

# **Kältemittel CO<sub>2</sub> - Aktivitäten am TWK-Karlsruhe**

Dipl.-Ing.(FH) Rainer Burger

## **Geschichtliche Hintergründe**

Kohlendioxid (R-744) ist neben Ammoniak eines der klassischen Kältemittel von dem vor der Jahrhundertwende in Großkälteanlagen und Raumklimaanlagen viel Gebrauch gemacht wurde. 1850 wurde Kohlendioxid CO<sub>2</sub> in einem britischen Patent von Alexander Twining als Kältemittel in Kompressionskälteanlagen erwähnt. 1867 entwickelte Taddeus S.C. Lowe die erste Kältemaschine mit Kohlendioxid als Kältemittel und konstruierte in den darauf folgenden Jahren eine Eismaschine und eine Schiffskälteanlage zum Transport von Gefrierfleisch im Golf vom Mexiko.

In Deutschland baute Carl von Linde 1882 die erste Kohlendioxidmaschine. Da die sonstigen verwendeten Kältemittel brennbar oder giftig waren setzte sich die Verwendung von CO<sub>2</sub> als sicheres Kältemittel zunehmend in den verschiedensten Anwendungsbereichen durch. Die Anwendungen reichten von Gefrierräumen, Kühltheken in Supermärkten, Hotels, Krankenhäusern, Festhallen und Theatern, als auch in Kühl- und Passagierschiffen. Zwischen 1920 und 1930 erreichte CO<sub>2</sub> als Kältemittel seine Blütezeit [1]. Nach einer Statistik des Lloyd's Register von 1940 arbeiteten 90 % der erfassten Schiffskälteanlagen mit Kohlendioxid [2].

Mit der Entwicklung der FCKW-Kältemittel durch Thomas Midgley im Jahre 1929 wurde mit R-12 (Dichlordifluormethan) erstmals ein synthetisches Produkt als Kältemittel verwendet. [1] Da dieses Kältemittel für Kleinanlagen wie Haushaltskühlschränke geeigneter als das giftige Kältemittel Schwefeldioxid, war wurden weitere ähnliche Verbindungen auf ihre Anwendbarkeit als Kältemittel untersucht. Mit der Entwicklung weiterer synthetischer Kältemittel wurde Kohlendioxid wegen seiner hohen Betriebsdrücke und der schlechteren thermodynamischen Eigenschaften nach und nach vollständig vom Markt verdrängt. Niemand hätte sich vorstellen können, dass es Ende des Jahrhunderts eine Diskussion um die Rückkehr des Kältemittels CO<sub>2</sub> geben könnte.

## **Ozonloch**

Mit der Entdeckung des Ozonlochs in der Antarktis und der 1974 veröffentlichten Theorie von Mario Molina, dass FCKW (verwendet als Kältemittel, Treibgase in Spraydosen, Feuerlösch- und Schäummittel) durch ihren Chloranteil für den Abbau der Ozonschicht verantwortlich sind, begann eine heftige Diskussion um die Verwendung dieser Stoffe.

TOVS Total Ozone Analysis (Dobson Units)  
Climate Prediction Center/NCEP/NWS/NOAA  
10/21/01

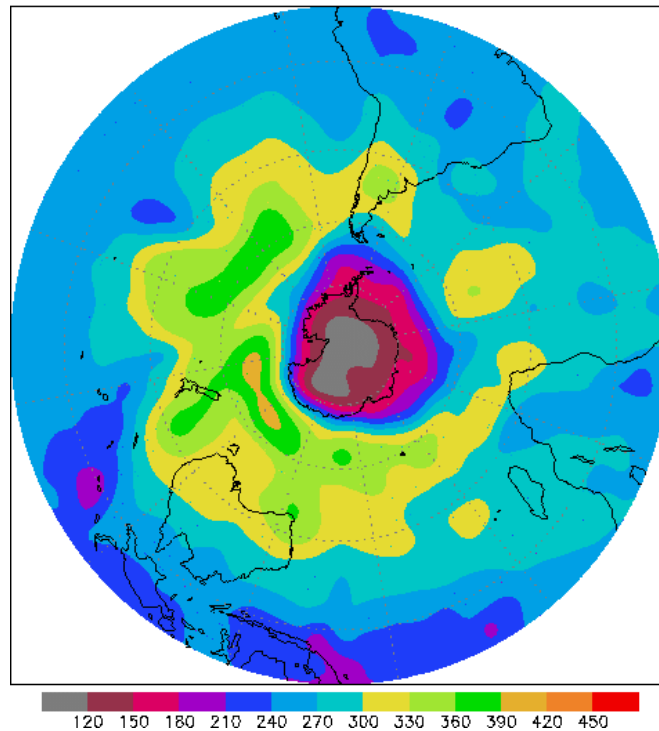


Bild 1. Ausdehnung des Ozonlochs in der Antarktis [3]

Mit der Unterzeichnung des Montreal-Protokolls 1987 begann der schrittweise Ausstieg aus der Verwendung chlorhaltiger Kältemittel, der bei R-22 bis heute andauert [4]. Da der Kältemittelausstieg nahezu alle damals verwendeten Kältemittel betraf kam mit der Umstellung eine enorme Aufgabe auf die Industrie zu. Ersatzstoffe mussten gefunden und die gesamte Anlagentechnik auf die neuen Anforderungen angepasst werden. Mit den FKW- und HFKW-Kältemitteln und deren Gemische konnten geeignete Ersatzstoffe gefunden werden.

### **Treibhauseffekt**

In den letzten Jahren rückte mit dem Treibhauseffekt ein anderes globales Problem in das Rampenlicht der Öffentlichkeit. Dieser wird hauptsächlich durch den erhöhten CO<sub>2</sub>-Gehalt (Verwendung fossiler Brennstoffe) in der Atmosphäre, Methan und Stickoxiden hervorgerufen [4]. Im Kyoto-Protokoll haben sich viele europäische Staaten verpflichtet ihren Ausstoß an Treibhausgasen zu vermindern. Deutschland z. B. gegenüber dem Stand von 1990 um 21 %, von denen im Jahr 2000 18,7 % erreicht wurden. Viele Staaten haben enorme Probleme ihre Verpflichtungen zu erfüllen. Dänemark hat sich ebenfalls verpflichtet um 21 % zu reduzieren, weist aber inzwischen eine Steigerung um 8,4 % auf.

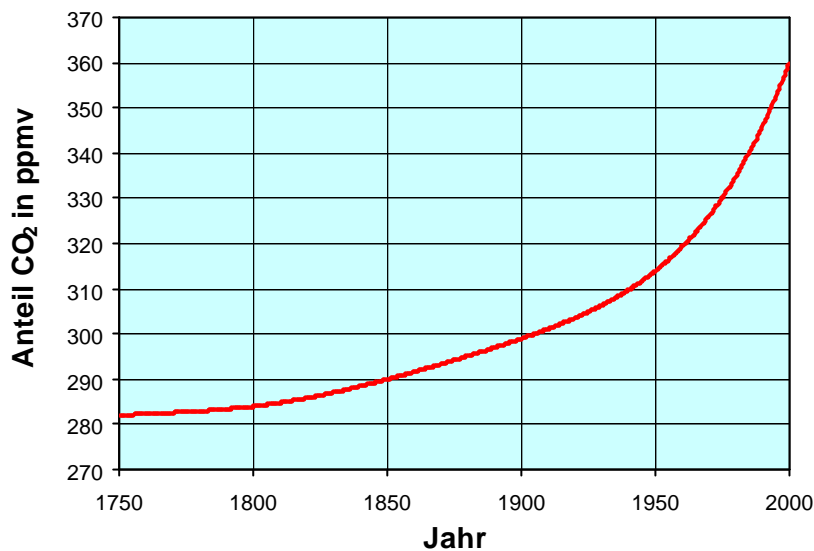


Bild 2. Anstieg der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Atmosphäre

FKW und HFKW gehören ebenfalls zu der Gruppe Treibhausgase und sind wie CO<sub>2</sub> damit von der derzeitig diskutierten Reduzierung der Emissionen betroffen. In einigen europäischen Ländern wird die Einführung einer Steuer auf den Treibhauseffekt dieser Kältemittel (Gesetz in Dänemark seit März 2001 in Kraft) und mögliche Verwendungsverbote für Neuanlagen diskutiert. Möglichkeiten den Treibhauseffekt durch Kälteanlagen zu reduzieren liegen in der Effizienzsteigerung der Systeme, der Reduzierung von Leckagen und Füllmengen, sowie dem Umstieg auf umweltfreundlichere Kältemittel (Kohlenwasserstoffe, Ammoniak, CO<sub>2</sub>, ...).

Bei den Kühl- und Gefriergeräten ist man daher auf den Kohlenwasserstoff Isobutan übergegangen, bei den Heizwärmepumpen und den Wärmepumpen-Wassererwärmern zum Teil auf Propan. Diese beiden Kältemittel haben allerdings den Nachteil der Brennbarkeit.

Ende der 80er Jahre wurde von Gustav Lorentzen der Einsatz von Kohlendioxid als Kältemittel für die Pkw-Klimatisierung vorgeschlagen [5]. Seitdem führen verschiedene Institute und Firmen Untersuchungen über die Verwendbarkeit von CO<sub>2</sub> bei einigen Prozessen durch.

### ***Eigenschaften von CO<sub>2</sub> als Kältemittel***

Einer der Hauptvorteile von CO<sub>2</sub> ist seine Umweltverträglichkeit. Es hat kein Ozonabbaupotential und im Vergleich zu sonstigen Kältemitteln kaum GWP. Zudem ist es günstig und überall verfügbar. Ein weiterer Vorteil liegt in der hohen volumenstrombezogenen Kälteleistung. Dadurch können kleinere Verdichter (Hubvolumen etwa 1/5 im Vergleich zu R-134a) kleinere Rohrquerschnitte und Wärmeaustauscher verwendet werden. Zudem besitzt CO<sub>2</sub> sehr gute Wärmeübertragungseigenschaften, das Druckverhältnis am Verdichter ist gering (effiziente Verdichtung) und Druckabfälle in den Leitungen haben nur geringe Einflüsse auf die Kälteleistung und Effizienz der Anlage.

Durch die niedrige kritische Temperatur von 31 °C, erfolgt die Wärmeabfuhr aus dem Kältemittelkreislauf in den meisten Betriebszuständen in einem überkritischen Prozess. Da im überkritischen Bereich keine Verflüssigung des Kältemittels bei konstanter Temperatur möglich ist, erfolgt die Wärmeabgabe durch kontinuierliche Abkühlung des überkritischen Gases. Der Wärmeübertrager wird daher Gaskühler genannt.

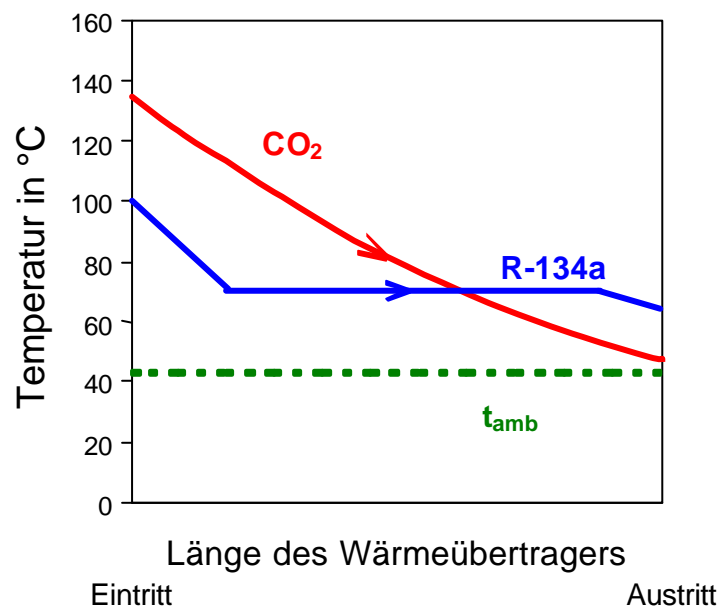


Bild 3. Temperaturprofil bei der Wärmeabgabe im Verflüssiger bzw. Gaskühler

Durch den kritischen Druck von 73,8 bar wird deutlich, dass sich bei Betrieb der Anlage sehr hohe Drücke (bis zu 140 bar) einstellen. Neu entwickelte Komponenten sind notwendig, die diesen Betriebsdrücken standhalten.

Nachteilig ist der hohe Isentropenexponent von CO<sub>2</sub>, der höhere Heißgastemperaturen verursacht. Neben dem hohen Druck werden durch die hohen Temperaturen größere Anforderungen an die verwendeten Materialien (Leitungen, Öl) gestellt.

Untersucht man den theoretischen CO<sub>2</sub>-Prozess im Temperatur-Enthalpie-Diagramm ergeben sich, insbesondere bei hohen Umgebungstemperaturen am Gaskühler deutlich schlechtere thermodynamische Daten. Berücksichtigt man jedoch die besseren Wärmeübergänge, den geringeren Einfluss von Druckabfällen, die effizientere Verdichtung, und die erreichbare Verbesserung durch einen inneren Wärmeaustauscher so erhält man einen mit anderen Kältemitteln vergleichbaren Prozess. Vergleichsmessungen mit Pkw-Kälte-Klimaanlagen haben bei CO<sub>2</sub>-Anlagen eine schnellere Abkühlung der Fahrgastzelle bei teilweise geringerem Energiebedarf wie bei der serienmäßigen R-134a Klimaanlage ergeben.

Da CO<sub>2</sub> eine sehr hohe Permeabilität durch Kunststoffe aufweist ist der Abdichtung der Anlage eine erhöhte Aufmerksamkeit zu widmen. Wird die Kältemittelfüllung der Anlage schnell entnommen möchten die im Kunststoff gelösten CO<sub>2</sub>-Moleküle sehr schnell aus dem Kunststoff diffundieren. Es kann zu einer sogenannten „explosiven Dekompression“, dem Aufquellen und aufreißen von Kunststoffdichtungen durch ausdiffundierendes CO<sub>2</sub> kommen.



Bild 4. Zerstörung einer Kunststoffprobe durch explosive Dekompression [Eaton Fluid Power]

Im Umgang mit CO<sub>2</sub> ist stets auf die vorliegende Erstickungsgefahr durch zu hohe CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Atemluft zu achten.

### ***Verwendungsmöglichkeiten von CO<sub>2</sub> als Kältemittel***

#### ***Pkw-Klimatisierung***

Im Pkw-Bereich laufen umfangreiche Untersuchungen zur Verwendung von CO<sub>2</sub>. Da die Klimaanlage zunehmend zur Serienausstattung gehört und bei großer Stückzahl hohe Leckraten von ca. 10 % pro Jahr [6] (offener Verdichter, flexible Leitungen, Unfälle und Beschädigungen, Entsorgungsverluste) vorliegen, ist es in diesem Bereich vorteilhaft auf ein umweltneutrales Kältemittel umzustellen. Vorteile wie kleinere Leitungsquerschnitte, eine höhere Kälteleistung und ein besserer Wirkungsgrad in manchen Klimazonen, der günstige

Kältemittelpreis und die Möglichkeit mit dem Wärmepumpenbetrieb der Klimaanlage zu heizen, sprechen ebenfalls für CO<sub>2</sub>. Ein häufig genannter Termin für eine Serieneinführung ist das Jahr 2005.

### ***Bus-Klimatisierung***

Bei Busklimaanlagen liegen die Dinge ähnlich wie beim Pkw. 1997 wurden die ersten erfolgreichen Feldtests mit 2 Stadtbussen durchgeführt.

### ***Wärmepumpen zur Wassererwärmung***

Warmwasserbereitung erfordert, ausgehend von einer Grundwassertemperatur von 6 °C bis 14 °C eine Aufheizung auf mindestens 60 °C, in industriellen Anwendungen sogar auf 80 °C bis 90 °C. Die Wärmeabgabe mit gleitender Temperatur des überkritischen Prozesses und die sehr guten Wärmeübertragungseigenschaften ermöglicht bei Gegenstrombetrieb in Koaxial- oder Plattenwärmeaustauschern diesen großen Temperaturhub und somit höhere Wassertemperaturen als dies mit anderen Kältemitteln erreichbar wäre. [Dresdner kolloquium WP]. Die erste serienmäßig hergestellte Wärmepumpe zur Wassererwärmung mit CO<sub>2</sub> als Kältemittel ist seit 2001 in Japan erhältlich.

### ***CO<sub>2</sub> in der Niederdruckstufe von Kaskaden***

Eine weitere Möglichkeit zur Verwendung von CO<sub>2</sub> bietet die Kaskadenkälteanlage. Dabei wird das Kältemittel der Niedertemperaturstufe durch CO<sub>2</sub> ersetzt. In der Hochdruckstufe können natürliche Kältemittel wie Ammoniak oder Propan eingesetzt werden. Der CO<sub>2</sub>-Kreislauf bleibt bei Verflüssigungsdrücken um die 40 bar (5 °C Verflüssigungstemperatur) unterkritisch. Vorteilhaft sind die geringeren Leitungsquerschnitte, die besseren Wärmeübergänge und die Möglichkeit der Direktverdampfung mit einem ungiftigen und unbrennbaren Kältemittel sowie bessere Wirkungsgrade bei tiefen Temperaturen. In mehreren Ländern laufen erste Anlagen. Komponenten für diese Betriebsbedingungen sind verfügbar.

### ***CO<sub>2</sub> als Kälte­träger***

Die Verwendung von CO<sub>2</sub> als verdampfender Kälte­träger anstelle von Solesystemen verspricht einige Vorteile. Durch die Nutzung der Verdampfungsenthalpie ist eine geringere Fördermenge erforderlich. Geringere Pumpenleistungen und Rohrleitungsquerschnitte, sowie die Verwendung eines nicht als wassergefährdend eingestuften Stoffes sind möglich. Durch die konstante Temperatur beim Verdampfen des Kältemittels sind gleichmäßige Oberflächentemperaturen im Wärmeübertrager möglich. Erste Anlagen wie ein Tiefkühl­lager, eine Kunsteisbahn und Supermarktanlagen arbeiten mit CO<sub>2</sub> als Kälte­träger.

### ***Aktivitäten im TWK und an der Fachhochschule***

Durch Diplom- und Masterarbeiten von Studenten der Fachhochschule Karlsruhe hat das TWK schon sehr früh einige Erfahrung mit dem Kältemittel CO<sub>2</sub> gesammelt. Bereits zwischen März und Juli 1995 wurden an der Fachhochschule die ersten Versuche an einer CO<sub>2</sub>-Anlage durchgeführt. Die Anlage bestand in ihren Hauptkomponenten aus einem der ersten Verdichterprototypen der Firma Bock, einem solebeaufschlagten Koaxialverdampfer und einem Rundrohr-Lamellengaskühler. Als Drosselorgan kam ein Handregelventil zum Einsatz. Der Hochdruck wurde über verschiedene Füllmengen der Anlage variiert. Untersucht wurde vor allem die Abhängigkeit der Kälteleistung und des COP vom Hochdruck und von der Gaskühl­eraustrittstemperatur.

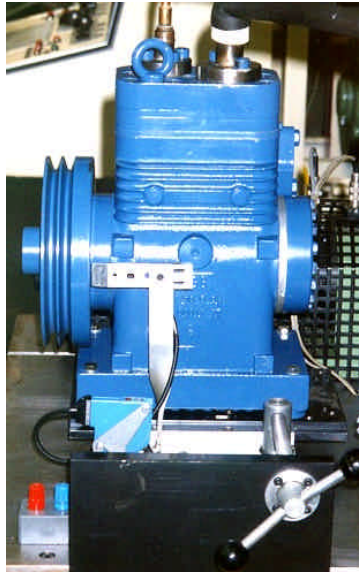


Bild 5. CO<sub>2</sub>-Verdichter der Versuchskälteanlage an der FH-Karlsruhe

In einer Nachfolgearbeit wurde die bestehende Anlage um einen inneren Wärmeaustauscher und einen Akkumulator erweitert. Messungen ergaben eine verbesserte Regelbarkeit der Anlage sowie eine Verbesserung der Kälteleistung und des COP. Diese Anlage wurde in der Folgezeit in den Pkw-Kursen des TWK eingesetzt.

Um Nachfragen aus der Industrie wegen Schulungen im CO<sub>2</sub>-Bereich nachkommen zu können, wurde der 3-tägige Weiterbildungskurs „Grundlagen der Pkw-Klimatisierung mit CO<sub>2</sub>“ entwickelt. Im Vergleich mit R-134a werden hier die besonderen Eigenschaften von CO<sub>2</sub>, Anforderungen an die Komponenten und das Betriebsverhalten der neuen Technik besprochen. Mit einem Labormodell können praktische Versuche durchgeführt werden. Seit dem ersten Kurs im Dezember 1999 haben 102 Teilnehmer die Veranstaltung besucht. Eine Ausweitung des Kurses auf 5 Tage ist geplant.



Bild 6. CO<sub>2</sub>-Labormodell des TWK-Karlsruhe

Im Grundlagenkurs „Kältetechnik C“ und im Kurs „Projektierung von Anlagen zur indirekten Kühlung“, der 2002 zum ersten Mal stattfinden wird, steht die Thematik CO<sub>2</sub> als Kältemittel und als Kälte­träger ebenfalls auf dem Programm.

Neben den Weiterbildungskursen ist das TWK vermehrt als Berater von verschiedenen Firmen, bei Messungen oder der Erstellung von Prüfständen für CO<sub>2</sub> ein gefragter Partner.

### **Literatur**

- [1] Bodinus, W.: The rise and fall of carbon dioxide systems. ASHRAE Journal, 41 (1999) 4 S. 37-42
- [2] Süß, J.: Neue CO<sub>2</sub>-Anwendungen in der Kälte- und Klimatechnik. Die Kälte und Klimatechnik, 49 (1996) 3, S.169-182
- [3] <http://www.chemie-master.de>
- [4] Sheridan, V.: Siebzig Jahre Sicherheit. Die Kälte und Klimatechnik, 53 (2000) 1, S. 8-11
- [5] Pettersen, J., G. Lorentzen: Eine neue, effiziente und umweltfreundliche Pkw-Klima-anlage mit CO<sub>2</sub> als Kältemittel. Luft- und Kältetechnik, 29 (1993) 3, S. 105-111
- [6] Schwarz, W.: Emissionen des Kältemittels R-134a aus mobilen Klimaanlage­n. Studie für das Umweltbundesamt, September 2001