

Bitzer-Professur für Kälte-, Kryo- und Kompressorentechnik

Technische Universität Dresden

**Ersatz des Kältemittels R-23 durch neuartige
Kohlendioxidgemische – Phase 2 – Technische Umsetzung**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,

gefördert unter dem Az: 31263/02 von der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr.-Ing. Ullrich Hesse

Dipl.-Ing.(FH) Tobias Göpfert

Oktober 2018

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	31263/02	Referat	Fördersumme	252.434,64 €
Antragstitel		Ersatz des klimaschädlichen Kältemittels R-23 durch neuartige Kohlendioxid-Gemische unter Berücksichtigung der technischen Randbedingungen heutiger Kälteanlagen im Temperaturbereich unter - 50 °C – Phase 2 – Technische Erprobung der Gemische in Kleinanlagen		
Stichworte		Ersatzkältemittel, Gemischkältemittel, Tieftemperaturkälte, Kohlendioxid		
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)	
24 Monate	01.06.2016	30.06.2018	2	
Zwischenberichte		2		
Bewilligungsempfänger		Bitzer-Stiftungsprofessur für Kälte-, Kryo- und Kompressorentchnik, Prof. Dr.-Ing. U. Hesse 01062 Dresden		Tel +49 351 463 32548 Fax +49 351 463 37247 Projektleitung Prof. Dr.-Ing. U. Hesse Bearbeiter Dipl.-Ing.(FH) T. Göpfert
Kooperationspartner		JULABO GmbH, Eisenbahnstr. 45, 77960 Seelbach Vötsch Industrietechnik GmbH, Beethoven Straße 34, 72336 Balingen		
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens				
<p>Zielsetzung war es, die Fluide, welche sich aus der ersten Projektphase als sinnvoll für den Ersatz von R23 herausgestellt haben, hinsichtlich technischer Randbedingungen, zu untersuchen. Die drei Gemische Kohlenstoffdioxid mit Ethan, Ethen und Fluormethan (R-41) waren hierbei aufgrund der vorteilhaften thermodynamischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Insbesondere die Untersuchung der Öl-Kältemittel-Eigenschaften, Brennbarkeitsgrenzen sowie weitere Betriebserfahrungen im Umgang mit den neuen Kältemitteln und die Entwicklung einfacher Guidelines zum technischen Umgang sollten entwickelt werden.</p> <p>Anlass des Vorhabens sind zum einen die hohe Umweltbelastung durch R-23 (GWP 12.400) und die rechtlichen Anforderungen durch die EU-F-Gas-Verordnung. R-23 ist das einzige nicht brennbare Reinstoff-Tieftemperaturkältemittel, mit dem unterhalb von -50 °C eine wirtschaftliche Erzeugung von Kälte nach aktuellem technischem Stand, realisiert werden kann. Ein Ersatz von R-23 führt zu einer vermindert den Treibhauseffekt durch Kältemittlemission.</p>				
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden				
<p>Gemäß Projektantrag wurde die Literatur bzgl. der Brennbarkeit der Gemische theoretisch und experimentell untersucht. Aus diesen Untersuchungen zeigten sich zu bevorzugende Gemische für die weitergehenden Untersuchungen, welche in brennbare und nicht brennbare technische Lösungen eingeteilt werden können. Es wurden die thermophysikalischen Eigenschaften von Öl-Kältemittel-Gemischen untersucht, um Informationen über mögliche Probleme beim technischen Einsatz zu erhalten. Anschließend wurde das Gemisch Kohlenstoffdioxid-Ethen in einem Dauertest in einer Temperierkammer verwendet, um die Langzeitverwendbarkeit und mögliche Einflüsse auf die einzelnen Anlagenkomponenten bewerten zu können. Nach dem Abschluss der Anlagentests wurden Ölanalysen durchgeführt, um eventuelle chemische Zersetzungen und Verschleiß von Anlagenkomponenten zu diagnostizieren. Aufbauend auf den Ergebnissen wurden Guidelines und Hinweise hinsichtlich des Einsatzes der Gemische abgeleitet.</p>				
Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • http://www.dbu.de				

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden Kohlendioxidgemische bzgl. ihres Einsatzes als Ersatzkältemittel für R-23 untersucht. Es wurden Brennbarkeitsuntersuchungen für technisch interessante Gemische vorgenommen, wobei sich potentiell 2 mögliche Gemischarten zeigten. Zum einen können brennbare Gemische, insbesondere Kohlenstoffdioxid-Ethen, für sehr tiefe Temperaturen bis -90 °C verwendet werden. Der Anteil an Kohlenstoffdioxid im Gemisch verbessert hierbei die thermodynamischen und umwelttechnischen Größen und führt gleichzeitig zu einer reduzierten Menge an brennbarem Kältemittel, was auch sicherheitstechnische Vorteile bietet. Insbesondere die im Rahmen dieses Vorhabens betrachteten Kleinanlagen können auf Füllmengen kleiner 150 g umgebaut werden. Dies ist wichtig, da somit Grenzwerte aktuell gültiger Normen für die erweiterte Sicherheitsbetrachtung unterschritten werden.

Nicht brennbare Gemische aus Kohlenstoffdioxid und R-41 mit einem Kohlenstoffdioxid-Anteil von mind. 67 mol % können alternativ verwendet werden. Diese Gemische können als nicht brennbar eingestuft werden und weisen aufgrund des geringen Anteils an Kohlenstoffdioxid auch niedrige Gefrieremperaturen auf was den Einsatz für Temperaturen bis -65 °C ermöglicht. Die Gemische weisen einen GWP von 2 bis etwa 26 auf, was im Vergleich zu R-23 mit einem GWP von 12.400 eine deutliche Reduktion und somit einen großen Beitrag zum Klimaschutz darstellt.

Die Untersuchung der thermophysikalischen Eigenschaften eingesetzter Schmieröle mit Kohlenstoffdioxid und Ethen zeigten keine für den technischen Einsatz negativen Eigenschaften der Gemische. Es sind somit primär anlagentechnische Aspekte zu berücksichtigen.

Es wurden Anlagentests von Gemischen aus Kohlenstoffdioxid-Ethen in einer zweistufigen Kältekaskade vorgenommen. Die niedrigste Systemtemperatur von -72 °C konnte erreicht werden, wobei sich zunächst eine deutliche Kälteleistungsreduktionen im Vergleich zu R-23 zeigte. Diese konnten durch einfache anlagenseitige Maßnahmen zu großen Teilen kompensiert werden. Die Verdichter- und Ölanalyse zeigen Anzeichen von Ölalterung und erste kleine Verschleißerscheinungen. Diese resultieren aus den hohen thermischen Belastungen des Dauertests und können durch geeignete Umbaumaßnahmen an den Kältemaschinen kompensiert werden. Die technische Verwendbarkeit konnte gezeigt und die technische Erprobung konnte vollzogen werden.

Die Untersuchungen zeigen auch, dass ein direkter Umstieg von R-23 auf eines der untersuchten Gemische stets auch mit einer Anpassung von Mechanismen zur Begrenzung der Verdichtungs- endtemperatur erfolgen sollte.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Göpfert, T.; Thomas, Ch.; Hesse, U.: Surface Tension of Low-viscous Lubricants in High Pressure Carbon Dioxide Atmospheres. 23rd International Compressor Engineering Conference at Purdue, 2016

Göpfert, T.; Thomas, Ch.; Hesse, U.: Oberflächenspannung von POE in Gasatmosphären, Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein, Kassel, 2016

Göpfert, T.; Thomas, Ch.; Hesse, U.: Effects of temperature and pressure on the surface tension of low viscose lubricants in high pressure atmospheres, 5th IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants, Seoul, 2017

Göpfert, T.; Hesse, U.: Fest-Flüssig-Gleichgewichte des ternären Stoffgemisches Kohlenstoffdioxid-Ethan-Ethen, Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein, Aachen, Nov. 2018

Fazit

Die neuentwickelten Gemische können grundsätzlich zum Ersatz von R-23 eingesetzt werden. Die thermophysikalischen Eigenschaften ähneln denen von R-23, wobei sich die Gemische nicht direkt als Drop-In Lösungen eignen. Durch kleinere anlagenseitige Änderungen sind ähnliche Kälteleistungen wie mit R-23 erreichbar. Durch die Füllmengenreduktion können Kleinstanlagen direkt auf noch brennbare Gemische umgestellt werden. Größere Anlagen können mit brennbaren Gemischen Verdampfungstemperaturen bis etwa -90 °C und mit nicht brennbaren bis etwa -65 °C erreichen. Hierbei müssen aktuell gültige Standards wie die ASHRAE 34 gesondert beachtet und diskutiert werden.

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt.....	2
Abbildungsverzeichnis.....	5
Tabellenverzeichnis.....	5
Abkürzungen	6
Zusammenfassung	7
1. Einleitung	8
2. Theoretische und experimentelle Untersuchung der Brennbarkeitsgrenzen ausgewählter Gemische	11
2.1. Fluidgemische aus Phase I des Projektes.....	11
2.2. Ursachen für Unterschiede zwischen den Literaturwerten	11
2.3. Experimentelle Untersuchungen, Ergebnisse und Fluidauswahl.....	12
2.4. Einflussfaktoren auf die Brennbarkeit.....	17
3. Untersuchung der thermophysikalischen Eigenschaften der Gemische Kohlenstoffdioxid-Ethan, und Kohlenstoffdioxid-Ethen	19
3.1. Experimentelle Apparaturen und technische Randbedingungen.....	19
3.2. Dampfdruck- und Mischungslückenmessungen	22
3.3. Viskositätsmessungen.....	26
3.4. Oberflächen- und Grenzflächenspannungsmessungen.....	27
3.5. Zusammenfassung der Stoffdatenmessergebnisse.....	29
4. Experimentelle Untersuchung des Gemisches Kohlenstoffdioxid-Ethen im Anlagendauertest	31
4.1. Experimentelle Randbedingungen für den Dauertest.....	31
4.2. Füllmengen- und Konzentrationsauswirkung auf das Anlagenverhalten	33
4.3. Ergebnisse des Dauertests und Verdichteranalyse.....	35
5. Empfehlungen zum Umgang und Umstellung von R-23 auf neue Kältemittelgemische	38
6. Fazit des Projektes	41
7. Publikationen der Autoren zum Entwicklungsprojekt	43
Literaturverzeichnis	43

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 – Brennbarkeitsdreiecke von Kohlenstoffdioxid-Gemischen mit Ethan, Ethen und Ethin mit Luft bei 25 °C.....	13
Abbildung 2 – Brennbarkeitsdreiecke von Kohlenstoffdioxid-Gemischen mit R-41, R-1132a und R-1141 mit Luft bei 40 °C	14
Abbildung 3 – Exemplarische Leckage-Betrachtung für das Gemisch Kohlenstoffdioxid-R-41 bei einem Füllgrad von 90 %	16
Abbildung 4 – Dampfdruckmessapparatur und Beispiel für eine Mischungslücke....	20
Abbildung 5 – Messapparatur zur Bestimmung der Viskosität und Dichte von Öl-Kältemittel-Gemischen	21
Abbildung 6 – Versuchsapparatur zur Bestimmung der Grenz- und Oberflächenspannung der Öle- und Öl-Kältemittel-Gemische.....	22
Abbildung 7 – Dampfdruckmessungen für SEZ32 mit Kohlenstoffdioxid.....	23
Abbildung 8 – Dampfdruckmessungen für SEZ32 mit Ethen.....	24
Abbildung 9 – Mischungslücken der untersuchten Kältemaschinenöle mit Ethen	25
Abbildung 10 – Gemessene Kinematische Viskositäten von SEZ32 im Gemisch	27
Abbildung 11 – Grenzflächenspannung von SEZ32 im Gemisch	28
Abbildung 12 – Schaltbild der untersuchten Temperierkammer	31
Abbildung 13 – Temperaturablaufplan für den Dauertest	32
Abbildung 14 – Ergebnisse der Leistungsmessung in graphischer Form	34
Abbildung 15 – Vergleich der Ventilplatte vor und nach dem Dauertest.....	37

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 – Untersuchte Kältemaschinenöle	22
Tabelle 2 – Messergebnisse der Leistungsmessung der untersuchten Temperierkammer mit Gemischen aus Kohlenstoffdioxid Ethen	33
Tabelle 3 – Ergebnisse des Dauertests – Vergleich von Anlagenparametern der Tieftemperaturstufe	36
Tabelle 4 – Berechnete Stoffdaten ausgewählter CO ₂ -Ethen-Gemische.....	40
Tabelle 5 – Anwendungsbereiche von R-23 und den untersuchten Stoffgemischen	42

Abkürzungen

GWP	Treibhauspotential (Global Warming Potential)
ODP	Ozonabbaupotential (Ozone Depletion Potential)
KW	Kohlenwasserstoffe
FKW	Fluor-Kohlenwasserstoffe
POE	Polyolester
HFO	Hydroflouroolefin (teilweise gesättigter Fluorkohlenwasserstoff)
VG	Viskositätsgruppe
VI	Viskositätsindex (Temperaturstabilität der Viskosität)

Zusammenfassung

Die Notwendigkeit der im Rahmen des Projektes durchgeführten Untersuchung ergab sich, da R-23 mit einem Treibhauspotential (GWP) von 12.400 einen erheblich größeren negativen Umwelteinfluss als andere als Kältemittel eingesetzte Stoffe, vor allem auch Kohlendioxid (GWP = 1), hat. Da R-23 derzeit aus technischer Sicht ein unverzichtbares Tieftemperaturkältemittel für den Temperaturbereich von -50 bis -100 °C darstellt, müssen jetzt neue umweltschonende alternative Arbeitsfluide entwickelt werden.

Aus Projektphase I ist bekannt, dass sich durch Mischungen von Kohlenstoffdioxid mit bestimmten anderen Fluiden die Gefriertemperatur von Kohlenstoffdioxid reduzieren lässt, was den Einsatz bei Temperaturen unterhalb von -50 °C ermöglicht. Aus dem Stand der Technik ergaben sich jedoch teilweise Wissenslücken sowie widersprüchliche Aussagen bzgl. der Brennbarkeit und der thermophysikalischen Eigenschaften, weswegen weiterführende Untersuchungen notwendig wurden. Es wurden weitere Literaturstellen gesichtet und experimentelle Untersuchungen der Brennbarkeit vorgenommen. Basierend auf den Ergebnissen konnten die Gemische Kohlenstoffdioxid-Ethen und Kohlenstoffdioxid-Monofluormethan (R-41) als technisch und ökologisch sinnvolle Alternativen zum Ersatz von R-23 identifiziert werden.

Die Untersuchung der thermophysikalischen Eigenschaften zeigte, dass sich Gemische auf Basis von Kohlenstoffdioxid grundsätzlich für den Ersatz von R-23 eignen. Der anschließende Dauertest mit dem Gemisch Kohlenstoffdioxid-Ethen in einer Temperierkammer bestätigte dies. Es zeigten sich einzelne zu optimierende Größen, welche für die großtechnische Umsetzung zu beachten sind, um einen zuverlässigen Ersatz von R-23 zu realisieren. Aus den Ergebnissen konnten Hinweise und einfache Guidelines für die Umrüstung von R23-Anlagen abgeleitet werden.

Die Gemische weisen einen GWP im Bereich von 2 bis etwa 26 auf, was gegenüber 12.400 von R-23 eine deutliche Reduktion und somit einen großen Beitrag zum Klimaschutz darstellt. Es wird explizit empfohlen zu prüfen, inwieweit auch brennbare Gemische mit einem reduzierten Brennbarkeitsbereich, in dem jeweiligen Anwendungsfall, technisch eingesetzt werden können. Auch sollten Kohlenwasserstoffe den fluorierten Kohlenwasserstoffen, aufgrund deren besseren Umweltverträglichkeit, bevorzugt werden. In Kleinanlagen können bei Füllmengen unterhalb von 150 g rein rechtlich brennbare Gemische eingesetzt werden. Dies wurde in einem Dauertest mit einer zweistufigen Kältekaskade gezeigt. Unterhalb von 150 g Füllmenge sind keine gesonderten Sicherheitsmaßnahmen für den technischen Einsatz erforderlich.

Kooperationspartner dieses Projektes waren die Julabo GmbH und die Vötsch Industrietechnik GmbH. Das Vorhaben wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt unter dem Az: 31263/02 gefördert.

1. Einleitung

Die Bereitstellung von Temperaturen unterhalb der Umgebungstemperatur wird primär durch Kompressionskältemaschinen realisiert. In diesen wird ein Kältemittel bei niedrigem Druck und niedriger Temperatur verdampft. Technisch werden zwar aktuell vermehrt auch brennbare Kältemittel wie Propan eingesetzt, aber nichtbrennbare Kältemittel stellen derzeit noch die am häufigsten eingesetzten Kältemittel dar, da sie sicherheitstechnische Vorteile bieten. Hierbei ergibt sich das Problem, dass die Anzahl möglicher Kältemittel mit sinkender Anwendungstemperatur ebenfalls abnimmt. Untersuchungen renommierter Wissenschaftler wie bspw. McLinden et al. [1] und [2] zeigen, dass aufgrund der beschränkten Möglichkeiten an Kohlenwasserstoffverbindungen, keine neuen nicht-brennbaren Reinstoffkältemittel für den Tieftemperaturbereich unterhalb von - 50 °C zu erwarten sind.

Der Temperaturbereich von – 50 bis – 100 °C wird technisch primär mittels des Stoffes Trifluormethan (R-23) realisiert. R-23 weist allerdings ein hohes Treibhauspotential von 12.400 auf und hat somit einen großen Einfluss auf die Erderwärmung. Neben R-23 gibt es nur ein Fluid für Temperaturen bis – 55 °C was nicht brennbar ist und gleichzeitig einen niedrigen GWP aufweist: Kohlenstoffdioxid (R-744) mit einem GWP von 1.

Aufgrund seiner hohen Tripeltemperatur von etwa – 55 °C eignet sich Kohlenstoffdioxid jedoch nicht für Anwendungen unterhalb von – 50 °C. Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass sich die Tripeltemperatur von Fluiden durch Beimischung anderer Fluide reduzieren lässt und somit der Einsatzbereich erweitert werden kann. Es ist daher naheliegend ein Gemisch zu erzeugen, welches die positiven Eigenschaften von Kohlenstoffdioxid behält und gleichzeitig die nachteiligen Eigenschaften korrigiert. Wie in der ersten Projektphase (DBU AZ: 31263) dargestellt wurde, konnten mehrere Gemischpartner für Kohlenstoffdioxid identifiziert werden. Hierbei zeigten sich jedoch Wissenslücken im Stand der Technik, welche durch experimentelle Untersuchungen geschlossen werden mussten. Die Stoffe Ethan (R-170), Ethen (R-1150), Ethin, Xenon, Fluormethan (R-41), 1,1-Difluorethen (R-1132a), Trifluormethan (R-23), Fluorethen (R-1141), Neon (R-720) und Hexafluorethan (R-116) bilden azeotrope oder „nahezu-azeotrope“ Gemische mit Kohlenstoffdioxid und sind somit technisch von besonders hohem Interesse für einen Ersatz von R-23. R-23 und R-116 weisen beide einen GWP größer 10.000 auf und wurden daher insbesondere als nicht-ökologische Gemischpartner betrachtet. Neon und Xenon sind sehr kostenintensiv in der Beschaffung, was sich nachteilig auf den technischen Ersatz auswirken würde, und wurden daher nicht weiter untersucht. R-170, R-1150, Ethin, R-41, R-1132a und R-1141 verblieben somit als potentielle Gemischpartner. Von diesen Fluiden wurde, wie in der ersten Projektphase gezeigt wurde, der Gefrierpunkt experimentell oder mittels Literaturdaten bestimmt. In einem ersten Shake-Down-Test konnte an einer zweistufigen Kältekaskade (typische Anwendung von R-23) die prinzipielle Einsatzfähigkeit von Kohlenstoffdioxid-

Gemischen für den Ersatz von R-23 gezeigt werden. Es blieben jedoch einige offene Fragenstellungen, welche in diesem Vorhaben untersucht wurden.

Zielsetzung war es daher, wesentliche noch vorliegende technische Wissenslücken durch Untersuchungen zur technischen Umsetzung zu schließen. Als erstes wichtiges Kriterium mussten die teilweise widersprüchlichen Aussagen der Literatur zu den Brennbarkeitsgrenzen der Gemische untersucht werden. Hierfür wurden insbesondere experimentelle sowie theoretische Untersuchungen zu Einflussfaktoren auf die Brennbarkeit durchgeführt. Dies war besonders wichtig, da vor allem nichtbrennbare Kältemittel bevorzugt werden. Aus technischer Sicht waren weiterhin die Interaktion zwischen den eingesetzten Kältemaschinenölen und den neuen Kältemittelgemischen gänzlich unbekannt. Diese Interaktionen umfassen Größen wie Dampfdruck, Mischungslücken und Viskositäten der Öl-Kältemittel-Gemische, welche für die Auslegung und Betrachtung der Laufzeit von Maschinen von großer Relevanz sind. Um den technischen Einsatz voran zu treiben und den Umstieg von R-23 auf eines der neu entwickelten Gemische zu erleichtern, wurden Untersuchungen zur Auswirkung der Gemischkonzentration und Füllmenge an Kältemittel auf das Anlagenverhalten sowie Dauertests von umgerüsteten Maschinen benötigt. Hierzu sollten erste Betriebserfahrungen gesammelt werden. Die Ergebnisse der Versuche wurden in einfache Guidelines übertragen, welche dem Anwender eine Übertragung auf andere Maschinen ermöglicht.

Die Aufgabenstellung und der darin enthaltene Arbeitsplan des Vorhabens lauteten wie folgt:

- Abstimmung der Projektpartner über praxisrelevante Schmierstoffe und Stoffkombinationen
- Experimentelle Untersuchung von Mischungslücken von Kältemaschinenölen und den entwickelten Kältemittelgemischen
- Experimentelle Untersuchung der Viskositätsänderung des Schmierstoffes unter dem Einfluss des Kältemittelgemisches
- Entwicklung erster, einfacher Modelle zur Berechnung der Viskositätsänderung von Schmierstoffen unter dem Einfluss von Kältemittelgemischen
- Experimentelle Untersuchung der Brennbarkeitsgrenzen der Gemische
- Analyse des Einflusses von Kältemaschinenölen auf die Brennbarkeit der entwickelten Kältemittelgemische
- Theoretische Analyse der Einflussfaktoren auf die Brennbarkeit und Erstellen erster, einfacher Berechnungsmodelle
- Zwischenbericht
- Abstimmung der Projektpartner über erste Umstellung von R-23
- Umbau und Inbetriebnahme, einer Kältemaschine, welche auf eines der neuen Gemische umgerüstet wurde

- Dauertest der umgerüsteten Anlage hinsichtlich Leistungsmessung, Regelungsverhalten und Optimierungsgrößen
- Analyse der Effizienz und des Leistungsbereiches der umgestellten Anlagen
- Abstimmung und Austausch der Projektpartner über Ergebnisse der Dauertests
- Erstellung von Datenblättern zum technischen Umgang mit den entwickelten Gemischen
- Aufbau einer ersten Berechnungs-/ Auslegungsvorschrift für Anlagen mit den neuentwickelten Gemischen
- Abschlussbericht

Die Ergebnisse werden detailliert in den Abschnitten 2 bis 6 dargestellt.

2. Theoretische und experimentelle Untersuchung der Brennbarkeitsgrenzen ausgewählter Gemische

2.1. Fluidgemische aus Phase I des Projektes

Die Untersuchungen der ersten Projektphase zeigten, dass aufgrund des angestrebten positiven Einflusses auf die Umwelt, ein Ersatzkältemittel für R-23 die folgenden Eigenschaften erfüllen muss:

- niedriger GWP ($\ll 150$), kein ODP
- tiefe Normsiedetemperatur ($-120\text{ °C} < T_{\text{NBP}} < -50\text{ °C}$)
- niedrige Erstarrungstemperatur ($< -80\text{ °C}$)
- thermodynamisch günstiges Verhalten mit Kältemaschinenölen
- keine bzw. geringe Brennbarkeit des Gemisches

Wie in der Projektphase I gezeigt wurde, können die ersten 3 Punkte aus dem Stand der Technik und mittels Messungen der Gefrierpunkte bestimmt werden. Die letzten beiden Punkte können lediglich experimentell untersucht werden, da es hierzu entweder keine genauen Vorausberechnungsmethoden gibt oder sich bereits aus Literaturwerten Widersprüchlichkeiten zeigen. Um den Ersatz von R-23 zu realisieren wird ein azeotropes Gemisch oder ein Gemisch mit sehr geringem Temperaturgleit benötigt. Dies ist insbesondere bei Anwendungen von Bedeutung wo eine sehr genaue Temperaturregulierung gefordert ist, z.B. für die Konservierung von Medikamenten und organischen Proben oder für die Umweltsimulation. Wie in Phase I dargestellt, konnten die Gemischpartner Ethan (R-170), Ethen (R-1150), Ethin, Xenon, Fluormethan (R-41), 1,1-Difluorethen (R-1132a), Trifluormethan (R-23), Fluorethen (R-1141), Neon (R-720) und Hexafluorethan (R-116) identifiziert werden, welche Azeotrope oder ein „Nahezu-Azeotrop“ mit CO_2 bilden. R-23 und R-116 weisen beide einen GWP größer 10.000 auf und wurden daher als ökologisch nicht interessante Gemischpartner eingestuft. Neon und Xenon sind nicht brennbare Stoffe, jedoch sehr kostenintensiv in der Beschaffung, und wurden daher aus ökonomischer Sicht ausgeschlossen. Es verblieben daher R-170, R-1150, Ethin, R-41, R-1132a und R-1141 als potentielle Gemischpartner. Diese Gemische wurden im Folgenden näher untersucht.

2.2. Ursachen für Unterschiede zwischen den Literaturwerten

Für die Betrachtung der Brennbarkeit muss zunächst festgestellt werden, dass es in der Literatur diverse Aussagen für viele gängige Gemische wie Kohlenstoffdioxid mit einfachen Kohlenwasserstoffen gibt. Für Gemische mit teilweise synthetisch hergestellten teilfluorierten Kohlenwasserstoffen wie R-41, R-1132a und R-1141 liegen nur wenige oder keine Daten vor. Es muss hierbei beachtet werden, welche technischen Randbedingungen bei den experimentellen

Untersuchungen vorgenommen wurden. Die gängigsten Normen sind die DIN EN 1938, EN 1839-B, ASTM E 681 und die ASTM E 918. Im Wesentlichen unterscheiden sich die Normen durch den Aufbau der Versuchsapparatur zur Bestimmung der Brennbarkeitsgrenzen, die Art der Zündquelle und das Kriterium nach dem bewertet wird, ob ein Gemisch brennbar ist. Dies ist insbesondere bei teilfluorierten Kohlenwasserstoffen von Interesse, da diese nach dem Stand der Technik u.a. von Kondo et al. [3] und Chen et al. [4] teilweise zum „Glimmen“ statt zum „klassischen“ Verbrennen neigen, d.h. dass einige Messergebnisse für das gleiche Gemisch unterschiedlich interpretiert wurden.

Ein weiteres Problem ist, dass insbesondere bei älterer Literatur oft nicht die Messtemperatur, Zündleistung oder evtl. vorhandene Feuchtigkeit angegeben sind. Diese können sich jedoch erheblich auf die Grenzen der Brennbarkeit auswirken. Für die folgende Gegenüberstellung im Abschnitt 2.3, wurden die Größen als „quasi-normiert“ betrachtet. Die Ergebnisse beziehen sich auf 25 °C bzw. 40 °C, mit trockener Luft der Normzusammensetzung von 78 vol% Stickstoff, 21 vol% Sauerstoff und 1 vol% Spurengase. Der Einfluss von Öl und Feuchtigkeit bei der Brennbarkeitsuntersuchung wurde ausgeschlossen. In der Literatur wurden weiterhin teilweise Werte in einer normierten Art und Weise dargestellt. Hierbei wird die Konzentration der einzelnen Komponenten im Gemisch nicht in vol- oder mol% ausgedrückt sondern in Form von Anteilen vol% gelöst in Luft. Dies hat zur Folge, dass das Mischungsverhältnis bestimmt werden muss, bei welchem die „Nichtluftbestandteile“ in jedem Mischungsverhältnis zu einander bei einer beliebigen Verdünnung in Luft als nicht brennbar einzustufen sind.

2.3. Experimentelle Untersuchungen, Ergebnisse und Fluidauswahl

In Abbildung 1 sind die Ergebnisse der Literaturstelle [5] unter Beachtung von neueren Ergebnissen u.a. von [3], [4] und unter Rücksprache mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) sowie dort vorgenommener experimenteller Ergebnisse dargestellt. Es sind die Brennbarkeitsgrenzen von Kohlenstoffdioxid mit Ethan, Ethen und Ethin dargestellt. Die Gemische sind jeweils in dem durch die Brennbarkeitsgrenzen eingeschlossenen Bereich brennbar, exemplarisch blau unterlegt für das Gemisch Kohlenstoffdioxid-Ethen. Zu erkennen ist, dass der brennbare Bereich mit steigender Anzahl an Mehrfachbindungen innerhalb des Moleküls zunimmt.

Für technische Anwendungen ist relevant, welches Mischungsverhältnis das brennbare Kältemittel zum Inertgas Kohlenstoffdioxid aufweist, damit es im Falle einer Leckage bei einer jeder Verdünnung mit Luft als nicht brennbar einzustufen ist. Hierzu wird eine Tangente bei 100 % Luft an die untere Brennbarkeitsgrenze angelegt und auf die Achse der Konzentration an Inertgas verlängert (als gestrichelte Linien dargestellt). Diese Tangente beschreibt dann ein konstantes Mischungsverhältnis der 3 dargestellten Gase. Aus dem Schnittpunkt mit der Achse des Molanteils Kohlenstoffdioxid, lässt sich der Anteil Kohlenstoffdioxid und der Anteil an brennbarem Gas, des nicht brennbaren Gemisches ermitteln welcher, maximal im Gemisch für die Klassifizierung „nicht brennbar“ enthalten sein darf. Für

Ethin muss der Anteil an Kohlenstoffdioxid größer gleich 95 mol %, für Ethen 90 mol % und für Ethan 86 mol % sein. Basierend auf den Ergebnissen der Phase I, werden somit im nicht brennbaren Bereich der genannten Gemische lediglich Gefrieremperaturen knapp unterhalb -56 °C erreicht. Da dies für die technische Umstellung von R-23 nicht ausreichend ist, empfiehlt es sich hier den Kohlenstoffdioxid-Anteil auf etwa 30 mol % zu reduzieren und durch reduzierte Füllmengen innerhalb der Kältemaschinen zu reduzieren und somit gesonderten Sicherheitsmaßnahmen zu umgehen, siehe hierfür Abschnitt 4.2. Ethan führt zu einer deutlich geringeren Reduktion des Gefrierpunktes als Ethen weshalb es gegenüber Ethan zu bevorzugen ist, vgl. [6]. Ethin ist thermisch deutlich instabiler als Ethen und Ethan und sollte daher nur in hermetischen Kältemaschinen in Betracht gezogen werden, die geringe Verdichtungsendtemperaturen aufweisen, siehe hierzu die Ergebnisse aus Abschnitt 4.

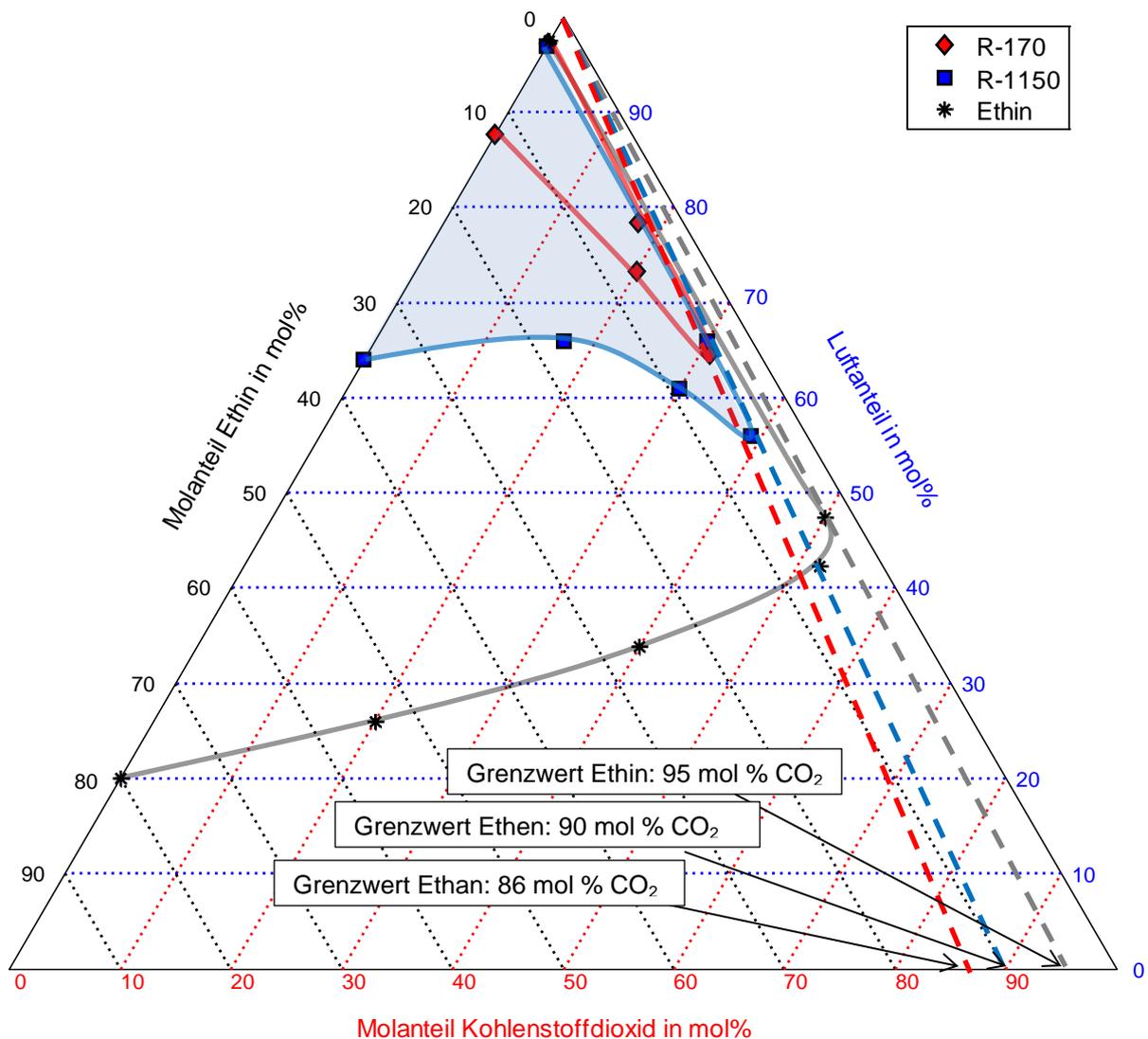


Abbildung 1 – Brennbarkeitsdreiecke von Kohlenstoffdioxid-Gemischen mit Ethan, Ethen und Ethin mit Luft bei 25 °C

In Abbildung 2 sind die Brennbarkeitsgrenzen von Kohlenstoffdioxid mit R-41, R-1132a und R-1141 dargestellt. Wie zu erkennen ist, liegen die benötigten Anteile an Kohlenstoffdioxid, damit die Gemische als nicht brennbar einzustufen im Bereich jener der Kohlenwasserstoffe in Abbildung 1. Das Gemisch R-41 mit Kohlenstoffdioxid ist hierbei von besonderem Interesse, da der Anteil Kohlenstoffdioxid größer gleich 67 mol % sein muss. Gemäß den Ergebnissen von Phase I, entspricht dies einem Gefrierpunkt von etwa $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Betrachtet man einen Temperatursicherheitsabstand von mind. 5 K zur Gefrieretemperatur, für technische Anwendungen in Kaltdampfprozessen können Verdampfungstemperaturen bis etwa $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem nicht brennbaren Kältemittel aus Kohlenstoffdioxid und R-41 realisiert werden. Vorteilhaft ist weiterhin, das R-41 einen GWP von 91 aufweist. Gemische mit 67 mol% Kohlenstoffdioxid hätten somit einen GWP von etwa 26 was gegenüber 12.400 von R-23 eine deutliche Reduktion des Treibhauspotentials darstellt.

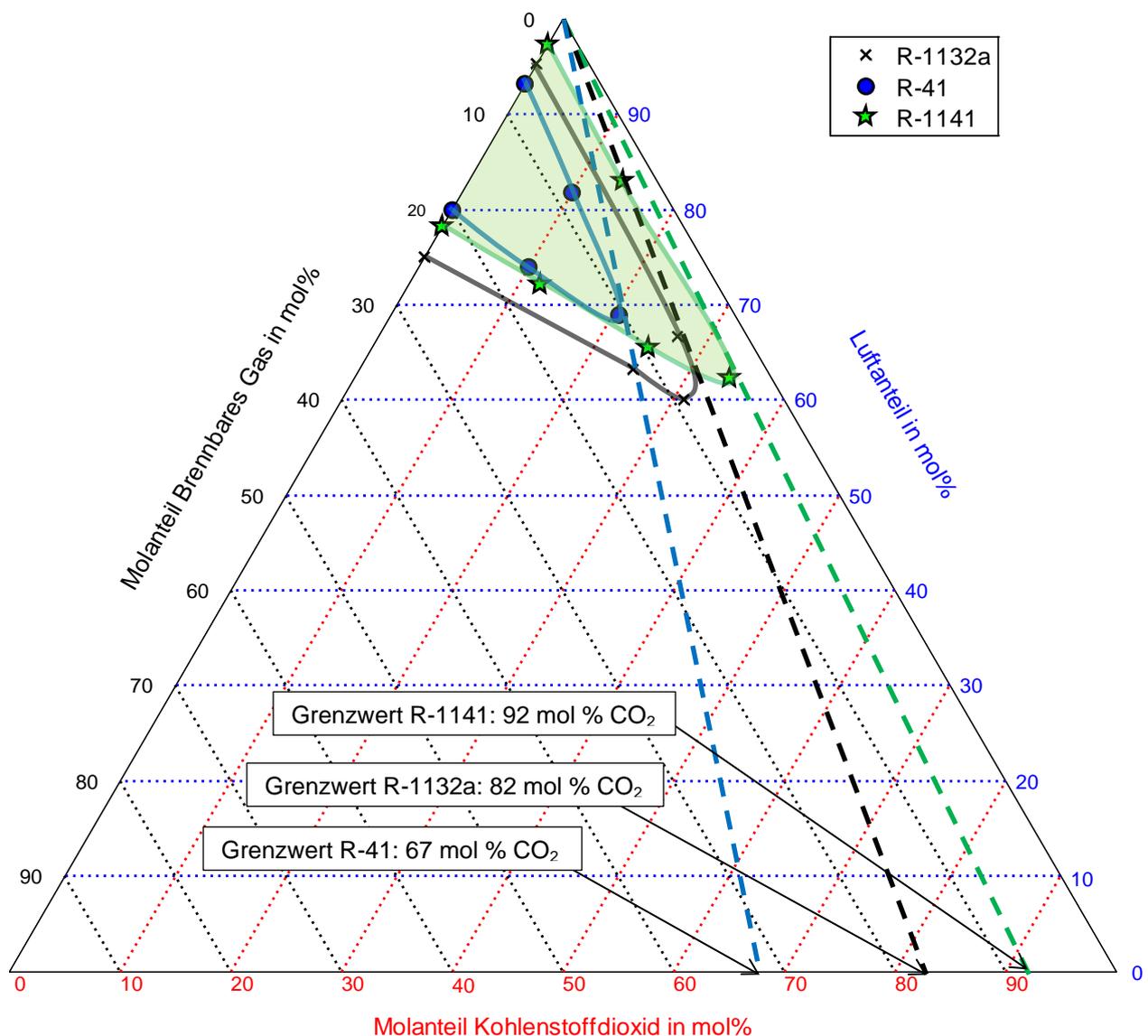


Abbildung 2 – Brennbarkeitsdreiecke von Kohlenstoffdioxid-Gemischen mit R-41, R-1132a und R-1141 mit Luft bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Aus den Ergebnissen der Abbildung 1 und Abbildung 2 ergibt sich, dass die 6 untersuchten Gemische Konzentrationen an Kohlenstoffdioxid von 67 bis 95 mol% benötigen um bei 40 °C als nicht brennbar eingestuft zu werden. Betrachtet man zusätzlich die Ergebnisse der Projektphase I, so ergeben sich für die Gemische Gefriertemperaturen von – 70 bis – 58 °C. Da der Einsatzbereich von R-23, bis dessen Normsiedetemperatur von – 82, bzw. teilweise bis – 100 °C liegt, existiert kein nicht-brennbares Kältemittelgemisch, das den gesamten Einsatzbereich abdeckt. Es ergeben sich aber 2 alternative Möglichkeiten die im Folgenden diskutiert werden.

Zum einen können Gemische mit einem reduzierten Anteil an Kohlenstoffdioxid verwendet und somit Temperaturen deutlich unterhalb von – 70 °C erzeugt werden. Ein solches Gemisch ist Kohlenstoffdioxid-Ethen mit einem Kohlenstoffdioxidanteil von 30 mol%. Dieses Gemisch hätte eine Gefriertemperatur von etwa – 98 °C und ist geeignet zur Erzeugung von Temperaturen bis – 93 °C. Das Gemisch weist thermodynamische Vorteile gegenüber reinem Ethen auf und ist somit diesem vorzuziehen; es ist jedoch brennbar. Der GWP des Gemisches hat einen Wert von etwa 2. Die im Rahmen dieses Projektes betrachteten Kleinanlagen, können mit den neuen Gemischen auf deutlich niedrigere Füllmengen als mit R-23 umgestellt werden. Dies wird in diesem Vorhaben (Abschnitt 4) anhand einer zweistufigen Kältekaskade bewiesen. Die Füllmengenreduktion kann genutzt werden, um die rechtlich Rahmenbedingungen der DIN EN 378 (Füllmengen unterhalb 150 g) zu erfüllen.

Ein anderer Ansatz ist die Verwendung des Gemisches Kohlenstoffdioxid-R41, da dieses den geringsten Anteil an Kohlenstoffdioxid benötigt, um als nicht brennbar eingestuft zu werden. Es erzeugt die niedrigsten Gefriertemperaturen der nicht brennbaren Gemische. Wie beschrieben können Verdampfungstemperaturen bis etwa – 65 °C erzeugt werden. Viele Anwendungen bei denen R-23 zur Kühlung verwendet wird, benötigen diesen Temperaturbereich, so dass für diese Anwendungen auch das Gemisch Kohlenstoffdioxid-R41 verwendet kann.

Zur Beurteilung der Brennbarkeit und Sicherheit von Kältemitteln für den technischen Einsatz wird insbesondere die Norm ASHRAE STD 34 verwendet. In dieser werden verschiedene Szenarien im Abschnitt B2 beschrieben, in welchen das Kältemittel hinsichtlich seiner Brennbarkeit beurteilt werden muss. Ein wesentliches Kernszenario ist hierbei die Betrachtung einer möglichen Leckage von Kältemittel und die daraus resultierende Veränderung der Zusammensetzung der austretenden gasförmigen und der in der Anlage verbleibenden flüssigen Kältemittelphase. Zur Bewertung müssen die angegebenen Berechnungsvorschriften zur Beurteilung beachtet werden wobei auch zugelassene Programme zur Bewertung, wie das im folgenden verwendete Programm REFLEAK [7], verwendet werden können. Ziel der Untersuchung ist es, das sich bei keinem Leckagefall ein brennbares Gemische in Form austretenden Dampfes bzw. zurückbleibender Flüssigkeit in der Kältemaschine ausbildet. Tritt bei einem Szenario eine brennbare Mischung auf, so ist das Kältemittel immer mit der höheren Brennbarkeitsklasse zu bewerten. Für das Gemisch Kohlenstoffdioxid-R41 wurde eine solche Analyse vorgenommen.

Gemäß den Untersuchungsergebnissen wird für das Gemisch Kohlenstoffdioxid-R-41 ein Anteil an Kohlenstoffdioxid von 67 mol % benötigt damit das Gemisch als nicht brennbar einzustufen ist. Gemäß ASHRAE STD 34 wird eine Leckage simuliert, bei welcher:

- schrittweise Kältemittel aus der Kälteanlage entweicht bis 90 Masse% des enthaltenen Kältemittels entwichen ist, in 10 % Schritten
- bei unterschiedlichen Füllgraden an Kältemittel in der Anlage bei Beginn der Leckage.

Bei keiner auftreten Phase darf sich hierbei ein brennbares Gemisch ausbilden. Das Gemisch Kohlenstoffdioxid-R-41 weist einen sehr geringen Temperaturleit auf, der im Falle einer Leckage dennoch zu einer Separation der beiden Komponenten führt. Aus konservativen Gründen wurde ein Gemisch mit einem höheren Kohlenstoffdioxidanteil von 80 Masse% (entspricht 76 mol%) betrachtet. Exemplarisch ist in Abbildung 3 die Leckage für das Gemisch Kohlenstoffdioxid-R-41 bei einer Temperatur von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, entspricht dem Test B2 4.1b der ASHRAE STD 34, mit 80 Masse% Kohlenstoffdioxid, bei einem Füllgrad von 90 % dargestellt.

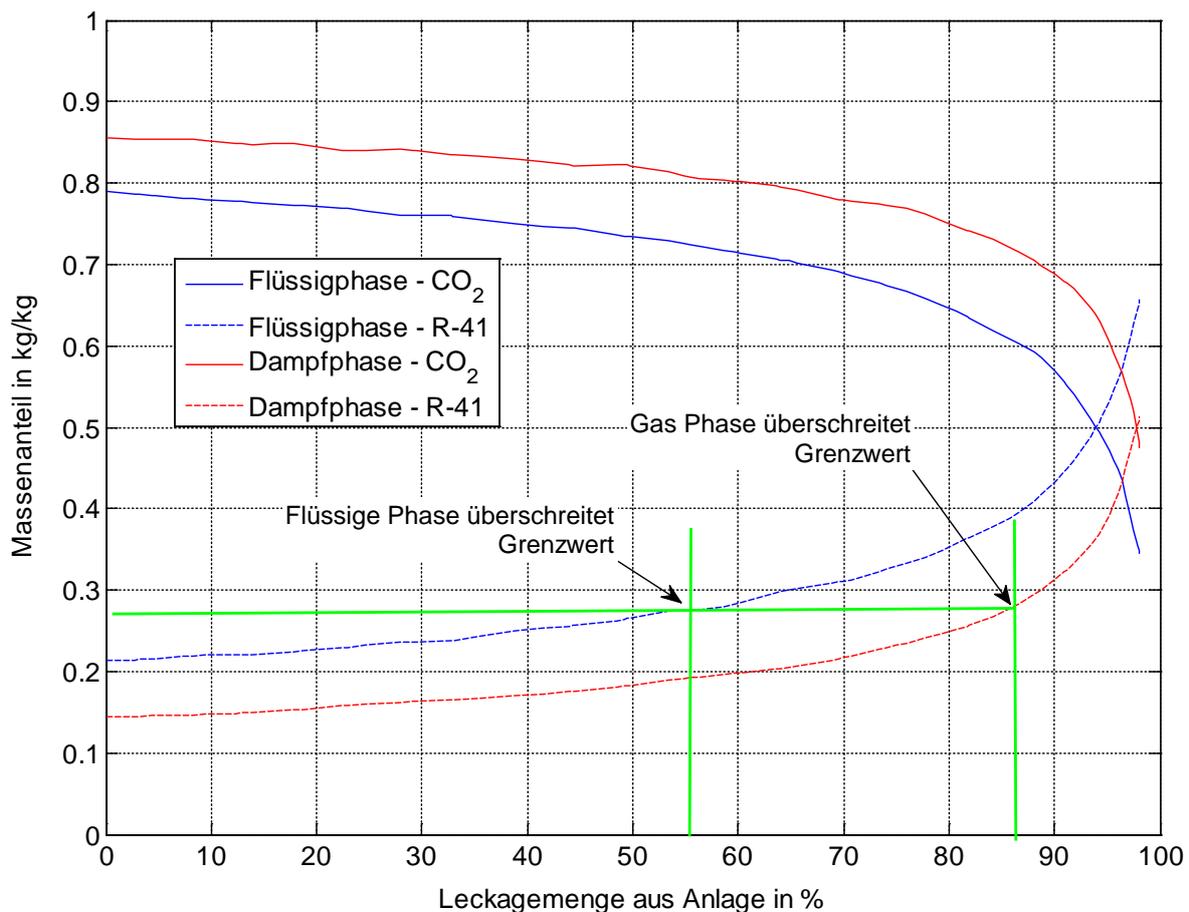


Abbildung 3 – Exemplarische Leckage-Betrachtung für das Gemisch Kohlenstoffdioxid-R-41 bei einem Füllgrad von 90 %

Wie in Abbildung 3 dargestellt, ändert sich die Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Phase im Fall der Leckage. Bei einer Leckagemenge von etwa 55 %, kann sich eine flüssige Phase in der Anlage ausbilden, welche nach den Ergebnissen der Brennbarkeitsuntersuchung als brennbar einzustufen ist. Folglich hat das Gemisch Kohlenstoffdioxid-R41 mit einem Molanteil von 76 % Kohlenstoffdioxid die Brennbarkeitsklasse A2 nach ASHRAE STD 34. Das Gemisch müsste einen Anteil größer 90 mol% Kohlenstoffdioxid aufweisen, um nach der genannten Norm die Klasse A1 (nicht brennbar) zu erhalten. Dieses Gemisch würde eine deutlich höhere Gefrieretemperatur aufweisen, so dass Temperaturen bis etwa -55 °C erreichbar wären. Die austretende Gasphase, welche für die Sicherheitsbetrachtung als technisch relevanter zu beurteilen ist, weist erst ab einer Leckagemenge größer 85 % brennbare Gemische auf. Eine solche Anlage wäre nach dem Stand der Technik jedoch aufgrund der geringen Füllmenge nicht betriebsfähig. Inwieweit die Klassifizierung der Brennbarkeit nach dem ASHRAE Standard sicherheitstechnisch relevant ist, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Die Ergebnisse für ein Gemisch mit einem Anteil von 67 mol% Kohlenstoffdioxid sind als ähnlich und führen bereits bei geringeren Leckagemengen zu einer Überschreitung der Grenzwerte.

Da das Gemisch Kohlenstoffdioxid-Ethen einen geringeren GWP, eine geringere Gefrieretemperatur und geringere Beschaffungskosten aufweist als das Gemisch Kohlenstoffdioxid-R41, wurde es für die Folgeuntersuchungen in den Abschnitten 3 bis 5 weiter untersucht.

2.4. Einflussfaktoren auf die Brennbarkeit

Wie in Abschnitt 2.2 erwähnt, unterscheiden sich die Ergebnisse der Literaturwerte teilweise sehr. Daher ist es notwendig, die Einflussfaktoren auf die Brennbarkeitsgrenzen von Gemischen genauer zu betrachten:

- **Temperatur:** Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass mit steigender Temperatur die zur Zündung benötigte Energie sinkt und somit der brennbare Bereich zunimmt. Gleichzeitig kann sich der brennbare Bereich auch komplett „auflösen“, sodass für einen bestimmten Brennbarkeitstest ein Gemisch erst ab einer gewissen Temperatur als brennbar einzustufen ist. Ein im Stand der Technik viel diskutiertes Beispiel ist das Kältemittel R-1234ze was gemäß ASHRAE-Test erst ab einer Temperatur von 30 °C als brennbar einzustufen ist. Mit steigender Temperatur sinkt die untere und steigt die obere Brennbarkeitsgrenze. Für den technisch relevanten Bereich der hier betrachteten Gemisch bis etwa 150 °C sind die Auswirkungen der Temperatur gering, und verändern im Mittel den benötigten Kohlenstoffdioxid-Anteil im Bereich bis 1 %, im Vergleich zu einem 25 °C -Test.
- **Luftfeuchtigkeit:** Die standardisierten Tests zur Bestimmung der Brennbarkeitsgrenzen verwenden trockene Luft mit Normzusammensetzung. In technisch relevanten Fällen bei denen es zu einer Leckage von Kältemittel kommt, kann es jedoch auch eine erhebliche

Menge Luftfeuchtigkeit in der Umgebung geben. Untersuchungen u.a. von [3], [8], [9] und [10] zeigen, dass insbesondere die Flammausbreitung und Brandgeschwindigkeit von HFO-Kältemitteln mit steigender Luftfeuchtigkeit zunimmt. Dies zeigt, dass für sicherheitstechnische Betrachtungen auch die Luftfeuchtigkeit mit berücksichtigt werden muss. Inwieweit dies für R-41 auch zutrifft, ist experimentell noch nicht untersucht worden.

- **Kältemaschinenöl:** Die Veröffentlichungen von [8] und [11] zeigen als einige der wenigen experimentellen Untersuchungen den Einfluss von Kältemaschinenöl auf die Brennbarkeit von Kältemitteln. Bei technischen Anwendungen kann es z.B. bei der Wartung oder der Leckage von Kältemaschinen zu einer starken Durchmischung von Kältemittel und Öl kommen. Wie aus Veröffentlichungen u.a. von [5] bekannt, ist liegt die Entzündungstemperatur von hochmolaren Kohlenwasserstoffen, zu welchen die eingesetzten Kältemaschinenöle in der Regel zählen, deutlich niedriger, als die der eingesetzten Kältemittel. Dies kann zur Folge haben, dass es bei der Wartung von Kältemaschinen mittels sog. Recovery-Tools zu einer Entzündung des Gemisches beim Verdichtungsprozess kommt (siehe [11]), was zu einer Zerstörung der Maschine führen kann und somit ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellt. Untersuchungen von [8] zeigen weiterhin, dass auch als nicht brennbar eingestufte und oft eingesetzte Kältemittel wie R-410A unter dem Einfluss von Kältemaschinenöl als brennbar zu bewerten sind. Analoge Aussagen lassen sich auch für das derzeit eingesetzte Kältemittel R-23 sowie das nicht brennbare Gemisch aus Kohlenstoffdioxid und R-41 treffen. Es lässt sich daher feststellen, dass neben dem Sicherheitsrisiko brennbarer Kältemittel auch immer der Einfluss von Öl mit berücksichtigt werden sollte. Der Einsatz von sog. trockenlaufenden Verdichtern (Verdichter ohne Ölschmierung) nimmt aktuell zu, ist aber derzeit noch nicht auf dem technisch realisierbaren Stand für den hier betrachteten Anwendungsfall.

Betrachtet man die Einflussfaktoren, so lässt sich feststellen, dass der Einsatz von brennbaren Kältemitteln eine Option sein kann, wenn man die Gesamtheit der potentiellen Risiken einer Kältemaschine hinsichtlich der Brennbarkeit beurteilt. Füllmengenreduktionen, insbesondere bei der Anwendung in Kleinanlagen, können hier eine technisch sinnvolle Alternative darstellen, da mit der Reduktion der Menge an Kältemittel auch eine Reduktion des Gefahrenpotentials einhergeht. Für die Anwendungen bei denen R-23 durch ein Gemisch aus Kohlenstoffdioxid und R-41 oder Ethen ersetzt werden soll, muss jedoch stets im Einzelfall geprüft werden, ob potentielle Gefahren auftreten, ob diese durch bauliche Maßnahmen reduziert/überwacht werden und wie gesetzliche Randbedingungen eingehalten werden können.

3. Untersuchung der thermophysikalischen Eigenschaften der Gemische Kohlenstoffdioxid-Ethan, und Kohlenstoffdioxid-Ethen

3.1. Experimentelle Apparaturen und technische Randbedingungen

Um einen Umstieg von R-23 auf die neu entwickelten Kohlenstoffdioxid-Gemische zu ermöglichen, sollen aktuell verwendete Anlagenkomponenten, soweit technisch und ökonomisch sinnvoll möglich, verwendet werden. Dies trifft insbesondere für die eingesetzten Verdichter und die dort verwendeten Kältemaschinenöle zu. In Rücksprache mit den Projektpartnern konnten insbesondere niedrig viskose Polyolester-Öle (POE) identifiziert werden. Da Anwendungen mit R-23 meist im Temperaturbereich bis -80 °C realisiert werden, müssen die POE eine niedrige Viskositätsgruppe (VG) sowie eine hohe Temperaturstabilität der Viskosität (VI) aufweisen. Die Viskositätsgruppen 22 und 32 sind hier technisch besonders relevant.

Für den technischen Einsatz sind die Daniel-Plots der Gemische für den Anwender von Interesse, in denen der Siededampfdruck sowie die Viskosität des Gemisches aus Öl und Kältemittel dargestellt ist. Hierzu bietet es sich an, zunächst die binären Gemische aus Öl mit einem Kältemittel zu vermessen, da sich somit bereits Rückschlüsse auf 3-Stoff-Gemische aus Öl und binärem Kältemittelgemisch schließen lassen. Eine weitere Eigenschaft, die von besonderem Interesse ist, ist die Existenz sowie die Lage von Mischungslücken. Mischungslücken sind thermodynamische Gleichgewichte von zwei flüssigen Phasen, die koexistieren. Diese können zu einer Ölrückhaltung in Sammlern oder Verdampfern von Kältemaschinen führen und sollten daher, falls technisch möglich, umgangen werden.

Um die genannten Eigenschaften zu vermessen, wurden eigene Versuchsapparaturen konstruiert. Zur Vermessung der Dampfdrücke und Mischungslücken wurde eine Glasapparatur gefertigt, welche in Abbildung 4 dargestellt ist. Sie besteht aus einem druckfesten Glas, welches in einer Apparatur fixiert ist. Mittels Sensoren können die Temperatur und der Druck innerhalb der Messzelle bestimmt werden. Zusätzlich enthält die Apparatur Anschlüsse zum Befüllen mit unter Druck stehendem Kältemittel. Die Masse an eingefülltem Öl sowie eingefülltem Kältemittel werden mittels Feinwagen bestimmt, sodass die Zusammensetzung der flüssigen Phase stets berechnet werden kann. Es wurden jeweils 4 Zellen parallel in einem Thermostat positioniert, auf konstante Temperatur temperiert und das Gemisch wurde durchmischt, um ein thermodynamisches Gleichgewicht sicherzustellen. Liegt das Gemisch einphasig vor, so kann aus Temperatur, Druck und dem Füllstand der flüssigen Phase die Konzentration an Kältemittel in der flüssigen Phase abgeleitet werden. Kommt es zu der in Abbildung 4 dargestellten Phasenseparation, wird die Separationstemperatur bestimmt, um den Beginn/das Ende der Mischungslücke zu bestimmen. Die Separation wurde mittels der Methode der Trübungstitrations bestimmt, indem die in Abbildung 4 gezeigte Trübung des Gemisches beobachtet wird.

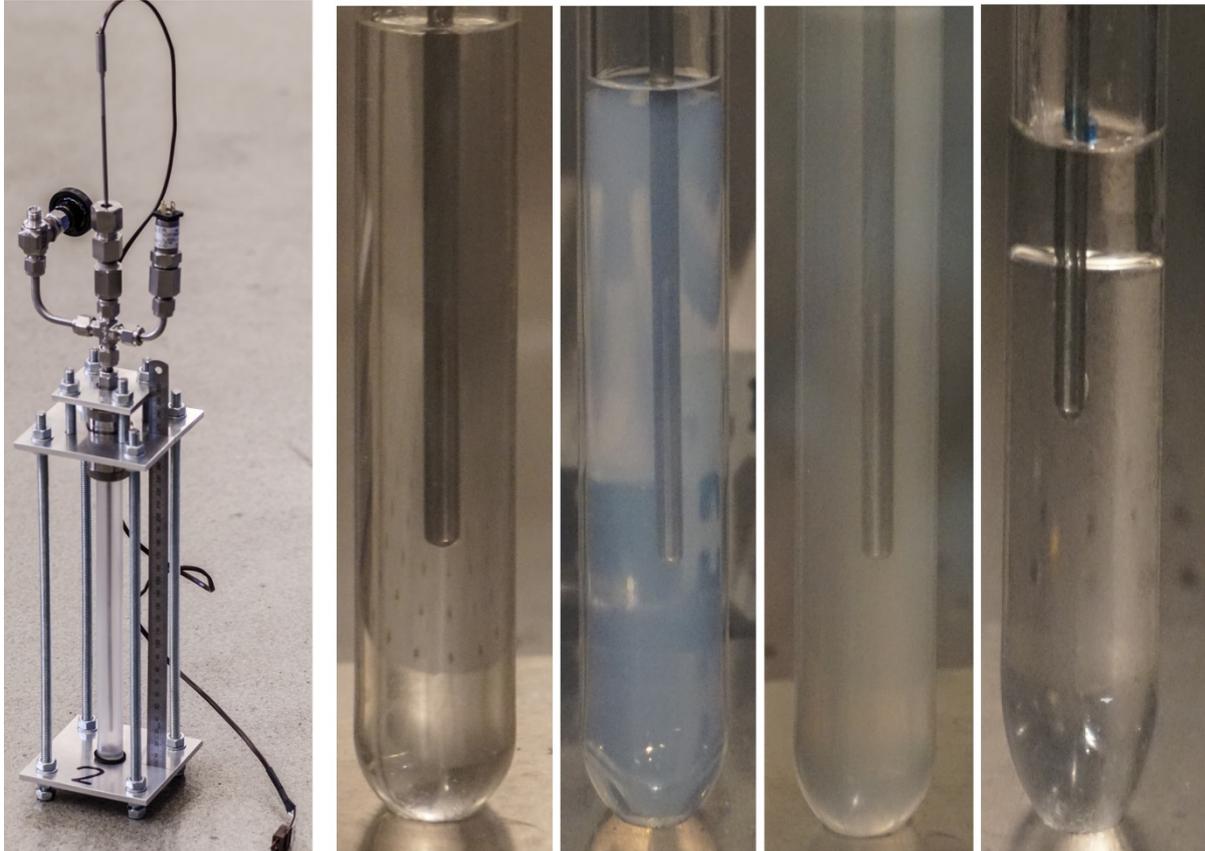
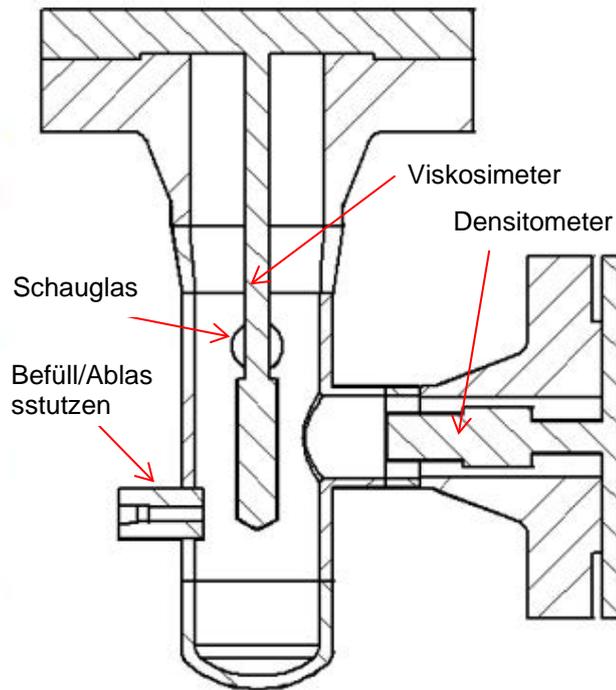
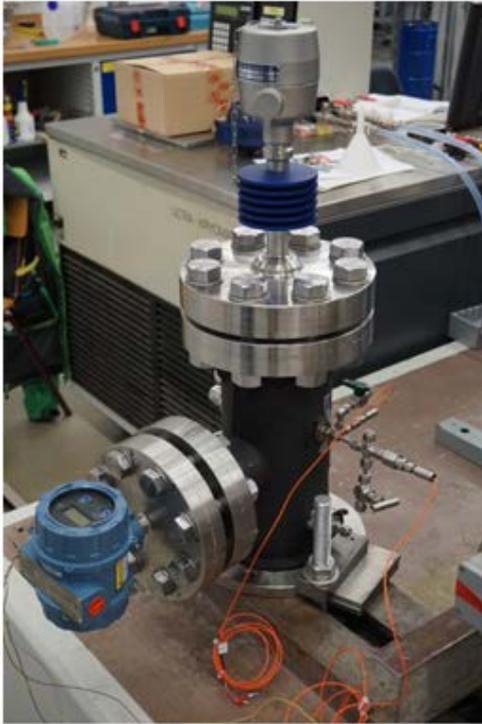


Abbildung 4 – Dampfdruckmessapparatur und Beispiel für eine Mischungslücke

Links: Ansicht einer Messzelle, Rechts: Ausbildung einer Mischungslücke in 4 Teilen, 1. Flüssiges einphasiges Gemisch, 2. Abkühlen des Gemisches führt zu einer Trübung, 3. Trübung nimmt weiter zu bei gleichbleibender Temperatur, 4. Separierte flüssige Phase auf der flüssiges Kältemittel erkennbar ist

Zur Vermessung der Viskosität und Dichte wurden ein Hochdruckbiegeschwingerviskosimeter mit Biegeschwingerdensitometer verwendet, welche in Abbildung 5 dargestellt ist. Die Apparatur besteht aus einem Doppelmantelgefäß, welches mittels eines externen Thermostaten temperiert wurde. Im Inneren befindet sich ein hochdruckfest verschweißter Drucktank in welchem sich das Öl-Kältemittel-Gemisch befand. Mittels eines Magnetrührers wurde das Gemisch während der Messung durchmischt. Von oben wurde in die Apparatur ein Biegeschwingerdensitometer integriert, welches eine hochfrequente Schwingung ausführt. Die Dämpfung der Schwingung ist proportional zur Viskosität des umgebenden Mediums. Seitlich in den Drucktank ist ein Biegeschwingerdensitometer zur Vermessung der Viskosität des Gemisches eingeführt. Es arbeitet nach einem ähnlichen Messprinzip wie das Biegeschwingerdensitometer, jedoch ändert sich hier die Eigenfrequenz des Biegeschwingers mit sich ändernder Dichte. Mittels Temperatur- und Drucksensoren konnten somit Druck, Temperatur, Dichte und Viskosität der Öle und Öl-Kältemittelgemische parallel bestimmt werden.



**Abbildung 5 – Messapparatur zur Bestimmung der Viskosität und Dichte von Öl-Kältemittel-Gemischen
Rechts: Einfaches Schnittbild der Apparatur mit Mess- und Befüllanschlüssen.**

Neben den genannten Stoffeigenschaften ist es auch von Interesse, ob bzw. wie sich das sog. Schäumverhalten von Kältemaschinenölen verhält und unter dem Einfluss von Kältemitteln ändert. Dies ist von technischer Relevanz, da es beim Anfahren von Verdichtern zu einer schnellen Druckabsenkung auf der Saugseite kommt. Als Folge wird Gas, welches im Schmierstoff gelöst ist desorbiert und es kommt zur Bildung sogenannten Kältemittelschaums. Bleibt dieser zu lange bestehen, kann es zu einer Mangelschmierung des Verdichters und somit zu vorzeitigen Ausfällen kommen. Um dieses Verhalten zu untersuchen, wurde ein Versuchsstand zur Vermessung der Oberflächen- und Grenzflächenspannung der Öle – und Öl-Kältemittelgemische nach dem Prinzip des hängenden Tropfens realisiert. Die Apparatur ist schematisch in Abbildung 6 dargestellt.

Eine druckfeste Messzelle ist in einer Temperierkammer installiert, bei welcher mittels Schaugläsern und einer Lichtquelle Fotoaufnahmen möglich sind. In der Messzelle befindet sich eine dünne Kapillare an deren Ende sich ein Tropfen aus Öl bildet, der sich in der ihn umgebenden Gasatmosphäre sättigt. Dieser Tropfen kann durch Änderung des Druckes in einem Drucktank gezielt hinsichtlich seiner Größe gesteuert werden. Durch die Änderung der Form des Tropfens kann, bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen, mittels physikalisch mathematischer Methoden nach [12] die Grenzflächenspannung bestimmt werden. Anhand dieser kann geprüft werden, ob es potentielle Gefahren des Aufschäumens gibt und wie diese vermieden/ reduziert werden können.

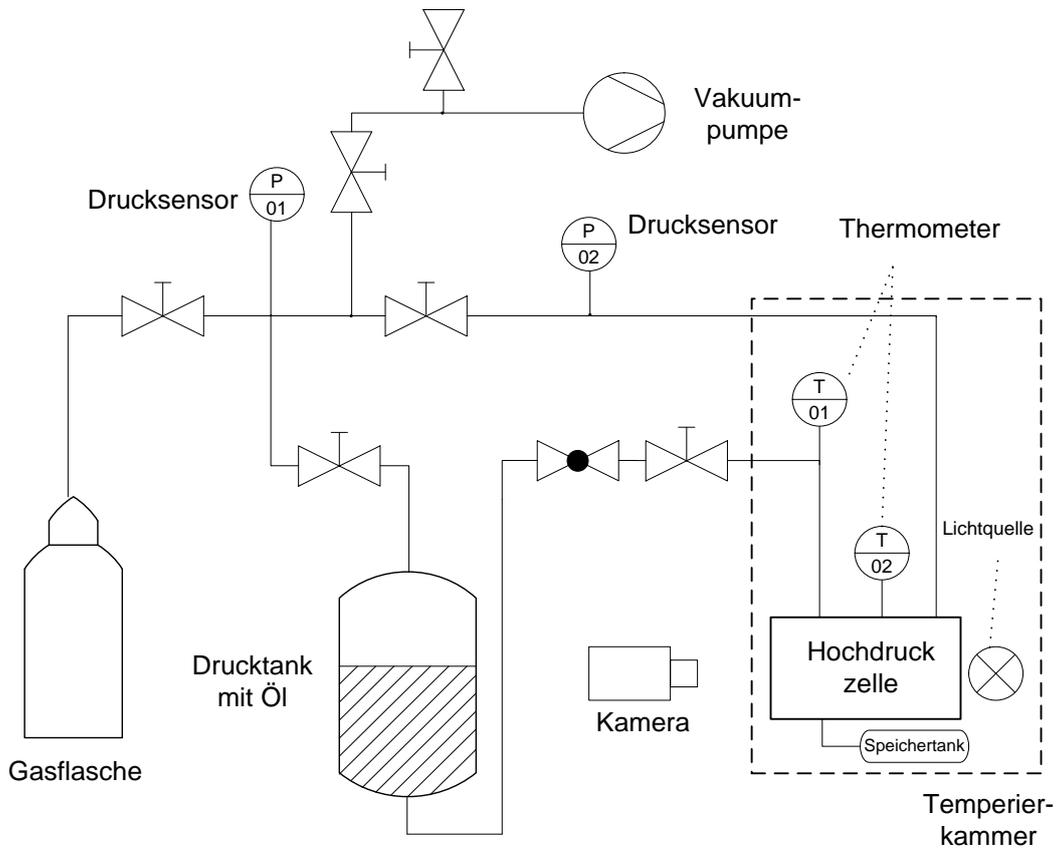


Abbildung 6 – Versuchsanlage zur Bestimmung der Grenz- und Oberflächenspannung der Öl- und Öl-Kältemittel-Gemische

In Rücksprache mit den Projektpartnern wurden die technisch relevanten Bereiche für die Untersuchung festgelegt. Die meisten eingesetzten Maschinen werden für Drücke bis etwa 25 bar eingesetzt. Der Temperaturbereich ist je nach Anwendung stark schwankend, wobei der Bereich von – 50 bis + 70 °C für alle Maschinen stets enthalten ist. Für die Untersuchungen wurden die 3 Öle, nach Tabelle 1, in Interaktion mit Kohlenstoffdioxid und Ethen untersucht.

Tabelle 1 – Untersuchte Kältemaschinenöle

Fluid	Bezeichnung / Abkürzung	Lieferant / Hersteller
Fuchs Reniso Triton SEZ 32	SEZ 32	Fuchs Schmierstoffe GmbH
Fuchs Reniso Triton SEZ 22	SEZ 22	Fuchs Schmierstoffe GmbH
Emkarate RL32-3MAF	EMK 32	Lubrizol Limited

3.2. Dampfdruck- und Mischungslückenmessungen

Der Dampfdruck eines Öl-Kältemittel-Gemisches und die Lage der Mischungslücken sind von technischer Bedeutung, da sie Einfluss auf den Transport von Kältemaschinenöl innerhalb der Kältemaschine und evtl. Rückhaltungs-/Verschleppungseffekte des Öles zur Folge haben können.

Hierbei wird angestrebt, dass im relevanten Bereich, typischerweise von 100 bis etwa 70 Masse% Öl (entspricht einem Massenanteil Kältemittel in der flüssigen Phase von $0,3 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$), keine Mischungslücken vorliegen und die Löslichkeit des Kältemittels nicht zu einer zu starken Reduktion der Viskosität bei höheren Temperaturen führt. Exemplarisch sind die Messergebnisse der Dampfdruckmessungen für SEZ32 in Abbildung 7 und Abbildung 8 dargestellt. Die Messergebnisse sind für SEZ22 und EMK32 ähneln denen von SEZ32. Daher werden im Folgenden nur die Ergebnisse für SEZ32 diskutiert.

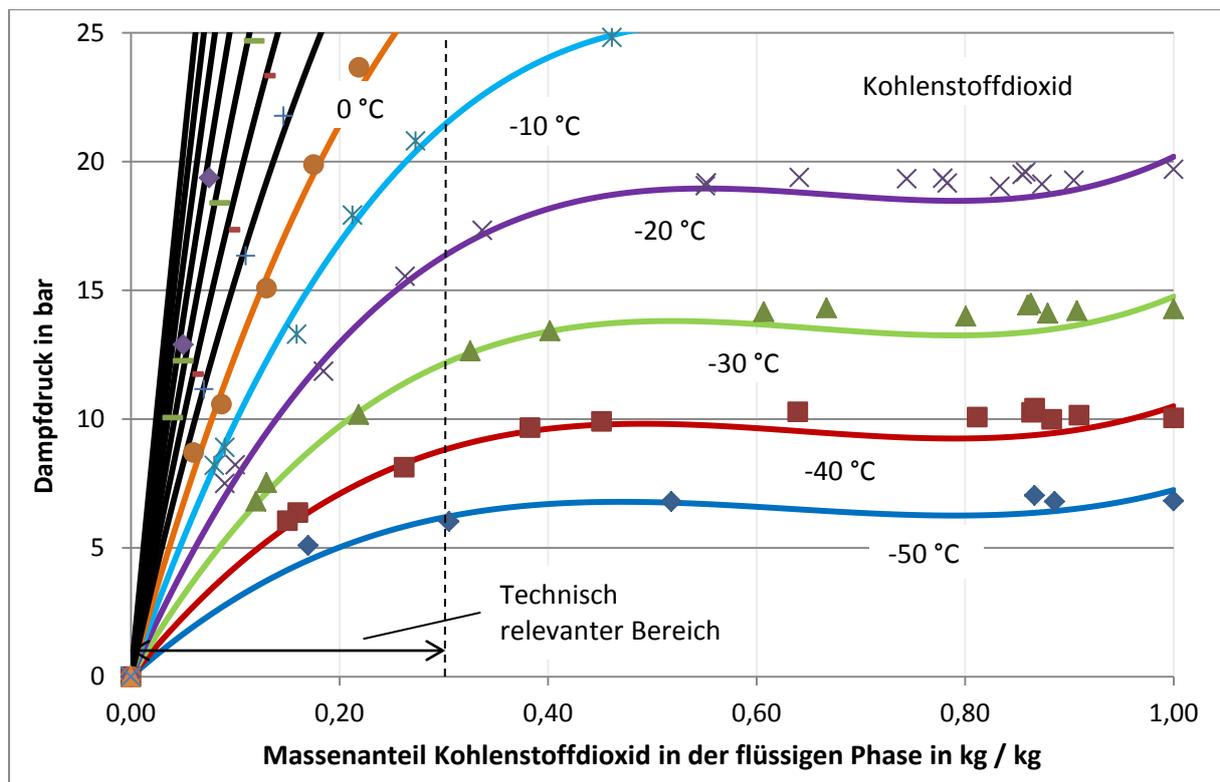


Abbildung 7 – Dampfdruckmessungen für SEZ32 mit Kohlenstoffdioxid

Aus den Messungen wird ersichtlich, dass in dem technisch relevanten Bereich von 0 bis 25 bar für Konzentrationen an Kältemittel in der flüssigen Phase bis $0,3 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ für Kohlenstoffdioxid keine Mischungslücken vorliegen. Diese traten erst bei Drücken größer 30 bar und Temperaturen von etwa 12 °C auf. Der technisch relevante Bereich kann mittels Dampfdruckgleichungen von Cavestri [13] gut beschrieben werden (Kurven in Abbildung 7). Die Berechnungsgleichungen neigen bei Konzentrationen größer $0,4 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ zum Schwingen. Aufgrund der nicht vorhandenen Mischungslücken kann davon ausgegangen werden, dass es durch den eingesetzten Arbeitsstoff Kohlenstoffdioxid zu keiner Verschleppung und Anlagerung von Öl im Verdampfer kommt.

Die Messergebnisse für SEZ32 mit Ethen sind in Abbildung 8 dargestellt. Im technisch relevanten Bereich liegen keine Mischungslücken vor. Diese treten jedoch bei Konzentrationen von etwa $0,35 \text{ kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ auf.

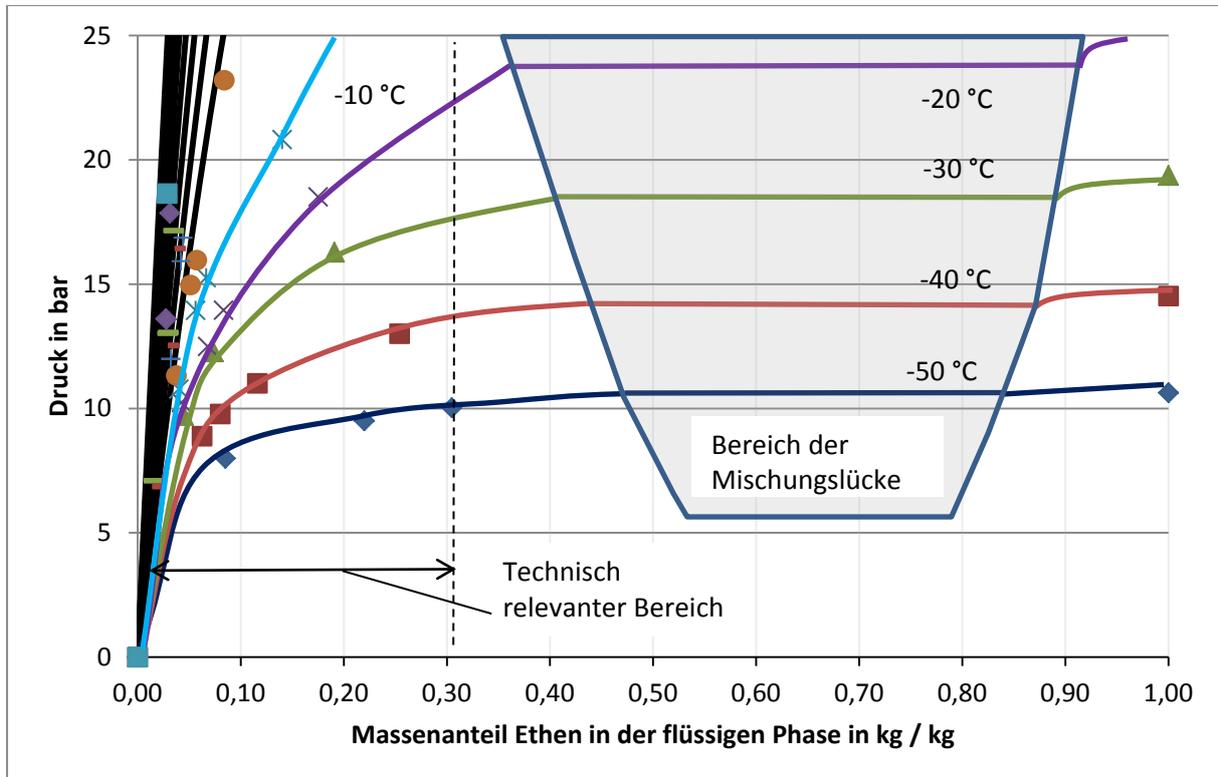


Abbildung 8 – Dampfdruckmessungen für SEZ32 mit Ethen

Wie in Abbildung 9 dargestellt, unterscheiden sich die Mischungslücken der untersuchten Öle. Insbesondere das untersuchte SEZ22 kann bei Temperaturen über -10 °C zu Mischungslücken führen. Vorteilhaft ist hierbei, dass die Mischungslücke im Bereich hoher Kältemittelkonzentrationen ist, sodass Effekte der Ölverschleppung, nicht auftreten können. Die Löslichkeit bei höheren Temperaturen ist sehr gering, so dass bei Temperaturen ab etwa 30 °C von quasi reinem Öl ausgegangen werden kann. Die Kombination der Mischungslücken von Kohlenstoffdioxid und Ethen legt nahe, dass für den technisch relevanten Bereich keine Mischungslücken vorliegen können.

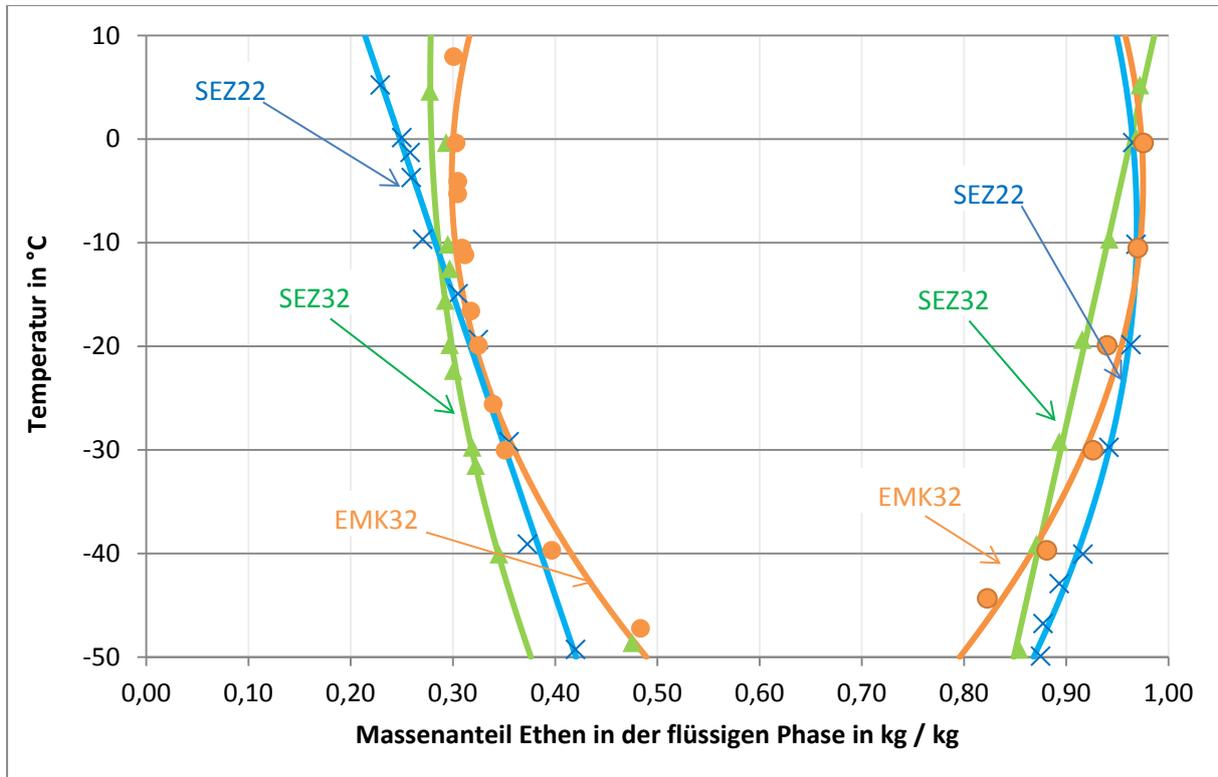


Abbildung 9 – Mischungslücken der untersuchten Kältemaschinenöle mit Ethen

Aus den Messergebnissen der Dampfdruck- und Mischungslückenmessung lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

- Kohlenstoffdioxid führt aus thermodynamischer und technischer Sicht zu keinen erkennbaren anlagentechnischen Problemen mit den eingesetzten POE.
- Ethen führt aus thermodynamischer und technischer Sicht zu keinen erkennbaren anlagentechnischen Problemen mit den eingesetzten POE.
- Die beiden zuvor genannten Aussagen treffen auch für Gemische aus Kohlenstoffdioxid und Ethen zu.
- Mischungslücken treten im technisch relevanten Bereich nicht auf.
- Sollten Mischungslücken bei tiefen Temperaturen durch Ethen entstehen, z.B. durch anlagenbedingte kurzzeitige Änderungen der Anlagenparameter, können diese aufgrund der geringen Viskosität der kältemittelreichen flüssigen Phasen leicht zurück in den Verdichter transportiert werden.
- Die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid ist im Vergleich zu Ethen höher, was sich in einem höheren Anteil in der flüssigen Phase bei gleichem Druck- und Temperatur zeigt.

- Durch die größere Löslichkeit von Kohlendioxid im Vergleich zu Ethen kann es zu Refraktionierung (Änderung der Konzentration des Kältemittels durch partielle Absorption einer Komponente im Öl) kommen.
- Um Refraktionierung zu verhindern, sollte insbesondere im Stillstand der Anlage eine Ölsumpfheizung im Verdichter verwendet werden.

3.3. Viskositätsmessungen

Die kinematische Viskosität eines Öl-Kältemittel-Gemisches ist von technischer Bedeutung, da sie Einfluss auf den Transport von Kältemaschinenöl sowie die Schmierwirkung des Öles an beanspruchten Flächen hat. Hierbei muss die Viskosität im tiefen Temperaturbereich niedrig genug sein, um einen Rücktransport in den Verdichter und bei hohen Temperaturen noch hoch genug sein, um die Schmierung des Verdichters zu gewährleisten. Wie bereits im Abschnitt 3.2 erwähnt, werden nur die Ergebnisse des Öles SEZ32 dargestellt und diskutiert. Die Aussagen lassen sich analog auf SEZ22 und EMK32 übertragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 dargestellt. Wie zu erkennen ist, nimmt die Viskosität mit steigender Temperatur und sinkendem Anteil von Öl in der flüssigen Phase ab.

Beachtet man den technisch interessanten Bereich aus Abbildung 7 und Abbildung 8, so liegt die Viskosität im Bereich größer $8 \text{ mm}^2/\text{s}$, was nach Erfahrungswerten für Hubkolbenverdichter mit ähnlichen Einsatzbedingungen, für eine Mindestschmierung ausreichend ist. Bei niedrigeren Temperaturen steigt die Löslichkeit von Kältemittel in der flüssigen Phase derart an, dass sie niedrig genug für den Rücktransport in den Verdichter ist. Aus technischer Sicht kann es jedoch vorkommen, dass es nach dem Stillstand des Verdichters zu einer erhöhten Konzentration von Kältemittel im Ölsumpf kommt. Dies kann die Viskosität erheblich herabsenken und stellt somit eine potentielle Schadens- und Gefahrenquelle dar. Es wird daher empfohlen (siehe auch Abschnitt 5) Verdichter mit integrierter Ölsumpfheizung zu verwenden. Aus den Ergebnissen zeigt sich, dass die Gemische aus Sicht der Viskosität, für den technischen Einsatz geeignet sind. Als Berechnungsansätze für die Viskosität, können Algorithmen nach Arnemann [14] verwendet werden.

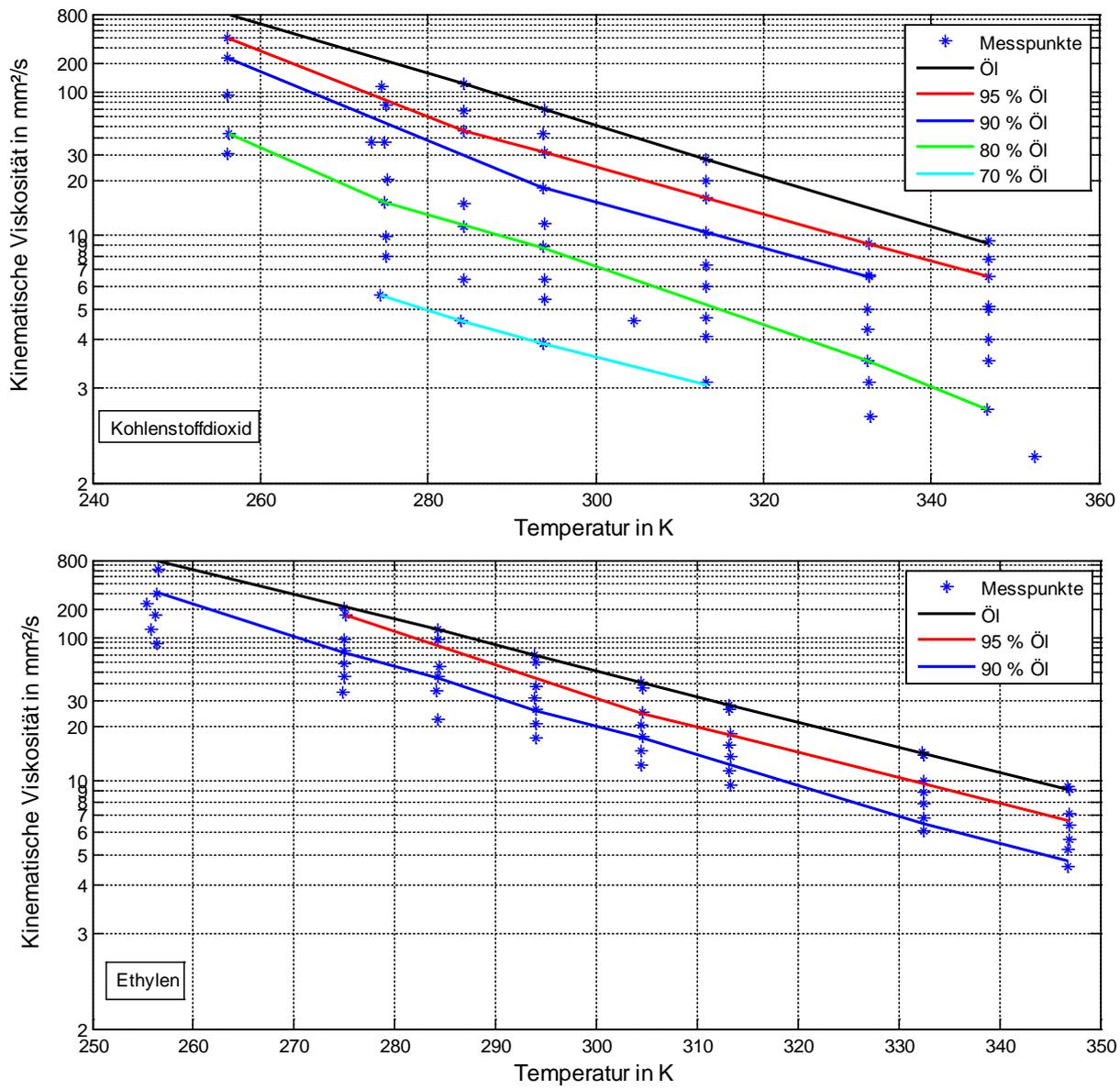


Abbildung 10 – Gemessene kinematische Viskositäten von SEZ32 im Gemisch

3.4. Oberflächen- und Grenzflächenspannungsmessungen

Die Grenzflächenspannung von Öl-Kältemittel-Gemischen beeinflusst das Haftungsverhalten dieser Gemische an Oberflächen und somit auch den Öltransport, die Schmierung und den Ölwurf innerhalb einer Kältemaschine. Zusätzlich hat sie einen Einfluss auf das sog. Schäumverhalten von Öl-Kältemittel-Gemischen, was insbesondere beim Anfahren von Verdichtern beobachtet werden kann. Die Grenzflächenspannung sollte niedrig genug sein, um Effekte des Schäumens zu reduzieren und gleichzeitig groß genug sein, um auf Oberflächen zu haften. Wie bereits im Abschnitt 3.2 und 3.3 werden exemplarisch die Ergebnisse mit SEZ32 dargestellt, da die Ergebnisse mit den anderen untersuchten Ölen sehr ähnliche Ergebnisse lieferten, siehe Abbildung 11. Es wird eine reduzierte

Form der Grenzflächenspannung nach Gleichung (1) dargestellt, mit a der Laplace-Konstante, σ der Grenzflächenspannung, ρ_{liq} der Dichte der flüssigen Phase, ρ_{vap} der Dichte der dampfförmigen Phase und g der Fallbeschleunigung.

$$a \equiv \sqrt{\frac{\sigma}{(\rho_{liq} - \rho_{vap}) \cdot g}} \quad (1)$$

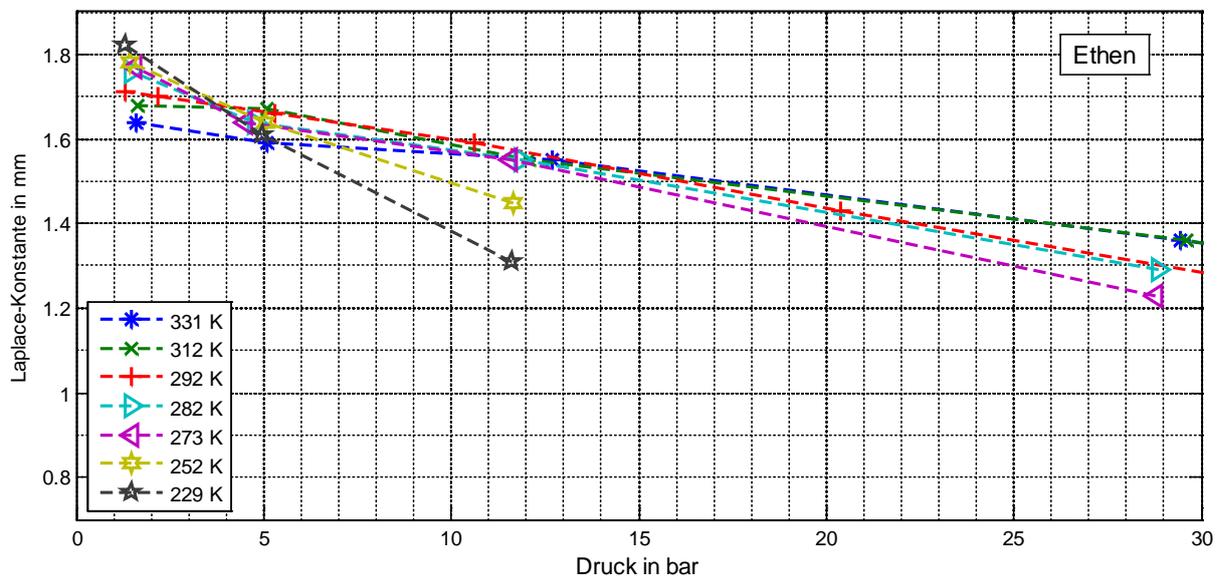
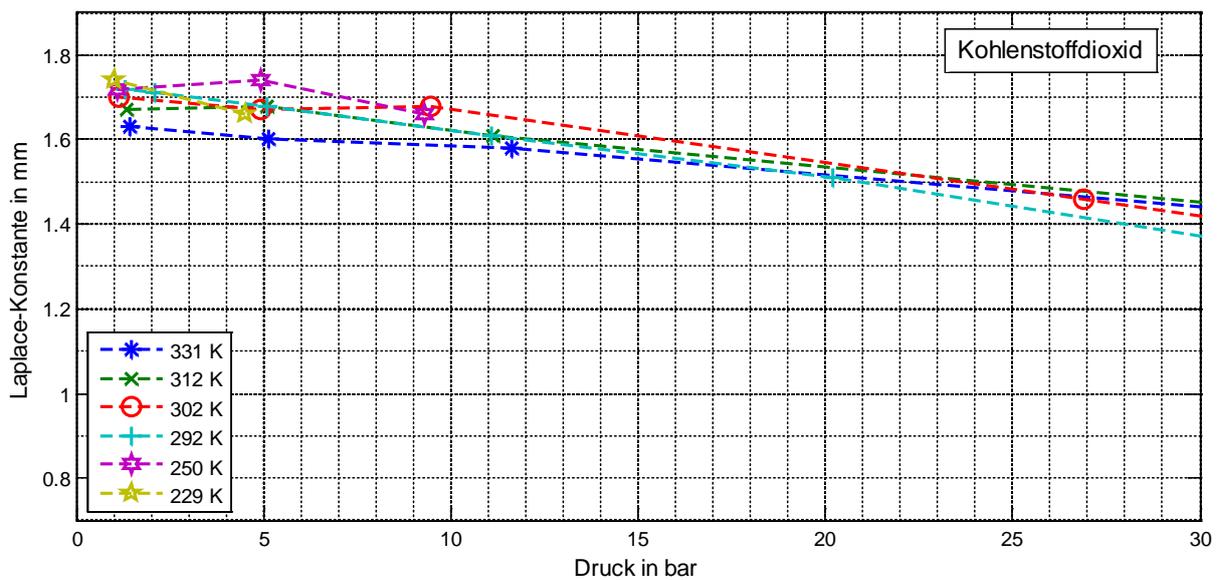


Abbildung 11 – Grenzflächenspannung von SEZ32 im Gemisch

Die Ergebnisse wurden bereits in [15], [16] und [17] veröffentlicht. Vergleichsmessdaten mit R-23 für die Grenzflächenspannung lagen nicht vor. Die Messungen zeigen, dass die Oberflächenspannung der Öle mit steigender Temperatur abnimmt (siehe Druckbereich gegen 0 bar). Gleichzeitig steigt mit

steigendem Druck die Löslichkeit des Kältemittels in der flüssigen Phase, vgl. Abbildung 7 und Abbildung 8, was bei isothermen Messungen zu einer reduzierten Grenzflächenspannung führt. Im Gemisch mit Ethen zeigt sich eine Überschneidung der Kurven bei etwa 5 bar. Dies bedeutet, dass sich ab einem Druck von etwa 5 bar sich die Effekte von Temperatur (mit steigender Temperatur nimmt die Grenzflächenspannung ab) und Löslichkeit (mit steigendem Anteil an Kältemittel in der flüssigen Phase nimmt die Grenzflächenspannung ab) aufheben. Diese Effekte treten bei Kohlenstoffdioxid erst bei Drücken von etwa 22 bar auf. Ein Grenzwert für die Laplace-Konstante, welche technisch nicht unterschritten werden sollte, kann zunächst nicht mit einem klaren Wert definiert werden. Die Abnahme der Laplace-Konstante führt aber zu einer nahezu proportionalen Abnahme der zu erwartenden Schichtdicken an Öl auf Oberflächen. Wird als Referenz das reine Öl verwendet (entspricht einem Wert von etwa 1,8 bis 1,6 mm), sollte ein Grenzwert von 1 mm für die Gemische aus konservativer Betrachtung heraus, nicht unterschritten werden. Diese Werte treten bei Ethen und Kohlenstoffdioxid erst im nicht technisch relevanten Bereich auf. Aus Sicht der Grenzflächenspannung kann daher davon ausgegangen werden, dass die Gemische geeignet für den technischen Ersatz von R23 sind.

3.5. Zusammenfassung der Stoffdatenmessergebnisse

Die Messergebnisse der Stoffdatenmessungen zeigen, dass sich keine direkten zu erwartenden Probleme aus den Stoffeigenschaften des Öl-Kältemittel-Gemisches ergeben. Es konnten keine chemischen Veränderungen des Öls durch die Einwirkung des Kältemittels bei zu erwartenden thermischen Randbedingungen festgestellt werden. Hierbei ist anzumerken, dass die Laborbedingungen der Tests in realen Anlagen unter Umständen nicht komplett nachgebildet werden. Für die Untersuchungen wurden Tests in Anlehnung an sog. Sealed Tube Test's vorgenommen und eine künstliche Alterung des Öles simuliert. Eine war keine deutliche Änderung der Eigenschaften des Öles bei diesen Tests erkennbar.

Die Dampfdruckkurven der Gemische im technisch relevanten Bereich ermöglichen durch eine ausreichend hohe Löslichkeit des Kältemittels im Öl, dass ein Öltransport zurück in den Verdichter und eine ausreichender Schmierung des Kompressors gewährleistet sind. Die Lage der Mischungslücken ist als unproblematisch einzustufen, da diese im technisch relevanten Bereich nicht auftreten. Bei Gemischen aus Kohlenstoffdioxid und Ethen sind die Mischungslücken zwischen denen der jeweiligen Reinstoffinteraktionen mit dem Schmierstoff, was bedeutet dass die Gemische ebenfalls im technisch relevanten Bereich keine Mischungslücken aufweisen. Mischungslücken sind daher erst bei Drücken über 25 bar von physikalischer aber nicht von der im diesem Projekt betrachteten technischen Relevanz. Im Vergleich mit dem bisher verwendeten Kältemittel R-23 nach Messdaten von [18] zeigt sich, dass für das Gemisch Kohlenstoffdioxid-Ethen die Mischungslücken deutlich kleiner und als technisch weniger problematisch einzustufen sind als bei R-23. Die Mischungslücken sollten jedoch hinsichtlich des Anfahr- und Stillstandsverhaltens der Anlagen insofern berücksichtigt

werden, dass der Einsatz von Ölsumpfheizungen zwingend empfohlen wird. Dies ist auch wichtig, um eine Refraktionierung des Kältemittels in Folge der besseren Absorption von Kohlenstoffdioxid im Schmierstoff im Vergleich zu Ethen und daraus folgender Konzentrationsänderung zu vermeiden.

Im Vergleich der Viskositätsdaten von SEZ32 und R-23 nach [18] mit SEZ32 und Ethen sind nur geringe Unterschiede erkennbar. Durch die erhöhte Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid im Vergleich zu R-23 kommt es zu einer erhöhten Reduktion der Viskosität bei niedrigen Temperaturen, was jedoch als positiv hinsichtlich der Ölrückführung in den Kompressor interpretiert werden kann. Bei höheren Temperaturen, nimmt die Löslichkeit jedoch sehr schnell ab, was die Viskosität erhöht und somit eine Mindestviskosität gewährleistet. Diese Aussagen lassen sich analog auf Gemische aus Kohlenstoffdioxid-Ethen mit den eingesetzten Schmierstoffen übertragen. Um die Schmierung des Kompressors sicherzustellen, sollten Öle mit einer Mindestviskosität von 32 mm²/s (entspricht cSt) bei 40 °C verwendet werden, da sich bei VG22 Ölen im technisch relevanten Bereich, teilweise Viskositäten kleiner 4 cSt zeigten. Diese Viskositäten sind in Abhängigkeit der Verdichterbauart zu niedrig. Wie auch bzgl. der Dampfdruckdaten wird der Einsatz einer Ölsumpfheizung empfohlen, um zu niedrige Viskositäten beim Anfahren des Verdichters nach längerem Stillstand zu vermeiden.

Die Grenzflächenspannungen der Gemische liegen im technisch relevanten Bereich bei Werten von 1,8 bis 1,2 mm für die Laplace-Konstante. Für die Oberflächenspannungen der Öle ergeben sich somit Werte von 38 bis 21 mN/m im Temperaturbereich von -50 bis + 80 °C. Diese sind ausreichend hinsichtlich der Schichtdickenbildung und gering genug zur Reduktion der Ölschaumbildung. Aufgrund der Ähnlichkeit der Verläufe von Kohlenstoffdioxid mit SEZ32 im Vergleich zu SEZ32 mit Ethen, ergeben sich auch für Gemische aus Kohlenstoffdioxid-Ethen mit den eingesetzten Schmierstoffen sehr ähnliche Verläufe der Grenzflächenspannungen.

Bei der Betrachtung der Messdaten muss beachtet werden, dass die Messergebnisse unter Laborbedingungen aufgenommen wurden. Die Öle wurden zur Vorbereitung der Messung entgast, um gelöste Fremdgase und Feuchtigkeit zu entfernen. Insbesondere Wasserdampf kann sich negativ auf die thermodynamischen und chemischen Eigenschaften der Gemische auswirken, weswegen eine entsprechende Vorbereitung der eingesetzten Schmierstoffe empfohlen wird. Ähnliche Aussagen lassen sich hinsichtlich der Qualität der eingesetzten Kältemittel treffen. Für die vorgenommenen Untersuchungen wurde eine Reinheit der Gase für Kohlenstoffdioxid größer 99,9 % und Ethen größer 99,5% sichergestellt. Fremdgase mit hohen Tripeltemperaturen oder niedrigen Dampfdrücken, können sich ähnlich wie Wasserdampf negativ auf das Anlagenverhalten und die thermodynamischen Eigenschaften auswirken. Insbesondere Verunreinigungen des Kohlenstoffdioxids können die Tripeltemperatur des Gemisches anheben und somit den Einsatzbereich des Gemisches verschlechtern. Dies ist auch bei synthetischen Gasen wie R-41 zu beachten.

4. Experimentelle Untersuchung des Gemisches Kohlenstoffdioxid-Ethen im Anlagendauertest

4.1. Experimentelle Randbedingungen für den Dauertest

Für den Dauertest wurde eine Temperierkammer des Kooperationspartners Vötsch Industrietechnik GmbH verwendet. An dieser Anlage (siehe Abbildung 12) wurde bereits in der ersten Projektphase in einem Shake-Down-Test der prinzipielle Funktionsnachweis des Gemisches Kohlenstoffdioxid-Ethen geliefert.

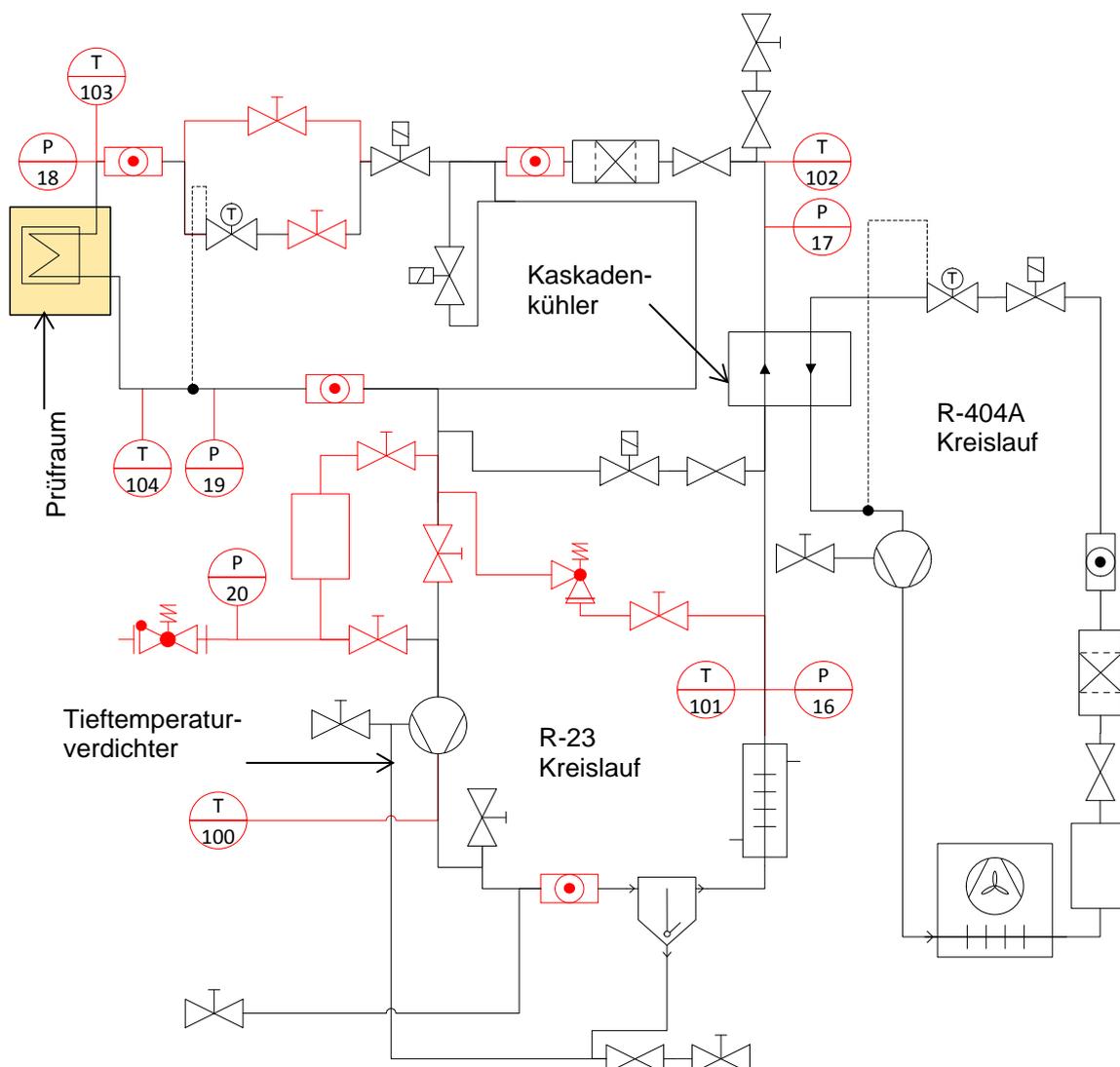


Abbildung 12 – Schaltbild der untersuchten Temperierkammer

Es handelt sich um eine zweistufige Kältekaskade mit dem Kältemittel R-404A in der ersten Stufe und R-23 in der zweiten (Tieftemperatur) Stufe. Das Kältemittel R-23 wird in der Tieftemperaturstufe mittels des Tieftemperaturverdichters auf Drücke unterhalb von 25 bar verdichtet, in einem ersten

Wärmeübertrager enthitzt, und anschließend in einem Kaskadenkühler kondensiert. Über ein thermostatisches Expansionsventil wird das Kältemittel in den Verdampfer gespritzt, wo es verdampft und somit die Kälteleistung zur Verfügung stellt. Um verschiedene Effekte der Anlage sowie den Dauertest zu überwachen, wurden Umbauten an dem System vorgenommen, welche in Abbildung 12 rot dargestellt sind. Diese beeinflussen im Wesentlichen nicht das Anlagenverhalten sondern dienen primär der Überwachung und einfachen Kontrolle des Systems für den Dauertest. So wurde unter anderem ein Sammler auf der Saugseite der Tieftemperaturstufe installiert, um die Füllmenge im System schnell und einfach ändern und Gasproben zur Analyse entnehmen zu können. Im Betrieb der Anlage wurde dieser im By-Pass betrieben, sodass er keinen Einfluss auf das Anlagenverhalten hatte. Der Einsatzbereich der Temperierkammer ist für Prüfraumtemperaturen von +180 bis – 72 °C. Die Bestandsanlage enthält 300 g R-23. Vor dem eigentlichen Dauertest wurde überprüft, wie sich die Anlage bei unterschiedlichen Füllmengen und Konzentrationen an Kohlenstoffdioxid verhält. Nach Auswertung dieser Messungen wurde der Verdichter ausgetauscht, ein Dauertest von 1.500 Betriebsstunden durchgeführt und anschließend der Verdichter untersucht.

Für den Dauertest wurde ein Temperaturablaufprogramm definiert, welches über der sonst üblichen Belastung, solcher Temperierkammern liegt. Der Ablaufplan ist in Abbildung 13 dargestellt. Zunächst wird der Prüfraum auf 180 °C aufgeheizt und anschließend auf die minimale Betriebstemperatur von - 72 °C abgekühlt. Diese Temperatur wird 24 h gehalten und anschließend für 8 h auf +23 °C erhöht. Es folgt eine weitere Abkühlungsphase auf -72 °C und anschließend wieder eine Aufheizphase auf +180 °C. Dieser Prozess wurde im Rahmen der 1.500 Betriebsstunden dauerhaft wiederholt. Ziel des Dauertests war es, eine erhebliche thermische Belastung des Verdichters und des Öles zu erzeugen, um somit Alterungsprozesse zu beschleunigen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Abschnitten 4.2 bis 4.3 dargestellt.

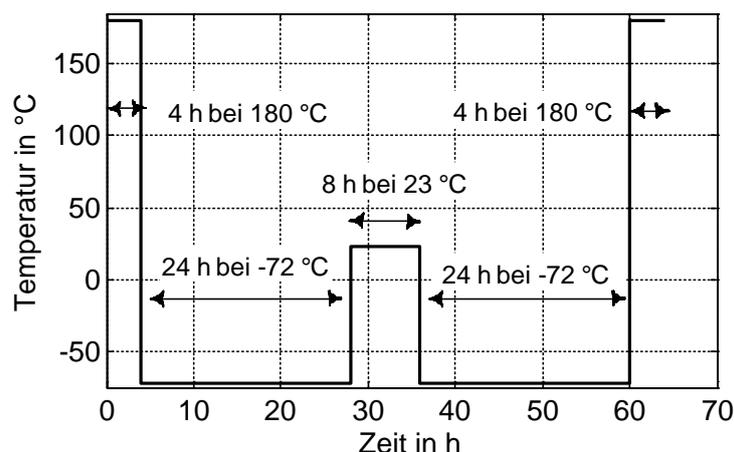


Abbildung 13 – Temperaturablaufplan für den Dauertest

4.2. Füllmengen- und Konzentrationsauswirkung auf das Anlagenverhalten

Vor dem vorgenommenen Dauertest wurde zunächst untersucht, wie sich unterschiedliche Konzentrationen und Füllmengen auf das Anlagenverhalten der untersuchten Temperierkammer auswirken. Als Zielsetzung sollte die Kombination mit der höchsten Kälteleistung identifiziert werden, um diese Kombination im Dauertest näher zu untersuchen. Gleichzeitig erlauben diese Untersuchungen Rückschlüsse für den Umstieg anderer Maschinen von R-23 auf das Gemisch Kohlenstoffdioxid-Ethen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Abbildung 14 dargestellt. Hervorgehoben sind Messungen mit Füllmengen kleiner 150 g, welche nach der gültigen Norm DIN EN 378 zu keinen Besonderheiten bzgl. der Aufstellungsbedingungen führen.

Tabelle 2 – Messergebnisse der Leistungsmessung der untersuchten Temperierkammer mit Gemischen aus Kohlenstoffdioxid-Ethen

Fluid	Füllmenge in g	x_{1150} in mol% *	$\frac{Q}{Q_{R23}}$ **	Fluid	Füllmenge in g	x_{1150} in mol% *	$\frac{Q}{Q_{R23}}$ **
R-23	300	0	100,0	R744-R1150	155	75	48,6
Ethen	114	100	50,5	R744-R1150	165	75	45,7
Ethen	120	100	51,6	R744-R1150	175	75	48,2
Ethen	130	100	50,9	R744-R1150	150	78	14,3
Ethen	140	100	46,8	R744-R1150	200	78	47,4
Ethen	150	100	42,5	R744-R1150	250	78	34,8
R744-R1150	150	68	33,5	R744-R1150	100	80	25,3
R744-R1150	200	68	47,9	R744-R1150	150	80	40,1
R744-R1150	250	68	35,6	R744-R1150	200	80	36,4
R744-R1150	150	72	45,6	R744-R1150	250	80	29,7
R744-R1150	200	72	50,8	R744-R1150	150	84	49,0
R744-R1150	250	72	28,3	R744-R1150	200	84	44,7
R744-R1150	105	75	42,2	R744-R1150	250	84	30,6
R744-R1150	115	75	48,8	R744-R1150	100	88	49,2
R744-R1150	125	75	51,0	R744-R1150	150	88	43,4
R744-R1150	135	75	54,7	R744-R1150	200	88	28,4
R744-R1150	140	75	51,9	R744-R1150	250	88	23,7
R744-R1150	145	75	53,5	R744-R1150	155	75	48,6

*Molanteile Ethen im Gemisch; ** Gemessene Kälteleistung im Vergleich zur Kälteleistung von R-23 in %

Zur Bestimmung der Kälteleistung wurde eine Abkühlung von +180 °C auf -72 °C in Anlehnung an die Norm DIN EN 60068-3-5 untersucht. Bei dieser wird die Abkühlgeschwindigkeit (in einem Teilbereich des Temperaturbereiches der Temperierkammer) bestimmt, welche als Maß für die Kälteleistung

verwendet werden kann. In Anlehnung an diese Abkühlgeschwindigkeit wurden die Abkühlgeschwindigkeiten der Gemische in Relation zur Bestandsanlage mit R-23 bestimmt.

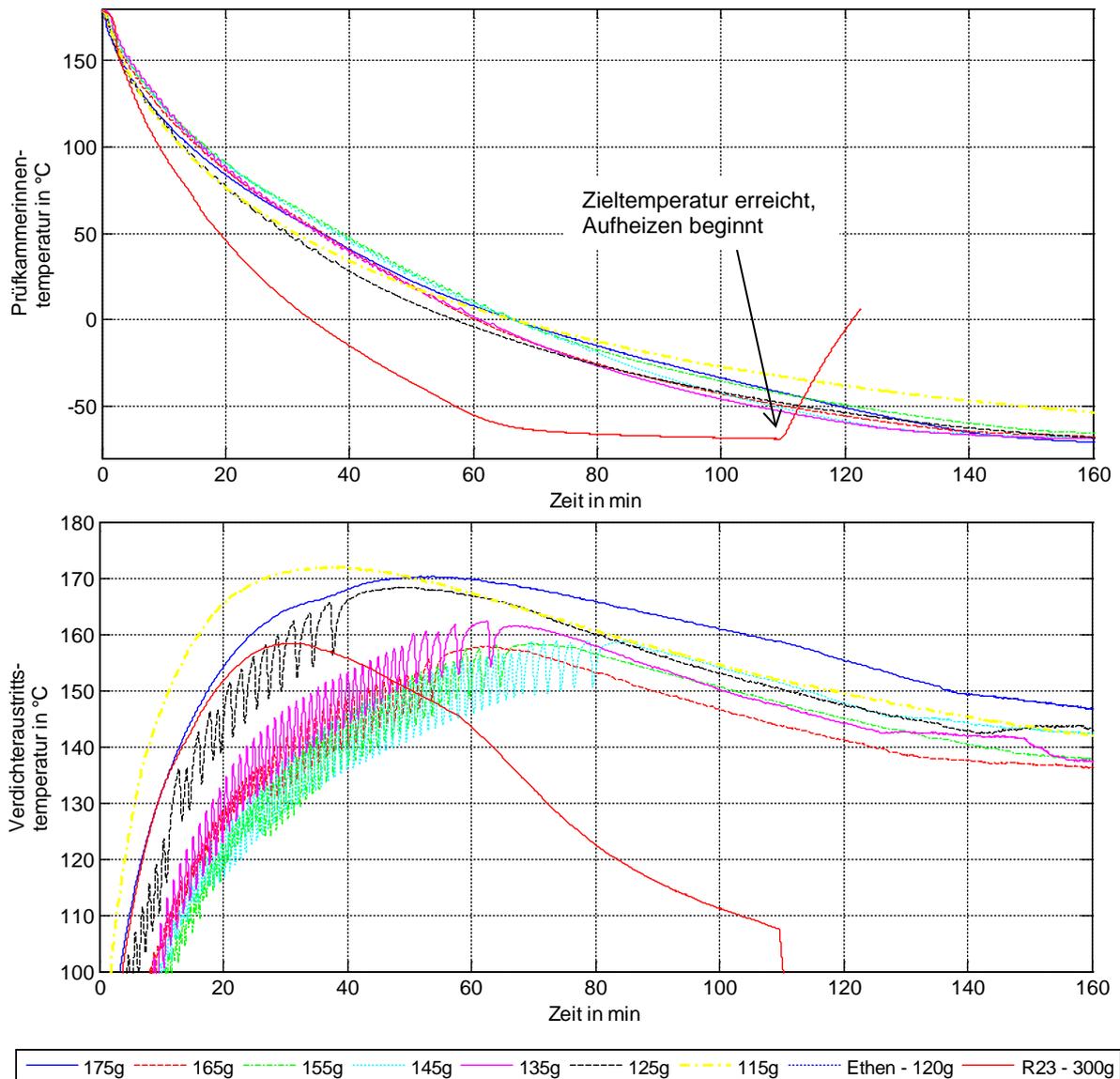


Abbildung 14 – Ergebnisse der Leistungsmessung in graphischer Form

Dargestellt der einfache Abköhlfall von 180 °C auf – 72 °C Zieltemperatur mit 75 % Ethen-Gemischen, reinem Ethen (120 g) und R-23

Gegenüber reinem Ethen zeigen sich für das Gemisch Kohlenstoffdioxid-Ethen zunächst nur geringe Vorteile. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass der Dampfdruck von Ethen höher liegt als jener von Kohlenstoffdioxid, was zu deutlich höheren Verdichtungsdrücken und tendenziell höheren Verdichtungsendtemperaturen führt. Gleichzeitig ist die effektive Masse an Ethen im Gemisch mit Kohlenstoffdioxid weiter reduziert, was das Gefährdungspotential solcher Gemische noch weiter verringert. Die Kälteleistungen liegen bei bis zu 55 % von R-23. Im Abköhlbereich von +180 bis 50 °C zeigten sich nur geringfügig reduzierte Leistungen gegenüber R-23. Insbesondere im

Temperaturbereich von -30 bis -72 °C zeigten sich deutlich geringere Kälteleistungen im Vergleich mit R-23. Vergleicht man die Kälteleistungen der Gemische hinsichtlich des Einflusses der Ethenkonzentration, sind nur geringe Unterschiede bzgl. der Kälteleistung in Abhängigkeit der Konzentration erkennbar. Als deutlicherer Einflussfaktor konnte die Füllmenge identifiziert werden, was im Wesentlichen aus dem nicht vorhandenen Flüssigkeitssammler dieser Maschine folgte. Hierzu ist anzumerken, dass durch kleinere Änderungen an der Kältekaskade deutliche Erhöhungen der Kälteleistung realisierbar sind welche im Abschnitt 5 diskutiert werden. Die beste Kälteleistung ließ sich mit einem Gemisch aus Kohlenstoffdioxid-Ethen mit einer Füllmenge von 135 g und einem Molanteil Ethen von 75 % realisieren, welches auch für den Dauertest (siehe Abschnitt 4.3) verwendet wurde.

Abbildung 14 zeigt ausgewählte Messergebnisse der Leistungsmessung für den Abkühlfall von +180 °C auf -72 °C und das halten dieser Temperatur für 2 min für Gemische mit 75 mol% Ethen, reinem Ethen und zum Vergleich R-23. Anschließend erfolgte die Aufwärmung auf Raumtemperatur. Gezeigt werden die Verdichtungsendtemperatur, gemessen mit einem Anlegefühler am Druckgasstutzen des Verdichters, und die Prüfraumtemperatur der untersuchten Temperierkammer. Wie zu erkennen ist, werden mit den Gemischen deutlich höhere Verdichtungsendtemperaturen als mit R-23 erreicht. Dies wirkt sich negativ auf den Verdichtungsprozess aus, erhöht das Verschleißpotential und kann bei Temperaturen oberhalb von +130 °C bei längerer Anwendung zu einem chemischen Zersetzen des Öles und somit zu dessen Alterung führen.

Besonders auffällig ist, dass bei den untersuchten Gemischen die Verdichtungsendtemperatur auch bei tieferen Prüfraumtemperaturen, bei denen die Verdichtungsendtemperatur mit R-23 deutlich absinkt, auf konstant hohem Niveau verbleibt. Dies kann auch im Zusammenhang mit der reduzierten Kälteleistung gebracht werden und wird im Abschnitt 5 näher diskutiert. Eingehende Analysen der Kältemaschine zeigten, dass die interne Steuerung der Maschine zur Regulierung dieser Temperatur zu Problemen führt. Hervorzuheben ist, dass trotz der reduzierten Kälteleistung alle Gemische die minimale Kammertemperatur von -72 °C erreichten und sich hinsichtlich ihres Anlagenverhaltens im Wesentlichen stabil verhielten ohne dass weitere Anpassungen, neben den in Abbildung 12 gezeigten, vorgenommen werden mussten. Es lassen sich somit Optimierungsgrößen feststellen, mit welchen die Kälteleistung und die Verdichtungsendtemperatur verbessert werden können (siehe Abschnitt 5). Diese erlauben es auch mit kleineren Änderungen an der Kältemaschine den Umstieg von R-23 auf Kohlenstoffdioxid-Ethen zu realisieren.

4.3. Ergebnisse des Dauertests und Verdichteranalyse

Für den Dauertest wurde das in Abbildung 13 dargestellte Temperaturprogramm über 1.500 h für ein Kohlenstoffdioxid-Ethen-Gemisch mit 135 g Kältemittel und einem Molanteil von 75 % Ethen realisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3 – Ergebnisse des Dauertests – Vergleich von Anlagenparametern der Tieftemperaturstufe

Eigenschaft **	Laufzeit in h		
	0 (Testbeginn)	750***	1500
Q/Q_{R23} *	47,5	45,0	43,0
Verdichtungsendtemperatur in °C	120	113	127
Kondensationstemperatur in °C	-38	-44	-37
Verdampfungstemperatur in °C	-86	-86	-87
Hochdruck in bar	17	14	17
Niederdruck in bar	1,8	1,7	1,8

* Gemessene Kälteleistung im Vergleich zur Kälteleistung von R-23 in % ** Mittelwerte sind Dargestellt
 *** Geringere Labortemperaturen, dadurch bessere Wärmeabgabe an Umgebung und geringere Kondensationstemperaturen

Aus den Ergebnissen aus Tabelle 3 zeigen sich geringe Anzeichen der Kälteleistungsreduktion von 47,5 auf 43 % im Vergleich zu R-23 im Laufe von 1500 h Betriebsstunden. Die Verdichtungsendtemperaturen erhöhen sich leicht von 120 auf 127 °C was für eine abnehmende Effizienz des Systems spricht. Die anderen Parameter lassen zunächst keine Schlüsse über eine mögliche Degradation der Kältemaschine und darin enthaltener Komponenten zu. Es konnten geringe Schwankungen des Systems festgestellt werden, welche durch die veränderliche Raumtemperatur, zu erklären sind. Die Kältemaschine erreichte auch nach 1500 h die Tiefsttemperatur des Systems, so dass ihre Funktionalität noch sichergestellt war. Es zeigten sich Abweichungen zwischen den Testergebnissen der Voruntersuchungen (siehe Abschnitt 4.2) und den Messergebnissen zu Beginn des Dauertests bei gleichen Randbedingungen. Diese resultieren im Wesentlichen aus einer erhöhten Kondensationstemperatur des Systems in Folge gestiegener Außentemperaturen.

Nach dem Dauertest wurde der Verdichter aus der Kältemaschine ausgebaut, das Öl (im folgenden Nutz-Öl genannt) auf Zersetzungs- und Alterungserscheinungen untersucht und die Ergebnisse mit einer Frischöl-Probe verglichen. Die Viskosität des Nutz-Öles weicht nur geringfügig von der des Frischöles ab; eine Steigerung von 31 auf 34 cSt bei 40 °C wurde festgestellt, was bedeutet, dass eine Mindestschmierung sichergestellt war. Es konnte ein erhöhter Anteil an Verschleißstoffen, insbesondere Eisen und Kupfer im Öl festgestellt werden. Dies spricht für einen erhöhten Verschleiß der Kupferwicklungen des Motors, was sich auch in einer erhöhten Versäuerung des Nutz-Öles zeigt. Verschleißschutzadditive wurden teilweise verbraucht oder zeigen sich bei der Analyse vermehrt, was für den teilweisen chemischen Zerfall einiger Additive im Nutz-Öl spricht. Dies ist im Wesentlichen eine Folge der hohen thermischen Belastung des Öles, insbesondere der teilweise sehr hohen Verdichtungsendtemperaturen, siehe Abbildung 14. Es war daher naheliegend, dass es teilweise zur Verkokung des Öles auf thermisch hoch belasteten Bauteilen wie den Ventilen, der Ventilplatte und dem Motorbereich gekommen ist und sich hier auch Ablagerungen zeigen, was die Untersuchungsergebnisse der Begutachtung des Verdichters bestätigten. Auch zeigten die

Ergebnisse eine deutliche Zunahme an Silizium im Nutz-Öl, was aus siliziumhaltigen Verbindungen wie Silikonentschäumer, Montagemittel oder Dichtungen kommen kann. Die Analyse des Verdichters zeigte, dass der aus Kunststoff bestehende Sauggasmuffler im Verdichter einen deutlich erhöhten Verschleiß aufwies. Es wurde daher zum Vergleich der Verdichter der Voruntersuchungen untersucht, bei welchem sich keine solche Veränderungen zeigten, obwohl dieser thermisch ähnlich stark belastet war wie jener des Dauertests. Aus den Untersuchungsergebnissen kann nicht abschließend geklärt werden, ob es bei dem Sauggasmuffler beim Dauertest zu Materialermüdung in Folge zu hoher thermischer Belastung kam oder ob es sich hierbei um einen Materialfehler handelt. Es wird daher empfohlen, durch Verwendung von Kühlmechanismen die Verdichtungsendtemperatur des Verdichters auf Temperaturen unterhalb 120 °C dauerhaft zu reduzieren und die Höchstbelastung bei Abkühlung, im dargestellten Beispiel von +180 °C auf – 72 °C, zu reduzieren. Dies kann z.B. durch zusätzliche Einspritzung von flüssigem Kältemittel auf die Saugseite des Verdichters, durch eine erweiterte Anpassung des Expansionsorgans oder durch Verwendung von flüssigkeitsinjizierten und öleingespritzten Verdichtern erfolgen.

Die Analyse des Verdichters zeigte keine Auffälligkeiten an den Kupferwicklungen und dem Eisenkern des Verdichtermotors. Die Ventilplatte zeigte im Vergleich zu einer nicht belasteten Ventilplatte deutliche Ablagerungen auf dem Lamellenventil in Form von Ölverkokung, schwarze Ablagerungen, und anderen gräulichen Ablagerungen (siehe Abbildung 15). Diese gräulichen Ablagerungen sind Kunststoffansammlungen, welche aus dem verschlissenen Sauggasmuffler entstanden sind. Ähnliche Ablagerungen konnten auch auf der Stirnseite des Hubkolbens, den Sauglamellen sowie den Hubfängern der Sauglamellen gefunden werden. Diese führten teilweise zu verringerten Strömungsquerschnitten und somit auch zu erhöhten Verlusten innerhalb des Verdichters. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Effekte bei noch längerer Laufzeit zu einem noch größeren Verschleiß führen würden. Es müssen daher Optimierungen an dem System, insbesondere dem Verdichter vorgenommen werden, welche im Abschnitt 5 diskutiert werden.



Abbildung 15 – Vergleich der Ventilplatte vor und nach dem Dauertest

Links: Verdichter der Vortests, Mitte: Nach dem Dauertest, Rechts: Detailansicht nach dem Dauertest

Es lässt sich Zusammenfassen, dass der Verdichter trotz des erhöhten Verschleißes nach 1500 h bei hoher Belastung noch funktionstüchtig war. Der festgestellte beginnende Verschleiß lässt vermuten, dass die Kältemaschine, in der im Dauertest untersuchten Konstellation, nicht für lange Laufzeiten bei hohen thermischen Belastungen geeignet ist. Anpassungen des Systems insbesondere hinsichtlich der Verdichtungsendtemperaturen werden daher als zwingend notwendig angesehen. Neben diesen Eigenschaften zeigte sich das System aber auch nach der Untersuchung als funktionsfähig, was die prinzipielle Einsatzfähigkeit des Gemisches Kohlenstoffdioxid-Ethen als Ersatz von R-23 grundlegend bestätigt. Für die Optimierungen der Kältemaschinen sollten die Ergebnisse aus Abschnitt 5 berücksichtigt werden.

5. Empfehlungen zum Umgang und Umstellung von R-23 auf neue Kältemittelgemische

Für die technische Umrüstung von R-23 auf eines der entwickelten Gemische sollte der Anwender zunächst prüfen, welches der Gemische verwendet werden soll. Brennbare Gemische aus Kohlenstoffdioxid-Ethen bieten die Möglichkeit des Einsatzes für Temperaturen bis -100 °C und weisen gegenüber reinem Ethen ein geringeres Gefährdungspotential auf. Nichtbrennbare Gemische aus Kohlenstoffdioxid und R-41 erscheinen derzeit technisch nur bis etwa -60 °C Nutztemperatur sinnvoll. Insbesondere bei Kleinanlagen kann durch reduzierte Füllmengen unter 150 g der Umstieg auf brennbare Gemische eine leicht realisierbare Alternative sein.

Alle Gemische weisen die Gemeinsamkeit auf, dass ihre Kälteleistung bei gleichem Anlagenaufbau gegenüber R-23 reduziert ist. Um gleiche Kälteleistungen zu realisieren, müssen jedoch nicht zwingend bis zu 50 % größere Verdichter verwendet werden. Zunächst sollte stets eine Anpassung des Expansionsventils erfolgen, wobei insbesondere die Düsengröße angepasst werden muss. In der untersuchten Temperierkammer wurde dies mit 4 unterschiedlich großen Düseneinsätzen für das Expansionsventil untersucht. Die kleinste Düse entsprach dabei dem Ausgangszustand der Kammer mit R-23, welche um 20, 40, 60 und 80 % größere Volumenströme erweitert wurde. Bei den Messungen zeigte sich, dass sich die Kälteleistung trotz größeren Ventils um maximal 20 % steigern ließ. Dies lässt sich damit erklären, dass ein erheblicher Anteil an Kältemittel zum Einspritzen in die Saugseite des Verdichters benötigt wird, um die Verdichtungsendtemperaturen zu reduzieren. Gleichzeitig sind die thermodynamischen Eigenschaften des Kältemittels nach dem Kaskadenkühler (siehe Abbildung 12 und siehe Tabelle 4) ungünstig, wenn kein Kältemittelsammler verwendet wird was im Folgenden diskutiert wird

Die untersuchten Gemische weisen über weite Temperatur- und Konzentrationsbereiche größere spezifische und volumetrische Kälteleistungen gegenüber R-23 auf, was in Tabelle 4 dargestellt ist. Ein wesentliches Problem bei der Umstellung folgt aus den deutlich niedrigeren Flüssigkeitsdichten im Vergleich zu R-23. Diese liegen im Bereich von 40 bis 45 % der Dichte von R-23. Der durch das Expansionsventil geleitete Volumenstrom ist proportional zur Druckdifferenz über dem Ventil und ist

für R-23 mit dem Gemisch Kohlenstoffdioxid-Ethen vergleichbar. Da die Dichte des Gemisches aber deutlich niedriger ist, ist der Massenstrom geringer und führt zu einer deutlichen Kälteleistungsreduktion. Der größere geförderte Gasmassenstrom des Verdichters (siehe Dampfdichtenvergleich in Tabelle 4) reicht nicht aus, um dies zu kompensieren und führt zu einer mindestens 40 % geringeren Kälteleistung bei gleichem Expansionsventil. Ohne Kältemittelsammler kann weiterhin kein Kondensat angesammelt werden, um dies zumindest teilweise auszugleichen. Als Resultat sollten elektronische Expansionsventile mit größeren Expansionsdüsen als im Vergleich zu R-23 sowie Kältemittelsammler eingesetzt werden. Es wird empfohlen, den Volumenstrom im Vergleich zu R-23 um mindestens 30 % zu erhöhen. Die Sammler führen zu größeren Anlagenfüllmengen, was sich bei der Verwendung von brennbaren Gemischen, hinsichtlich der 150 g Grenze der Norm DIN EN 378, negativ auswirken kann. Um das Ansammeln von flüssigem Kältemittel zu ermöglichen und somit die Kälteleistung zu erhöhen wird der Einsatz eines mindestens 25 % größeren Verdichters, bezogen auf das Fördervolumen empfohlen. Aus beiden Maßnahmen heraus kann eine vergleichbare Kälteleistung wie mit R-23 erreicht werden. Hierbei muss beachtet werden, dass der zur Verdichtungsendtemperaturreduktion saugseitig eingespritzte Flüssigkeitsmassenstrom zusätzlich vom Verdichter gefördert werden muss, was dessen benötigten Fördervolumenstrom erhöht.

Neben der Leistungsanpassung wird empfohlen, auch Mechanismen zur Kühlung des Verdichters zu realisieren. In der untersuchten Anlage wurde die Verdichtungsendtemperatur durch Einspritzen von flüssigen Kältemittel auf die Saugseite und daraus resultierender reduzierter Überhitzung realisiert. Durch die geringere Flüssigkeitsdichte wurde bei gleicher hinterlegter Steuerung auch weniger Masse eingespritzt und folglich konnte nur eine unzureichende Kühlung realisiert werden. Dies kann durch Anpassung der Steuerung, Verwendung von luftgekühlten Verdichtern oder durch den Einsatz von flüssigkeitseinspritzenden Scroll-Kompressoren erreicht werden. Auch eine zusätzliche stärkere Kühlung mit Kältemaschinenöl, wie sie bei Schraubenverdichtern typisch ist, kann umgesetzt werden. In jedem Fall muss sichergestellt werden, dass die Verdichtungsendtemperaturen dauerhaft unter 130 °C, bevorzugt unter 110 °C gemessen im Druckstutzen, gehalten werden können.

Den entwickelten Gemischen ist gemein, dass sie in der gezeigten Form aktuell nicht kommerziell erwerblich sind. Ihre Bestandteile können jedoch erworben und für die jeweilige Anwendung gemischt werden. Es wird empfohlen, bei Kleinanlagen mit geringen Füllmengen das Kältemittel in Druckgasgebinden, beginnend mit der am leichtesten siedenden Komponente zu befüllen und anschließend mit der zweiten Komponente das gewünschte Mischungsverhältnis einzustellen. Bei größeren Füllmengen, etwa ab 1 kg, wird empfohlen die Mischung innerhalb der Kältemaschine zu realisieren. Hierzu erweist es sich als sinnvoll, wenn die Kältemaschine eine Verbindungsleitung zwischen Hoch- und Niederdruck aufweist welche gesteuert werden kann. Die Komponenten werden nacheinander eingefüllt und anschließend wird das Gemisch umgewälzt. Die gleichmäßige Durchmischung der Kältemittel sollte innerhalb weniger Minuten bei geöffneter Verbindung realisiert

sein. Es wird zwingend empfohlen, dass die eingesetzten Verdichter eine Ölsumpfeheizung aufweisen, sodass es nicht zu einer vermehrten Absorption einer der Gemischkomponenten im Öl und somit zur Refraktionierung innerhalb der Kältemaschine kommt.

Tabelle 4 – Berechnete Stoffdaten ausgewählter CO₂-Ethen-Gemische

	Temperatur in °C	Kohlenstoffdioxid-Ethen-Gemisch mit Massenanteilen		
		35/65	30/70	25/75
$\frac{\rho''}{\rho''_{R23}} *$	-50	1,09	1,07	1,05
	-60	1,16	1,14	1,13
	-70	1,24	1,23	1,22
	-80	1,35	1,34	1,33
	-85	-	1,41	1,40
$\frac{q_{0,v}}{q_{0,v,R23}} **$	-50	1,54	1,58	1,62
	-60	1,46	1,50	1,54
	-70	1,38	1,40	1,43
	-80	1,28	1,29	1,32
	-85	-	1,24	1,25
$\frac{\rho'}{\rho'_{R23}} ***$	0	0,41	0,40	0,38
	-10	0,43	0,42	0,40
	-20	0,44	0,43	0,41
	-30	0,45	0,43	0,42
	-40	0,45	0,44	0,42

***Dichteverhältnis trocken gesättigten Dampfes im Vergleich zu R-23 nach [19] ** Verhältnis der volumetrischen Kälteleistung im Vergleich zu R-23 *** Dichteverhältnis siedender Flüssigkeit im Vergleich zu R-23 nach [19]**

6. Fazit des Projektes

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden Kohlendioxidgemische bzgl. ihres Einsatzes als Ersatzkältemittel für R-23 untersucht. Es wurden Brennbarkeitsuntersuchungen für technisch interessante Gemische vorgenommen, wobei sich potentiell 2 mögliche Lösungen zeigten. Zum einen können brennbare Gemische für Verdampfungstemperaturen bis -100 °C , insbesondere Kohlenstoffdioxid-Ethen, verwendet werden. Der Anteil an Kohlenstoffdioxid im Gemisch verbessert hierbei die thermodynamischen und umwelttechnischen Größen und führt gleichzeitig zu einer reduzierten Menge an brennbarem Material, was auch sicherheitstechnische Vorteile bietet, so dass teilweise Anlagen mit Füllmengen kleiner 150 g realisiert werden können. Dies ist insbesondere für die untersuchten Kleinanlagen von Interesse. Dort wo diese Gemische für spezifische technische Anwendungen aufgrund der Brennbarkeit nicht einsetzbar sind, können auch nicht brennbare Gemische aus Kohlenstoffdioxid und R-41 mit einem Kohlenstoffdioxid-Anteil von mind. 67 mol% verwendet werden, wobei die Norm ASHRAE STD 34 zur Bewertung der Brennbarkeit beachtet werden sollte, welche eine potentielle Brennbarkeit des Gemisches im Leckagefall berücksichtigt. Mit diesen können theoretisch Verdampfungstemperaturen bis zu -65 °C realisiert werden. Die Gemische weisen dann einen GWP von 2 bis etwa 26, auf was im Vergleich zu R-23 mit einem GWP von 12.400 eine deutliche Reduktion und somit einen Beitrag zum Klimaschutz darstellt. Zur Einstufung der Einsatzgrenzen kann Tabelle 5 verwendet werden. Für die Sicherheitsbetrachtung sollten auch Effekte von Kältemaschinenöl und Luftfeuchtigkeit auf die Brennbarkeit, insbesondere bei der Verwendung von teilfluorierten Kohlenwasserstoffen, beachtet werden.

Die Untersuchung der thermophysikalischen Eigenschaften eingesetzter Schmieröle mit Kohlenstoffdioxid und Ethen zeigt, dass in dem technisch relevanten Bereich bis 25 bar keine negativen Eigenschaften der Gemische vorliegen. Es sind somit primär anlagentechnische Aspekte zu berücksichtigen. Der Einsatz einer Mindestviskosität von 32 cSt bei 40 °C wird empfohlen, um bei hohen Verdichtungsendtemperaturen eine ausreichende Schmierwirkung sicherzustellen. Diese Aussagen müssen für die Anwendung mit R-41 noch geprüft werden. Es wurden Anlagentests von Gemischen aus Kohlenstoffdioxid-Ethen in einer zweistufigen Kältekaskade vorgenommen. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Optimierung der Füllmenge bei Anlagen ohne Flüssigkeitssammler zwingend erforderlich ist. Die niedrigste mit R-23 erreichten Systemtemperaturen konnte in vielen Fällen mit den betrachteten Gemischen erreicht werden, wobei sich zunächst deutliche Leistungsreduktionen im Vergleich zu R-23 zeigten. Diese können aber durch den Umbau der Expansionsorgane und Anpassungen des Verdichters deutlich verbessert werden. Auch werden Verdichter bzw. Mechanismen zur Reduktion der Verdichtungsendtemperatur empfohlen. Die Verdichter- und Ölanalyse zeigen Anzeichen von Ölalterung und erste kleine Verschleißerscheinungen. Da die untersuchte Temperierkammer aber bei sehr hohen zyklischen Belastungen betrieben wurde, können sich diese Erkenntnisse bei anderen Anwendungen relativieren.

Die technische Verwendbarkeit konnte gezeigt und die technische Erprobung konnte vollzogen werden.

Tabelle 5 – Anwendungsbereiche von R-23 und den untersuchten Stoffgemischen

<p>R-23</p> <p>Nicht brennbar</p> <p>GWP: 12.400</p> <p>Temperaturbereich: -50 ... -100 °C</p>	<p>R-41 / R-744</p> <p>Brennbarkeit nach ASHRAE: A2</p> <p>Nicht brennbare Gasphase bei Leckage</p> <p>GWP: < 26</p> <p>Temperaturbereich: - 50 ... - 70 °C (je nach Zusammensetzung)</p> <p>ASHRAE: A1 wenn Anteil R-744 > 90 mol%</p> <p>Temperaturbereich: - 50 ... - 55 °C</p> <p>GWP: < 20</p>
<p>R-170 / R-744 R-1150 / R-744</p> <p>brennbar (aber schwerer Entflammbar als reines R-170 oder R-1150)</p> <p>GWP: < 2</p> <p>Temperaturbereich: - 50 ... - 100 °C (je nach Zusammensetzung)</p>	

7. Publikationen der Autoren zum Entwicklungsprojekt

- [6] T. Göpfert and U. Hesse, "Fest-Flüssig-Gleichgewichte des ternären Stoffgemisches Kohlenstoffdioxid-Ethan-Ethen," in *Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein*, Aachen, Nov. 2018.
- [15] T. Göpfert, C. Thomas and U. Hesse, "Effects of temperature and pressure on the surface tension of low viscose lubricants in high pressure atmospheres," in *5th IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants*, Seoul, 2017.
- [16] T. Göpfert, C. Thomas and U. Hesse, "Surface Tension of Low-viscous Lubricants in High Pressure Carbon Dioxide Atmospheres," in *23rd International Compressor Engineering Conference at Purdue*, West Lafayette, 2016.
- [17] T. Göpfert, C. Thomas and U. Hesse, "Oberflächenspannung von POE in Gasatmosphären," in *Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein*, Kassel, 2016.

Literaturverzeichnis

- [1] M. McLinden, J. Brown, A. Kazakov und P. Domanski, „Hitting the bounds of chemistry: Limits and tradeoffs for low-GWP refrigerant,“ 24th International Congress of Refrigeration, Yokohama, 2014.
- [2] M. Mc Linden, J. Brown, A. Kazakov und P. Domanski, „A thermodynamic analysis of refrigerants: Possibilities and tradeoffs for Low-GWP refrigerants,“ *International Journal of Refrigeration* 38, 2013.
- [3] S. Kondo und e. al., „Flammability limits of olefinic and saturated fluoro-compounds,“ *Journal of Hazardous Materials*, Nr. 171, 2009.
- [4] C. Chen und e. al., „Carbon dioxide dilution effect on flammability limits for hydrocarbons,“ *Journal of Hazardous Materials*, Bd. 163, 2009.
- [5] M. Zabetakis, „Flammability characteristics of combustible gases and vapors,“ Bureau of mines, Washington DC, 1965.
- [6] T. Göpfert und U. Hesse, „Fest-Flüssig-Gleichgewichte des ternären Stoffgemisches Kohlenstoffdioxid-Ethan-Ethylen,“ in *Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein*, Aachen, 2018.
- [7] J. Brown und P. Domanski, REFLEAK - NIST Leak/Recharge Simulation Model for Refrigerant Blends, Boulder, Colorado, USA: NIST, 2017.
- [8] S. Fujimoto, „Basic procedure of Risk assessment in JRAIA,“ in *International Conference of Refrigeration (ICR)*, Yokohama, 2014.
- [9] E. Hihara, „Research Project on Risk Assessment of Mildly Flammable Refrigerants,“ in *International Conference of Refrigeration (ICR)*, Yokohama, 2014.
- [10] K. Takizawa, „Fundamental and Practical Flammability properties of 2L Refrigerants,“ in *International Conference of Refrigeration (ICR)*, Yokohama, 2014.
- [11] C. Dang, T. Higashi und E. Hihara, „Diesel Combustion of Oil and Refrigerant Mixture during Pump Down in Air Condition,“ in *International Conference of Refrigeration (ICR)*, Yokohama, 2014.
- [12] J. Berry, M. Neeson, R. Dagastine, D. Chan und R. Tabor, „Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, 454, 2015.
- [13] C. Richard und P. Cavestri, „Measurement of Viscosity, Density and Gas solubility of Refrigerant blends in selected synthetic Lubricants,“ The Air-Conditioning and Refrigeration Technology Institute, USA, 1995.

- [14] M. Arnemann, Methoden zur Bestimmung thermophysikalischer Eigenschaften von Öl-Kältemittel-Gemischen, Hannover: Dissertation, 1993.
- [15] T. Göpfert, C. Thomas und U. Hesse, „Effects of temperature and pressure on the surface tension of low viscose lubricants in high pressure atmospheres,“ in *5th IIR Conference on Thermophysical Properties and Transfer Processes of Refrigerants*, Seoul, 2017.
- [16] T. Göpfert, C. Thomas und U. Hesse, „Oberflächenspannung von POE in Gasatmosphären,“ in *Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein*, Kassel, 2016.
- [17] T. Göpfert, C. Thomas und U. Hesse, „Surface Tension of Low-viscous Lubricants in High Pressure Carbon Dioxide Atmospheres,“ in *23rd International Compressor Engineering Conference at Purdue*, West Lafayette, 2016.
- [18] W. Bock und C. Puhl, Kältemaschineöle, Berlin: VDE Verlag GmbH, 2010.
- [19] E. Lemmon, M. Huber und M. McLinden, „NIST Standard Reference Database 23.“ Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP),“ 2013.
- [20] T. Saburi, „Hazard assessment of the combustion of mildly flammable refrigerants,“ in *International Conference of Refrigeration (ICR)*, Yokohama, 2014.