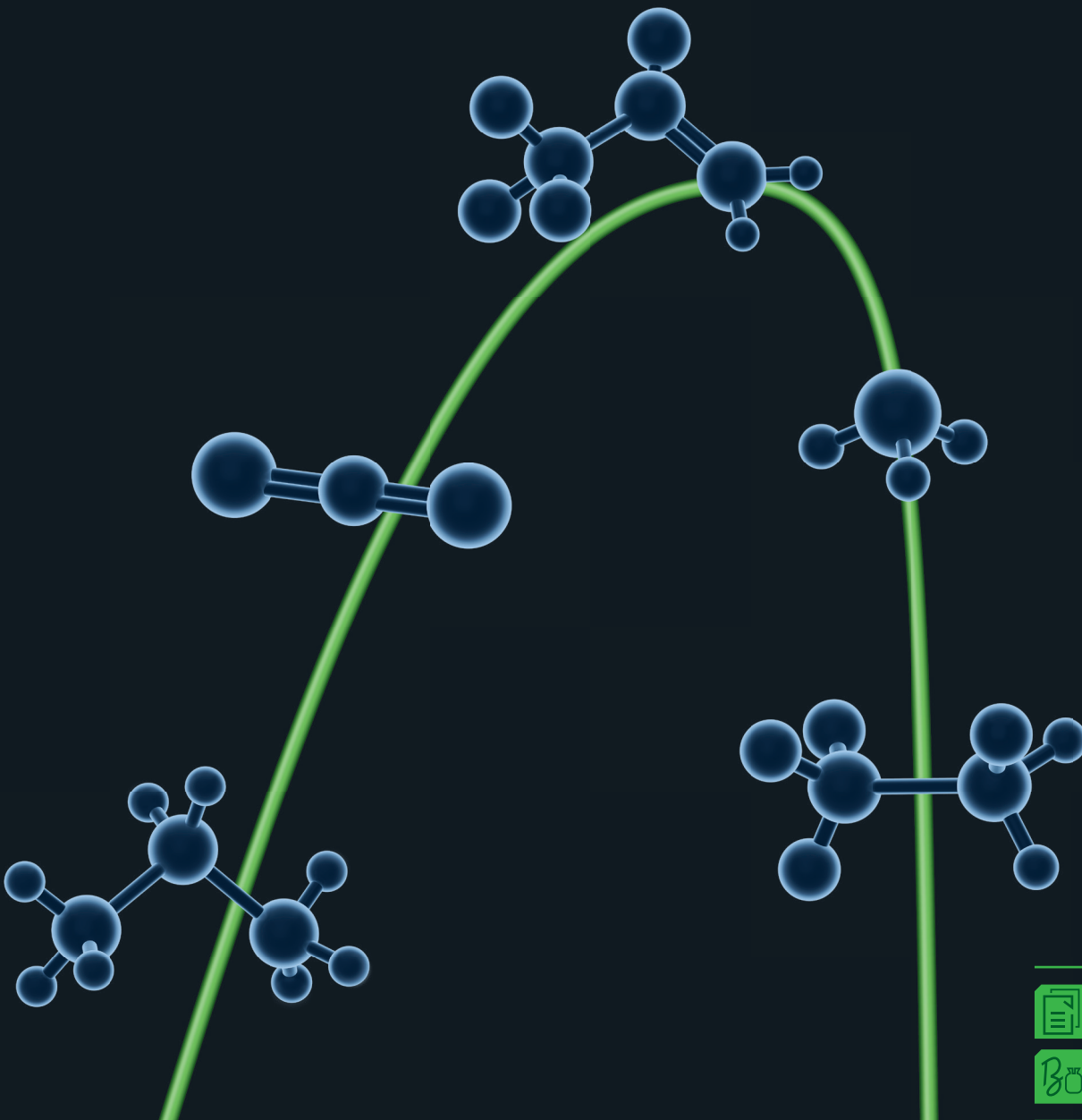




DAS HERZ DER FRISCHE

KÄLTEMITTEL - REPORT 21

A-500-21 DE



DOCUMENTATION



REFRIGERANT
RULER APP

| Inhalt | Seite |
|---|-------|
| ➔ Wesentliche Änderung/Ergänzung gegenüber 20. Auflage | |
| Kältemittelentwicklung und Gesetzeslage | 3 |
| ➔ Übersicht Alternativ-Kältemittel | 4 |
| Umwelt-Aspekte | 6 |
| Treibhauseffekt und TEWI-Kennwert..... | 6 |
| Öko-Effizienz..... | 7 |
| HFCKW-Kältemittel | 8 |
| R22 als Übergangskältemittel..... | 8 |
| HFKW-Kältemittel | 9 |
| R134a als Ersatzstoff für R12 und R22..... | 9 |
| Alternativen zu R134a..... | 11 |
| Kältemittelgemische (Blends) | 13 |
| Ersatzstoffe für R22 in Kälteanlagen | 17 |
| R404A und R507A als Ersatzstoffe für R22 und R502..... | 17 |
| R407A, R407B, R407F, R407H und R422A als Ersatzstoffe für R22 und R502..... | 18 |
| Ersatzstoffe für R22 in Klimaanlage und Wärmepumpen | 20 |
| R407C als Ersatzstoff für R22 // R410A als Ersatzstoff für R22..... | 20 |
| R417A, R417B, R422D, R438A und R427A als Ersatzstoffe für R22..... | 22 |
| R32 als Ersatzstoff für R22..... | 23 |
| ➔ „Low GWP“ HFOs und HFO/HFKW-Gemische als Alternativen zu HFKWs | 24 |
| Aspekte zur Entwicklung..... | 24 |
| R134a Alternativen..... | 24 |
| Ersatzstoffe für R404A/R507 und R410A..... | 25 |
| Weitere Entwicklungsprojekte..... | 26 |
| Halogenfreie (natürliche) Kältemittel | 28 |
| NH ₃ (Ammoniak) als Alternativ-Kältemittel..... | 28 |
| R723 (NH ₃ /DME) als Alternative zu NH ₃ | 29 |
| R290 (Propan) als Alternativ-Kältemittel // Propylen (R1270) als Alternative zu Propan..... | 30 |
| Kohlendioxid R744 (CO ₂) als Alternativ-Kältemittel und Sekundär-Fluid..... | 33 |
| ➔ Kältemittel für Sonderanwendungen | 37 |
| Schmierstoffe für Verdichter | 41 |
| ➔ Kältemitteldaten | 42 |
| ➔ Anwendungsbereiche | 44 |
| Übersicht Schmierstoffe | 45 |



zur BITZER
Kältemittelschieber-App



Android



iOS



zum digitalen
Kältemittel-Report



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.

Die Verwendung dieser Stoffe ist in Industrieländern nicht mehr erlaubt, für R22 gab es jedoch verlängerte Übergangsfristen. Allerdings galt in der Europäischen Union auch für R22 ein verzögerter 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 (BITZER Informationsschrift A-510) sowie eine Reihe bereits ratifizierter oder in Vorbereitung befindlicher Verordnungen im Rahmen der EU Ökodesign Richtlinie (BITZER Informationsschrift A-530). Ähnliche Vorgaben sind auch in Australien, Kanada und USA in Vorbereitung oder schon umgesetzt. Auf internationaler Ebene wurde im Rahmen des Montreal Protocol in 2016 das sog. „Kigali Amendment“ verabschiedet, in dem beginnend ab 2019 eine gestufte Mengenreduzierung von HFKWs („HFC Phase-Down“) vereinbart ist.

Obwohl die indirekten Emissionen durch Energieerzeugung ungleich höher sind als die direkten (CO₂-äquivalenten) Emissionen durch HFKW-Kältemittel, wird es künftig zu Verwendungsbeschränkungen bzw. Verboten von Käl-

temitteln 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 (NH₃, CO₂, 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 sowie industriellen Kälte-, Klima- und Wärmepumpenanlagen. 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“ (Total Equivalent Warming Impact). 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 HFCKW- 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 für einige Zeit erlauben wird. Ebenso die Hydro-Fluorolefine (HFO) R1234yf und R1234ze(E) mit einem GWP < 10, die auch von der F-Gase Verordnung ausgenommen sind.

Direkte Alternativen (auf Basis fluorierter Kohlenwasserstoffe) für nahezu alle Kältemittel mit höherer volumetrischer Kälteleistung und Drucklage als R134a können hingegen (hauptsächlich) 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.

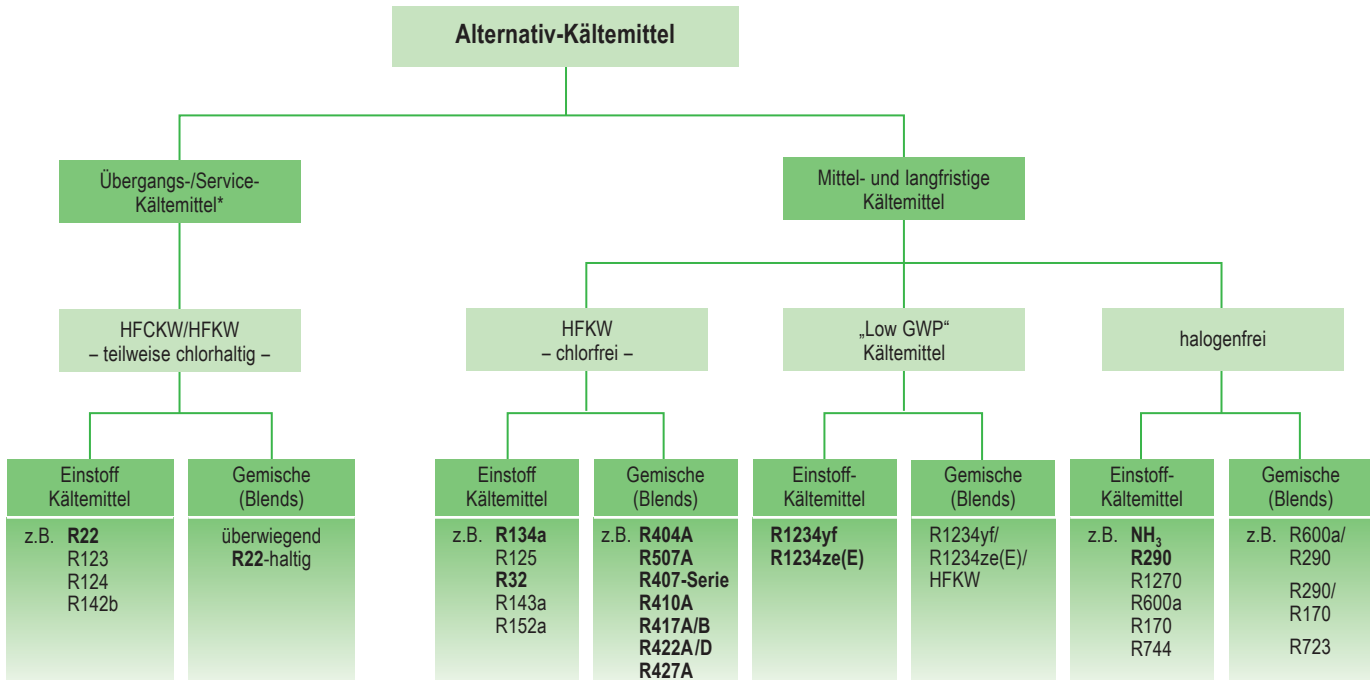
Neben halogenierten Kältemitteln kommen ebenfalls Ammoniak (NH₃) und Kohlenwasserstoffe als Substitute in Betracht. Bei gewerblichen Anwendungen ist deren Verwendung jedoch durch strenge Sicherheitsauflagen eingeschränkt.

Kohlendioxid (CO₂) gewinnt ebenso 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.

Übersicht zu Kältemitteldaten, Anwendungsbereichen und Schmierstoffen siehe Seiten 42 bis 45.

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

HFCKW-Kältemittel

09.20

| Ehemalige Kältemittel | Alternativen | | | | |
|-----------------------|--|--|---|---|----------------------------|
| | ASHRAE Klassifizierung | Hersteller-Bezeichnung | | Zusammensetzung (bei Gemischen) | Detaillierte Informationen |
| R12 (R500) | R134a R152a ^① R437A ^④ | – – ISCEON® MO49 Plus | Chemours | – – R125/134a/600/601 | Seiten 9...12, 16, 42...44 |
| R22/R502 | R404A R507A R422A | verschiedene verschiedene ISCEON® MO79 | Chemours | R143a/125/134a R143a/125 R125/134a/600a | Seiten 17...19, 42...44 |
| R22 | R407A R407C R407F R407H R410A R417A R417B R422D R427A R438A | – verschiedene Performax® LT – verschiedene ISCEON® MO59 – ISCEON® MO29 Forane® 427A ISCEON® MO99 | Koura (Mexichem), Arkema Honeywell Daikin Chemical Chemours Daikin Chemical Chemours Arkema Chemours | R32/125/134a 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, 42...44 |
| R114 R12B1 | R236fa R227ea | – – | – | – – | Seiten 37, 42...44 |
| R13B1 | R410A | verschiedene | – | R32/125 | Seiten 39, 42...44 |
| R13 R503 | R23 R508A R508B | – KLEA® 508A Suva® 95 | Koura (Mexichem) Chemours | – R23/116 R23/116 | Seiten 40, 42...44 |

Tab. 1 Substitute für FCKW- und HFCKW-Kältemittel (chlorfreie HFKW)

HFO und HFO/HFKW-Gemische

09.20

| Aktuelle Kältemittel | Alternativen | | | | |
|------------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| | ASHRAE Kennzeichnung | Hersteller-Bezeichnung | Zusammensetzung (bei Gemischen) | Detaillierte Informationen | |
| R134a | R1234yf ^① | verschiedene | – | Seiten 24...27, 42...44 | |
| | R1234ze(E) ^① | verschiedene | – | | |
| | R450A | Solstice® N-13 | Honeywell | | R1234ze(E)/134a |
| | R456A | AC5X | Koura (Mexichem) | | R32/1234ze(E)/134a |
| | R513A | Opteon™ XP10 | Chemours | | R1234yf/134a |
| | R516A | R513A ARM-42 | Daikin Chemical Arkema | | R1234yf/152a/134a |
| R404A/R507A* (R22/R407C*) | R448A | Solstice® N-40 | Honeywell | R32/125/1234yf/1234ze(E)/134a | |
| | R449A | Opteon™ XP40 | Chemours | R32/125/1234yf/134a | |
| | R449C | Forane® 449 | Arkema | R32/125/1234yf/134a | |
| R410A | R32 ^① | verschiedene | – | Seiten 24...27, 42...44 | |
| | R452B ^① | Opteon™ XL55 | Chemours | | R32/125/1234yf |
| | R454B ^① | Solstice® L-41y Opteon™ XL41 | Honeywell Chemours | | R32/1234yf |

* Wegen der großen Variantenvielfalt von HFO/HFKW-Gemischen und den potenziellen Änderungen bei Entwicklungsprodukten umfasst obige Liste bei Alternativen für R134a und R404A/R507A nur nicht brennbare Gemische mit GWP ca. 600 (R134a) und GWP < 1500 (R404A/R507A). Für einen umfassenden Bericht über HFO/HFKW-Gemische: siehe Kapitel „Low GWP“ HFOs und HFO/HFKW-Gemische als Alternativen zu HFKWs, Seite 24. Weitere Alternativen werden ebenfalls behandelt.

Tab. 2 „Low GWP“ Kältemittel und Gemische

Halogenfreie Kältemittel

09.20

| Aktuelle Kältemittel | Alternativen | | | |
|-----------------------|---|------------------------|---|----------------------------|
| | ASHRAE Klassifizierung | Hersteller-Bezeichnung | Formel | Detaillierte Informationen |
| R134a | R290/600a ^① R600a ^{①③} | – – | C ₃ H ₈ /C ₄ H ₁₀ C ₄ H ₁₀ | Seiten 30, 42...44 |
| R404A R507A R22 | R717 ^{①②} R723 ^{①②} R290 ^① R1270 ^① | – – – – | NH ₃ NH ₃ + R-E170 C ₃ H ₈ C ₃ H ₆ | Seiten 28...32, 42...44 |
| R124 | R600a ^① | – | C ₄ H ₁₀ | Seiten 37, 42...44 |
| R410A | keine direkte Alternative verfügbar | | | |
| R23 | R170 ^① | – | C ₂ H ₆ | Seiten 39, 42...44 |
| Diverse | R744 ^③ | – | CO ₂ | Seiten 33...36, 42...44 |

Tab. 3 Alternativen für HFCKW- und HFKW-Kältemittel (halogenfreie Kältemittel)

Erläuterungen zu Tab. 1 bis 3

① Brennbar

② Toxisch

③ Größere Differenzen in Kälteleistung und Drucklage zu bisherigem Kältemittel

④ Service-Kältemittel mit ODP = 0

Treibhauseffekt und TEWI-Kennwert

Wie bereits erläutert (siehe Kapitel Kältemittelentwicklung und Gesetzeslage, Seite 3) 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 CO₂ – dem in der Atmosphäre (neben Wasserdampf) überwiegenden Treibhausgas – sind die Auswirkungen allerdings beträchtlich höher. So ist z.B. die Emission von 1 kg R134a (Zeithorizont 100 Jahre) etwa gleichzusetzen mit 1430 kg CO₂ (GWP = 1430).

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

Dem gegenüber ist der höchste Anteil am Treibhauseffekt einer Kälteanlage die indirekte CO₂-Emission durch Energieerzeugung. Bedingt durch den hohen Anteil fossiler Brennstoffe in Kraftwerken liegt die freigesetzte CO₂-Masse – im europäischen Durchschnitt – bei etwa 0,365 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 Anlagenkomponenten und Systemsteuerung.

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

Eine übliche Formel zur Berechnung des TEWI-Kennwertes (Abb. 2) zeigt, wie die jeweiligen Einflussbereiche entsprechend unterteilt sind.

Ergänzend dazu zeigt Abb. 3 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 erlassen. 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 ist seit Januar 2015 in Anwendung.

TEWI = TOTAL EQUIVALENT WARMING IMPACT

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

| | | | |
|--|------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| | ← Leckage → | ← Rückgewinnungsverluste → | |
| | ← direkter Treibhauseffekt → | | ← Energiebedarf → |
| | | | ← indirekter Treibhauseffekt → |

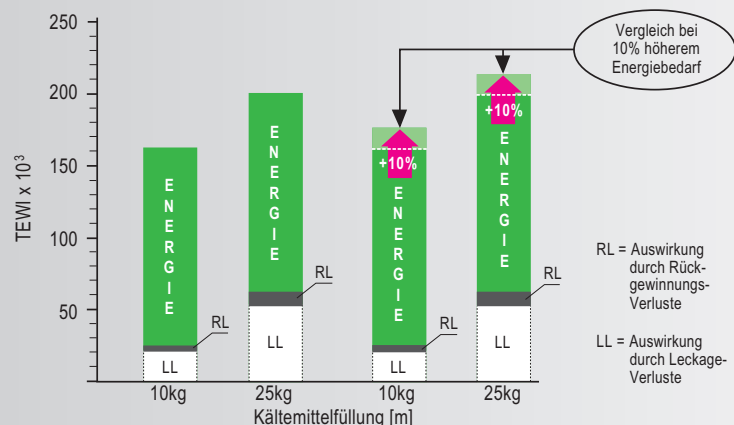
| | | |
|-----------------------|-------------------------------------|--|
| GWP | = Treibhauspotenzial | [CO ₂ -Äquivalent nach IPCC IV] |
| L | = Leckrate pro Jahr | [kg] |
| η | = Betriebszeit der Anlage | [Jahre] |
| m | = Anlagenfüllgewicht | [kg] |
| α _{recovery} | = Recycling-Faktor | |
| E _{annual} | = Energiebedarf pro Jahr | [kWh] |
| β | = CO ₂ -Emission pro kWh | (Energie-Mix) |

Abb. 2 Berechnungsmethode für TEWI-Kennwerte

Beispiel

Normalkühlung R134a

| | |
|--------------------|--------------------------------|
| t _o | -10 °C |
| t _c | +40 °C |
| m | 10 kg // 25 kg |
| L _[10%] | 1 kg // 2,5 kg |
| Q _o | 13,5 kW |
| E | 5 kW x 5000 h/a |
| β | 0,365 kg CO ₂ /kWh* |
| α | 0,75 |
| η | 15 Jahre |
| GWP | 1430 (CO ₂ = 1) |
| | Zeithorizont 100 Jahre |



* Durchschnitt EU 2019, Quelle: www.carbonfootprint.com

Abb. 3 Vergleich von TEWI-Kennwerten (Beispiel)

Öko-Effizienz

Eine Bewertung auf Basis des TEWI-Kennwerts berücksichtigt 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 (wirtschaftlicher 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) gemäß 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. 5). 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.

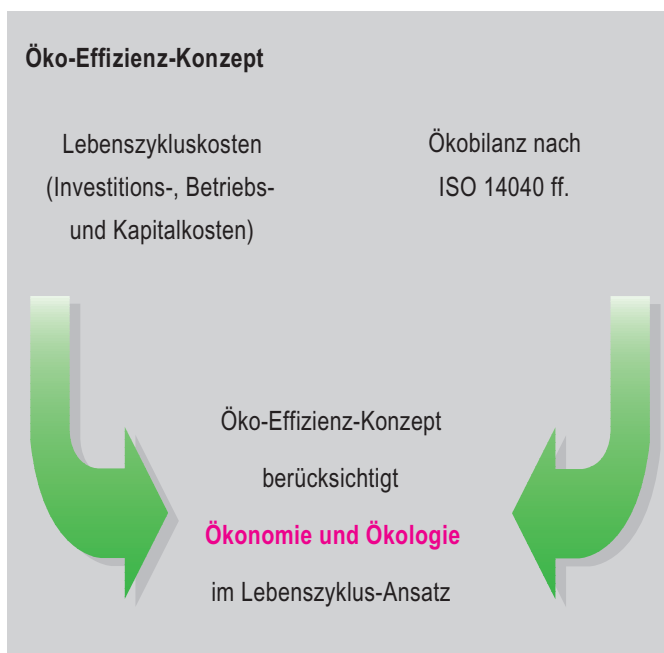


Abb. 4 Öko-Effizienz-Konzept

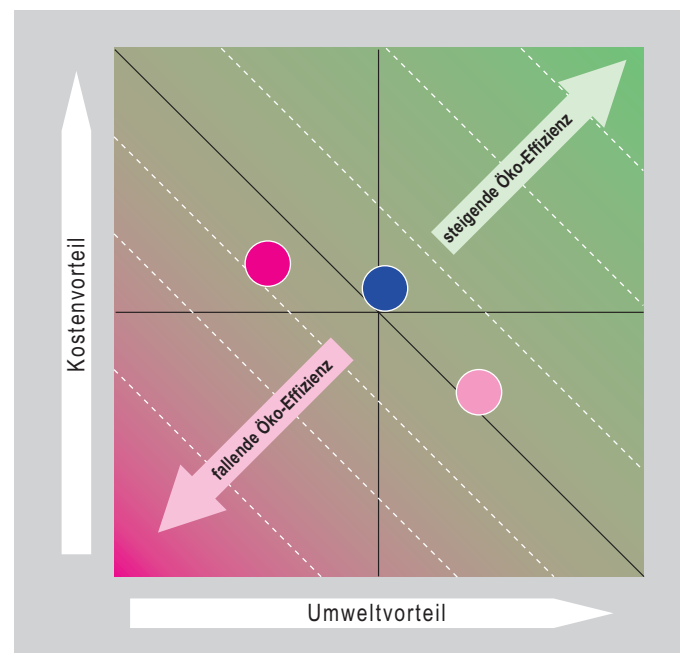


Abb. 5 Beispiel einer Bewertung der Öko-Effizienz

R22 als Übergangskältemittel

Obwohl sich chlorfreie Kältemittel, wie z.B. R134a und R404A/R507A (Abb. 1 und Tab. 1) in größerem Umfang durchgesetzt haben und z.B. in der EU bereits wieder durch Alternativen mit geringerem GWP ersetzt werden, wird R22 international noch in vielen Bereichen verwendet – sowohl für Neuinstallationen als auch zur Umrüstung bestehender Anlagen.

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 nach wie vor hohe Verfügbarkeit von R22 und der dafür erprobten Komponenten, die bei den Alternativen 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. 6) 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 Kälte-

mittel, 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.

* 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 Verbotungsverordnungen auch in weiteren Ländern, u.a. in USA.

** In den meisten Ländern bereits verboten.

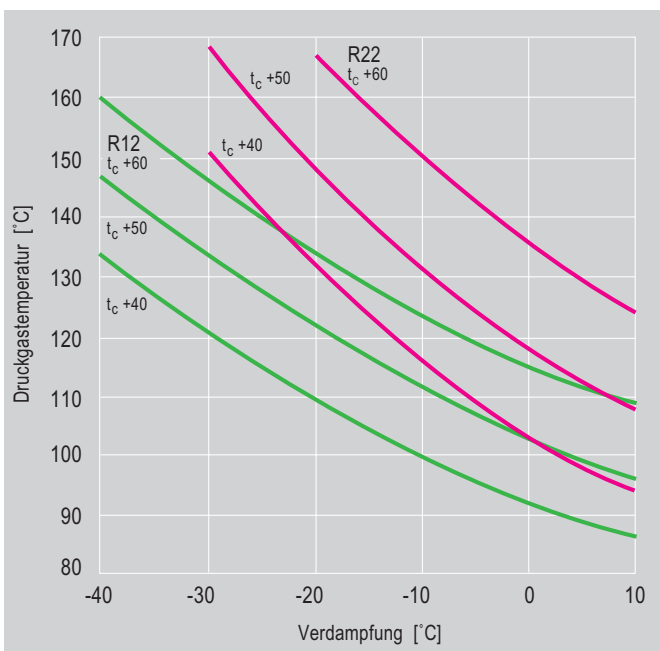


Abb. 6 R12/R22 – Vergleich der Druckgastemperatur eines halbhermetischen Verdichters

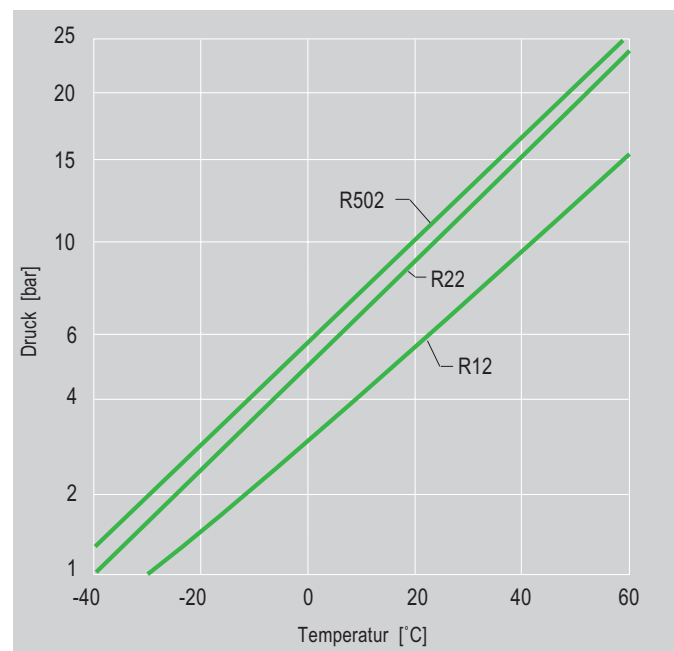


Abb. 7 R12/R22/R502 – Vergleich der Drucklagen

R134a als Ersatzstoff für R12 und R22

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

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. 9) 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 für einige Zeit möglich. Bei Bedarf können Anlagen später auch relativ einfach auf nicht brennbare (A1) HFO/HFKW-Alternativen mit GWP ca. 600 umgestellt werden (Tab. 5).

Schmierstoffe für R134a

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).

Weitere Erläuterungen zu Schmierstoffen: siehe Kapitel „Schmierstoffe für Verdichter“, Seite 41.

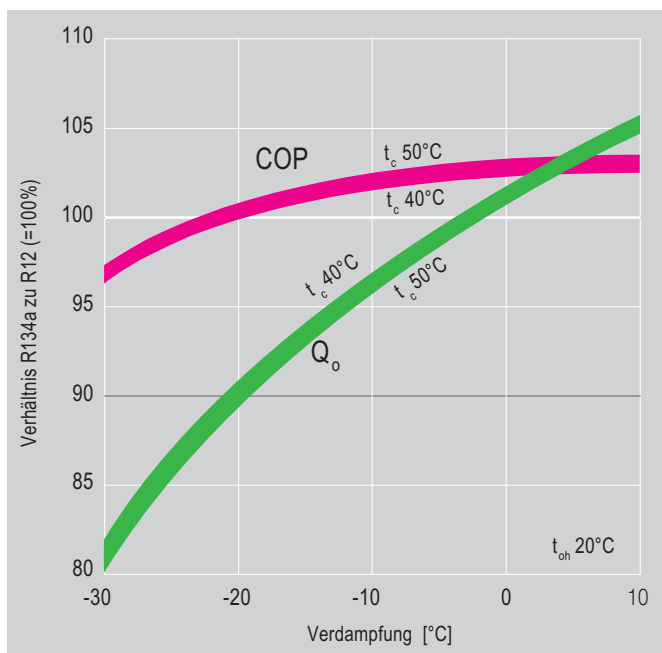


Abb. 8 R134a/R12 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

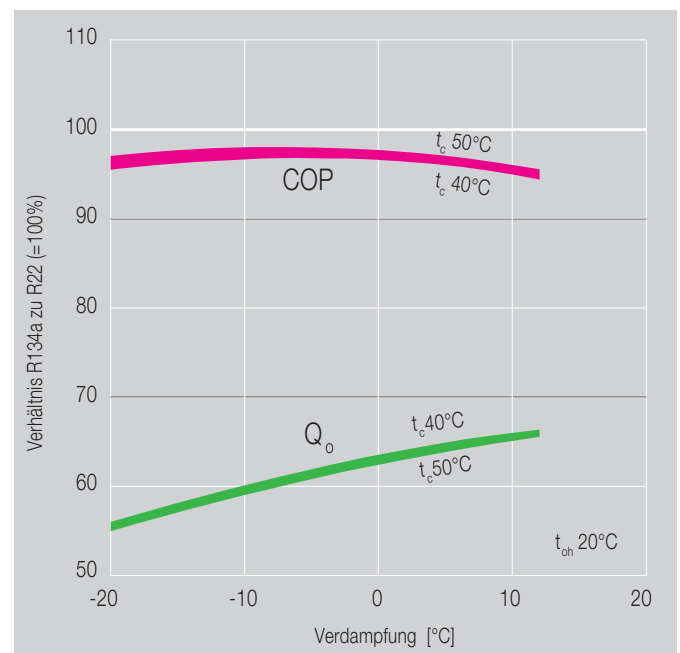


Abb. 9 R134a/R22 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

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 auf R134a

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

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

Allerdings ist dabei die Restfeuchte von enormem Einfluss. Es besteht deshalb die grundsätzliche Forderung nach hochgradigem Evakuieren (Absaugen von Restchlor und Trocknung) und Einsatz groß dimensionierter Trockner. Zweifelhafte Erfahrungen gibt es mit Systemen, deren chemische Stabilität bereits bei R12-Betrieb ungenügend ist (schlechte Wartung, geringe Trocknerkapazität, hohe thermische Belastung). Hier kommt es vielfach zu verstärkter Ablagerung chlorhaltiger Ölzersetzungsproduk-

te, 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“ (2006/40/EG) sieht ein Verwendungsverbot von R134a in Neuanlagen vor. Verschiedene Alternativ-Technologien sind bereits in der praktischen Anwendung. Erläuterungen hierzu siehe Seiten 11 und 36.

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

- Technische Information KT-500 „BITZER Kältemaschinenöle für Hubkolbenverdichter“

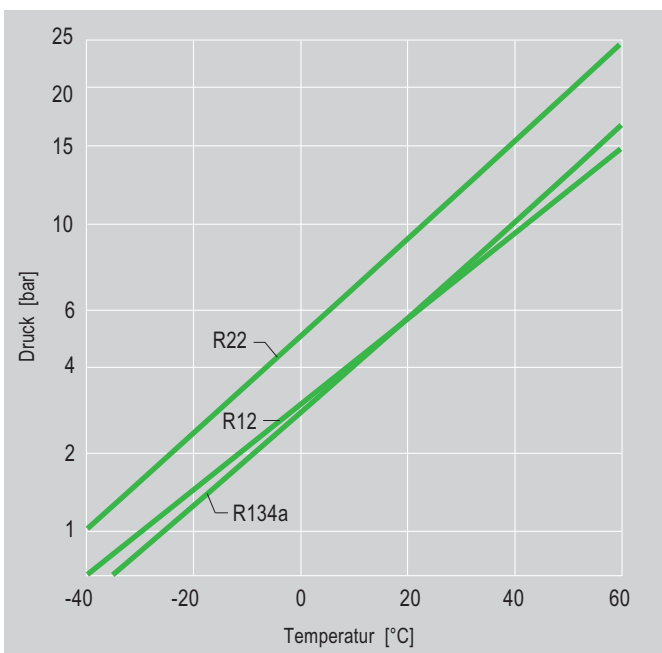


Abb. 10 R134a/R12/R22 – Vergleich der Drucklagen

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 CO₂-Technologie wurde bisher aus verschiedenen Gründen nicht in breitem Umfang eingeführt (siehe auch Seiten 12 und 36).

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 bisher nicht erfolgt.

„Low GWP“ HFO-Kältemittel R1234yf

Das Verwendungsverbot von R134a in Kfz-Klimaanlagen innerhalb der EU hat eine Reihe von Forschungsprojekten initiiert. Neben CO₂-Technologie (siehe Kapitel CO₂ in Kfz-Klimaanlagen, Seite 36) 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 (inzwischen Chemours) und Honeywell bündelten daraufhin ihre Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten in einem Joint Venture mit Fokus auf 2,3,3,3-Tetrafluorpropen (CF₃CF=CH₂). Dieses Kältemittel mit der Bezeichnung R1234yf gehört zur Gruppe der Hydro-Fluor-Olefine (HFO). Es handelt sich dabei um ungesättigte HFKW mit chemischer Doppelbindung.

Das Treibhauspotenzial ist außerordentlich gering (GWP = 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 schwach brennbar, 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 Druckgas-temperatur 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 CO₂-Systemen durchgesetzt.

Wie zuvor bereits erläutert, rücken jedoch auf Grund der Brennbarkeit von R1234yf weitere technische Lösungen in den Fokus.

Dazu gehören aktive Löscheinrichtungen (z.B. mit Argon), aber auch die Weiterentwicklung von CO₂-Systemen.

Ausführliche Informationen zu Eigenschaften und Anwendung siehe Kapitel „Low GWP“ HFOs und HFO/HFKW-Gemische als Alternativen zu HFKWs, Seite 24.

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 Ver-

halten 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.

Eingangs (siehe Kapitel Kältemittelentwicklung und Gesetzeslage, 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 Siede- 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. 11).

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-

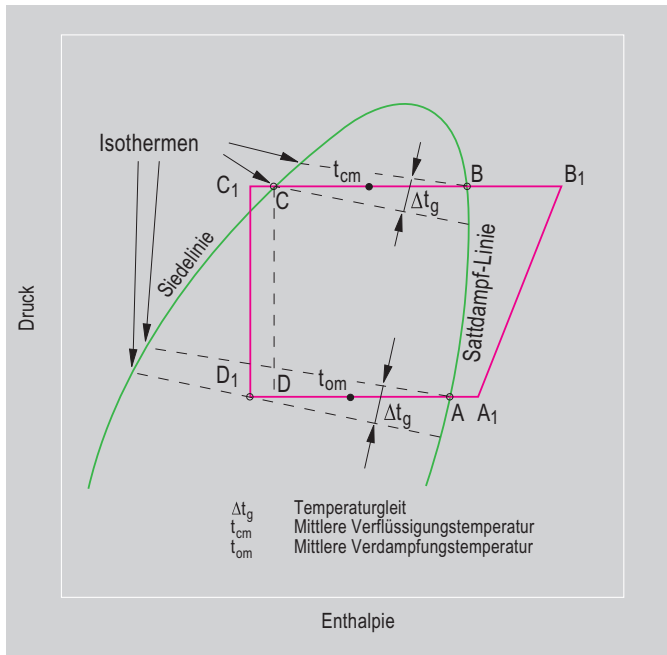


Abb. 11 Verhältnisse bei Verdampfung und Verflüssigung zeotroper Gemische

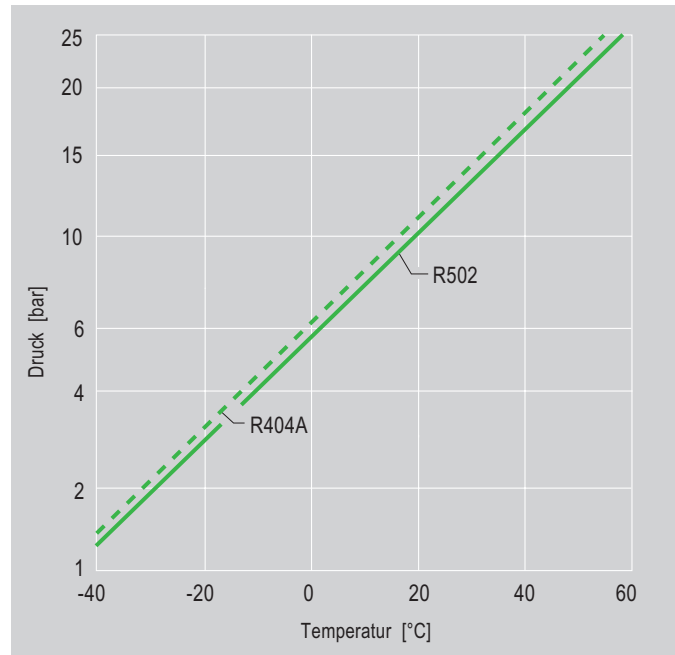


Abb. 12 Drucklagen von R404A im Vergleich zu R502

renz, basierend auf Sattampf- 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. 11)
- Verflüssigungstemperatur entsprechend Punkt B (Abb. 11)

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 Verdichterleistung. 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 42) weder innerhalb noch außerhalb des Kreislaufes brennbare Gemische entwickeln können. Allein durch Nachfüllen mit dem Originalkältemittel sind bei Kältemitteln mit geringem Temperaturgleit weitend ähnliche Betriebsbedingungen und Leistungswerte zu erreichen wie zuvor.

Für den praktischen Umgang mit Gemischen gibt es noch weitere Leitlinien 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.

* In der Norm für Verflüssigungssätze EN13215 wurde in der Neufassung (2020) zusätzlich die Deklaration der Leistungsdaten auf Basis der mittleren Verdampfungstemperatur aufgenommen. Damit ist ein direkter Vergleich mit Leistungswerten bei Einstoffkältemitteln möglich.

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 bzw. wurden 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 (Pro-

pan) 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. 13), 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.14).

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 Zusatzkomponenten 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 war (schlechte Wartung, geringe Trocknerkapazität, hohe thermische Belastung). Es sollten deshalb bei der Umstellung reichlich dimensionierte Sauggasfilter und Flüssigkeitstrockner zur Reinigung eingesetzt werden und nach etwa 100 Betriebsstunden ein Ölwechsel erfolgen; weitere Kontrollen sind zu empfehlen.

* Beim Einsatz R22-haltiger Gemische sind die gesetzlichen Bestimmungen zu beachten (Seite 8).
** Klassifizierung nach ASHRAE-Nomenklatur.

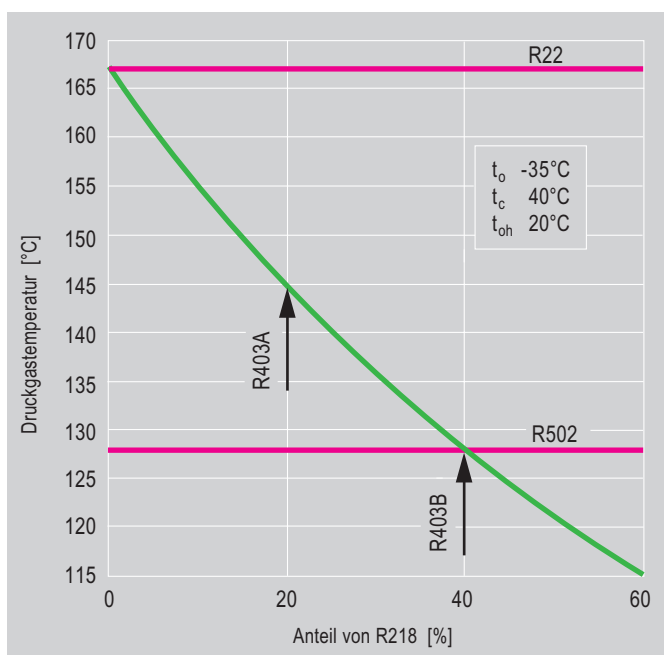


Abb. 13 Auswirkungen der Gemischvariation auf die Druckgastemperatur (Beispiel: R22/R218/R290)

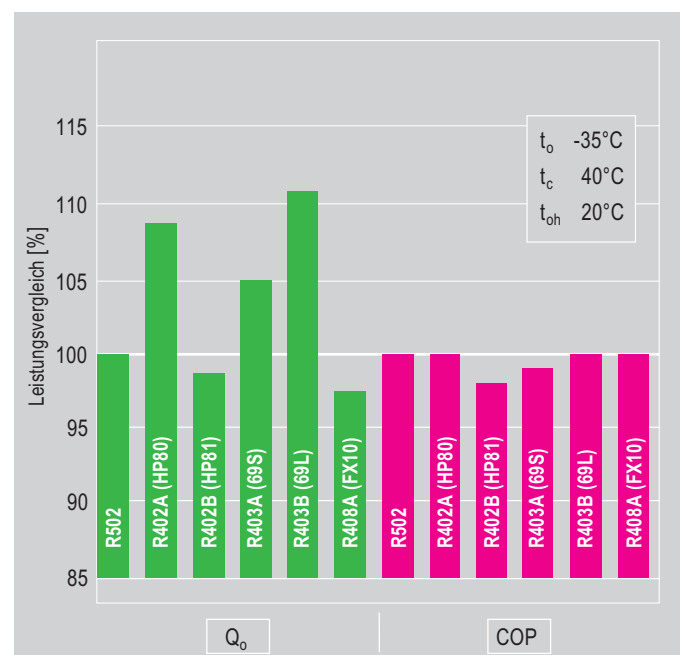


Abb. 14 Vergleich der Leistungsdaten eines halbhernetischen Verdichters

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

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*, R409A* 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 (ISCEON®49 – 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 und der BITZER Kältemittel App).

Zu beachten ist außerdem der Einsatzbereich. Wegen der steileren Leistungscharakteristik dieser Gemische – im Vergleich zu R12 – sind für hohe und niedrige Verdampfungstemperaturen entweder unterschiedliche Kältemitteltypen erforderlich oder aber deutliche Leistungsdifferenzen zu berücksichtigen.

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 Kapitel R22 als Übergangskältemittel, Seite 8.

R404A und R507A als Ersatzstoffe für R22 und R502

Bei diesen Gemischen handelt es sich um chlorfreie Ersatzstoffe (ODP = 0) für R22 sowie R502 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. HP62 und FX70 sind 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. 15). 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 Wärmeübertragern sind dadurch nicht wesentlich anders als bei Azeotropen. Auch die 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 Leistungswerte (Abb. 16) ergeben nur geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Stoffen und zeigen eine weitgehende Übereinstimmung mit R502. Dies erklärt auch die gute Marktdurchdringung dieser Kältemittel. Mit Blick auf die thermodynamischen Eigenschaften sind sie besonders für gewerbliche Normal- und Tiefkühlanlagen geeignet.

Typische Metallwerkstoffe sind mit HFKW-Kältemitteln verträglich, Elastomere müssen an die geänderten Bedingungen angepasst werden. Als Schmierstoffe eignen sich Polyol-Ester-Öle (siehe Kapitel Schmierstoffe, Seite 41).

Ein Manko ist das relativ hohe Treibhauspotenzial ($GWP_{100} = 3922 \dots 3985$), das wesentlich von R143a und R125 bestimmt wird. Im Vergleich zu R502 ist jedoch eine Verbesserung eingetreten, die auch im Hinblick auf den günstigen Energieverbrauch zur Minderung des TEWI-Wertes beiträgt. Wei-

tere Verbesserungen in dieser Hinsicht sind auch durch weiterentwickelte Systemsteuerungen möglich.

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

In den USA, Kanada und Australien gibt es ebenfalls Vorgaben zum Ausstieg aus R404A und R507A. Für einen internationalen Phase-Down (seit 2019) von HFCKW- und HFKW-Kältemitteln wurde in 2016 das sog. Kigali Amendment im Rahmen des Montreal Protocol vereinbart.

Alternativen mit geringerem GWP sind die im Folgenden behandelten HFKW-Gemische sowie die neu entwickelten HFO/HFKW-Gemische (ab Seite 24).

Für bestimmte Anwendungen sind auch halogenfreie Kältemittel oder Kaskadensysteme mit unterschiedlichen Kältemitteln eine Option (ab Seite 28).

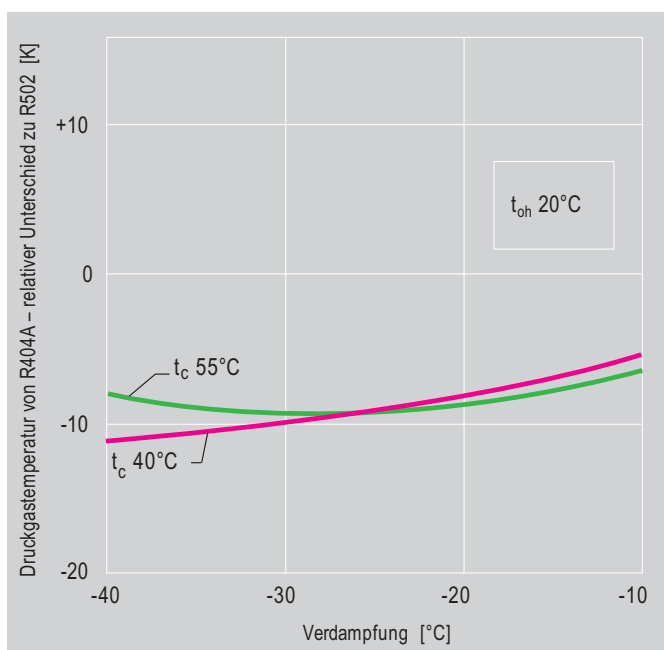


Abb. 15 R404A/R502 – Vergleich der Druckgastemperaturen eines halbhermetischen Verdichters

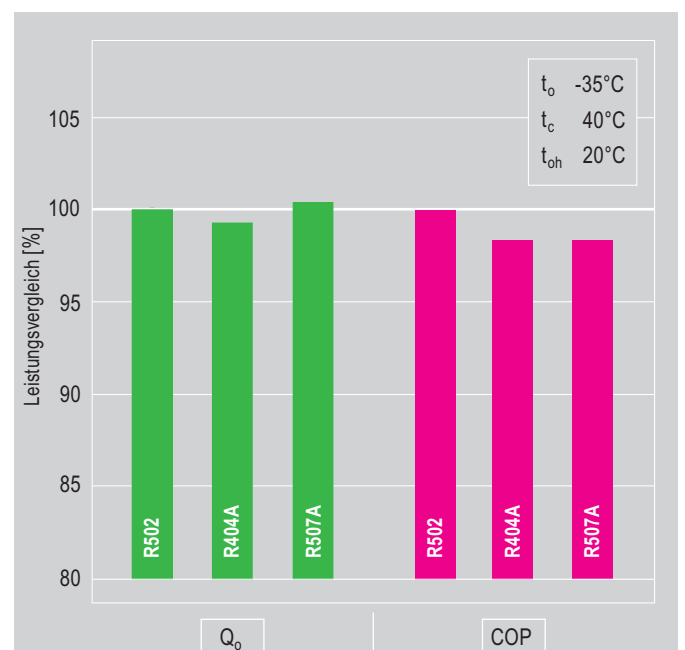


Abb. 16 Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

Resultierende Auslegungskriterien

In der Anlagentechnik kann in weiten Bereichen auf die Erfahrungen mit R22 und 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 R404A und R507A an.

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

- Technische Information A-540 „Umstellung R22 oder R404A/R507A – Schritt für Schritt“
- Technische Information KT-500 „BITZER Kältemaschinenöle für Hubkolbenverdichter“

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

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. Ebenso Daikin Chemical mit R407H. Der R32-Anteil ist jeweils höher als bei R407A, dafür die R125-Proportion entsprechend geringer. Bei R407H resultieren daraus Einschränkungen bei Tiefkühlanwendung.

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

Siedepunkt von R32 liegt mit -52°C sehr tief, außerdem ist der Adiabatenexponent sogar noch höher als bei R22. Eine Anpassung der Eigenschaften an das Niveau von R404A und 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 relativ geringe Treibhauspotenzial (GWP = 675), das dann selbst in Verbindung mit R125 und R134a noch wesentlich niedriger ist als bei den zuvor beschriebenen Alternativen mit R143a (R407A: GWP = 2107, R407F: GWP = 1825, R407H: GWP = 1490).

Damit erfüllen sie auch die Anforderung der neuen EU F-Gase Verordnung, die ab 2020 nur noch Kältemittel mit 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. 18).

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

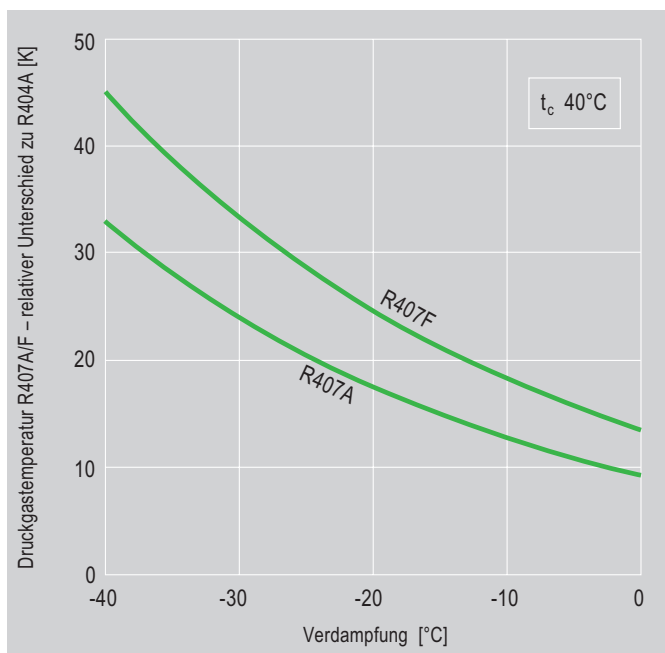


Abb. 17 R407A, R407F/R404A – Vergleich der Druckgastemperaturen eines halbhermetischen Verdichters

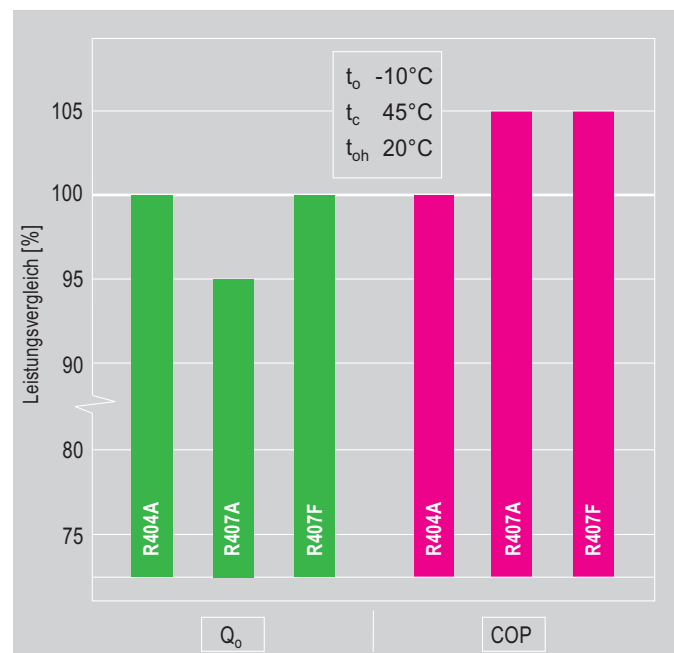


Abb. 18 Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

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 und in noch stärkerem Maße für R407H. 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 auf R407A/407B/407F/407H

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 des-

halb reichlich dimensionierte Saugreinigungsfilter vorzusehen.

Umstellung bestehender R404A/R507A-Anlagen auf R407A/407B/407F/407H

Größere Unterschiede in den thermodynamischen Eigenschaften (z.B. Massenstrom, Druckgastemperatur) und der Temperaturgleit von R407A/F/H 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 Hubkolben- und Schraubenverdichter für R407A und R407F an. Eine individuelle Auslegung von Verdichtern für R407H ist auf Anfrage möglich.

R422A als Ersatzstoff für R22 und R502

R422A (ISCEON MO79 – Chemours) wurde u.a. mit dem Ziel entwickelt, ein chlorfreies Kältemittel (ODP = 0) für die einfache Umstellung bestehender R22- und R502-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 (siehe Kapitel Kältemitteldaten, Seite 42) 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 R22- und R502-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 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 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).

Wegen des hohen Treibhauspotenzials (GWP \geq 2500) wird R422A in der EU bei Neuinstallationen ab 2020 nicht mehr erlaubt sein. Anforderungen und Einschränkungen sind in der F-Gase Verordnung 517/2014 geregelt.

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

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

Ersatzstoffe für R22 in Klimaanlage und Wärmepumpen

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

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

Neben dem HFCKW-Einstoffkältemittel R134a sind dies vor allem Gemische (verschiedener Zusammensetzung) mit den Komponenten R32, R125, R134a, R143a und R600(a), über deren Entwicklung und Einsatzmöglichkeiten im Folgenden informiert wird. Besondere Bedeutung kommt auch den halogenfreien Stoffen NH₃, Propan und Propylen sowie CO₂ zu, deren Verwendung jedoch spezifischen Kriterien unterliegt (Beschreibung ab Seite 28).

Darüber hinaus kommen auch R32 sowie HFO/HFKW-Gemische als Alternativen in Betracht (siehe Kapitel R32 sowie HFO/HFKW-Gemische, Seite 23ff).

R407C als Ersatzstoff für R22

Gemische mit den HFCKW-Kältemitteln R32, R125 und R134a wurden mit Blick auf das frühzeitige Verwendungsverbot von R22 in der EU als bevorzugte Kandidaten für eine kurzfristig umsetzbare Substitution von R22 angesehen – Leistungswerte und Wirtschaftlichkeit sind sehr ähnlich (Abb. 19). Zunächst wurden zwei Gemische gleicher Zusammensetzung unter den Handelsnamen AC9000* (DuPont) und KLEA66* (ICI) angeboten. Sie werden in der ASHRAE-Nomenklatur als R407C geführt. Darüber hinaus gibt es noch weitere Gemischvarianten (z.B. R407A/R407F/407H) mit veränderter Zusammensetzung, deren Eigenschaften für bestimmte Anwendungen optimiert sind (siehe Seite 18).

Im Gegensatz zu den Ersatzstoffen für R22 in Kälteanlagen mit identischen Komponenten (Seiten 18 und 19), enthalten die Substitute für R22 in Klimasystemen und Wärmepumpen höhere Anteile an R32 und R134a. Damit wird hinsichtlich Drucklagen, Massenstrom, Dampfdichte und volumetrischer Kälteleistung eine gute Übereinstimmung mit den Eigenschaften von R22 erreicht. Außerdem ist das Treibhauspotenzial (GWP = 1774) relativ niedrig.

Damit erfüllt R407C auch die Anforderung der EU F-Gase Verordnung, die ab 2020 nur noch Kältemittel mit GWP < 2500 erlaubt. Allerdings wird die Mengengrenzung durch den „Phase-Down“ ebenfalls zu deutlichen Einschränkungen in der Verfügbarkeit führen.

Nachteilig für übliche Anwendungen ist der hohe Temperaturgleit, der eine angepasste Anlagentechnik erfordert und sich auch negativ auf die Effizienz der Wärmeübertrager auswirken kann (siehe Kapitel Allgemeine Eigenschaften zeotroper Gemische, Seite 13).

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

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

* Frühere Handelsnamen werden nicht mehr verwendet.

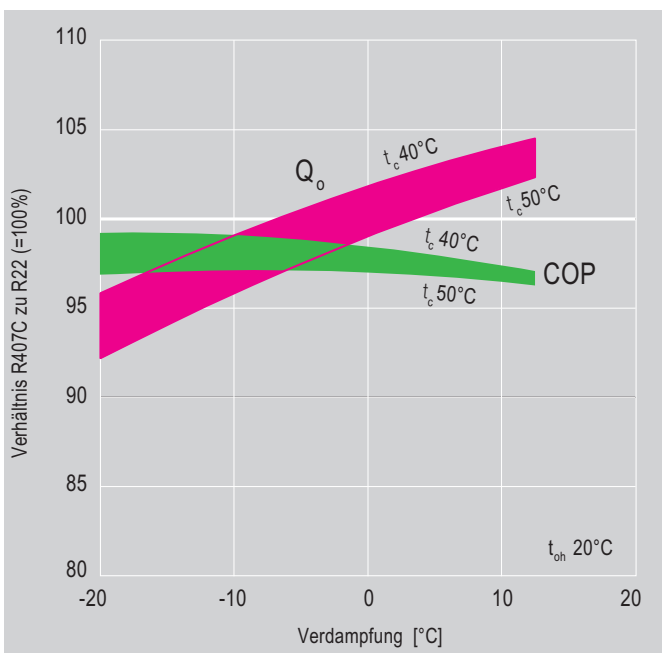


Abb. 19 R407C/R22 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

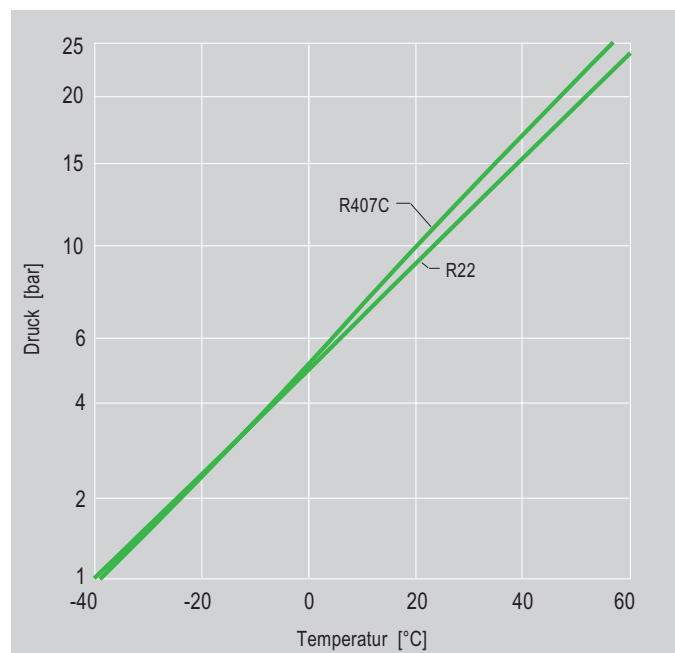


Abb. 20 R407C/R22 – Vergleich der Drucklagen

Resultierende Auslegungskriterien

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

Der ausgeprägte Temperaturgleit erfordert eine spezielle Auslegung von wesentlichen Anlagenkomponenten (u.a. Verdampfer, Verflüssiger, Expansionsventil). Dabei ist zu berücksichtigen, dass 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 Leitlinien 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 in großem Umfang bis zu mittleren Leistungsgrößen in Klima- und Wärmepumpen-Anwendungen eingesetzt.

Wesentliches Merkmal ist eine im Vergleich zu R22 fast 50% höhere volumetrische Kälteleistung (Abb. 21), jedoch mit der Konsequenz eines ebenso deutlichen Anstiegs der Drucklagen (Abb. 22).

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 ($< 0,2 \text{ K}$) 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.

Resultierende Auslegungskriterien

Für die Anlagentechnik lassen sich die grundsätzlichen Auslegungskriterien für HFKW-Gemische übertragen, jedoch unter dem Gesichtspunkt des 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 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

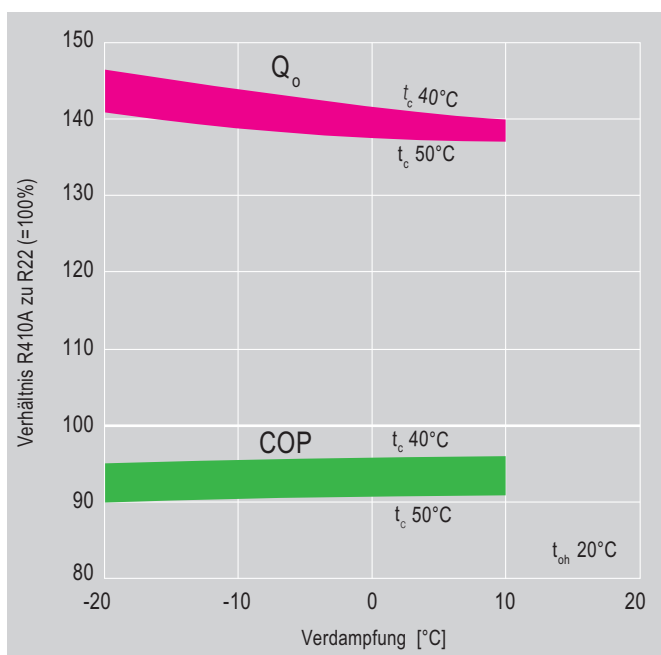


Abb. 21 R410A/R22 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

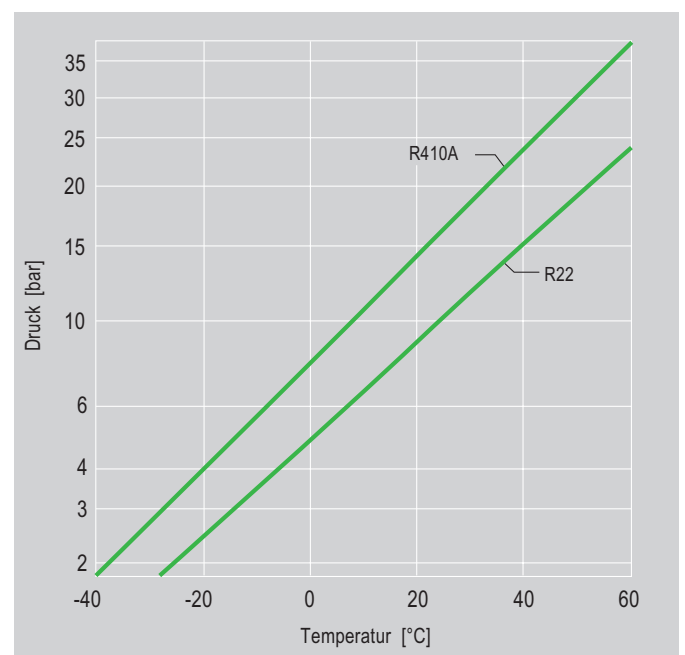


Abb. 22 R410A/R22 – Vergleich der Drucklagen

konstruktive Änderungen an Verdichtern, Wärmeübertragern und Armaturen sowie Maßnahmen zur schwingungstechnischen Abstimmung. Hinzu kommen erhöhte sicherheitstechnische Anforderungen, die sich 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 71°C. Unabhängig von der Auslegung hochdruckseitiger Komponenten ist damit die Verflüssigungstemperatur eingeschränkt.

R410A erfüllt die Anforderung der EU F-Gase Verordnung, die ab 2020 nur noch Kältemittel mit GWP < 2500 erlaubt. Allerdings wird die Mengenbegrenzung durch den "Phase-Down" ebenfalls zu deutlichen Einschränkungen in der Verfügbarkeit führen. Auf Grund des bislang außerordentlich hohen Bedarfs an R410A ist in der EU eine zeitnahe Umstellung auf Alternativen dringend erforderlich.

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 Jahren am Markt eingeführt und wird auch unter dem Handelsnamen ISCEON MO59 (Chemours) 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 der Bezeichnung R417B angeboten. 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 (Chemours) 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 (Chemours) 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.

Bei ähnlicher Kälteleistung bestehen jedoch 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 R22 und R502“ (Seite 19).

Wegen des hohen Treibhauspotenzials (GWP ≥ 2500) werden R417B sowie R422D in der EU bei Neuinstallationen ab 2020

nicht mehr erlaubt sein. Anforderungen und Einschränkungen sind in der F-Gase Verordnung 517/2014 geregelt. Allerdings wird die Mengenbegrenzung durch den „Phase-down“ ebenfalls zu deutlichen Einschränkungen in der Verfügbarkeit von R417A und R438A führen.

BITZER Verdichter sind für den Einsatz von R417A/417B/422D/438A 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 Saugreinigungsfiler 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.

R427A erfüllt die Anforderung der EU F-Gase Verordnung, die ab 2020 nur noch Kältemittel mit GWP < 2500 erlaubt. Allerdings wird die Mengenbegrenzung durch den „Phase-Down“ ebenfalls zu deutlichen Einschränkungen in der Verfügbarkeit führen.

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

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

- **Technische Information A-540 „Umstellung R22 oder R404A/R507A – Schritt für Schritt“**

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. 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 relativ 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, Flüssigkeitskühlsätze, Wärmepumpen) verstärkt zum Einsatz kommen.

In Brennbarkeitstests wurde nachgewiesen, 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.

Die resultierenden Sicherheitsanforderungen werden in der überarbeiteten EN 378 (Neufassung 2017) geregelt.

R32 gilt auch als Alternative für Systeme mit größeren Füllmengen, z.B. Flüssigkeitskühlsätze für Klima- und Prozessanwendungen und Wärmepumpen, die bisher mit R410A betrieben werden. Hierbei sind jedoch je nach Aufstellungsort der Anlage entsprechende Füllmengenbegrenzungen zu beachten. Bei Installation im Freien (ohne Zugang nicht autorisierter Personen) sowie in Maschinenräumen (z.B. nach EN 378-3:2017) gibt es hingegen keine derartigen Einschränkungen. Zu berücksichtigen ist jedoch, dass mit R32 vorgefüllte Kühlsätze ggf. besonderen Auflagen beim Transport unterliegen (nach Druckgeräterichtlinie ist R32 unter Fluid-Gruppe 1 eingestuft).

BITZER Scrollverdichter der Baureihen ORBIT GSD6..AL und GSD8..AL sind für den Einsatz von R32 freigegeben.

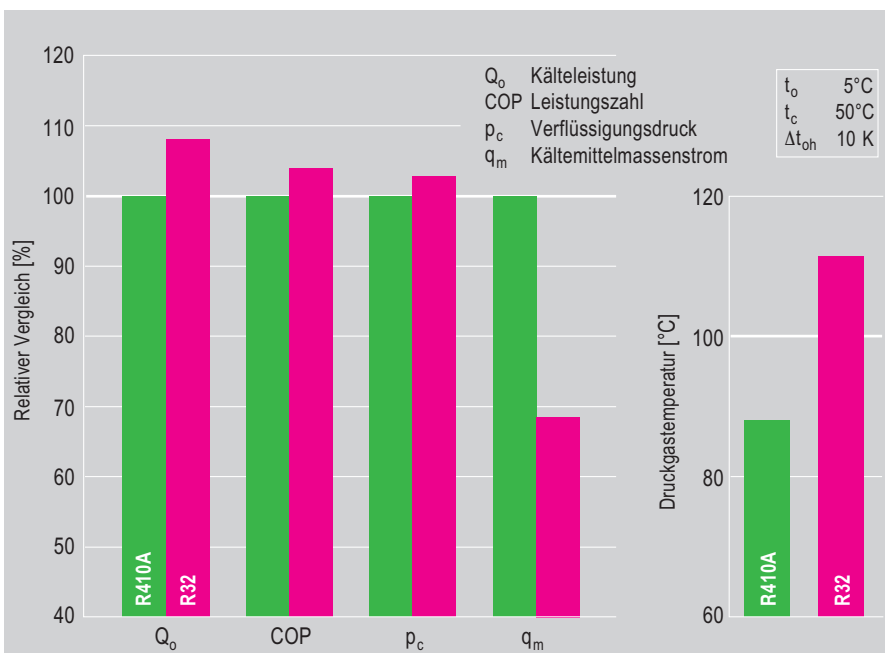


Abb. 23 R32/R410A – Vergleich der Leistungs- und Betriebsdaten eines Scroll-Verdichters

„Low GWP“ HFOs und HFO/HFKW-Gemische als Alternativen zu HFKWs

Durch die Entscheidung zum Einsatz des „Low GWP“ Kältemittels R1234yf in Kfz-Klimaanlagen (siehe Seiten 11/12) wurde unterdessen auch die Entwicklung von Alternativen für andere mobile Anwendungen sowie stationäre Kälte-, Klima- und Wärmepumpensysteme initiiert.

Primäre Ziele sind dabei der Einsatz von Einstoff-Kältemitteln sowie Gemischen mit deutlich reduziertem GWP bei ähnlichen thermodynamischen Eigenschaften wie die heute überwiegend eingesetzten HFKWs.

Eine wesentliche Komponente hierfür ist R1234yf ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$). Dieses Kältemittel gehört zur Gruppe der Hydro-Fluor-Olefine (HFO). Es handelt sich dabei um ungesättigte HFKW mit chemischer Doppelbindung. Aus dieser Gruppe 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) ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$) unterscheidet sich von R1234yf durch eine andere Molekülstruktur.

Beide Substanzen zeichnen sich als in der Summe ihrer Eigenschaften bevorzugte Kandidaten aus und werden ebenfalls als Basiskomponenten in HFO/HFKW-Gemischen verwendet. Das Treibhauspotenzial ist sehr gering – R1234yf mit GWP 4 und R1234ze(E) mit GWP 7. Allerdings sind die Kältemittel entflammbar (Sicherheitsgruppe A2L), wodurch je nach Aufstellort der Anlage Füllmengenbegrenzungen zu berücksichtigen sind. Hinzu kommen noch Fragen zur Langzeitstabilität im Kältekreislauf bei den üblicherweise sehr langen Lebenszyklen stationärer Anlagen. 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.

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 (-19°C) schränkt zudem die Anwendung bei tieferen Verdampfungstemperaturen stark ein. Der bevorzugte Einsatz liegt deshalb bei Flüssigkeitskühlsätzen und Hochtemperaturanwendungen. Weitere Informationen hierzu siehe Kapitel Kältemittel für Sonderanwendungen, Seite 37.

Die Liste weiterer potenzieller Kältemittel aus der HFO-Gruppe ist relativ lang. Allerdings gibt es nur wenige Fluide, die den hohen Anforderungen hinsichtlich thermodynamischer Eigenschaften, Brennbarkeit, Toxizität, chemischer Stabilität, Verträglichkeit mit Materialien und Schmierstoffen entsprechen. Dazu gehören z.B. die nicht brennbaren (Sicherheitsgruppe A1) Niederdruck-Kältemittel R1224yd(Z), R1233zd(E), R1336mzz(E), R1336mzz(Z) und R514A (Gemisch R1336mzz(Z)/R1130(E)), die jedoch in erster Linie eine Option für Flüssigkeitskühlsätze mit großen Turboverdichtern bieten. Darüber hinaus können sie mit Verdrängerverdichtern in Hochtemperaturanwendungen sowie in ORC-Systemen eingesetzt werden. Weitere Informationen hierzu: siehe Kapitel Kältemittel für Sonderanwendungen, Seite 37.

R1224yd(Z) und R1233zd(E) gehören zur Gruppe der HCFO (Hydro-Chlor-Fluor-Olefine); sie haben ein (sehr) geringes Ozonabbaupotenzial (ODP). Bei Freisetzung in die Atmosphäre erfolgt jedoch ein rascher Zerfall des Moleküls.

Hingegen stehen aktuell keine Kandidaten aus der HFO-Familie mit ähnlicher volumetrischer Kälteleistung wie R22/R407C, R404A/R507A und R410A für eine kommerzielle Anwendung zur Verfügung. 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 oder CO_2 , „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 sind brennbar. Dies gilt ebenso bei Alternativen für R404A/R507A in Gemischen mit GWP < ca. 1300 sowie für R410A in Gemischen mit GWP < ca. 2000. Grund hierfür ist der jeweils hohe GWP der erforderlichen nicht brennbaren Komponenten. Es gibt dabei Ausnahmen, die im Kapitel Weitere Entwicklungsprojekte, Seite 26, behandelt werden.

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 primär 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 schwach brennbare Kältemittel).

Diese Gruppe von Kältemitteln unterliegt dann u.a. Füllmengenbeschränkungen nach den künftig gültigen Normen für A2L Kältemittel.

Mittlerweile gibt es Entwicklungsprojekte unter Verwendung von Komponenten mit wesentlich höherer volumetrischer Kälteleistung und Drucklage als R1234yf und R1234ze(E). Damit können dann Gemische mit R32 als Alternative zu R410A „formuliert“ werden, die für bestimmte Eigenschaften optimiert sind. Siehe dazu ergänzende Informationen im Kapitel „Weitere Entwicklungsprojekte“, Seite 26.

R134a-Alternativen

Neben den bereits beschriebenen brennbaren HFO-Kältemitteln R1234yf und R1234ze(E), stehen mittlerweile auch nicht brennbare Gemische als R134a-Alternativen zur Verfügung. Wie zuvor erwähnt, ist hierfür die Ausgangssituation am günstigsten.

Es können GWP-Werte von ca. 600 erreicht werden. Dies entspricht weniger als

der Hälfte im Vergleich zu R134a (GWP = 1430). Darüber hinaus können solche Gemischvarianten azeotrope Eigenschaften aufweisen, sie lassen sich daher wie Einstoff-Kältemittel anwenden.

Seit einiger Zeit wird ein von Chemours entwickeltes Gemisch mit der Bezeichnung Opteon™ XP10 in größerem Umfang in realen Anlagen eingesetzt. Die bisher vorliegenden Ergebnisse sind sehr zufriedenstellend.

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 (Chemours) und R450A (Honeywell) geführt.

Zur gleichen Kategorie gehören auch die Kältemittel-Gemische R516A (ARKEMA ARM 42) sowie R456A (Koura/Mexichem AC5X).

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 Polyol-Ester, die jedoch besondere Anforderungen z.B. bei Einsatz von Additiven erfüllen müssen.

Besonders günstige Perspektiven ergeben sich bei Supermarktanwendungen im Normkühlbereich in Kaskade mit CO₂ für Tiefkühlung. Ebenso in Flüssigkeitskühlsätzen mit größeren Kältemittelfüllmengen, bei denen der Betrieb mit brennbaren oder toxischen Kältemitteln umfangreiche Sicherheitsmaßnahmen erfordern würde.

Eine Besonderheit ist das Kältemittel R515B, ein azeotropes Gemisch aus R1234ze(E) und einem Anteil R227ea. Diese vom Hersteller Honeywell als R134a-Alternative deklarierte Stoffpaarung ist trotz des sehr niedrigen GWP von ca. 300 nicht brennbar (A1).

Zu berücksichtigen ist jedoch wie beim zuvor beschriebenen R1234ze(E), dass es sich nur unter Einschränkung um eine Alternative handelt. Die volumetrische Kälteleistung liegt ebenfalls um mehr als 20% unterhalb R134a oder R1234yf.

In diese Kategorie von Ersatzstoffen gehört auch R471A (Honeywell), ein Gemisch aus R1234ze(E), R1336mzz(E) und R227ea. Bei R1336mzz(E) handelt es sich um ein nicht brennbares HFO Niederdruck-Kältemittel, das auch mit Turboverdichtern und für Hochtemperatur-Wärmepumpen eingesetzt werden kann. Bedingt durch die beiden HFO-Hauptkomponenten liegt der GWP des Gemisches bei < 150. Es ist dennoch nicht brennbar (A1).

Nachteilig ist allerdings die im Vergleich zu R515B noch geringere volumetrische Kälteleistung.

Ersatzstoffe für R404A/R507A und R410A

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

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 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-Gase Verordnung, 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 stehen derzeit keine nicht brennbaren Alternativen für eine breite kommerzielle Anwendung zur Verfügung. 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 500 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 mit R1234yf und R1234ze(E) weisen auf Grund der 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 diesen beiden HFKW-Gemischen.

Dies kann bei einstufigen Tiefkühlsystemen zu Einschränkungen im Anwendungsbereich der Verdichter führen oder besondere Maßnahmen zur Zusatzkühlung erfordern. Bei Fahrzeugkühlung oder auch bei Tiefkühlsystemen 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.

Die folgende Tabelle (Tab. 4) zeigt eine Übersicht der potenziellen Gemischkomponenten für die zuvor beschriebenen Alternativen. Teilweise sind die Komponenten für R22/R407C und R404A/R507A Substi-

tute identisch, unterscheiden sich dann jedoch in der prozentualen Verteilung.

Unterdessen werden in erster Linie von Chemours, Honeywell, Arkema, Mexichem und Daikin Chemical entsprechende Gemischvarianten für Labor- und Feldtests, teilweise auch bereits für die kommerzielle Verwendung angeboten. Eine Reihe von Kältemitteln sind als Entwicklungsprodukte deklariert und werden nur im Rahmen besonderer Vereinbarungen für Testzwecke zur Verfügung gestellt. Bisher werden noch häufig Handelsnamen verwendet, eine größere Anzahl von HFO/HFKW-Gemischen sind jedoch bereits in der ASHRAE Nomenklatur geführt.

In der folgenden Tabelle (Tab. 5) sind eine Anzahl derzeit lieferbarer bzw. als Entwicklungsprodukte deklarierte Kältemittel gelistet. Wegen der großen Variantenvielfalt und potenziellen Änderungen bei Entwicklungsprodukten sind in den Tabellen auf Seiten 42/43 (Tab. 7/8) nur Daten von Alternativen für R134a, R404A/R507A und R410A aufgeführt, die bereits kommerziell angeboten werden.

Zur Erprobung von „Low GWP“ Kältemitteln wurde von AHRI (USA) ein Testprogramm unter dem Titel „Alternative Refrigerants Evaluation Program (AREP)“ initiiert. Hierbei wurden ebenfalls eine Reihe der in Tab. 5 aufgeführten Produkte sowie halogenfreie Kältemittel untersucht und bewertet.

Weitere Entwicklungsprojekte mit „Low GWP“ Kältemitteln

Für spezifische Anwendungen hat Chemours eine nicht brennbare (A1) R410A Alternative entwickelt, die in bestimmten Ländern und Regionen unter dem Handelsnamen Opteon™ XP41 angeboten wird – ASHRAE-Kennzeichnung R463A.

Es handelt sich um ein Gemisch aus R32, R125, R1234yf, R134a und CO₂ mit einem GWP von 1494. Trotz des hohen Anteils an R32 und R1234yf wird die Brennbarkeit durch Mischung mit R125, R134a und CO₂ unterdrückt.

Hinsichtlich Thermodynamik sind die Unterschiede zu R410A vergleichsweise gering. Durch den Zusatz an CO₂ ist jedoch ein stark ausgeprägter Temperaturgleit zu berücksichtigen, der zu gewissen Einschränkungen in der Anwendung führen

kann und besondere Anforderungen an die Auslegung der Wärmeübertrager stellt.

Alle Gemischkomponenten und ihre Eigenschaften sind hinreichend bekannt, wodurch bezüglich Materialverträglichkeit im Vergleich zu den bereits bekannten R410A Alternativen keine Besonderheiten bestehen.

Die Lieferung von Verdichtern für Labor- oder Feldtests setzt eine individuelle Überprüfung der konkreten Anwendung sowie eine besondere Vereinbarung voraus.

Vor einiger Zeit wurde von Honeywell die Neuentwicklung einer nicht brennbaren (A1) R410A Alternative unter dem Handelsnamen Solstice® N-41 vorgestellt – ASHRAE-Kennzeichnung R466A.

R466A ist ein Gemisch aus R32, R125 und R131I (CF₃I Trifluoriodmethan), einem Iod-Methan-Derivat, das bisher nicht in der Kältetechnik verwendet wurde. CF₃I ist nicht brennbar, ebenso R125, wodurch dann das Kältemittel auch bei dem relativ hohen R32-Anteil (A2L) nicht brennbar ist (A1). Trotz des Anteils an R125 mit einem GWP von 3500 liegt der GWP bei 733 (AR4) und damit im Bereich von R32 und R452B, die jedoch in A2L eingestuft sind.

Aus thermodynamischer Sicht sind die Unterschiede zwischen R410A und R466A relativ gering. Volumetrische Kälteleistung, Drucklagen und Druckgastemperatur sind geringfügig höher, der Kältemittelmassenstrom weicht etwas mehr ab (ca. 15 bis 20% höher). Der Temperaturgleit ist außerdem sehr gering.

Unter diesen Gesichtspunkten erscheint R466A als ein aussichtsreiches Substitut für R410A. Wegen des CF₃I-Anteils gibt es aber noch Unsicherheiten hinsichtlich chemischer Langzeitstabilität und Materialverträglichkeit unter den besonderen Anforderungen im Kältekreislauf.

Weitere Untersuchungen sind erforderlich, eine abschließende Bewertung von R466A ist deshalb gegenwärtig nicht möglich.

Jedenfalls kann dieses Kältemittel nach derzeitigem Stand der Kenntnisse nicht in Bestandsanlagen (Retrofit) eingesetzt werden. Die Lieferung von Verdichtern für Labortests setzt eine individuelle Überprüfung der konkreten Anwendung sowie eine besondere Vereinbarung voraus.

AGC Chemicals propagiert R1123 (CF₂=CHF) im Gemisch mit R32, teilweise mit Zusatz von R134yf, als Alternative zu R410A und reinem R32. Es handelt sich dabei um ein HCFO mit sehr geringem Ozonabbaupotenzial (ODP). R1123 hat eine deutlich höhere volumetrische Kälteleistung als R1234yf oder R1234ze(E) und ist unter diesem Aspekt vorteilhaft. Allerdings liegt das Druckniveau noch höher als bei R32 und die kritische Temperatur bei nur etwa 59°C. Abgesehen davon gibt es offene Fragen zur chemischen Langzeitstabilität unter den besonderen Anforderungen im Kältekreislauf. Nach Sicherheitsdatenblatt unterliegt diese Substanz außerdem sehr strengen Sicherheitsanforderungen.

Eine abschließende Bewertung dieser Gemischvarianten ist deshalb gegenwärtig nicht möglich.

Anmerkung aus Sicht eines Verdichterherstellers:

Es wäre 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 war sehr früh in verschiedenen Projekten mit HFO/HFKW-Gemischen engagiert und konnte wichtige Erkenntnisse beim Einsatz dieser Kältemittel gewinnen. Halbhermetische Hubkolbenverdichter der ECOLINE Serie sowie CS- und HS- Schraubenverdichter können mit dieser neuen Kältemittel-Generation bereits eingesetzt werden.

Eine Reihe von Kältemitteln wurden schon qualifiziert und freigegeben, die jeweiligen Leistungsdaten sind in der BITZER Software hinterlegt.

Scrollverdichter der Baureihen ORBIT GSD6..VL und GSD8..VL sind für den Einsatz der R32/HFO-Gemische R452B und R454B freigegeben.

Weitere Informationen zum Einsatz von HFOs und HFO/HFKW-Gemischen siehe Broschüre A-510, Abschnitt 6.

| Aktuelle HFKW-Kältemittel | Alternativen | | Komponenten / Gemischkomponenten für „Low GWP“ Alternativen (Beispiele) | | | | | | | | | | |
|------------------------------|-------------------------|-----------------------|---|------------------------|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------|----------------------|------------------------|---|------------------------------|
| | Sicherheits-Gruppe ↓ | GWP ^④ ↓ | R1234yf A2L GWP 4 | R1234ze(E) A2L 7 | R32 A2L 675 | R152a A2 124 | R134a A1 1430 | R125 A1 3500 | R1311 ^⑤ A1 <1 | R227ea A1 3220 | R1336mzz(E) A1 7 | CO ₂ ^② A1 1 | R290 ^② A3 3 |
| R134a GWP 1430 | A1 | ~ 600 | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | | | | | | |
| | A1 | ~ 300 ^⑥ | ✓ | ✓ | | | | | | ✓ | | | |
| | A1 | < 150 ^⑥ | ✓ | ✓ | | | | | | ✓ | ✓ | | |
| | A2L | < 150 | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | | | | |
| | A2L | < 10 | ✓ | ✓ | | | | | | | | | |
| R404A/R507A GWP 3922/3985 | A1 | < 2500 ^① | ✓ | | ✓ | | | ✓ | | | | | |
| | A1 | ~ 1400 | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ | | | | | |
| | A2L | < 250 | ✓ | | ✓ | ✓ | | | | | | | |
| | A2L ^③ | < 150 | ✓ | | ✓ | | | | | | | ✓ | |
| | A2 | < 150 | ✓ | | ✓ | | | | | | | | ✓ |
| R22/R407C GWP 1810/1774 | A1 | 900..1400 | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ | | | | | |
| | A2L | < 250 | ✓ | | ✓ | ✓ | | | | | | | |
| | A2L | < 150 | ✓ | | ✓ | | | | | | | | |
| | A2 | < 150 | ✓ | | ✓ | | | | | | | | |
| | A2 | < 150 | ✓ | | ✓ | | | | | | | | ✓ |
| R410A GWP 2088 | A1 | < 1500 | ✓ | | ✓ | | | ✓ | | | | ✓ | |
| | A1 | < 750 | | | ✓ | | | ✓ | ✓ | | | | |
| | A2L | < 750 | | | ✓ | | | ✓ | | ✓ | | | |
| | A2L | ~ 400..750 | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ | | | | | |

- ① Kälteleistung, Massenstrom, Druckgastemperatur ähnlich wie R404A
- ② Nur geringe Anteile – wegen Temperaturgleit (CO₂) und Brennbarkeit (R290)
- ③ R32/HFO-Gemische haben geringere Kälteleistung als Referenz-Kältemittel, Zumischung von CO₂ führt zu hohem Temperaturgleit
- ④ Etwaige Werte gemäß IPCC IV (AR4)
- ⑤ R1311 (CF₃I – Trifluoriodmethan) ist ein Iod-Methan-Derivat
- ⑥ Geringere volumetrische Kälteleistung als Referenz-Kältemittel

Tab. 4 Potenzielle Gemischkomponenten für „Low GWP“ Alternativen (Beispiele)

| Aktuelle HFKW-Kältemittel | „Low GWP“ Alternativen für HFKW-Kältemittel | | | | | | | |
|--------------------------------|--|--|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------|------------------------------|----------------------------------|
| | ASHRAE Kennzeichnung | Hersteller-Bezeichnung | | Zusammensetzung (bei Gemischen) | GWP ^③ AR4 (AR5) | Sicherheitsgruppe | Siedetemp. [°C] ^④ | Temperaturgleit [K] ^⑤ |
| R134a GWP 1430 ^① | R450A | Solstice [®] N-13 | Honeywell | R1234ze(E)/134a | 604 (547) | A1 | -24 | 0,6 |
| | R456A | AC5X [®] | Koura (Mexichem) | R32/1234ze(E)/134a | 687 (627) | A1 | -30 | 4,8 |
| | R513A | Opteon [™] XP10 R513A | Chemours Daikin Chemical | R1234yf/134a | 631 (573) | A1 | -30 | 0 |
| | R515B ^② | – | Honeywell | R1234ze(E)/227ea | 293 (299) | A1 | -19 | 0 |
| | R471A ^② | – | Honeywell | R1234ze(E)/1336mzz(E)/227ea | 148 (148) | A1 | -17 | 3,2 |
| | R1234yf | verschiedene | | – | 4 (< 1) | A2L | -30 | 0 |
| | R1234ze(E) ^② | verschiedene | | – | 7 (< 1) | A2L | -19 | 0 |
| | R444A | AC5 [®] | Koura (Mexichem) | R32/152a/1234ze(E) | 92 (89) | A2L | -34 | 10 |
| | R516A | ARM-42 | Arkema | R1234yf/R152a/R134a | 142 (131) | A2L | -29 | 0 |
| | R404A/R507A GWP 3922/3985 (R22/R407) | R448A | Solstice [®] N-40 | Honeywell | R32/125/1234yf/1234ze(E)/134a | 1387 (1273) | A1 | -46 |
| R449A | | Opteon [™] XP40 Forane [®] 449 | Chemours Arkema | R32/125/1234yf/134a | 1397 (1282) | A1 | -46 | 5,7 |
| R452A | | Opteon [™] XP44 | Chemours | R32/125/1234yf | 2140 (1945) | A1 | -47 | 3,8 |
| R454A | | Opteon [™] XL40 R454A | Chemours Daikin Chemical | R32/1234yf | 239 (238) | A2L | -48 | 5,7 |
| R457B | | ARM-20b | Arkema | R32/1234yf/152a | 251 (251) | A2L | -47 | 6,1 |
| R454C ^② | | Opteon [™] XL20 | Chemours | R32/1234yf | 148 (146) | A2L | -46 | 7,8 |
| R455A | | Solstice [®] L-40X | Honeywell | R32/1234yf/CO ₂ | 148 (146) | A2L | -52 | 12,8 |
| R457A ^② | | ARM-20a | Arkema | R32/1234yf/152a | 139 (139) | A2L | -43 | 7,2 |
| R465A | | ARM-25 | Arkema | R32/1234yf/290 | 145 (143) | A2 | -52 | 11,8 |
| R468A | | | Daikin Chemical | R32/1234yf/1132a | 148 (147) | A2L | -51 | 12,3 |
| R22/R407C GWP 1810/1774 | R449C | Opteon [™] XP20 | Chemours | R32/125/1234yf/134a | 1251 (1146) | A1 | -44 | 6,1 |
| R410A GWP 2088 | R32 | verschiedene | | – | 675 (677) | A2L | -52 | 0 |
| | R452B | Opteon [™] XL55 | Chemours | R32/125/1234yf | 698 (676) | A2L | -51 | 0,9 |
| | R454B | Solstice [®] L-41y | Honeywell | R32/1234yf | 466 (467) | A2L | -51 | 1,0 |
| | R463A | Opteon [™] XP41 | Chemours | R32/125/1234yf/134a/CO ₂ | 1494 (1377) | A1 | -59 | 12,2 |
| | R466A | Solstice [®] N-41 | Honeywell | R32/125/1311(CF ₃ I) | 733 (696) | A1 | -52 | 0,7 |

- ① Der vergleichsweise geringe GWP von R134a erlaubt den Einsatz dieses Kältemittels noch auf längere Sicht
- ② Geringere volumetrische Kälteleistung als Referenz-Kältemittel
- ③ AR4: gemäß IPCC IV // AR5: gemäß IPCC V – Zeithorizont 100 Jahre
- ④ Gerundete Werte
- ⑤ Gesamt-Gleit von Siede- bis Taulinie bei 1,013 bar (abs.)
- ⑥ Entwicklungsprodukt

Tab. 5 „Low GWP“ Alternativen für HFKW-Kältemittel – weitere Daten siehe Tab. 7 und 8 („Kältemitteldaten“)

NH₃ (Ammoniak) als Alternativ-Kältemittel

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

In der Tat hat NH₃ recht positive Eigenschaften, die in großen Kälteanlagen und Wärmepumpen auch weitgehend nutzbar sind.

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

Nachteilig bei NH₃ ist zunächst der hohe Adiabatenexponent (NH₃ = 1.31 / R22 = 1,19 / R134a = 1,1), der eine noch deutlich höhere Druckgastemperatur zur Folge hat als bei R22. Einstufige Verdichtung unterliegt dadurch schon unterhalb etwa -10°C Verdampfungstemperatur gewissen Einschränkungen.

Auch die Frage nach geeigneten Schmierstoffen für kleinere Anlagen ist noch nicht für alle Anwendungsbedingungen abschließend gelöst. Die bisher meist verwendeten Mineralöle und Poly-Alpha-Olefine sind mit dem Kältemittel nicht löslich.

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

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

NH₃ hat eine außerordentlich hohe Enthalpiedifferenz und damit einen vergleichsweise geringen umlaufenden Massenstrom (ca. 13 bis 15% im Vergleich zu R22).

Diese für Großanlagen günstige Eigenschaft erschwert die Einspritzregelung bei kleinen Leistungen.

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

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

Resultierende Auslegungs- und Ausführungskriterien

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

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

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

Kältemittelleitungen, Wärmeübertrager und Armaturen sind in Stahl auszuführen – Schweißverbindungen bei Rohrleitungen größerer Dimension unterliegen außerdem einer Prüfpflicht durch Sachverständige. Teilweise kann auch Aluminium als Werkstoff verwendet werden.

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

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

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

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

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

Außerdem haben verschiedene Apparatersteller spezielle Wärmeübertrager entwickelt, mit denen sich die Kältemittelfüllung beträchtlich reduzieren lässt. Es gibt einen starken Trend zu sog. „Low Charge“ Systemen, u.a. mit Blick auf Sicherheitsanforderungen, die auch wesentlich von der Kältemittelfüllmenge bestimmt sind.

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

Derartige Kompaktsätze können auch in Bereichen aufgestellt werden, die bisher wegen der Sicherheitsvorschriften nur Anlagen Kältemitteln der Sicherheitsgruppe A1 vorbehalten waren. Eine Beurteilung über den Einsatz von NH₃-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 NH₃-Verdichtern:

- **Einstufige, offene Hubkolbenverdichter (Hubvolumen 19 bis 152 m³/h bei 1450 min⁻¹) für Klima-, Normalkühlung und Booster-Einsatz**
 - **Offene Schraubenverdichter (Fördervolumen 84 bis 1015 m³/h – bei Parallelbetrieb bis 4060 m³/h – bei 2900 min⁻¹) für Klima-, Normal- und Tiefkühlung.**
- Optionen für Tiefkühlung:**
- einstufige Betriebsweise
 - Economiser-Betrieb
 - Booster-Einsatz

Umstellung bestehender Anlagen

Das Kältemittel NH₃ 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 NH₃ (auch unter <https://www.bitzer.de>)

- **Technische Information AT-640 „Einsatz von Ammoniak (R717) mit BITZER Verdichtern“**

R723 (NH₃/DME) als Alternative zu NH₃

Die zuvor beschriebenen Erfahrungen beim Einsatz von NH₃ in gewerblichen Kälteanlagen mit Direktverdampfung waren Anlass für weitgehende Untersuchungen auf Basis von NH₃ 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 NH₃ (60%) und Dimethylether „DME“ (40%), das vom Institut für Luft- und Kältetechnik, Dresden (ILK) entwickelt wurde und inzwischen in einer Reihe von realen Anlagen eingesetzt wird. Als überwiegend anorganisches Kältemittel erhielt es entsprechend der üblichen Kältemittelnomenklatur wegen seiner mittleren Molmasse von 23 kg/kmol die Bezeichnung R723.

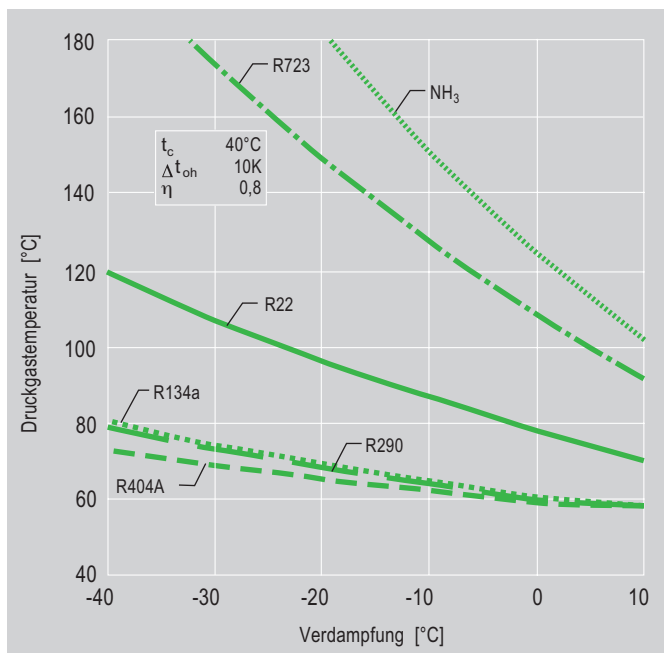


Abb. 24 Vergleich von Druckgastemperaturen

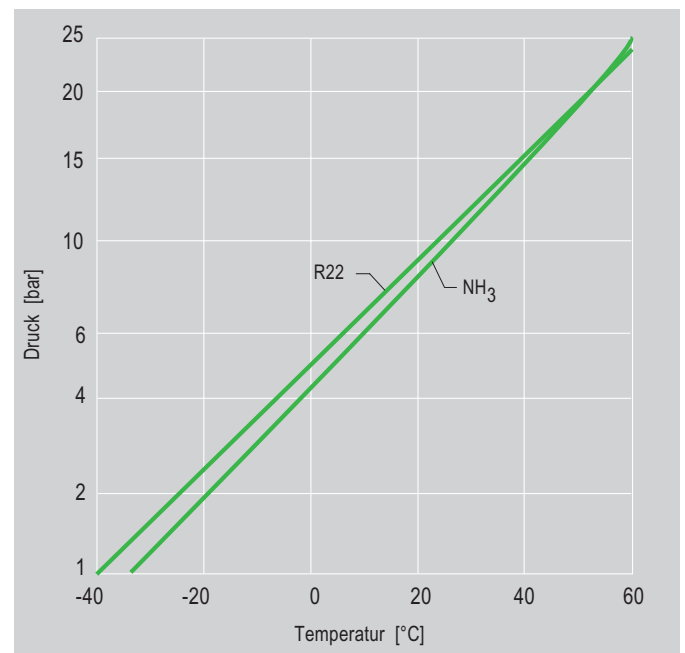


Abb. 25 NH₃/R22 – Vergleich der Drucklagen

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

Die Druckgastemperatur im Klima- und Normalkühlbereich reduziert sich um etwa 10 bis 25 K (Abb. 24) und ermöglicht dadurch eine Erweiterung des Anwendungsbereichs hin zu höheren Druckverhältnissen. Auf Basis thermodynamischer Berechnungen ergibt sich in der Kälteleistung ein Anstieg im einstelligen Prozentbereich gegenüber NH_3 . Die Leistungszahl liegt ähnlich und ist – experimentell bestätigt – bei hohen Druckverhältnissen sogar günstiger. Auf Grund des geringeren Temperaturniveaus bei der Verdichtung ist zumindest bei Hubkolbenverdichtern mit zunehmendem Druckverhältnis auch ein verbesserter Liefer- und Gütegrad zu erwarten.

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

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

Als Schmierstoffe können Mineralöle oder (bevorzugt) Polyalpha-Olefine zum Einsatz kommen. Wie zuvor erwähnt, bewirkt der DME-Anteil eine verbesserte Öllöslichkeit

und partielle Mischbarkeit. Von positivem Einfluss auf die Ölzirkulation ist außerdem die relativ niedrige Flüssigkeitsdichte und eine erhöhte Konzentration von DME im zirkulierenden Öl. PAG-Öle wären mit R723 zwar im üblichen Anwendungsbereich voll oder weitgehend mischbar, sind aber aus Gründen der chemischen Stabilität und hohen Löslichkeit im Ölsumpf des Verdichters (starke Dampfentwicklung in Lagern) nicht zu empfehlen.

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

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

Resultierende Auslegungskriterien

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

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

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

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

R290 (Propan) als Alternativ-Kältemittel

R290 (Propan) ist eine organische Verbindung (Kohlenwasserstoff) und hat weder 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 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. Noch günstigere Eigenschaften bieten Polyol-Ester (POE) und Polyalpha-Olefine (PAO).

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 Flüssigkeitskühlsätzen.

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 Kühl- und Gefriergeräten).

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

Der Einsatz halbhermetischer Verdichter in sog. „dauerhaft geschlossenen“ Systemen unterliegt in diesem Fall den Bedingungen für die Gefährdungszone 2 (nur seltene und kurzzeitige Gefährdung). Zu den sicherheitstechnischen Anforderungen gehören dabei

u.a. spezielle Schutzvorrichtungen gegen Drucküberschreitung sowie Besonderheiten in Ausführung und Anordnung elektrischer Betriebsmittel. Außerdem sind Maßnahmen zu treffen, die im Falle eines Kältemittelaustritts eine gefahrlose Entlüftung gewährleisten, damit in keinem Fall ein zündfähiges Gasgemisch entstehen kann.

Die Ausführungsbestimmungen sind in Normen festgelegt (z.B. EN 378). Außerdem kann eine Bewertung entsprechend EU Rahmenrichtlinie 94/9/EG (ATEX) erforderlich werden. Bei offenen Verdichtern hat dies ggf. eine Zuordnung in Zone 1 zur Folge. Zone 1 bedingt allerdings elektrische Betriebsmittel in spezieller Ex-Ausführung.

Resultierende Auslegungskriterien

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

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

Auf Grund 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. 24) sind einstufige Verdichter bis etwa -40°C Verdampfungstemperatur einsetzbar. Damit wäre R290 auch als Alternative zu einigen HFKW-Gemischen anzusehen.

Für R290 steht eine Palette an ECOLINE Verdichtern sowie CS. Kompakt-Schraubenverdichtern 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 auf R290

Bedingt durch besonderen Sicherheitsmaßnahmen 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

(auch unter <https://www.bitzer.de>)

- Technische Information AT-660 „Einsatz von Propan (R290) und Propen (R1270) mit halbhermetischen BITZER Verdichtern“

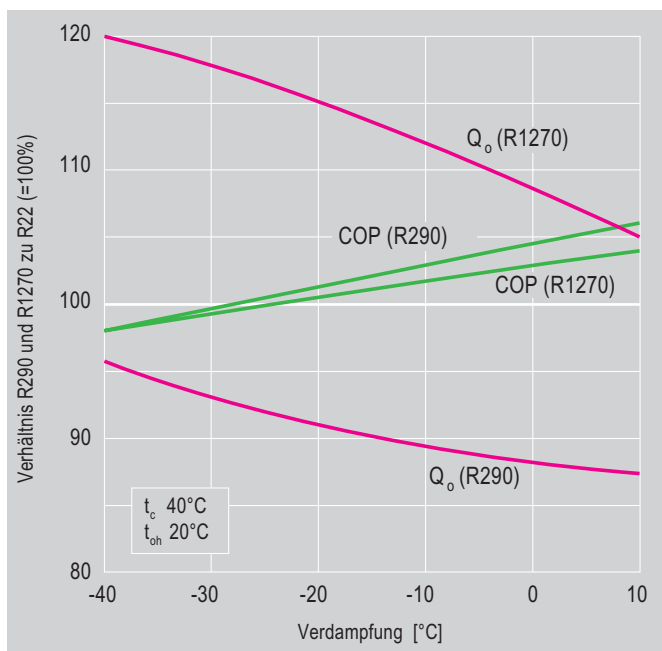


Abb. 26 R290/R1270/R22 – Vergleich der Leistungsdaten eines halbhermetischen Verdichters

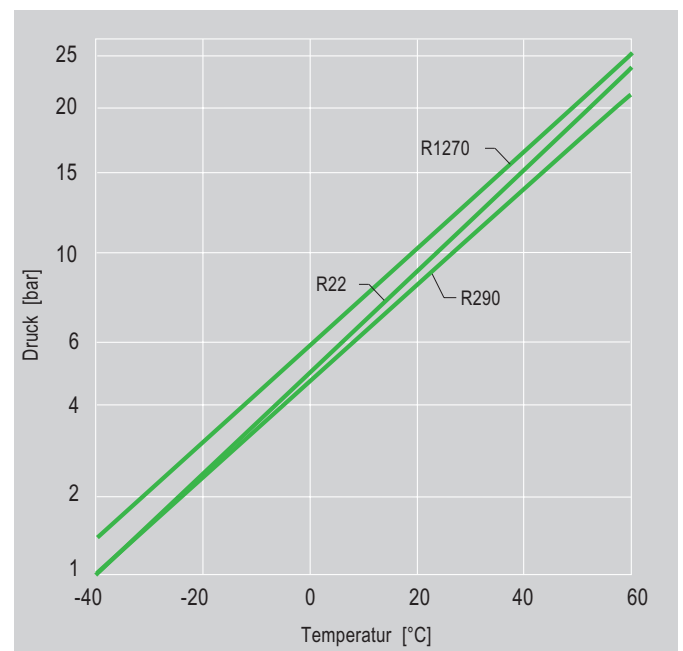


Abb. 27 R290/R1270/R22 – Vergleich der Drucklagen

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) von besonderem Interesse. Allerdings sind höhere Drucklagen (>20%) und Druckgastemperaturen zu berücksichtigen, die den Einsatzbereich wiederum einschränken.

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

Propylen ist ebenfalls leicht entflammbar und gehört zur Sicherheitsgruppe A3. Es gelten deshalb die gleichen Sicherheitsbestimmungen wie für Propan (Seite 31).

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. 26) 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 an ECOLINE Verdichtern und CS. Kompakt-Schraubenverdichtern 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 (auch unter <https://www.bitzer.de>)

- Technische Information AT-660 „Einsatz von Propan (R290) und Propen (R1270) mit halbhermetischen BITZER Verdichtern“

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

CO₂ hat eine lange Tradition in der Kälte-technik, die bis weit ins vorletzte Jahrhundert reicht. Es hat kein Ozonabbau-potenzial, einen vernachlässigbaren direkten Treibhauseffekt (GWP = 1), ist chemisch inaktiv, nicht brennbar und im klassischen Sinne nicht toxisch. CO₂ unterliegt deshalb auch nicht den stringenten Anforderungen hinsichtlich Anlagendichtheit wie z.B. HFKWs (F-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.

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

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

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

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

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

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

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

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

Subkritische CO₂-Anwendungen

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

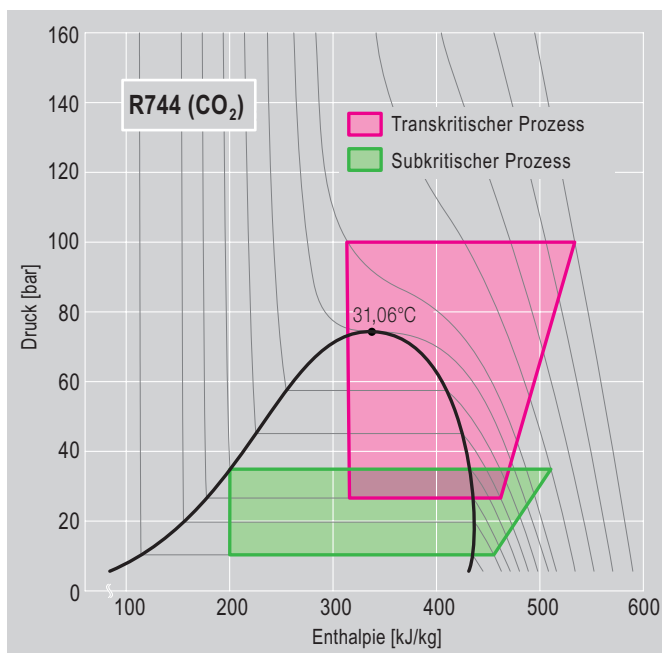


Abb. 28 R744(CO₂) – Druck-/Enthalpie-Diagramm

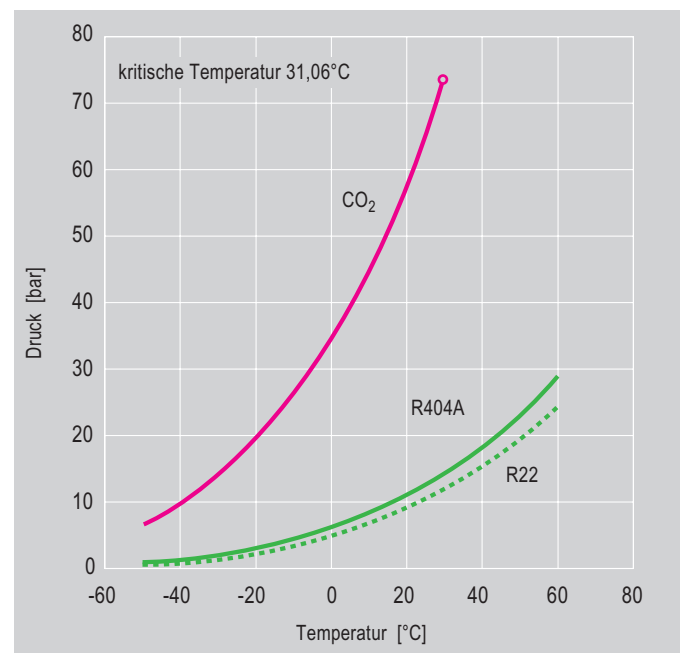


Abb. 29 R744 (CO₂)/R22/R404A – Vergleich der Drucklagen

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 Komponenten (z.B. für R410A) mit vertretbarem Aufwand angepasst werden können.

Resultierende Auslegungs- und Ausführungskriterien

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

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

In Großkälteanlagen entspricht der Sekundärkreis für CO₂ in seinem prinzipiellen Aufbau weitgehend einem Niederdruck-Pumpensystem, wie es häufig bei NH₃-Systemen ausgeführt wird. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass die Verflüssigung des CO₂ im Kaskadenkühler erfolgt und der

Sammelbehälter (Abscheider) nur als Vorratsbehälter dient.

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

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

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

An Stelle klassischer Pumpenzirkulation kann die Booster-Stufe auch als sog. LPR-System (Low Pressure Receiver) ausgeführt sein. Dadurch erübrigen sich Umwälzpumpen, wobei aber die Anzahl der Verdampfer mit Rücksicht auf eine gleichmäßige Einspritzverteilung des CO₂ stärker eingeschränkt ist.

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

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

Hierfür bieten Supermarktanlagen mit ihrem üblicherweise weit verzweigten Rohrnetz und Schockfroster ein besonders gutes Potenzial. Das Normalkühlsystem wird dann konventionell oder mittels Sekundärkreislauf ausgeführt und für die Tiefkühlung mit einem CO₂-Kaskadensystem (für subkritische Betriebsweise) kombiniert. Ein Systembeispiel ist in Abb. 31 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.

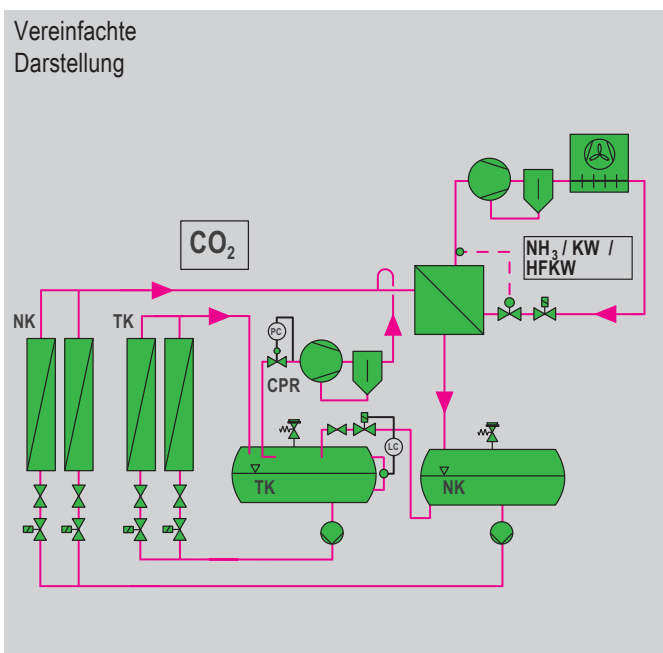


Abb. 30 Kaskadensystem mit CO₂ für industrielle Anwendung

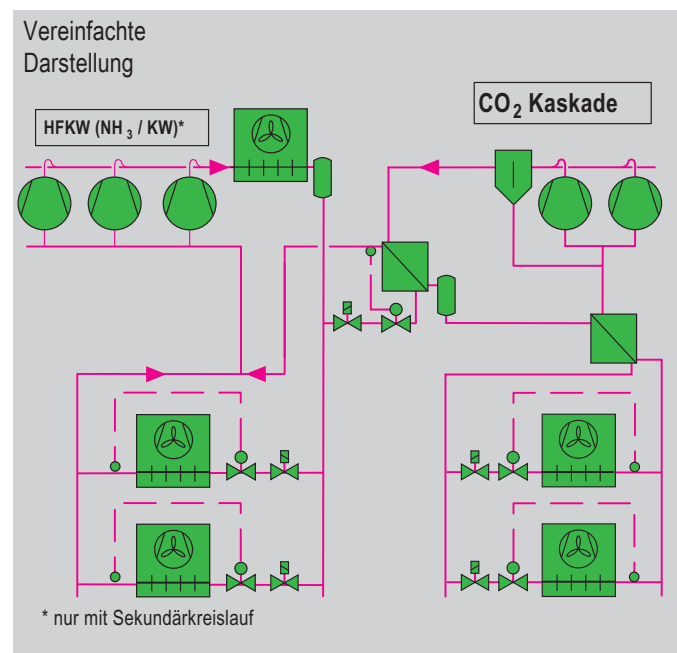


Abb. 31 Konventionelle Kälteanlage kombiniert mit CO₂-Tiefkühlkaskade

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

Auch die Schmierstoffe sind sehr hohen Anforderungen ausgesetzt. Konventionelle Öle sind meist nicht mischbar und erfordern deshalb aufwändige Maßnahmen für die Rückführung aus dem System. Andererseits ist beim Einsatz mischbarer bzw. gut löslicher POE eine starke Viskositätsminderung zu berücksichtigen. Weitere Informationen zu Schmierstoffen siehe Seite 41 und Abb. 37, Seite 45.

Für subkritische CO₂ Anwendungen bietet BITZER zwei Baureihen spezieller Verdichter an.

Ergänzende BITZER-Information zur Verdichterauswahl für subkritische CO₂-Systeme (auch unter <https://www.bitzer.de>)

- Prospekt KP-120**
Halbhermetische Hubkolbenverdichter für subkritische CO₂-Anwendung (Stillstandsdrücke ND/HD bis 30/53 bar)
- Prospekt KP-122**
Halbhermetische Hubkolbenverdichter für subkritische CO₂-Anwendung (Stillstandsdrücke HD/ND bis 100 bar)
- Weitere Publikationen auf Anfrage**

Transkritische CO₂-Anwendungen

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 Wärmeübertrager 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. 32).

Wie zuvor beschrieben, erscheint die transkritische Betriebsweise bei rein thermodynamischer Betrachtung hinsichtlich Energieeffizienz 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 Temperaturgleit und die relativ hohe mittlere Temperaturdifferenz zwischen CO₂-Dampf und Wärmeträger-Fluid. Die niedrige Gasaustrittstemperatur führt zu einer besonders hohen Enthalpiedifferenz und damit zu einer hohen System-Leistungszahl.

Brauchwasser-Wärmepumpen kleinerer Leistung werden bereits in hohen Stückzahlen produziert und eingesetzt. Anlagen für mittlere bis größere Leistungen (z.B. Hotels, Schwimmbäder, Trocknungssysteme) müssen individuell geplant und ausgeführt wer-

den. Deren Anzahl ist deshalb noch begrenzt, jedoch bei gutem Aufwärtstrend. 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 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 CO₂ 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 CO₂-Technologie nicht pauschal als Ersatz für Anlagen mit HFKW-Kältemitteln angesehen werden.

Resultierende Auslegungs- und Ausführungskriterien

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

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

Für die Schmierstoffe gelten in noch stärkerem Maße die zuvor im Zusammenhang mit subkritischen Systemen beschriebenen Kriterien. Weitere Informationen zu Schmierstoffen siehe Seite 41 und Abb. 37, Seite 45.

In verschiedenen Bereichen ist noch Entwicklungsaufwand erforderlich, transkritische CO₂-Technologie kann noch nicht generell als Stand der Technik bezeichnet werden.

Für transkritische CO₂ 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 CO₂-Systeme (auch unter <https://www.bitzer.de>)

- **Prospekt KP-130**
Halbhermetische Hubkolbenverdichter für transkritische CO₂-Anwendung
- **Weitere Publikationen auf Anfrage**

CO₂ in Kfz-Klimaanlagen

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

Auf den ersten Blick erscheinen Effizienz und damit indirekte Emissionen von CO₂-Systemen bei den typischen Umgebungsbedingungen vergleichsweise ungünstig. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die bisherigen 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 CO₂ hat der Druckabfall einen wesentlich geringeren Einfluss. Außerdem wird der Systemwirkungsgrad noch zusätzlich durch die hohen Wärmeübergangswerte in den Wärmeübertragern begünstigt.

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

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

Dies ist sicherlich auch von den Erfahrungen mit den von der Automobil-Industrie inzwischen eingeführten "Low GWP" Kältemitteln (siehe Kapitel R1234yf, Seite 11) abhängig. Dabei werden u. a. Betriebssicherheit, Kosten und die weltweite Logistik eine gewichtige Rolle spielen.

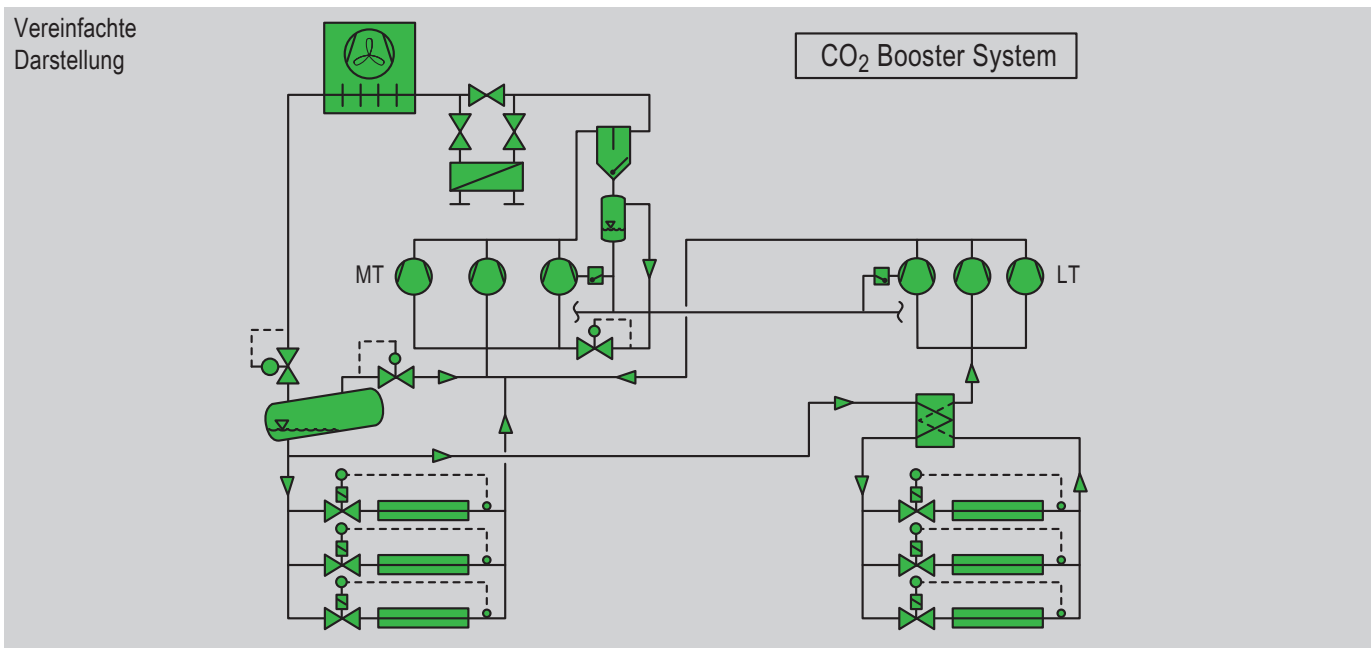


Abb. 32 Beispiel für transkritisches CO₂ Booster-System

R124 und R142b als Ersatzstoffe für R114 und R12B1

An Stelle der früher in Hochtemperatur-Wärmepumpen und Krankklimaanlagen verwendeten Kältemittel R114 und R12B1 können bis dato in den meisten Regionen außerhalb der EU noch 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 und teilweise auch in anderen Regionen 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 (Sicherheitsgruppe 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, wird die Entwicklung von Alternativ-Kältemitteln und Systemkomponenten für diese Bereiche 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. Tests und Erfahrungen in realen Anlagen 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 noch 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 24). 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 109°C, damit wäre ein wirtschaftlicher Betrieb bis ca. 90°C Verflüssigungstemperatur möglich.

R1234ze(E) ist jedoch – wie R1234yf – schwach brennbar und 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 sind auch die primär für Systeme mit Turboverdichtern

entwickelten Niederdruck-Kältemittel auf Basis von HFO und HCFO potenziell geeignet (Seite 24). Sie zeichnen sich durch sehr hohe kritische Temperaturen ($> 130^{\circ}\text{C}$) aus, die einen wirtschaftlichen Betrieb bei Verflüssigungstemperaturen von z.T. deutlich über 100°C ermöglichen. Es können dafür jedoch nur speziell ausgeführte Verdichter und Systemkomponenten zum Einsatz kommen. Vorteilhaft ist ebenfalls der jeweils sehr geringe GWP und die Einstufung in Sicherheitsgruppe A1 (nicht brennbar, nicht toxisch).

Eine umfassende Bewertung zum Einsatz dieser Kältemittel ist noch nicht möglich, u.a. mit Blick auf die chemische Stabilität der Kältemittel und Schmierstoffe bei den sehr hohen Betriebstemperaturen und der bei industriellen Anlagen geforderten langen Lebensdauer.

Zu den Sonderanwendungen gehören auch Systeme zur Kraft-Wärmekopplung – sog. „Organic Rankine Cycle“ (ORC), die zunehmend wichtig werden. Neben den in Tab. 6 gelisteten potenziell geeigneten Arbeitsstoffen kommen je nach Temperaturniveau der Wärmequelle und Wärmesenke eine Reihe weiterer Fluide in Frage.

Dazu gehört das bisher hauptsächlich in solchen Systemen eingesetzte R245fa (GWP 1050) mit einer kritischen Temperatur von 154°C und einer Siedetemperatur von $15,1^{\circ}\text{C}$.

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°C . Mittlerweile wurden zwei zeotrope Gemische mit R365mfc und R227ea entwickelt, deren kritische Temperatur durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse bei 177°C und 182°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 anpassen.

BITZER ist seit mehreren Jahren in verschiedene Projekte eingebunden und konnte bereits wichtige Erkenntnisse mit dieser Technologie gewinnen, die bei der konstruktiven Ausführung u.a. von Schrauben-Expandern und deren Anwendung umgesetzt wurden. Auf Anfrage ist eine individuelle Expander-Auslegung möglich.

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

09.20

| Kältemittel | Typ | Zusammensetzung (bei Gemischen) | GWP AR4 (AR5) | Sicherheits- gruppe | Siedetemperatur [$^{\circ}\text{C}$] | Kritische Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] |
|-------------|------|------------------------------------|------------------|------------------------|---|--|
| R1224yd(Z) | HCFO | | 4 (1) | A1 | 14,6 | 156 |
| R1233zd(E) | HCFO | | 5 (1) | A1 | 18,3 | 166 |
| R1336mzz(E) | HFO | | – (7) | A1 | 7,6 | 130 |
| R1336mzz(Z) | HFO | | 9 (2) | A1 | 33,5 | 171 |
| R514A | HFO | R1336mzz(Z)/R1130(E) | 7 (2) | A1 | 28,8 | 178 |

Tab. 6 Merkmale von HFO (HCFO) Niederdruck-Kältemitteln

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 Anwendungsbe- reich selbst bei 2-stufiger Verdichtung stärker eingeschränkt.

ISCEON MO89 wurde über viele Jahre bevorzugt in Gefriertrocknungsanlagen eingesetzt. Unterdessen wurde die Produktion eingestellt. Aus Gründen der Entwicklungsgeschichte wird das Kältemittel jedoch im vorliegenden Report weiterhin berücksichtigt. Es 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 Flüssigkeits- unterkühlung.

Beide Kandidaten haben relativ hohe Druck- lagen, weshalb die zulässige Verflüssigungs- temperatur der üblicherweise eingesetzten 2-stufigen Verdichter auf 40..45°C begrenzt ist. Außerdem zeigen sich bei Verdamp- fungstemperaturen unterhalb -60°C größere

Minderleistungen gegenüber R13B1. Dabei schränkt auch der steilere Druck- verlauf die Anwendung bei sehr niedrigen Temperaturen erheblich ein und bedingt eventuell den Umstieg auf ein Kaskaden- system mit R23, R508A/B oder R170 (Ethan) in der Tieftemperaturstufe.

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

Nach EU F-Gase Verordnung (Anhang III) gilt eine Ausnahmeregelung „für Anwendungen, die zur Kühlung von Produkten auf unter -50°C bestimmt sind“.

Dies bedeutet, dass auch nach 2020 Kälte- mittel mit GWP > 2500 in Neuanlagen ein- gesetzt werden können. Durch den „Phase- Down“ wird es jedoch zu Mengenbegren- zungen mit der Folge eines eklatanten Preisanstiegs und stark eingeschränkter Verfügbarkeit kommen.

Es ist deshalb dringend geboten, Alternativ- lösungen zu entwickeln, für die es jedoch keine pauschale Empfehlung geben kann. Zweistufige Verdichter können z.B. mit R448A/449A (Sicherheitsgruppe A1) oder R1270 (A3) bis zu einer Verdampfungstem- peratur von -60..-65°C betrieben werden. Der Einsatz von R404A/R507A Alternativen

mit GWP < ca. 250 (Sicherheitsgruppe A2L) ist zwar potenziell möglich, allerdings liegen bisher selbst bei klassischer Tiefkühlanwen- dung nur wenige Erfahrungen vor.

Bei Verdampfungstemperaturen bis ca. -50..-52°C ist auch der Betrieb mit CO₂ möglich – entweder in einem zweistufigen System oder einer Kaskadenanlage.

Jede Systemvariante erfordert jedoch gene- rell eine spezifische Auslegung und ent- sprechende Labortests.

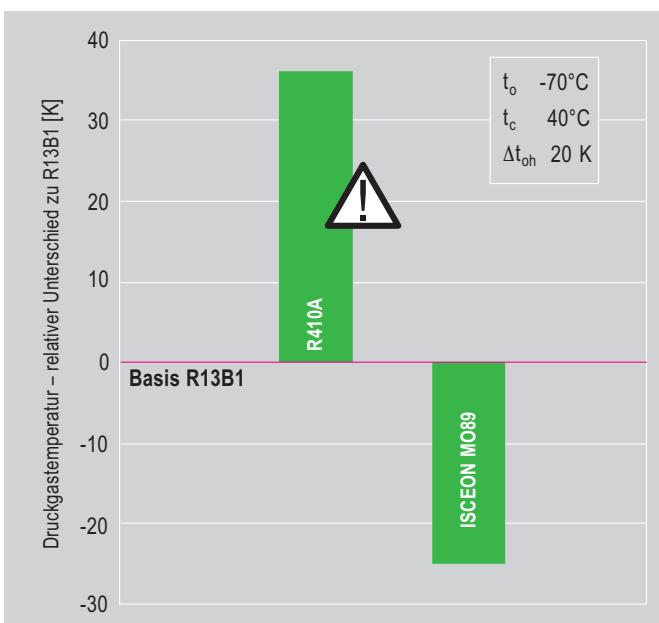


Abb. 33 R13B1/HFKW-Alternativen – Vergleich der Druckgastemperaturen eines 2-stufigen Verdichters

Alternativen für R13 und R503

Bei diesen Stoffen ist die Situation aus rein technischer Sicht 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.

Anwendungen mit diesen Kältemitteln dienen ausschließlich zur Kühlung von Produkten unter -50°C . Insofern gilt die im vorherigen Kapitel bereits beschriebene Ausnahmeregelung in der EU F-Gase Verordnung im Besonderen.

Bei R23 und R508A/B sind die Auswirkungen des „Phase-Down“ jedoch besonders gravierend. Die GWP Werte liegen im Bereich von 13200 bis 14800 (AR4). Auch relativ geringe Mengen gehen deshalb äußerst stark zu Lasten der verfügbaren Quoten.

Abgesehen von R170 (Ethan) mit den für A3 Kältemittel erforderlichen besonderen Sicherheitsvorkehrungen, gibt es für R23 und R508A/B keine direkt vergleichbaren Alternativen aus der Gruppe der HFOs oder HFO/HFKW-Gemische (Sicherheits-

gruppen A1 oder A2L). Vielfach ist aber in den betreffenden Sonderanwendungen der Einsatz von A3 Kältemitteln nicht möglich oder wäre mit einem nicht zu vertretenden Aufwand und hohen Kosten verbunden.

Unter diesen Herausforderungen hat die Firma Weiss Technik in Kooperation mit der TU Dresden ein nicht brennbares (A1) Kältemittelgemisch aus R32, R125 und CO_2 entwickelt, das sich z.B. bei Einsatz in sog. Klimaprüfschränken als gut geeignete Alternative zu R23 bestätigt hat. Es wird unter dem Handelsnamen WT69 geführt und von TEGA Technische Gase vertrieben. Das Kältemittel ist inzwischen auch in der ASHRAE-Nomenklatur unter R469A geführt.

Wesentlicher Vorteil gegenüber R23 ist der um mehr als 90% reduzierte GWP (1398). Damit ist zumindest eine mittel- bis längerfristige Verfügbarkeit gesichert.

Aus thermodynamischer Sicht gibt es größere Unterschiede zu R23, daher muss die Eignung in der jeweiligen Anwendung individuell geprüft werden. Die Unterschiede im Siedepunkt sind mit $-78,5^{\circ}\text{C}$ zu -82°C (R23) zwar nicht gravierend, das Gemisch hat jedoch einen deutlich ausgeprägten Temperaturgleit. Abgesehen von der erforderlichen spezifischen Auslegung der Wärmeübertrager können sich Auswirkungen auf den Betriebsprozess und die Leistungsgröße des Verdichters ergeben.

Darüber hinaus wurden Forschungsprojekte initiiert, bei denen die Anwendung von N_2O (Lachgas) bzw. Gemische aus N_2O und CO_2 näher untersucht werden.

Umfassende Untersuchungen und Tests an der Hochschule Karlsruhe und am Institut für Luft- und Kältetechnik (ILK) in Dresden zeigen aufschlussreiche Ergebnisse.

N_2O (R744A) hat ähnliche thermodynamische Eigenschaften und Drucklagen wie CO_2 , identisches Molekulargewicht, einen sehr niedrigeren Tripelpunkt ($-90,8^{\circ}\text{C}$) und eine kritische Temperatur von $36,4^{\circ}\text{C}$. Der GWP liegt bei 298, also einem Bruchteil der Werte von R23 und R508A/B.

Zusammengefasst also eine ideale Alternative für Sonderanwendungen bis zu etwa -80°C Verdampfungstemperatur?

Auf den ersten Blick sind dies sehr positive Eigenschaften. Leider gibt es aber auch negative Aspekte, die den Einsatz von N_2O als Reinstoff quasi ausschließen.

Reines N_2O als Kältemittel stellt ein Sicherheitsrisiko dar. Es wirkt narkotisierend und brandfördernd. N_2O kann andere Stoffe oxidieren. Außerdem kann es bei den passenden Bedingungen (Druck, Temperatur bzw. Zündquelle) zu exothermen Zersetzungsreaktionen kommen, die den dauerhaft sicheren Betrieb von Kälteanlagen mit reinem N_2O grundsätzlich in Frage stellen.

Durch Zumischung von CO_2 in höheren Prozentsätzen (über ca. 15%) wird zwar der Tripelpunkt etwas zu höheren Temperaturen hin verschoben, gleichzeitig jedoch ein positiver Einfluss („Phlegmatisierung“) auf Oxidation und chemische Zersetzung erreicht. Das Sicherheitsrisiko wird dadurch wesentlich reduziert und die Voraussetzungen für die Materialverträglichkeit deutlich verbessert. Dennoch gibt es besondere Herausforderungen u.a. bei Schmierstoffen, die eine hohe Oxidationsbeständigkeit aufweisen und außerdem für die besonderen Anforderungen bei Tieftemperaturbedingungen geeignet sein müssen.

Die Untersuchungen werden weitergeführt. Eine abschließende Bewertung ist noch nicht möglich, weshalb derzeit auch keine Leitlinien für die Auslegung und Ausführung solcher Systeme erstellt werden können.

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.

Schmierstoffe für Verdichter

Verdrängerverdichter, wie sie überwiegend in gewerblichen und industriellen Kälte-, Klima- und Wärmepumpensystemen zum Einsatz kommen, sind in der Regel ölgeschmiert. Trotz entsprechender konstruktiver Maßnahmen und/oder Einbau eines Ölabscheiders wird zusammen mit dem Druckgasstrom eine geringe Menge Öl in den Kreislauf gefördert. Zur Stabilisierung des Ölhaushalts sind deshalb geeignete Maßnahmen zur kontinuierlichen Ölrückführung zu treffen. Vorteilhaft sind dabei Öle, die eine Löslichkeit sowie Mischbarkeit mit dem Kältemittel aufweisen. Durch das im Öl gelöste Kältemittel wird die Viskosität signifikant reduziert, damit die Fließfähigkeit des Öls verbessert und der negative Einfluss auf den Wärmeübergang in Wärmeübertragern minimiert.

In der Vergangenheit wurden bevorzugt sog. naphthenbasierte Mineralöle und synthetische Alkylbenzole eingesetzt. Sie bieten bei Systemen mit FCKW- und HFCKW-Kältemitteln (z.B. R22) sowie Kohlenwasserstoffen hinsichtlich Löslichkeit und Mischbarkeit recht günstige Voraussetzungen. Hingegen sind sie auf Grund ihrer niedrigen Polarität nur ungenügend mit den hochpolaren HFKW- und HFO-Kältemitteln 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.

Deshalb wurden für Systeme mit HFKW- und HFO-Kältemitteln neue Schmierstoffe mit entsprechender Löslichkeit/Mischbarkeit entwickelt. Es handelt sich um Öle auf der Basis von Polyol-Ester (POE) und Polyalkylen-Glykol (PAG).

Sie besitzen ähnliche oder bessere Schmier-eigenschaften als die bisher üblichen Öle, sind aber in Abhängigkeit von der Kältemittel-löslichkeit 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 z.B. Hydrolyse bei POE – vermieden werden.

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

Die übrige Kälteindustrie bevorzugt bisher POE-Öle, mit denen schon umfangreiche Erfahrungen vorliegen. Die Ergebnisse sind positiv, wenn der Wasseranteil im Öl etwa 100 ppm nicht wesentlich übersteigt. Es dürfen jedoch nur vom Verdichterhersteller spezifizierte Öle verwendet werden. Wegen der erhöhten Reaktivität von HFOs mit Öl, gilt dies im Besonderen für Systeme mit diesen Kältemitteln.

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.

Besondere Anforderungen an die Schmierstoffe gibt es bei CO₂-Systemen. Speziell formulierte POE eignen sich auf Grund der besonders guten Löslichkeit/Mischbarkeit auch für den Einsatz in weitverzweigten Rohrnetzen. Diese Eigenschaften wirken sich aber nachteilig auf Viskosität und Schmierfähigkeit (Tribologie) aus und erfordern deshalb Verdichter mit einem äußerst robusten und verschleißfesten Triebwerk. Bei sehr hoher Beanspruchung, z.B. Wärmepumpen, gewährleisten eigens für CO₂-Anwendungen entwickelte PAG-Öle noch günstigere Schmierbedingungen. Auf Grund der thermodynamischen Eigenschaften von Ammoniak (NH₃) und der daraus resultierenden Anlagentechnik, sind nicht-lösliche/nicht mischbare Öle vorteilhaft. Dazu gehören u.a. Mineralöle und

Polyalphaolefine (PAO). Sie erfordern jedoch eine spezielle Technik zur Ölabscheidung und Ölrückführung. Weitere Erläuterungen hierzu sowie Besonderheiten beim Einsatz teillöslicher PAG-Öle siehe Abschnitt NH₃ (Ammoniak) als Alternativ-Kältemittel (Seite 28) und ergänzende Informationsschriften (siehe unten).

Weitere Informationen siehe Abb. 37 „Übersicht Schmierstoffe“, Seite 45 sowie Erläuterungen zu den einzelnen Kältemitteln.

Ergänzende BITZER Informationen zu Schmierstoffen (auch unter <https://www.bitzer.de>)

- ❑ Technische Information KT-500 „BITZER Kältemaschinenöle für Hubkolbenverdichter“
- ❑ Technische Information ST-500 „BITZER Kältemaschinenöle für Schraubenverdichter“
- ❑ Technische Information EST-500 „BITZER Kältemaschinenöle für Scrollverdichter – stationäre Anwendung“
- ❑ Technische Information AT-640 „Einsatz von Ammoniak (R717) mit BITZER Verdichtern“ – Abschnitt: „Öle und deren Einfluss auf die Ausführung der Anlage“
- ❑ Technische Information AT-660 „Einsatz von Propan (R290) und Propen (R1270) mit halbhermetischen BITZER Verdichtern“ – Abschnitt: „Öle“
- ❑ Betriebsanleitungen KB-120 und KB-130 „Halbhermetische Hubkolbenverdichter für CO₂-Anwendungen“

| Kältemittel | Zusammensetzung (Formel) | Ersatz/Alternative für | Anwendungsbereich | ODP [R11=1,0] | GWP _(100a) ^⑥ [CO ₂ =1,0] AR4 (AR5) | Sicherheitsgruppe ^④ | Praktischer Grenzwert [kg/m ³] ^⑤ |
|---|---|--|-------------------|------------------|---|--------------------------------|---|
| HFCKW-Kältemittel | | | | | | | |
| R22 | CHClF ₂ | R502 (R12 ^①) | | 0,055 | 1810 (1760) | A1 | 0,3 |
| R124 | CHClFCF ₃ | | | 0,022 | 609 (527) | A1 | 0,11 |
| R142b | CClF ₂ CH ₃ | R114 ^① , R12B1 | | 0,065 | 2310 (1980) | A2 | 0,049 |
| HFkW Einstoff-Kältemittel | | | | | | | |
| R134a | CF ₃ CH ₂ F | R12 (R22 ^①) | siehe Seite 44 | 0 | 1430 (1300) | A1 | 0,25 |
| R152a | CHF ₂ CH ₃ | hauptsächlich als Gemisch-Komponenten | | | 124 (138) | A2 | 0,027 |
| R125 | CF ₃ CHF ₂ | R410A (R22) | | | 3500 (3170) | A1 | 0,39 |
| R143a | CF ₃ CH ₃ | | | | 4470 (4800) | A2L | 0,048 |
| R32 | CH ₂ F ₂ | | | | 675 (677) | A2L | 0,061 |
| R227ea | CF ₃ -CHF-CF ₃ | R12B1, R114 ^① | | | 3220 (3350) | A1 | 0,63 |
| R236fa | CF ₃ -CH ₂ -CF ₃ | R114 | | | 9810 (8060) | A1 | 0,59 |
| R23 | CHF ₃ | R13 (R503) | | | 14800 (12400) | A1 | 0,68 |
| HFkW-Gemische | | | | | | | |
| R404A | R143a/125/134a | R22 (R502) | siehe Seite 44 | 0 | 3922 (3940) | A1 | 0,52 |
| R507A | R143a/125 | | | | 3985 (3990) | A1 | 0,53 |
| R407A | R32/125/134a | | | | 2107 (1920) | A1 | 0,33 |
| R407F | R32/125/134a | | | | 1825 (1670) | A1 | 0,32 |
| R407H | R32/125/134a | | | | 1490 (1380) | A1 | 0,38 |
| R422A | R125/134a/600a | | | | 3143 (2850) | A1 | 0,29 |
| R437A | R125/134a/600/601 | R12 (R500) | | | 1805 (1640) | A1 | 0,081 |
| R407C | R32/125/134a | R22 | siehe Seite 44 | 0 | 1774 (1620) | A1 | 0,31 |
| R417A | R125/134a/600 | | | | 2346 (2130) | A1 | 0,15 |
| R417B | R125/134a/600 | | | | 2920 (2740) | A1 | 0,069 |
| R422D | R125/134a/600a | | | | 2729 (2470) | A1 | 0,26 |
| R427A | R32/125/143a/134a | | | | 2138 (2020) | A1 | 0,29 |
| R438A | R32/125/134a/600/601a | | | | 2264 (2060) | A1 | 0,079 |
| R410A | R32/125 | R22 ^① (R13B1 ^②) | | | 2088 (1920) | A1 | 0,44 |
| R508A | R23/116 | R503 | | | 13210 (11600) | A1 | 0,23 |
| R508B | R23/116 | | 13400 (11700) | A1 | 0,25 | | |
| HFOs und HFO/HFKW-Gemische – weitere Gemische sowie Daten siehe Seiten 24 bis 27 | | | | | | | |
| R1234yf | CF ₃ CF=CH ₂ | R134a | siehe Seite 44 | 0 | 4 (< 1) | A2L | 0,058 |
| R1234ze(E) | CF ₃ CH=CHF | | | | 7 (< 1) | A2L | 0,061 |
| R513A (XP10) | R1234yf/134a | | | | 631 (573) | A1 | 0,35 |
| R450A (N-13) | R1234ze(E)/134a | | | | 605 (547) | A1 | 0,319 |
| R471A | R1234ze(E)/1336mzz(E)/227ea | R134a ^① | siehe Seite 44 | 0 | 148 (148) | A1 | N/A |
| R515B | R1234ze(E)/227ea | | | | 293 (299) | A1 | 0,29 |
| R448A (N-40) | R32/125/1234yf/1234ze(E)/134a | R404A, R507A | siehe Seite 44 | 0 | 1387 (1270) | A1 | 0,388 |
| R449A (XP40) | R32/125/1234yf/134a | | | | 1397 (1280) | A1 | 0,357 |
| R454C | R32/1234yf | | | | 148 (146) | A2L | 0,059 |
| R455A | R32/1234yf/CO ₂ | | | | 148 (146) | A2L | 0,105 |
| R452B | R32/125/1234yf | R410A | | | 698 (676) | A2L | 0,062 |
| R454B | R32/1234yf | | 466 (467) | A2L | 0,061 | | |
| Halogenfreie Kältemittel | | | | | | | |
| R717 (NH ₃) | NH ₃ | R404A (R22) | siehe Seite 44 | 0 | 0 | B2L | 0,00035 |
| R723 | NH ₃ /R-E170 | R404A (R22) | | | 1 | B2 | N/A |
| R600a | C ₄ H ₁₀ | R134a ^① | | | 3 | A3 | 0,011 |
| R290 | C ₃ H ₈ | R404A (R22) | | | 3 | A3 | 0,008 |
| R1270 | C ₃ H ₆ | R404A (R22) | | | 2 | A3 | 0,008 |
| R170 | C ₂ H ₆ | R23 | | | 6 | A3 | 0,008 |
| R744 (CO ₂) | CO ₂ | Diverse | | | 1 | A1 | 0,07 |

Tab. 7 Kältemitteldaten (Fortsetzung siehe Tab. 8)

Die Angaben in Tab. 7 und 8 gelten unter Vorbehalt; sie basieren auf Veröffentlichungen verschiedener Kältemittelhersteller.

- ① Alternativkältemittel hat größere Abweichungen in Kälteleistung und Drucklagen
- ② Alternativkältemittel hat größere Abweichungen unterhalb -60°C Verdampfungstemperatur

- ③ Ebenfalls verwendet als Komponente in R290/600a-Blends (direkte R12-Alternative)
- ④ Einteilung nach EN 378-1 bzw. ASHRAE 34
- ⑤ gemäß EN 378:2017

- ⑥ AR4: gemäß IPCC IV – Zeithorizont 100 Jahre – auch Basis für EU F-Gase Verordnung 517/2014
AR5: gemäß IPCC V – Zeithorizont 100 Jahre
N/A Daten derzeit nicht veröffentlicht.

| Kältemittel | Siede-temperatur [°C] ① | Temperaturgleit [K] ② | Kritische Temperatur [°C] ① | Verfl. Temp. bei 26 bar (abs) [°C] ① | Kälteleistung [%] ③ | Druckgas-temperatur [K] ③ | Schmierstoff (Verdichter) | |
|--|-------------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------|--|
| HFCKW-Kältemittel | | | | | | | | |
| R22 | -41 | 0 | 96 | 63 | 80 (L) ④ | +35 ④ | siehe Seite 45 | |
| R124 | -12 | 0 | 122 | 105 | | | | |
| R142b | -9 | 0 | 137 | 112 | ⑤ | ⑤ | | |
| HFKW Einstoff-Kältemittel | | | | | | | | |
| R134a | -26 | 0 | 101 | 79 | 97 (M) | -8 | | |
| R152a | -24 | 0 | 113 | 85 | | | | |
| R125 | -49 | 0 | 66 | 51 | ⑤ | ⑤ | | |
| R143a | -47 | 0 | 73 | 55 | | | | |
| R32 | -52 | 0 | 78 | 42 | 108 (H) | +21 | | |
| R227ea | -16 | 0 | 102 | 96 | ⑤ | ⑤ | | |
| R236fa | -2 | 0 | 125 | 115 | | | | |
| R23 | -82 | 0 | 26 | 2 | ⑤ | ⑤ | | |
| HFKW-Gemische | | | | | | | | |
| R404A | -46 | 0,7 | 72 | 56 | 105 (M) | -34 | | |
| R507A | -47 | 0 | 71 | 54 | 107 (M) | -34 | | |
| R407A | -45 | 6,5 | 82 | 59 | 98 (M) | -19 | | |
| R407F | -46 | 6,4 | 83 | 57 | 104 (M) | -11 | | |
| R407H | -45 | 7,0 | 87 | 60 | 99 (M) | -8 | | |
| R422A | -47 | 2,5 | 71 | 55 | 100 (M) | -39 | | |
| R437A | -32 | 3,5 | 95 | 75 | 108 (M) | -7 | | |
| R407C | -44 | 7,1 | 86 | 61 | 100 (H) | -8 | | |
| R417A | -39 | 5,0 | 85 | 67 | 97 (H) | -25 | | |
| R417B | -45 | 3,4 | 74 | 58 | 95 (M) | -37 | | |
| R422D | -43 | 4,9 | 78 | 62 | 90 (M) | -36 | | |
| R427A | -43 | 6,8 | 85 | 63 | 90 (M) | -20 | | |
| R438A | -42 | 6,2 | 83 | 64 | 88 (M) | -27 | | |
| R410A | -51 | 0 | 71 | 43 | 140 (H) | -4 | | |
| R508A | -88 | 0 | 10 | -3 | ⑤ | ⑤ | | |
| R508B | -88 | 0 | 11 | -3 | | | | |
| HFOs und HFO/HFKW-Gemische – weitere Gemische sowie Daten siehe Seiten 24 bis 27 | | | | | | | | |
| R1234yf | -30 | 0 | 95 | 82 | 98 (M) | -14 | | |
| R1234ze(E) | -19 | 0 | 109 | 92 | 75 (H) | -6 | | |
| R513A (XP10) | -30 | 0 | 95 | 78 | 102 (M) | -7 | | |
| R450A (N-13) | -23 | 0,6 | 104 | 86 | 88 (M) | -6 | | |
| R471A | -17 | 3,2 | 112 | 97 | 67 (H) | -7 | | |
| R515B | -19 | 0 | 109 | 93 | 75 (H) | -7 | | |
| R448A (N-40) | -46 | 6,2 | 83 | 58 | 96 (M) | +12 | | |
| R449A (XP40) | -46 | 5,7 | 82 | 58 | 96 (M) | +12 | | |
| R454C | -46 | 7,8 | 86 | 64 | 86 (M) | +7 | | |
| R455A | -52 | 12,9 | 86 | 61 | 93 (M) | +10 | | |
| R452B | -51 | 0,9 | 77 | 46 | 98 (H) | +7 | | |
| R454B | -51 | 1,0 | 78 | 47 | 97 (H) | 0 | | |
| Halogenfreie Kältemittel | | | | | | | | |
| R717 (NH ₃) | -33 | 0 | 132 | 60 | 100 (M) | +60 | | |
| R723 | -37 | 0 | 131 | 58 | 105 (M) | +35 | | |
| R600a | -12 | 0 | 135 | 115 | 55 (H) | -9 | | |
| R290 | -42 | 0 | 97 | 70 | 86 (M) | +4 | | |
| R1270 | -48 | 0 | 91 | 61 | 104 (M) | +12 | | |
| R170 | -89 | 0 | 32 | 4 | ⑤ | ⑤ | | |
| R744 (CO ₂) | -57 ⑥ | 0 | 31 | -11 | ⑤ | ⑤ | | |

Tab. 8 Kältemitteldaten

① Gerundete Werte

② Gesamt-Gleit von Siede- bis Taulinie – bezogen auf 1,013 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 Tab. 7 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 Messungen.

HFKW-Kältemittel

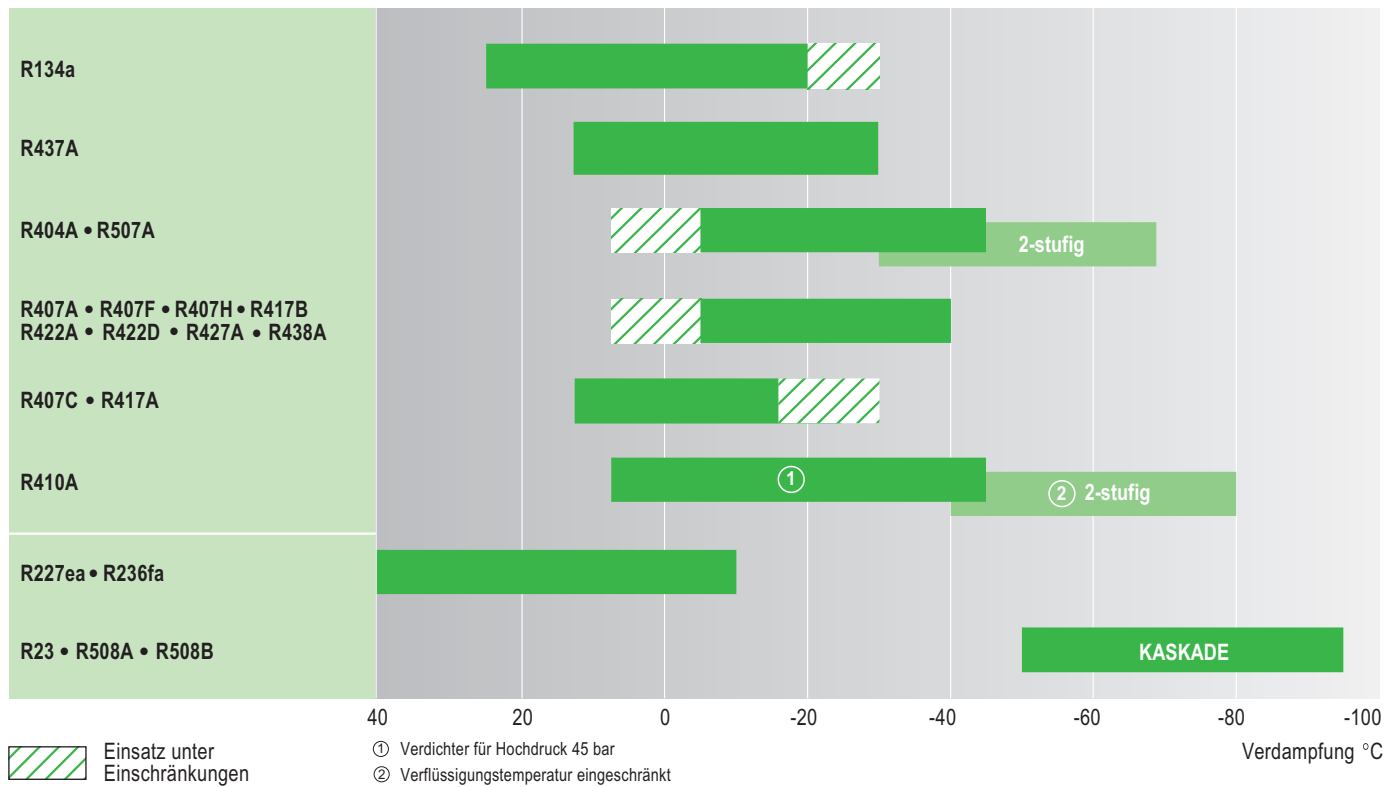
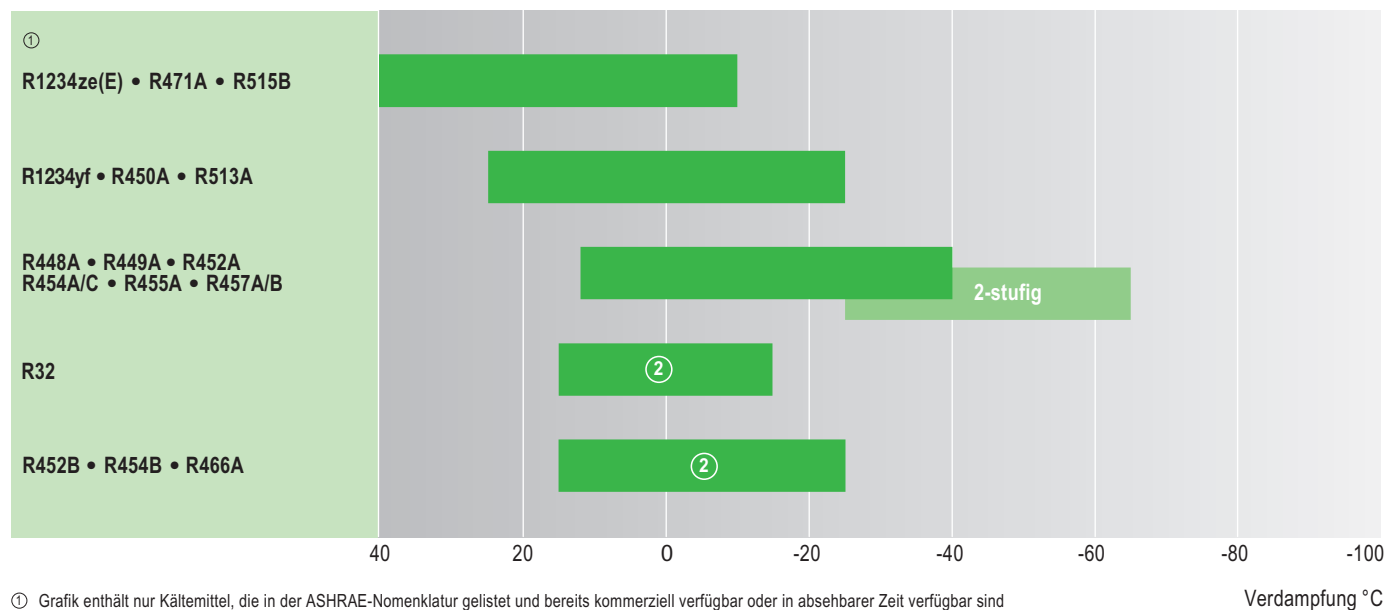


Abb. 34 Anwendungsbereiche von HFKW-Kältemitteln (ODP = 0)

„Low GWP“ Kältemittel (HFO, HFO/HFKW-Gemische, R32)



① Grafik enthält nur Kältemittel, die in der ASHRAE-Nomenklatur gelistet und bereits kommerziell verfügbar oder in absehbarer Zeit verfügbar sind
 ② Verdichter für Hochdruck 45 bar

Abb. 35 Anwendungsbereiche von „Low GWP“ Kältemitteln (HFO, HFO/HFKW-Gemische, R32)

Halogenfreie Kältemittel

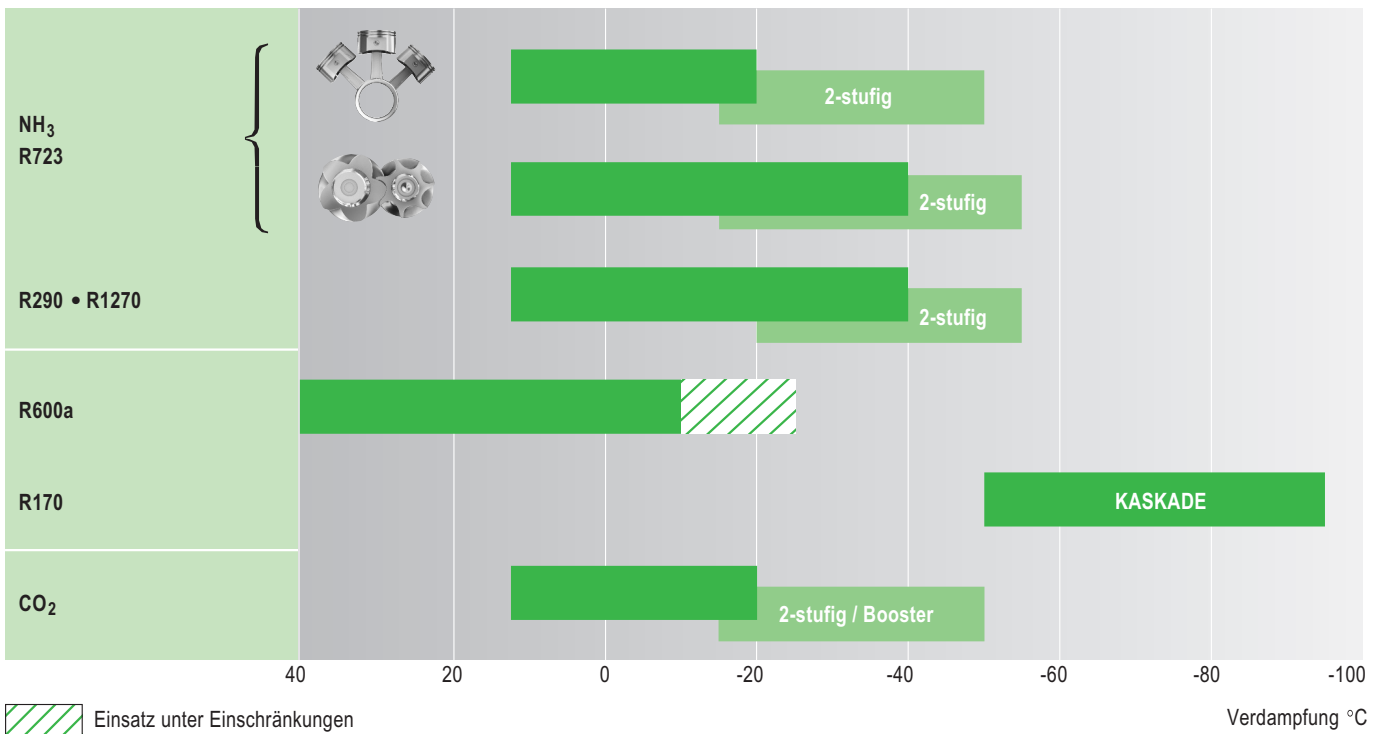


Abb. 36 Anwendungsbereiche halogenfreier Kältemittel

Übersicht Schmierstoffe

| | Traditionelle Öle | | | | Neue Schmierstoffe | | | |
|--------------------------|-------------------|-----------------|------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------|
| | Mineralöl (MO) | Alkybenzol (AB) | Mineralöl + Alkybenzol | Poly-Alpha-Olefin (PAO) | Polyol Ester (POE) | Polyvinyl-Ether-Öl (PVE) | Poly-Alkylen-Glykol (PAG) | hydriertes Mineralöl |
| (H)FCKW | ■ | ■ | ■ | ▨ | ⚠+VG | □ | □ | □ |
| Service-Gemische mit R22 | ▨ | ■ | ■ | □ | ⚠+VG | □ | □ | □ |
| HFKW + Gemische | □ | ▨ | □ | □ | ■ | ■ | ▨⚠ | □ |
| HFKW/KW-Gemische | ▨ | ▨ | ▨ | □ | ■ | ■ | □ | □ |
| HFO+HFO/HFKW-Gemische | □ | □ | □ | □ | AD | AD | □ | □ |
| Kohlenwasserstoffe | VG | ▨VG | ▨VG | VG | VG | □ | ▨⚠ | □ |
| NH ₃ • R723 | ■ | ▨ | ▨ | ■ | □ | □ | ▨⚠ | ■ |
| CO ₂ | □ | □ | □ | ▨ | AD | □ | AD | □ |

Gute Eignung
 Eignung abhängig von Systemausführung
 Einsatz unter Einschränkungen
 Nicht geeignet
 ⚠ Besonders kritisch bei Feuchtigkeit
 VG Eventuell höhere Basis-Viskosität
 AD spezielle Formulierung

Weitere Informationen siehe Kapitel Schmierstoffe für Verdichter (Seite 41) sowie Erläuterungen zu den einzelnen Kältemitteln

Abb. 37 Schmierstoffe für Verdichter



BITZER Kühlmaschinenbau GmbH
Peter-Schaufler-Platz 1 // 71065 Sindelfingen // Germany
Tel +49 7031 932-0 // Fax +49 7031 932-147
bitzer@bitzer.de // www.bitzer.de

Änderungen vorbehalten // 80050106 // 09.2020