (siehe nächster Abschnitt).

**BITZER kann auf weitreichende Erfahrungen mit Kältemittel-Gemischen 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-

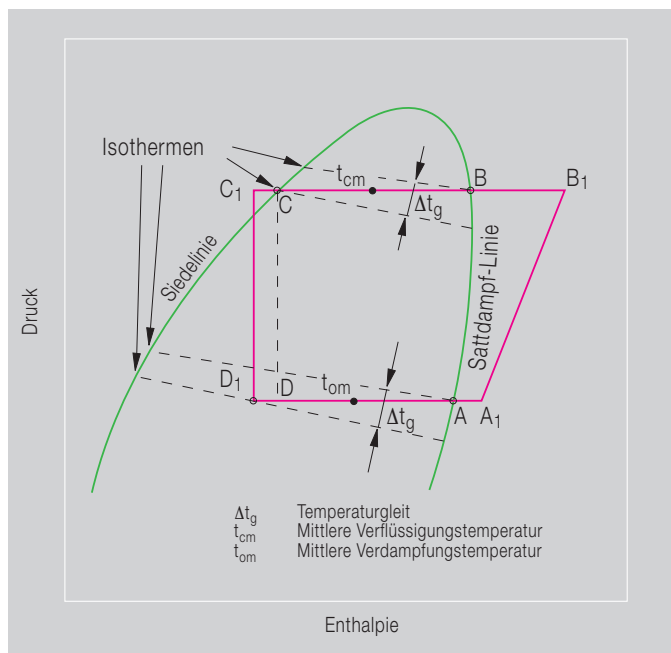


Abb. 13 Verhältnisse bei Verdampfung und Verflüssigung zeotroper Gemische

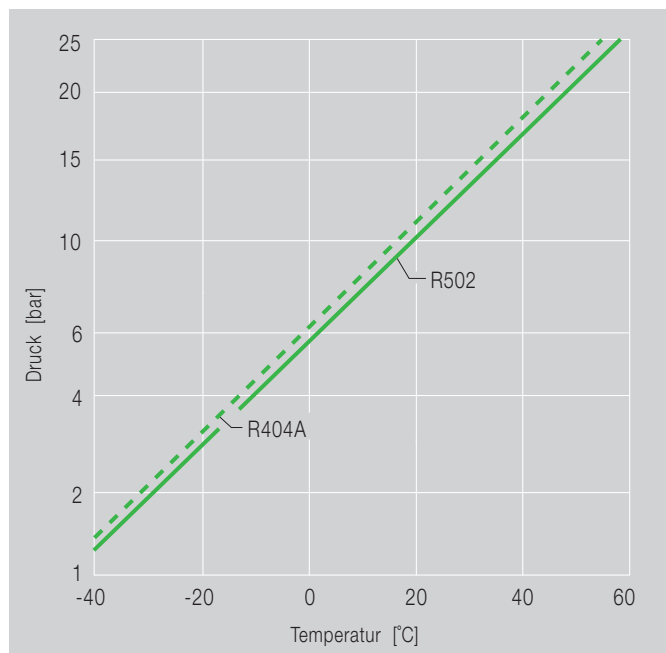


Abb. 14 Drucklagen von R404A im Vergleich zu R502

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 AHRI540 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 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 38) weder innerhalb noch außerhalb des Kreislaufes brennbare Gemische entwickeln können. Allein durch Nachfüllen mit dem Originalkältemittel sind bei Kältemitteln mit geringem Temperaturgleit weitgehend äh-

liche 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 hohen Treibhauseffekt (GWP) 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.

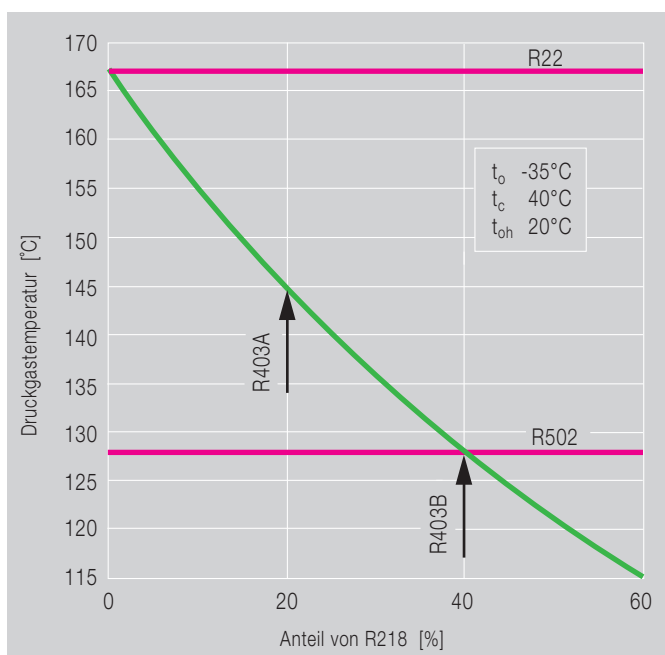


Abb. 15 Auswirkungen der Gemischvariation auf die Druckgastemperatur (Beispiel: R22/R218/R290)

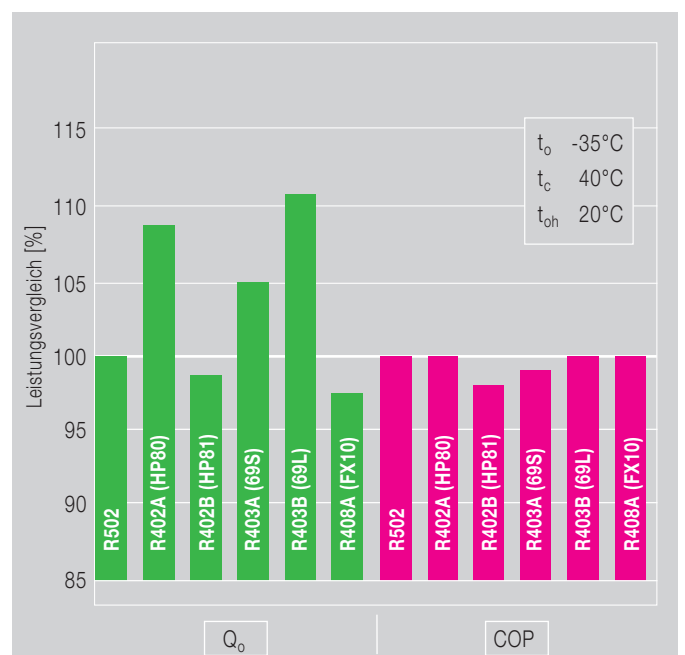


Abb. 16 Vergleich der Leistungsdaten eines halbhertmetischen Verdichters

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. Druckgas-temperatur 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, der für die Beurteilung der effektiven Sauggasüberhitzung eine genaue Kenntnis der Sättigungszustände voraussetzt (ersichtlich aus den Dampftafeln 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 Leistungsunterschiede zu berücksichtigen (Einsatzbereiche siehe Seite 40).

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 1992 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 – sie sind quasi „Standard“ bei gewerblichen Kälteanlagen in Europa und Nordamerika.

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 Manko ist das relativ hohe Treibhauspotenzial ( $GWP_{100} = 3922...3985$ ), das wesentlich von R143a und R125 bestimmt wird. Im Vergleich zu R502 ist jedoch eine Ver-

besserung 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.

Dennoch und zwar wegen des hohen Treibhauspotenzials (GWP) wird der Einsatz von R404A und R507A in der EU bei Neuinstallationen ab 2020 nicht mehr erlaubt sein. Dies ist bereits in der ab 2015 zur Anwendung kommenden F-Gase Verordnung Nr. 517/2014 geregelt. Allerdings wird die gleichzeitige Vorgabe zur gestuften Mengengbegrenzung (Phase-Down) in Verbindung mit einer strikten Quotenregelung bei vielen Anwendungen zu einem früheren Ausstieg führen. Detaillierte Information siehe BITZER Informationsschrift A-510.

In den USA gibt es ebenfalls Bestrebungen (Empfehlung der EPA) zum Ausstieg aus R404A und R507A ab 2016. Weitere Regionen werden voraussichtlich folgen.

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 24).

Für bestimmte Anwendungen sind auch halogenfreie Kältemittel oder Kaskadensysteme mit unterschiedlichen Kältemitteln eine Option (ab Seite 27).

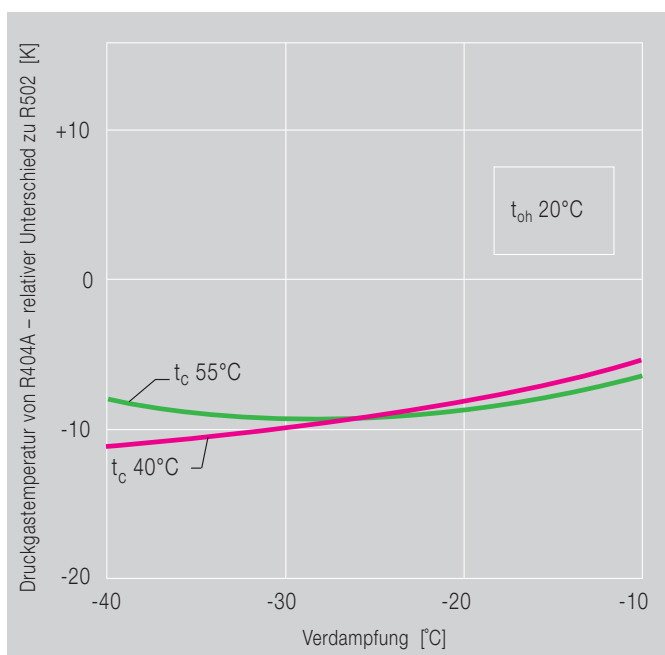


Abb. 17 R404A/R502 – Vergleich der Druckgastemperaturen eines halbhermetischen Verdichters

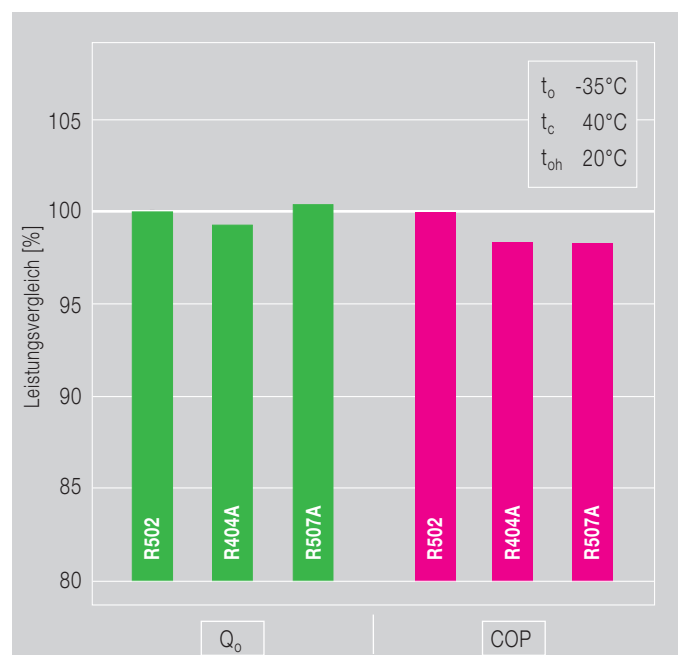


Abb. 18 Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

### Resultierende Auslegungskriterien

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

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

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

### Umstellung bestehender (H)FCKW-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 wurde zunächst in erster Linie als Kandidat für R22-Alternativen angesehen (Seite 20). Durch die große Bandbreite der Gemischzusammensetzung sind aber auch ähnliche thermodynamische Eigenschaften zu erzielen wie bei R404A/R507A.

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  $-52^{\circ}\text{C}$  sehr

tief, außerdem ist der Adiabatenexponent sogar noch höher als bei R22. Eine Anpassung der Eigenschaften an das Niveau von R404A und R507A 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 (R407A:  $\text{GWP}_{100} = 2107$ , R407F:  $\text{GWP}_{100} = 1825$ ).

Damit erfüllen sie auch die Anforderung der neuen EU F-Gase Verordnung, die ab 2020 nur noch Kältemittel mit  $\text{GWP} < 2500$  erlaubt.

Untersuchungen mit R32-haltigen Gemischen zeigen zwar bei tieferen Verdampfungstemperaturen gewisse Minderleistungen gegenüber R404A und R507A, die Leistungszahlen weichen aber weit weniger ab und sind bei Normalkühlung sogar höher (Abb. 20).

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

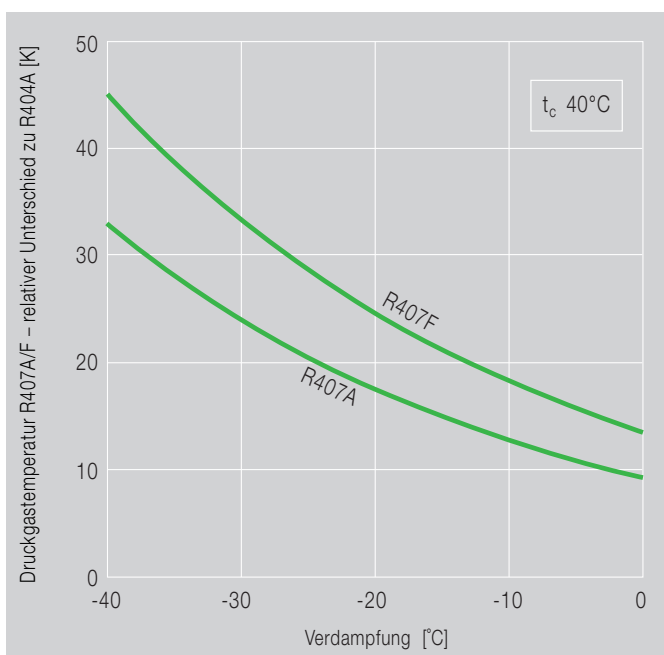


Abb. 19 R407A, R407F/R404A – Vergleich der Druckgastemperaturen eines halbhermetischen Verdichters

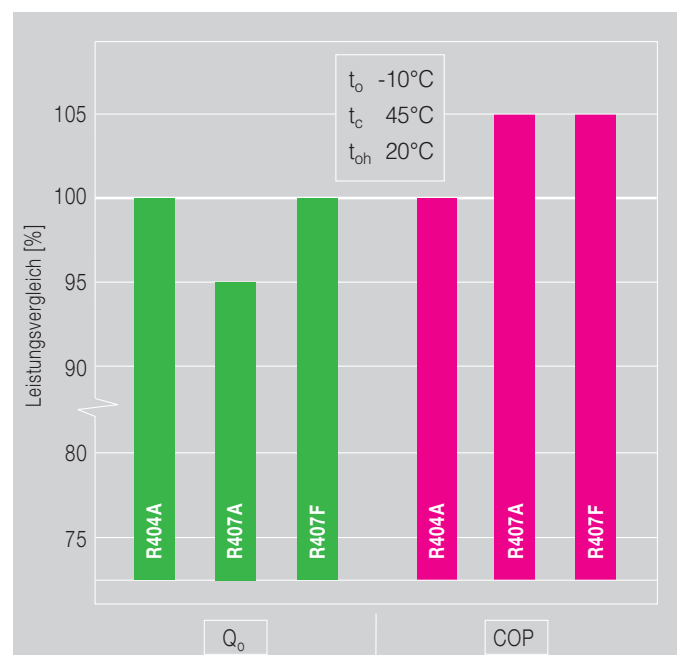


Abb. 20 Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

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.

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 Wärmeübertragern 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 Wärmeübertrager 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.

### Umstellung von R404A/R507A-Anlagen

Größere Unterschiede in den thermodynamischen Eigenschaften (z.B. Massenstrom, Druckgastemperatur) und der Temperaturgleit von R407A/F können bei Umstellung bestehender Anlagen einen Austausch von Regelkomponenten und ggf. die Nachrüstung von Zusatzkühlung der Verdichter erfordern.

Bei neu erstellten Anlagen ist eine spezifische Auslegung der Komponenten und des Systems vorzunehmen.

### BITZER bietet ein umfassendes Programm halbhermetischer Hubkolbenverdichter 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 Druckverhältnisse 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 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 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 Wärmeübertrager 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.**



**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 Wärmeübertrager 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**

Auf Grund der zuvor erwähnten Kriterien lassen sich 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.

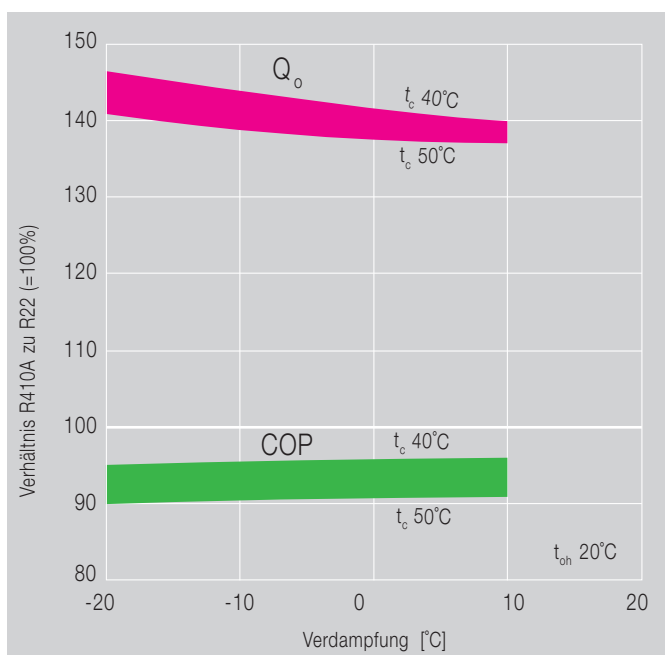


Abb. 23/1 R410A/R22 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

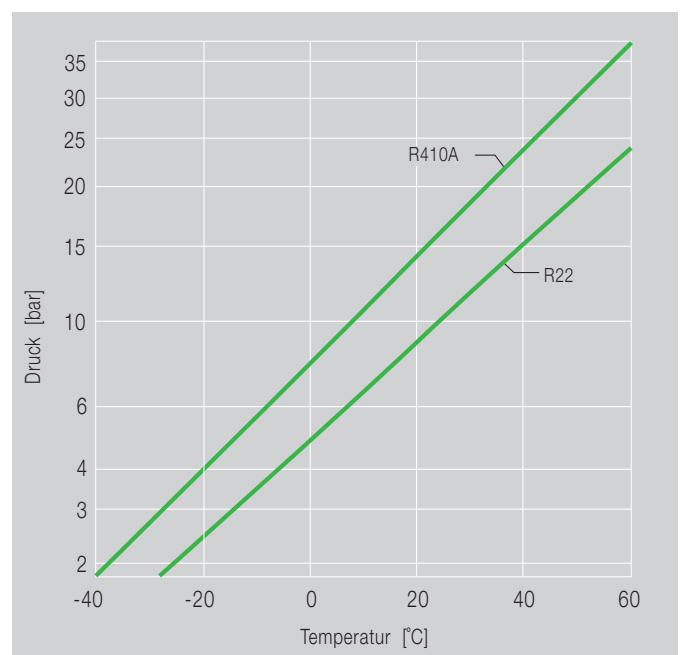


Abb. 23/2 R410A/R22 – Vergleich der Drucklagen

### 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.).

Für R22 ausgelegte Verdichter und sonstige Anlagenkomponenten sind nicht oder nur mit Einschränkungen für dieses Kältemittel geeignet.

Die Verfügbarkeit geeigneter Verdichter und Systemkomponenten ist inzwischen jedoch gesichert.

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, Wärmeübertragern 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 bietet jeweils eine Baureihe halbhermetischer Hubkolbenverdichter sowie Scrollverdichter für R410A an.**

### 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 Systemkomponenten ergeben und der Einsatz eines Wärmeübertragers 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.

Das 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, wurde aber bisher hauptsächlich nur als Komponente in Kältemittel-Gemischen verwendet. Eine wesentliche Barriere für den Einsatz als Reinstoff liegt bisher in der Brennbarkeit – Einstufung in Sicherheitsgruppe A2L. 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 wurde R32 (wie z.B. R1234yf und R1234ze) in die neue Sicherheitsgruppe A2L nach ISO 817 eingestuft.

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

**BITZER Scrollverdichter der Baureihen GSD6/GSD8 können für Labortests mit R32 geliefert werden. Eine individuelle Auslegung ist auf Anfrage möglich.**

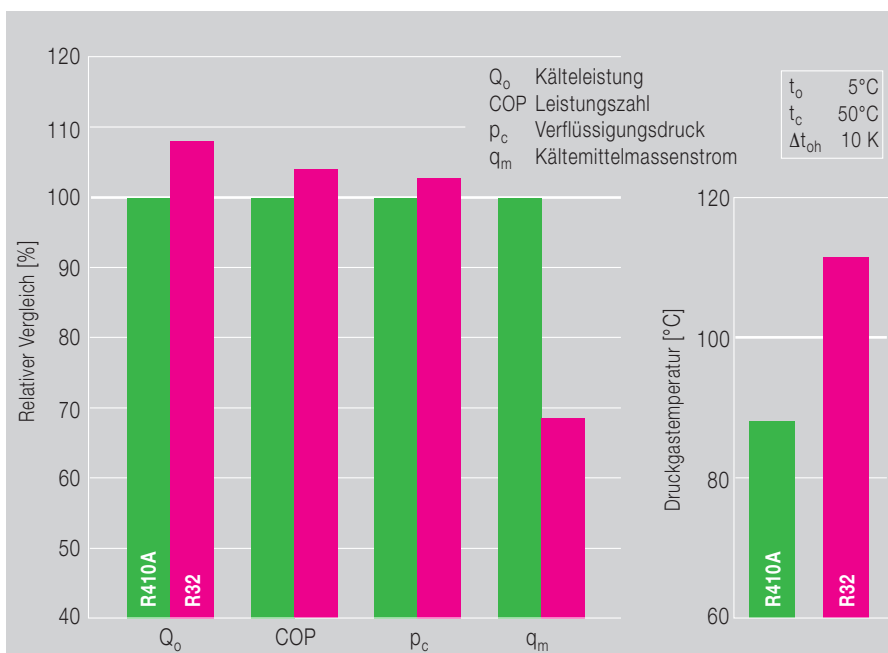


Abb. 24 R32/R410A – Vergleich der Leistungs- und Betriebsdaten eines Scroll-Verdichters

## HFO/HFKW-Gemische als Alternativen zu HFKWs

Durch die Entscheidung zum Einsatz des „Low GWP“ Kältemittels R1234yf (siehe Seiten 11/12) in Kfz-Klimaanlagen wurde unterdessen 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.

Basiskomponenten hierfür sind die Kältemittel R1234yf und R1234ze(E), die zur Gruppe der Hydro-Fluor-Olefine (HFO) mit chemischer Doppelbindung zählen. Sie zeichnen sich als in der Summe ihrer Eigenschaften bevorzugte Kandidaten aus. Allerdings sind beide Kältemittel entflammbar (Sicherheitsgruppe A2L). Außerdem ist die volumetrische Kälteleistung relativ gering; sie liegt bei R1234yf etwa auf dem Niveau von R134a, bei R1234ze(E) sogar um mehr als 20% niedriger.

Die Liste weiterer potenzieller Kältemittel aus der HFO-Gruppe ist relativ lang. Allerdings gibt es nur wenige Substanzen, die den hohen Anforderungen hinsichtlich thermodynamischer Eigenschaften, Brennbarkeit, Toxizität, chemischer Stabilität, Verträglichkeit mit Materialien und Schmierstoffen entsprechen. Dazu gehören z.B. Niederdruck-Kältemittel wie R1336mzzZ (DuPont DR-2) und R1233zd(E), die jedoch in erster Linie für Flüssigkeitskühlsätze mit großen Turboverdichtern eine Option bieten oder mit Verdrängerverdichtern in Hochtemperaturanwendungen eingesetzt werden können. R1233zd(E) hat jedoch ein (sehr) geringes Ozonabbaupotenzial (ODP), das eventuell zu Einschränkungen in der Verwendung führen kann.

Hingegen sind aktuell keine geeigneten Kandidaten mit ähnlicher volumetrischer Kälteleistung wie R22/R407C, R404A/R507A und R410A für eine kommerzielle Anwendung in Aussicht. Direkte Alternativen für diese Kältemittel mit deutlich geringerem GWP müssen demnach als Gemisch von R1234yf und/oder R1234ze(E) mit HFKW-

Kältemitteln, ggf. auch geringen Anteilen an Kohlenwasserstoffen, „formuliert“ werden.

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/R407C mit einem GWP < ca. 900 bis 1000 sind brennbar. Dies gilt ebenso bei Alternativen für R404A/R507A und R410A in Gemischen mit GWP < ca. 1300 bis 1400. Grund hierfür ist der jeweils hohe GWP der erforderlichen nicht brennbaren Komponenten.

Für R134a-Alternativen ist die Situation günstiger. Bedingt durch den bereits relativ niedrigen GWP von R134a ermöglicht eine Mischung mit R1234yf und/oder R1234ze(E) eine Formulierung nicht brennbarer Kältemittel mit GWP ca. 600.

So werden aktuell zwei Entwicklungsrichtungen verfolgt:

- ❑ Nicht brennbare HFKW-Alternativen (Gemische) mit GWP-Werten entsprechend zuvor genannten Grenzen – Sicherheitsgruppe A1. Diese Kältemittel können dann hinsichtlich Sicherheitsanforderungen in gleicher Weise eingesetzt werden wie derzeit verwendete HFKWs.
- ❑ Brennbare HFKW-Alternativen (Gemische) mit GWP-Werten unterhalb zuvor genannten etwaigen Grenzen – nach Sicherheitsgruppe A2L (für schwer entflammbare 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) gelockert werden können, lässt sich nur durch individuelle Risikoanalysen beurteilen.

### Nicht brennbare R134a-Alternativen

Wie zuvor erwähnt, ist die Ausgangssituation zur Entwicklung nicht brennbarer Gemische für R134a-Alternativen am günstigsten.

Hier können GWP-Werte von ca. 600 erreicht werden. Dies entspricht weniger als der Hälfte im Vergleich zu R134a (GWP<sub>100</sub> = 1430). Darüber hinaus können solche Ge-

mischvarianten 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 in größerem Umfang in realen Anlagen erprobt. Die bisher vorliegenden Ergebnisse sind vielversprechend.

Dies gilt gleichfalls für eine von Honeywell angebotene R134a-Alternative mit der Bezeichnung Solstice N-13, die sich jedoch in der Gemischzusammensetzung unterscheidet.

Die Kältemittel werden unterdessen in der ASHRAE Nomenklatur unter R513A (DuPont) und R450A (Honeywell) geführt.

Zur gleichen Kategorie gehören auch die Kältemittel-Gemische ARM-42 (ARKEMA) sowie AC5X (Mexichem).

Bei diesen 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<sub>2</sub> für Tiefkühlung. Ebenso in Flüssigkeitskühlsätzen mit größeren Kältemittelfüllmengen, bei denen der Betrieb mit brennbaren oder toxischen Kältemitteln umfangreiche Sicherheitsmaßnahmen erfordern würde.

### Alternativen für R22/R407C, R404A/R507A und R410A

Nachdem die zur Verfügung stehenden HFO Moleküle (R1234yf und R1234ze) 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 von 675.





Aktuelle HFKW-Kältemittel	Alternativen		Komponenten / Gemischkomponenten für „Low GWP“							
	Sicherheits-Gruppe ↓	GWP ↓	R1234yf A2L GWP 4	R1234ze(E) A2L 7	R32 A2L 675	R152a A2 124	R134a A1 1430	R125 A1 3500	CO <sub>2</sub> <sup>②</sup> A1 1	R290 <sup>②</sup> A3 3
R134a (GWP 1430)	A1 A2L A2L	~ 600 < 150 < 10	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓	✓	✓ ✓			
R404A/R507A (GWP 3922/3985)	A1 A1 A2L A2L <sup>③</sup> A2	< 2500 <sup>①</sup> < 1400 < 250 < 150 < 150	✓ ✓ ✓ ✓ ✓	✓	✓ ✓ ✓ ✓ ✓	✓	✓	✓ ✓		✓ ✓ ✓
R22/R407C (GWP 1810/1774)	A1 A2L A2L <sup>③</sup> A2	900..1400 < 250 < 150 < 150	✓ ✓ ✓ ✓	✓	✓ ✓ ✓ ✓	✓	✓	✓		✓
R410A (GWP 2088)	A2L A2L	< 750 < 500	✓	✓	✓ ✓				✓	

- ① Kälteleistung, Massenstrom, Druckgastemperatur ähnlich wie R404A
- ② Nur geringe Anteile – wegen Temperaturleit (CO<sub>2</sub>) und Brennbarkeit (R290)
- ③ Deutlich geringere Kälteleistung als Referenz-Kältemittel

Abb. 25/1 Potenzielle Gemischkomponenten für „Low GWP“ Alternativen (Beispiele)

Aktuelle HFKW-Kältemittel	„Low GWP“ Alternativen für HFKW-Kältemittel <sup>③</sup>					
	ASHRAE Kennzeichnung	Hersteller- Bezeichnung		Zusammensetzung (bei Gemischen)	GWP <sup>④</sup>	Sicherheitsgruppe
R134a (GWP 1430) <sup>①</sup>	R513A	Opteon® XP10	DuPont	R1234yf/134a	631	A1
	R450A	Solstice N-13	Honeywell	R1234ze(E)/134a	601	A1
	-	AC5X	Mexichem	R32/1234ze(E)/134a	620	A1
	R1234yf	verschiedene		-	4	A2L
	R1234ze(E) <sup>②</sup>	verschiedene		-	7	A2L
	-	ARM-42	Arkema	R1234yf/152a/134a	< 150	A2L
R404A/R507A (GWP 3922/3985)	R449A	Opteon® XP40	DuPont	R32/125/1234yf/134a	1397	A1
	R448A	Solstice N-40	Honeywell	R32/125/1234yf/1234ze(E)/134a	1386	A1
	-	ARM-32b	Arkema	nicht veröffentlicht	~ 1400	A1
	-	LTR4X	Mexichem	R32/125/1234ze(E)/134a	1295	A1
	R452A	Opteon® XP44	DuPont	R32/125/1234yf	2140	A1
	-	ARM-35	Arkema	nicht veröffentlicht	~ 2150	A1
	-	Opteon® XL40	DuPont	R32/1234yf	246	A2L
	-	Solstice L4F	Honeywell	nicht veröffentlicht	145	A2L
	-	ARM-20a/20b	Arkema	nicht veröffentlicht	< 150 / ~ 250	A2L
	-	ARM-25	Arkema	nicht veröffentlicht	< 150	A2
R22/R407C (GWP 1810/1774)	-	DR-91	DuPont	nicht veröffentlicht	949	A1
	-	Solstice N-20	Honeywell	R32/125/1234yf/1234ze(E)/134a	975	A1
	-	ARM-32c	Arkema	nicht veröffentlicht	~ 1350	A1
	-	DR-3	DuPont	R32/1234yf	148	A2L
	R444B	Solstice L-20	Honeywell	R32/152a/1234ze(E)	294	A2L
R410A (GWP 2088)	R32	verschiedene		-	675	A2L
	-	Opteon® XL41	DuPont	R32/1234yf	466	A2L
	R447A	Solstice L-41	Honeywell	R32/125/1234ze(E)	582	A2L
	-	ARM-71a	Arkema	nicht veröffentlicht	< 500	A2L
	-	HPR1D	Mexichem	R32/1234ze(E)/CO <sub>2</sub>	407	A2L

- ① Der vergleichsweise geringe GWP von R134a erlaubt den Einsatz dieses Kältemittels noch auf längere Sicht
- ② Deutlich geringere volumetrische Kälteleistung als Referenz-Kältemittel
- ③ Eine Anzahl der oben gelisteten Kältemittel sind vom Hersteller als Entwicklungsprodukt deklariert. Änderungen in Zusammensetzung und Bezeichnung sind möglich.
- ④ AR4: gemäß IPCC IV

Abb. 25/2 „Low GWP“ Alternativen für HFKW-Kältemittel

Negativ dabei ist jedoch dessen Brennbarkeit (A2L), wobei durch Zumischung größerer Anteile zur Steigerung der volumetrischen Kälteleistung – bei dennoch günstigem GWP – auch das Gemisch brennbar bleibt.

Andererseits muss bei einer Formulierung als nicht brennbares Gemisch ein relativ großer Anteil an Kältemitteln mit hohem Fluor-Anteil beigemischt werden (z.B. R125), 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 GWP-Werte oberhalb ca. 900 und Optionen für R404A/R507A GWP-Werte oberhalb ca. 1300 aufweisen. Gegenüber R404A/R507A bedeutet dies aber immerhin eine Reduzierung auf etwa ein Drittel.

Die künftige drastische Mengenbegrenzung („Phase-Down“) von F-Gasen, z.B. im Rahmen der EU F-Gaseverordnung, führt bereits heute zur Forderung nach R404A/R507A Substituten mit GWP-Werten deutlich unterhalb 500. Bei entsprechender Gemischzusammensetzung (hohe Anteile an HFO, R152a, ggf. auch Kohlenwasserstoffe) ist dies zwar möglich, jedoch mit dem Nachteil der Brennbarkeit (Sicherheitsgruppen A2L oder A2). Die Anwendung bedingt dann erhöhte Sicherheitsanforderungen und entsprechend angepasste Anlagentechnik.

Für R410A steht keine nicht brennbare Alternative in Aussicht. Hierfür können entweder R32 (siehe Seite 23) als Reinstoff oder Gemische von R32 und HFO eingesetzt werden. Wegen der hohen volumetrischen Kälteleistung wird jedoch ein sehr hoher R32-Anteil erforderlich, weshalb nur GWP-Werte im Bereich von ca. 400 bis 600 erreicht werden können. Bei höherem HFO-Anteil kann der GWP noch weiter reduziert werden, allerdings mit dem Nachteil einer deutlich reduzierten Kälteleistung.

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 meisten R404A/R507A-Alternativen deutlich höher als bei den entsprechenden HFKW-Gemischen.

Dies kann bei einstufigen Tiefkühlssystemen zu Einschränkungen im Anwendungsbereich der Verdichter führen oder besondere Maßnahmen zur Zusatzkühlung erfordern. Bei Fahrzeugkühlung oder auch bei Tiefkühlssystemen mit kleineren Verflüssigungssätzen, können die dabei eingesetzten Verdichter die geforderten Einsatzbereiche auf Grund der hohen Druckgastemperaturen oftmals nicht abdecken. Deshalb wurden ebenfalls Kältemittelgemische auf Basis von R32 und HFO, mit einem entsprechend hohen Anteil an R125, entwickelt. Der GWP liegt dabei etwas oberhalb von 2000, jedoch unterhalb des in der EU F-Gase Verordnung ab 2020 gesetzten Limits von 2500. Der wesentliche Vorteil solcher Gemische liegt in der moderaten Druckgastemperatur, die den Betrieb in den typischen Anwendungsgrenzen von R404A ermöglicht.

Abb. 25/1 zeigt eine Übersicht der potenziellen Gemischkomponenten für die zuvor beschriebenen Alternativen. Teilweise sind die Komponenten für R22/R407C und R404A/R507A Substitute identisch, unterscheiden sich dann jedoch in der prozentualen Verteilung.

Unterdessen werden in erster Linie von DuPont, Honeywell, Arkema und Mexichem entsprechende Gemischvarianten für Labortests, teilweise auch bereits für Feldtests oder reale Anwendungen angeboten. Eine Reihe von Kältemitteln sind noch als Entwicklungsprodukte deklariert und werden noch nicht kommerziell vertrieben. Bisher werden noch vorwiegend Handelsnamen verwendet, einige HFO/HFKW-Gemische sind jedoch bereits in der ASHRAE Nomenklatur geführt.

In Abb. 25/2 sind eine Anzahl derzeit lieferbarer bzw. als Entwicklungsprodukte deklarierte Kältemittel gelistet – teilweise unter Angabe der Gemischkomponenten. Wegen der großen Variantenvielfalt und potenziellen Änderungen bei Entwicklungsprodukten wurde bei BITZER bisher nur ein

Teil der neuen Kältemittel getestet. Deshalb wurden in den Tabellen auf Seiten 38/39 (Abb. 33/34) vorläufig nur Kältemitteldaten von nicht brennbaren R134a- und R404A/R507A-Alternativen (GWP < 1500) aufgenommen, die bereits in der ASHRAE-Nomenklatur gelistet sind.

Zur Erprobung von „Low GWP“ Kältemitteln wurde von AHRI (USA) ein Testprogramm unter dem Titel „Alternative Refrigerants Evaluation Program (AREP)“ initiiert. Hierbei wurden eine Reihe der in Abb. 25/2 aufgeführten Produkte sowie halogenfreie Kältemittel untersucht und bewertet. Der erste Projektabschnitt ist abgeschlossen, weitere Untersuchungen u.a. in Sonderanwendungen wurden bereits eingeleitet.

Aus Sicht eines Verdichterherstellers wäre es anzustreben, die derzeit sich abzeichnende Produktvielfalt zu reduzieren und das künftige Angebot auf wenige „Standard-Kältemittel“ zu beschränken. Es wird weder für Komponenten- und Systemhersteller noch für Installations- und Serviceunternehmen möglich sein, mit einer größeren Palette von Alternativen praktisch umzugehen.

**BITZER ist in verschiedenen Projekten mit HFO/HFKW-Gemischen stark engagiert und konnte bereits wichtige Erkenntnisse beim Einsatz dieser Kältemittel gewinnen.**

**Halbhermetische Hubkolbenverdichter der ECOLINE Serie sowie CS. und HS. Schraubenverdichter können mit dieser neuen Kältemittel-Generation in Labor- und Feldtests eingesetzt werden. Scrollverdichter der Baureihen GSD6/GSD8 sind für Labortests mit R32 oder R32/HFO-Gemischen freigegeben. Eine individuelle Verdichterauslegung ist auf Anfrage möglich.**

**Weitere Informationen hierzu siehe Broschüre A-510, Abschnitt 6 sowie Informationsschrift Nr. 378 20 386.**

### NH<sub>3</sub> (Ammoniak) als Alternativ-Kältemittel

Das Kältemittel NH<sub>3</sub> 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 NH<sub>3</sub> konkurrenzlos billig. Zusammengefasst also ein ideales Kältemittel und ein optimaler Ersatz für R22 oder eine Alternative für HFKWs!?

In der Tat hat NH<sub>3</sub> 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 NH<sub>3</sub> ist zunächst der hohe Adiabatenexponent (NH<sub>3</sub> = 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.

NH<sub>3</sub> 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 NH<sub>3</sub>-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 NH<sub>3</sub>-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 NH<sub>3</sub>-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 NH<sub>3</sub> 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 Wärmeübertrager entwickelt, mit denen sich die Kältemittelfüllung beträchtlich reduzieren lässt.

Darüber hinaus gibt es auch Lösungen für eine „Hermetisierung“ von NH<sub>3</sub>-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 NH<sub>3</sub> 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 Beurteilung über den Einsatz von  $\text{NH}_3$ -Kompakt-Systemen – anstelle von Anlagen mit HFKW-Kältemitteln und konventioneller Technik – ist nur auf individueller Basis unter Berücksichtigung der jeweiligen Anwendung möglich. 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 $\text{NH}_3$ -Verdichtern:

- Einstufige, offene Hubkolbenverdichter (Hubvolumen 19 bis 152  $\text{m}^3/\text{h}$  bei 1450  $\text{min}^{-1}$ ) für Klima-, Normalkühlung und Booster-Einsatz
  - Offene Schraubenverdichter (Fördervolumen 84 bis 1015  $\text{m}^3/\text{h}$  – bei Parallelbetrieb bis 4060  $\text{m}^3/\text{h}$  – bei 2900  $\text{min}^{-1}$ ) für Klima-, Normal- und Tiefkühlung.
- Optionen für Tiefkühlung:
- einstufige Betriebsweise
  - Economiser-Betrieb
  - Booster-Einsatz

### Umstellung bestehender Anlagen

Das Kältemittel  $\text{NH}_3$  eignet sich nicht für die Umstellung bestehender (H)FCKW- oder HFKW-Anlagen; sie müssten mit allen Komponenten völlig neu erstellt werden.

### Ergänzende BITZER-Informationen zur Anwendung von $\text{NH}_3$ (auch unter <http://www.bitzer.de>)

- Technische Information KT-640 „Einsatz von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) als Alternativ-Kältemittel“

### R723 ( $\text{NH}_3/\text{DME}$ ) als Alternative zu $\text{NH}_3$

Die zuvor beschriebenen Erfahrungen beim Einsatz von  $\text{NH}_3$  in gewerblichen Kälteanlagen mit Direktverdampfung waren Anlass für weitergehende Untersuchungen auf Basis von  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  (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  $\text{kg}/\text{kmol}$  die Bezeichnung R723.

DME wurde auf Grund seines guten Löslichkeitsvermögens und der hohen Eigenstabilität als Zusatzkomponente ausgewählt. Es hat einen Siedepunkt von  $-26^\circ\text{C}$ , einen relativ niedrigen Adiabatenexponenten, ist nicht toxisch und steht technisch in hoher Reinheit zur Verfügung.  $\text{NH}_3$  und DME bilden in der genannten Konzentration ein azeotropes Gemisch mit einem leichten Druckanstieg gegenüber reinem  $\text{NH}_3$ . Der Siedepunkt liegt bei  $-36,5^\circ\text{C}$  ( $\text{NH}_3$   $-33,4^\circ\text{C}$ ), 26 bar (abs.) Verflüssigungsdruck entsprechend  $58,2^\circ\text{C}$  ( $\text{NH}_3$   $59,7^\circ\text{C}$ ).

Die Druckgastemperatur im Klima- und Normalkühlbereich reduziert sich um etwa 10 bis 25 K (Abb. 26/1) und ermöglicht dadurch eine Erweiterung des Anwendungsbereichs hin zu

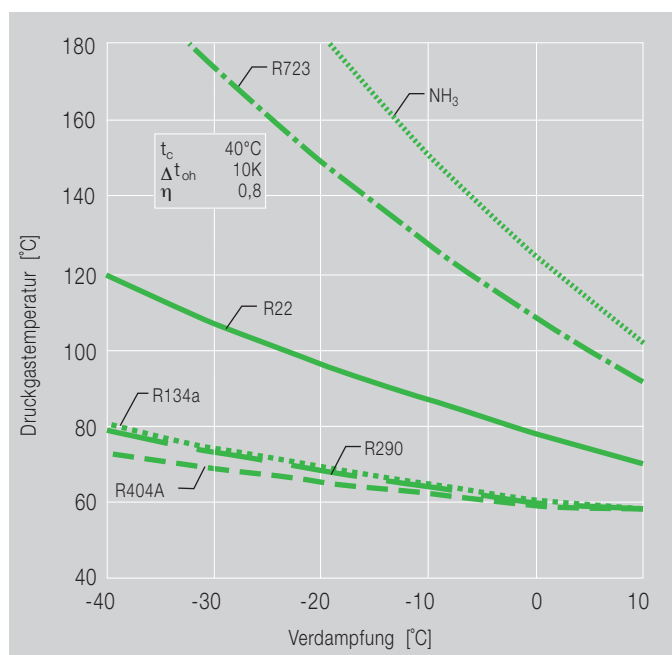


Abb. 26/1 Vergleich von Druckgastemperaturen

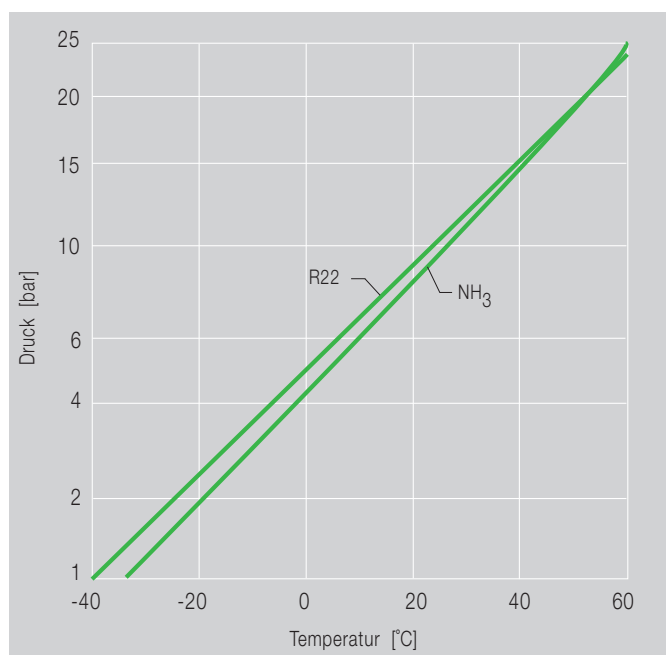


Abb. 26/2  $\text{NH}_3/\text{R22}$  – Vergleich der Drucklagen

höheren Druckverhältnissen. Auf Basis thermodynamischer Berechnungen ergibt sich in der Kälteleistung ein Anstieg im einstelligen Prozentbereich gegenüber  $\text{NH}_3$ . 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  $\text{NH}_3$  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 unter diesen Gesichtspunkten wird deutlich, dass R723 bei gewerblichen Anwendungen und insbesondere im Bereich von Flüssigkeitskühlsätzen seinen bevorzugten Einsatzbereich hat.

Die Materialverträglichkeit ist mit  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$  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  $\text{NH}_3$ -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 Überheizungsregelung sicherzustellen. Bedingt durch die verbesserte Öllöslichkeit kann sich „Nassbetrieb“ deutlich negativer auswirken als bei  $\text{NH}_3$ -Systemen mit unlöslichem Öl.

Für Installation und Betrieb gelten hinsichtlich Sicherheitsvorschriften die gleichen Kriterien wie bei  $\text{NH}_3$ -Anlagen.

Als Verdichter eignen sich spezielle  $\text{NH}_3$ -Ausführungen, die jedoch ggf. an die Massenstrombedingungen und den kontinuierlich zirkulierenden Ölumlaufl angepasst werden müssen. Ein Ölabscheider ist bei Hubkolbenverdichtern meist nicht erforderlich.

**BITZER  $\text{NH}_3$ -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 Ozonabbaupotenzial 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  $\text{NH}_3$  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)FKW- 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 Wärmeübertrager zwischen Saug- und Flüssigkeitsleitung zu empfehlen; Kälteleistung und Leistungszahl werden dadurch verbessert.

Aufgrund der besonders hohen Löslichkeit von R290 (und R1270) in herkömmlichen Schmierstoffen werden die BITZER R290/R1270-Verdichter mit einem speziellen Öl befüllt, das einen hohen Viskositätsindex und besonders gute tribologische Eigenschaften aufweist.

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

Auf Grund des äußerst günstigen Temperaturverhaltens (Abb. 26/1) sind einstufige Verdichter bis etwa  $-40^{\circ}\text{C}$  Verdampfungstemperatur einsetzbar. Damit wäre R290 auch als Alternative zu einigen HFKW-Gemischen anzusehen.

**Für R290 steht eine Palette halbhermetischer Hubkolbenverdichter sowie CS. Kompakt-Schraubenverdichter 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-660-3 „Einsatz von Propan und Propen mit halbhermetischen Verdichtern“

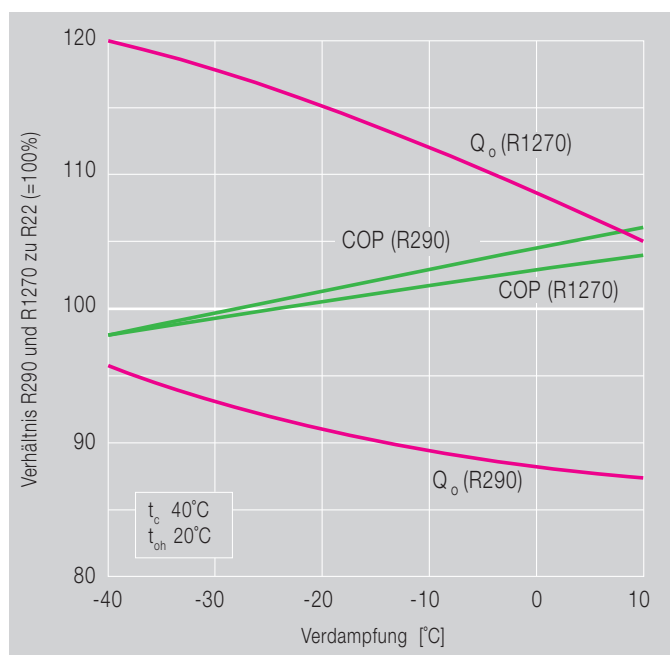


Abb. 27 R290/R1270/R22 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

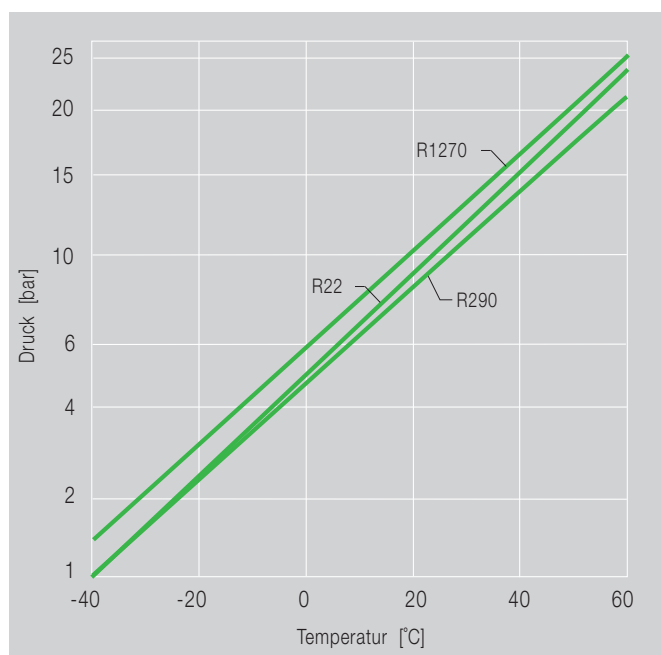


Abb. 28 R290/R1270/R22 – Vergleich der Drucklagen

### 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 30).

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 Wärmeübertragers zwischen Saug- und Flüssigkeitsleitung vorteilhaft. Auf Grund der höheren Druckgastemperatur von R1270 sind jedoch bei hohen Druckverhältnissen teilweise Einschränkungen notwendig.

Für R1270 steht eine Palette halbhermetischer Hubkolbenverdichter und CS. Kompakt-Schraubenverdichter zur Verfügung. Wegen der besonderen Anforderungen ist jedoch eine spezielle Verdichterausführung erforderlich.

Bei Anfragen und Bestellungen ist ein deutlicher Hinweis auf R1270 erforderlich. Die Auftragsabwicklung schließt außerdem eine individuelle Vereinbarung zwischen den Vertragspartnern ein. Offene Hubkolbenverdichter sind ebenfalls für R1270 lieferbar. Dazu gehört ein umfassendes Programm an eventuell erforderlichen ex-geschützten Zusatzkomponenten.

#### Ergänzende BITZER-Informationen zur Anwendung von R1270

- Technische Information KT-660-3 „Einsatz von Propan und Propen mit halbhermetischen Verdichtern“

## Kohlendioxid R744 (CO<sub>2</sub>) als Alternativ-Kältemittel und Sekundär-Fluid

CO<sub>2</sub> 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. CO<sub>2</sub> unterliegt deshalb auch nicht den stringenten Anforderungen hinsichtlich Anlagendichtheit wie z.B. HFKWs (F-Gase Verordnung) 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.

CO<sub>2</sub> 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 NH<sub>3</sub> 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 „(H)FCKW-Sicherheitskältemittel“ wurde CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> als Sekundärfluid in einem Kaskadensystem verwendet werden – bei Bedarf in Kombination mit einer weiteren Verdichtungsstufe für tiefere Verdampfungstemperaturen (Abb. 30/1).

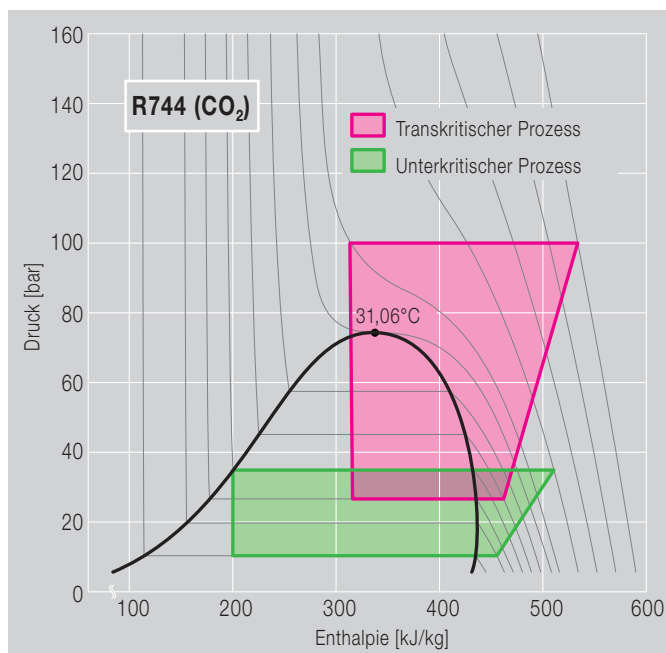


Abb. 29/1 R744(CO<sub>2</sub>) – Druck-/Enthalpie-Diagramm

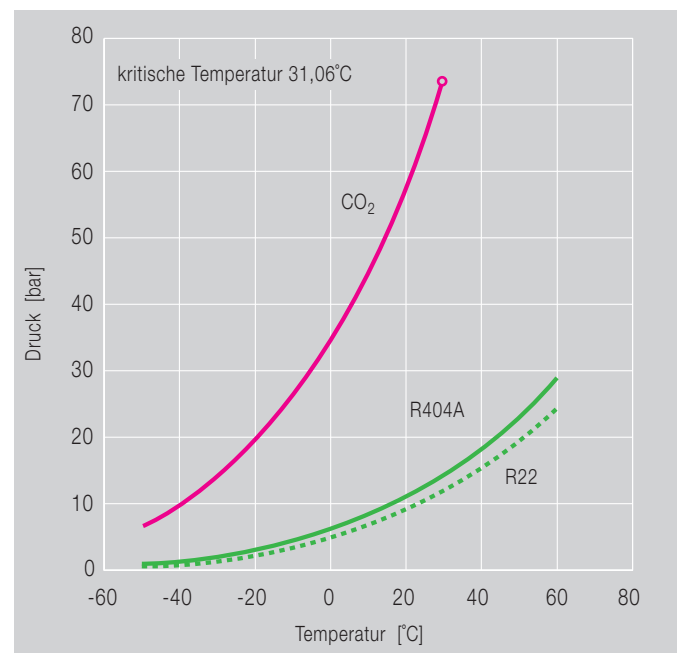


Abb. 29/2 R744(CO<sub>2</sub>)/R22 – Vergleich der Drucklagen



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 CO<sub>2</sub> dient. Als Kältemittel eignen sich chlorfreie Stoffe (NH<sub>3</sub>, KW oder auch HFKW, HFO und HFO/HFKW-Gemische).

Bei NH<sub>3</sub> 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 CO<sub>2</sub> in seinem prinzipiellen Aufbau weitgehend einem Niederdruck-Pumpensystem, wie es häufig bei NH<sub>3</sub>-Systemen ausgeführt wird. Der wesentliche Unter-

schied besteht darin, dass die Verflüssigung des CO<sub>2</sub> im Kaskadenkühler erfolgt und der Sammelbehälter (Abscheider) nur als Vorratsbehälter dient.

Die äußerst hohe volumetrische Kälteleistung von CO<sub>2</sub> (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 CO<sub>2</sub> stärker eingeschränkt ist.

Für den Fall eines längeren Anlagenausfalls mit starkem Druckanstieg kann das CO<sub>2</sub> über Sicherheitsventile an die Atmosphäre abgelassen werden. Alternativ hierzu werden auch zusätzliche Kühlsätze zur CO<sub>2</sub> 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 Potenzial. Das Normalkühlsystem wird dann konventionell oder mittels Sekundärkreislauf ausgeführt und für die Tiefkühlung mit einem CO<sub>2</sub>-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.

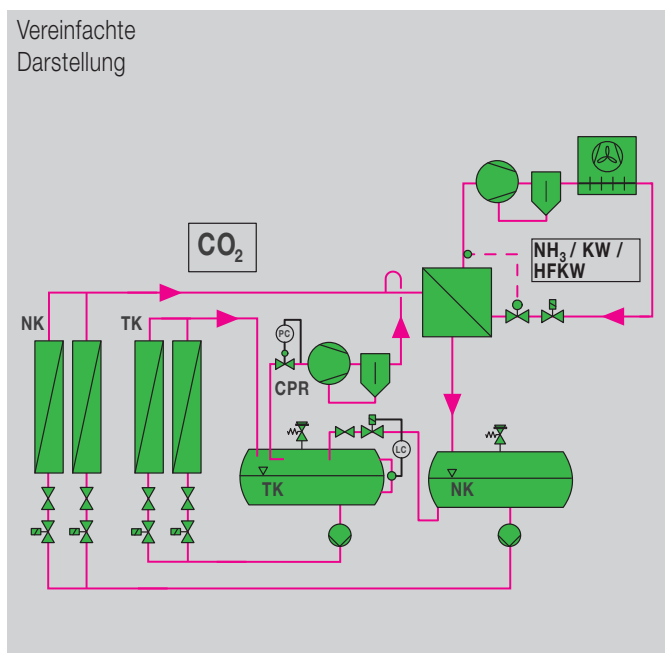


Abb. 30/1 Kaskadensystem mit CO<sub>2</sub> für industrielle Anwendung

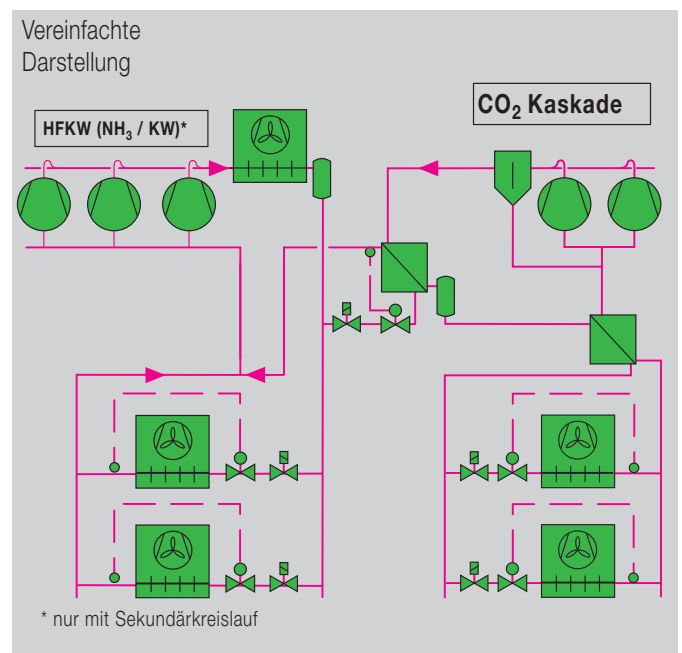


Abb. 30/2 Konventionelle Kälteanlage kombiniert mit CO<sub>2</sub>-Tiefkühlkaskade

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 CO<sub>2</sub> 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.

**Für subkritische CO<sub>2</sub> Anwendungen bietet BITZER zwei Baureihen spezieller Verdichter an.**

### **Ergänzende BITZER-Information zur Verdichterauswahl für subkritische CO<sub>2</sub>-Systeme**

- Prospekt KP-120**  
**Halbhermetische Hubkolbenverdichter für subkritische CO<sub>2</sub>-Anwendung (Stillstandsdrücke ND/HD bis 30/53 bar)**
- Prospekt KP-122**  
**Halbhermetische Hubkolbenverdichter für subkritische CO<sub>2</sub>-Anwendung (Stillstandsdrücke HD/ND bis 100 bar)**
- 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 Parallelverdichtung (Economiser-System) und/oder Injektoren sowie Expander zur Rückgewinnung der Drosselverluste bei der Expansion des Kältemittels.

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 Temperaturgleits und die relativ hohe mittlere Temperaturdifferenz zwischen CO<sub>2</sub>-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 Anlagen mit Verdichtern im Parallelverbund bereits in größerem Umfang eingesetzt. Es handelt sich dabei überwiegend um sog. Booster-Systeme, bei denen der Normal- und Tiefkühlkreislauf direkt (ohne Wärmeübertrager) miteinander verbunden ist. 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 werden diese Anlagen bevorzugt in Klimazonen eingesetzt, die auf Grund des jahreszeitlichen Temperaturprofils sehr hohe Laufzeiten bei subkritischer Betriebsweise erlauben.

Zur weiteren Steigerung der Effizienz von CO<sub>2</sub> Supermarktsystemen und bei deren Einsatz in wärmeren Klimazonen kommen auch zunehmend die zuvor beschriebenen Technologien mit Parallelverdichtung und/oder Injektoren zur Anwendung.

Insofern, aber auch mit Blick auf die sehr anspruchsvolle Technik und die hohen Anforderungen an die Qualifikation von Planern und Service-Fachleuten, kann die CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub>-Technologie kann bei den meisten Anwendungen noch nicht als Stand der Technik bezeichnet werden.

**Für transkritische CO<sub>2</sub> Anwendungen bietet BITZER 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 CO<sub>2</sub>-Systeme**

- **Prospekt KP-130**  
Halbhermetische Hubkolbenverdichter für transkritische CO<sub>2</sub>-Anwendung
- **Weitere Publikationen auf Anfrage**

**CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>-Systemen sehr intensiv betrieben.

Auf den ersten Blick erscheinen Effizienz und damit indirekte Emissionen von CO<sub>2</sub>-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 Wärmeübertragern. Bei CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub> Technologie in dieser Anwendung auf längere Sicht durchsetzen 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.

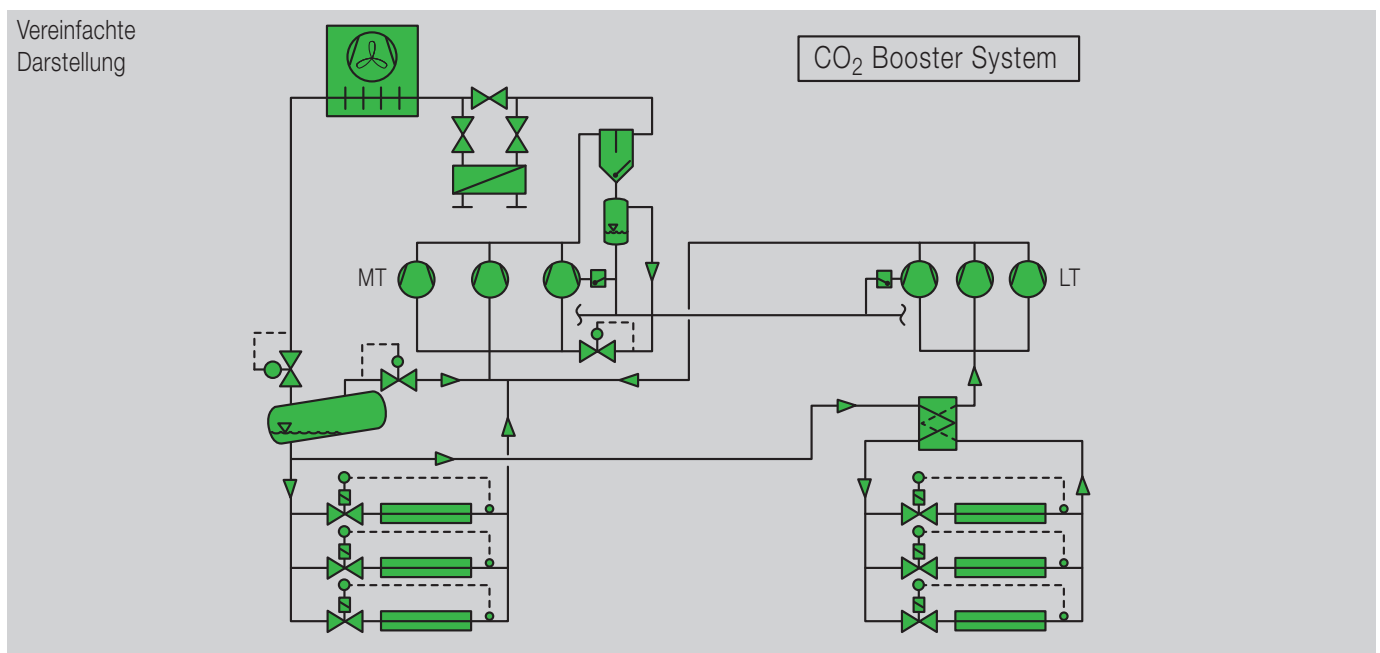


Abb. 31 Beispiel für transkritisches CO<sub>2</sub> Booster System

### 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 von HFCKW-Kältemitteln nicht mehr erlaubt. Für R124 und R142b gelten die gleichen Bestimmungen wie für R22 (Seite 8). 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-Tieftemperaturbereich, 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-Tieftemperatur) 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 geeignete Substitute gelten R227ea und R236fa, die jedoch wegen ihres relativ hohen GWP in der EU ab 2020 in neuen Anlagen nicht mehr eingesetzt werden dürfen.

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.

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 R1234ze(E) einzustufen (Seite 11). 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.

R1234ze(E) ist jedoch – wie R1234yf – mäßig entflammbar und ist deshalb in der neuen Sicherheitsgruppe A2L eingestuft. 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 in der Prozesstechnik 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 noch nicht möglich, u.a. mit Blick auf die chemische Stabilität des Kältemittels und der Schmierstoffe bei den sehr hohen Temperaturen und den üblicherweise sehr langen Betriebszyklen solcher Anlagen.

Zu den Sonderanwendungen gehören ebenfalls Systeme zur Kraft-Wärmekopplung – sog. „Organic Rankine Cycle“ (ORC), die eine zunehmende Bedeutung einnehmen. Neben DR-2 als potenziell geeignetem Betriebsmittel kommen je nach Temperaturniveau der Wärmequelle und Wärmesenke eine Reihe weiterer Substanzen in Frage.

Dazu gehört R245ca ( $GWP_{100} = 1030$ ) mit einer kritischen Temperatur von  $154^{\circ}\text{C}$ , das wie DR-2 auch als Kältemittel für große Flüssigkeitskühlsätze mit Turboverdichtern geeignet ist. Darüber hinaus bietet Solvay für ORC-Anwendungen geeignete Kältemittel mit der Basiskomponente R365mfc an. Ein bereits vor einigen Jahren vorgestelltes Produkt mit dem Handelsnamen Solkatherm SES36 enthält Perfluorpolyether als Gemischkomponente. Es handelt sich um ein Azeotrop mit einer kritischen Temperatur von  $178^{\circ}\text{C}$ . Mittlerweile wurden zwei zeotrope Gemische mit R365mfc und R227ea entwickelt, deren kritische Temperatur durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse bei  $177^{\circ}\text{C}$  und  $182^{\circ}\text{C}$  liegt. Sie werden unter den Handelsnamen Solkatherm SES24 und SES30 angeboten. Bei ORC-Anlagen kann das zeotrope Verhalten vorteilhaft sein. Im Falle einphasiger Wärmequellen und Wärmesenken lässt sich durch die gleitende Verdampfung und Verflüssigung die Temperaturdifferenz am sog. „Pitchpoint“ anheben. Dies führt dann zu einem verbesserten Wärmetransport durch die höhere treibende mittlere Temperaturdifferenz.

**Als Expander für ORC-Systeme lassen sich Schrauben- und Scrollverdichter konstruktiv entsprechend anpassen.**

**BITZER ist seit mehreren Jahren in verschiedene Projekte eingebunden und konnte bereits wichtige Erkenntnisse mit dieser Technologie gewinnen und Erfahrung bei Konstruktion und Anwendung sammeln.**

**Eine umfassende Abhandlung über ORC-Systeme würde den Rahmen dieses Kältemittel Report überschreiten. Weitere Informationen sind auf Anfrage erhältlich.**

### 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 Verflüssigungs-

temperatur der üblicherweise eingesetzten 2-stufigen Verdichter auf  $40...45^{\circ}\text{C}$  begrenzt ist. Außerdem zeigen sich bei Verdampfungstemperaturen unterhalb  $-60^{\circ}\text{C}$  größere Minderleistungen gegenüber R13B1. Dabei schränkt auch der steilere Druckverlauf 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 Einschränkungen im Anwendungsbereich der Verdichter zu berücksichtigen. Zudem wird eine individuelle Anpassung der Wärmeübertrager 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 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.**

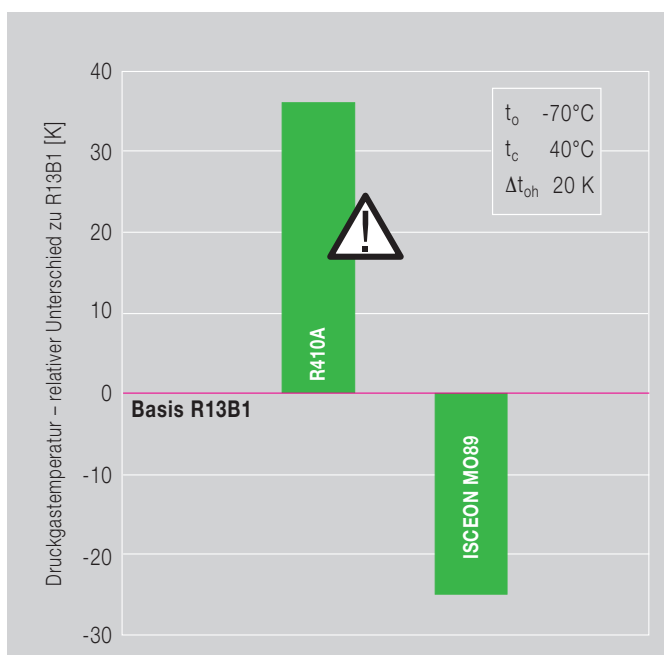


Abb. 32 R13B1/HFKW-Alternativen – Vergleich der Druckgastemperaturen eines 2-stufigen Verdichters

Kältemittel	Zusammensetzung (Formel)	Ersatz/Alternative für	Anwendungsbereich	ODP [R11=1,0]	GWP <sub>(100a)</sub> ⑤⑥ [CO <sub>2</sub> =1,0]	Sicherheitsgruppe ④	Praktischer Grenzwert [kg/m <sup>3</sup> ] ⑤
<b>HFCKW-Kältemittel</b>							
R22	CHClF <sub>2</sub>	R502 (R12 ①)	siehe Seite 40	0,055	1810	A1	0,3
R124	CHClFCF <sub>3</sub>	R114 ①, R12B1		0,022	609	A1	0,11
R142b	CClF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>			0,065	2310	A2	0,066
<b>HFkW Einstoff-Kältemittel</b>							
R134a	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	R12 (R22 ①)	siehe Seite 40	0	1430	A1	0,25
R152a	CHF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	hauptsächlich als Gemisch-Komponenten			124	A2	0,027
R125	CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>				3500	A1	0,39
R143a	CF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>				4470	A2	0,056
R32	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>				675	A2L	0,061
R227ea	CF <sub>3</sub> -CHF-CF <sub>3</sub>	R12B1, R114 ①	R114	3220	A1	0,59	
R236fa	CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	R114		9810	A1	0,59	
R23	CHF <sub>3</sub>	R13 (R503)			14800	A1	0,68
<b>HFkW-Gemische</b>							
R404A	R143a/125/134a	R22 (R502)		0	3922	A1	0,52
R507A	R143a/125				3985	A1	0,53
R407A	R32/125/134a				2107	A1	0,33
R407F	R32/125/134a				1825	A1	0,29
R422A	R125/134a/600a				3143	A1	0,29
R437A	R125/134a/600/601	R12 (R500)			1805	A1	0,08
R407C	R32/125/134a	R22	siehe Seite 40	0	1774	A1	0,31
R417A	R125/134a/600				2346	A1	0,15
R417B	R125/134a/600				2920	A1	0,07
R422D	R125/134a/600a				2729	A1	0,26
R427A	R32/125/143a/134a				2138	A1	0,28
R438A	R32/125/134a/600/601a				2264	A1	0,08
R410A	R32/125				R22 ① (R13B1 ②)		
ISCEON MO89	R125/218/290	R13B1 ②			3805	N/A	N/A
R508A	R23/116	R503			13214	A1	0,23
R508B	R23/116		13396	A1	0,2		
<b>HFO und HFO/HFKW-Gemische</b>							
R1234yf	CF <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub>	R134a	siehe Seite 40	0	4	A2L	0,058
R1234ze(E)	CF <sub>3</sub> CH=CHF				7	A2L	N/A
R513A (XP10)	R1234yf/134a				631	A1	0,35
R450A (N-13)	R1234ze(E)/134a				601	A1	N/A
R448A (N-40)	R32/125/1234yf/1234ze(E)/134a	R404A, R507A			1386	A1	N/A
R449A (XP40)	R32/125/1234yf/134a		1397	A1	N/A		
<b>Halogenfreie Kältemittel</b>							
R717	NH <sub>3</sub>	R404A (R22)	siehe Seite 41	0	0	B2	0,00035
R723	NH <sub>3</sub> /R-E170	R404A (R22)			8	B2	N/A
R600a	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	R134a ①			3	A3	0,011
R290	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	R404A (R22)			3	A3	0,008
R1270	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	R404A (R22)			3	A3	0,008
R170 ③	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	R23			3	A3	0,008
R744	CO <sub>2</sub>	Diverse			1	A1	0,07

**Abb. 33** Kältemitteldaten (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 AR4: gemäß IPCC IV – Zeithorizont 100 Jahre – auch Basis für EU F-Gase Verordnung 517/2014 |
| ② Alternativkältemittel hat größere Abweichungen unterhalb -60°C Verdampfungstemperatur | ④ Einteilung nach EN378-1 bzw. ASHRAE 34  | N/A Daten derzeit nicht veröffentlicht.  |
|   | ⑤ gemäß EN 378-1: 2008 + A2: 2012, Anhang E   |  |

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 41	
R124	-11	0	122	105	⑤	⑤		
R142b	-10	0	137	110				
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				
R236fa	-1	0	>120	117	⑤	⑤		
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								
R1234yf	-30	0	95	82	99 (M)	-14		
R1234ze(E)	-18	0	110	92	⑤	⑤		
R513A (XP10)	-29	0	98	78	102 (M)	-7		
R450A (N-13)	-24	0,4	106	85	88 (M)	-6		
R448A (N-40)	-45	6,1	84	60	94 (M)	+12		
R449A (XP40)	-46	5	82	58	97 (M)	+12		
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 Kältemitteldaten

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

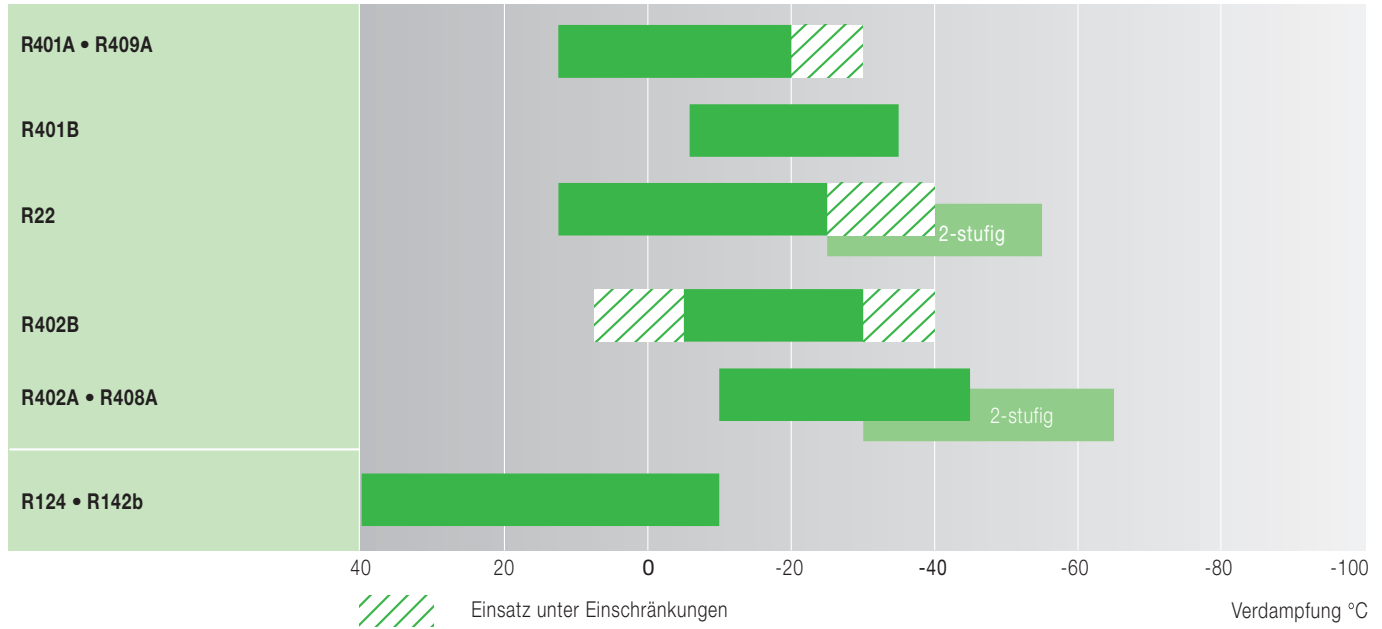


Abb. 35 Anwendungsbereiche von HFCKWs und Service-Kältemitteln

### HFkW- und HFO-Kältemittel

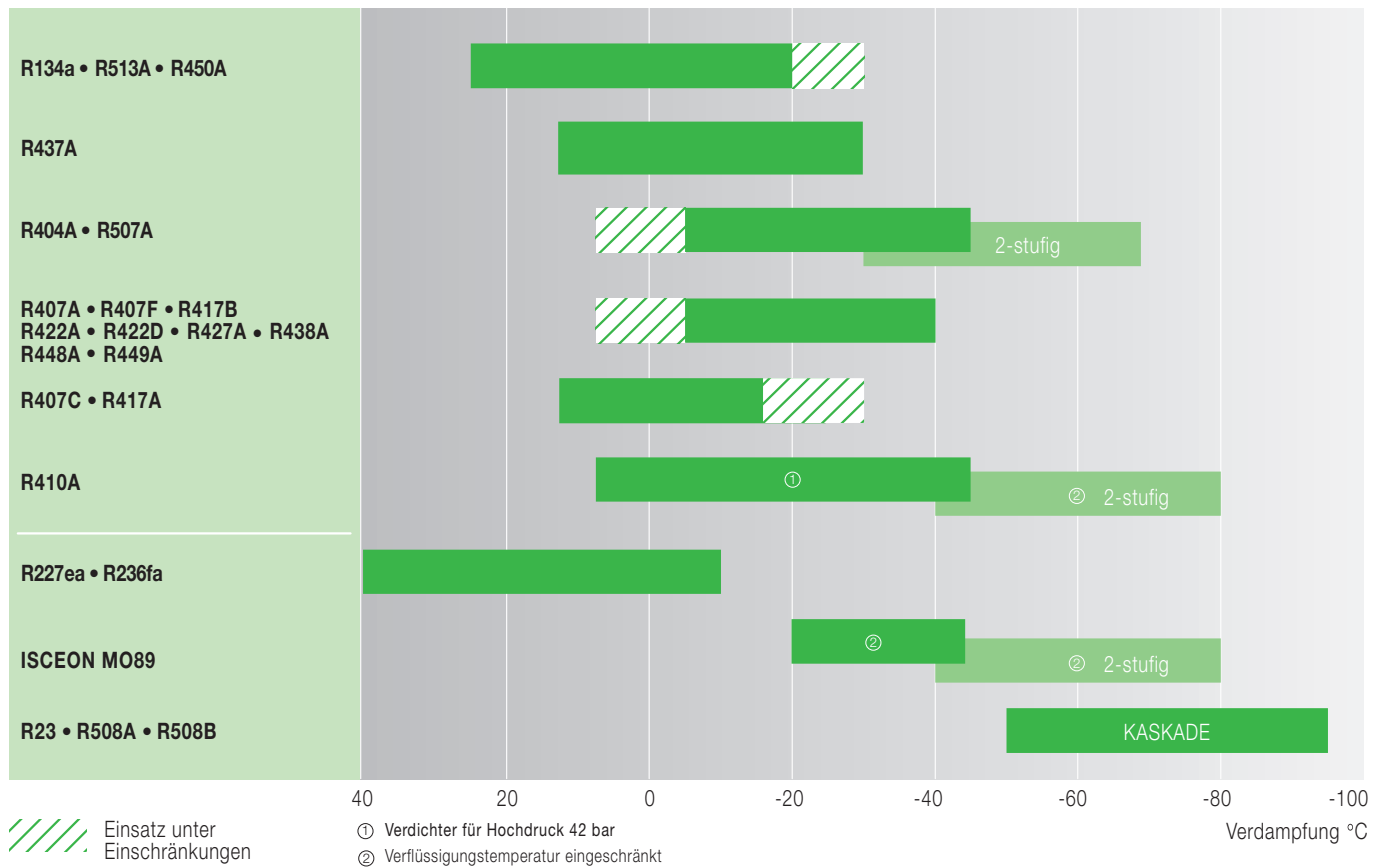
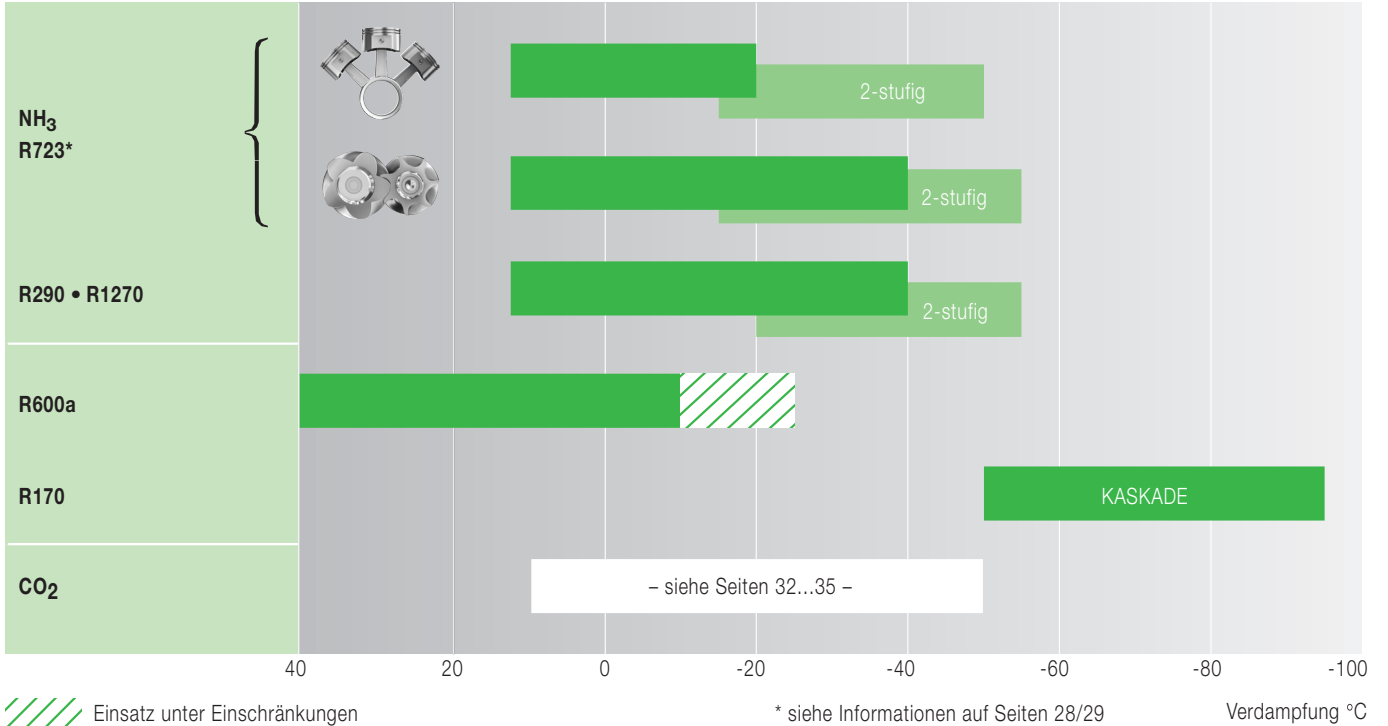


Abb. 36 Anwendungsbereiche von HFkW- und HFO-Kältemitteln (ODP = 0)



### Halogenfreie Kältemittel



/// Einsatz unter Einschränkungen

\* siehe Informationen auf Seiten 28/29

Verdampfung °C

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)	oly-Alkylen-Glykol (PAG)	hydriertes Mineralöl
(H)FCKW	■	■	■	///	⚠ +VG	□	□	□
Service-Gemische mit R22	///	■	■	□	⚠ +VG	□	□	□
HFKW + Gemische	□	///	□	□	■	■	⚠	□
HFKW/KW-Gemische	■	■	■	□	■	■	□	□
HFO+HFO/HFKW-Gemische	□	□	□	□	AD	□	□	□
Kohlenwasserstoffe	VG	///	///	VG	VG	□	⚠	□
NH <sub>3</sub> • R723	■	///	///	■	□	□	⚠	■

■ Gute Eignung

■ Eignung abhängig von Systemausführung

⚠ Besonders kritisch bei Feuchtigkeit

AD ggf. spezielle Formulierung

/// 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

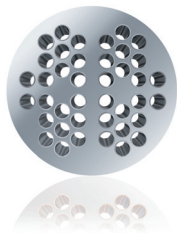


**Notes**

A large grid of small green dots for taking notes, consisting of 20 columns and 30 rows.

Notes

A large grid of green dots for taking notes.





**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 // 80050103 // 09.2014