

Bitzer-Stiftungsprofessur für Kälte-, Kryo- und Kompressorentechnik

Technische Universität Dresden

## **Ersatz des Kältemittels R23 durch neuartige Kohlendioxidgemische**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Az: 31263 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr.-Ing. Ullrich Hesse & Dipl.-Ing(FH) Tobias Göpfert

Januar 2016

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>31263</b>	Referat	Fördersumme	<b>120.000,00 €</b>
<b>Antragstitel</b>	<b>Ersatz des klimaschädlichen Kältemittels R23 durch neuartige Kohlendioxid-Gemische unter Berücksichtigung der technischen Randbedingungen heutiger Kälteanlagen im Temperaturbereich unter - 50 °C</b>			
<b>Stichworte</b>	Ersatzkältemittel, Gemischkältemittel, Tieftemperaturkälte, Kohlendioxid			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)	
<b>18 Monate</b>	<b>01.02.2014</b>	<b>31.01.2016</b>	<b>1</b>	
Zwischenberichte	2			
<b>Bewilligungsempfänger</b>	Bitzer-Stiftungsprofessur für Kälte-, Kryo- und Kompressortechnik, 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
<b>Kooperationspartner</b>	JULABO GmbH, Eisenbahnstr. 45, 77960 Seelbach Vötsch Industrietechnik GmbH, Beethoven Straße 34, 72336 Balingen			

### **Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Zielsetzung ist die Entwicklung eines neuen Arbeitsfluides, auf Basis von Kohlendioxid, mit welchem der Stoff R23 ersetzt werden kann. Hierfür müssen Stoffe- und Stoffwerte gesammelt, bewertet und analysiert werden. Weitere für die technische Anwendung der Stoffgemische benötigte Eigenschaften werden berechnet oder mittels geeigneter Messtechnik vermessen.

Anlass des Vorhabens ist zum einen die hohe Umweltbelastung durch R23, GWP 12.400, und die steigenden rechtlichen Anforderungen durch die EU-F-Gas-Verordnung. R23 ist das einzige nicht brennbare Tieftemperaturkältemittel, mit dem unterhalb von -50 °C eine wirtschaftliche Erzeugung von Kälte nach aktuellem technischem Stand, realisiert werden kann. Ein Ersatz von R23 würde die Auswirkungen auf den Treibhauseffekt durch Kältemittlemission reduzieren.

### **Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Gemäß Projektantrag wurden zunächst unterschiedliche Datenbanken mit Stoffeigenschaften gesichtet und erste potentielle Gemischpartner für Kohlendioxid identifiziert. Hierfür wurden auf Basis von thermodynamischen Gleichungen und Beziehungen die wichtigen und ausschlaggebenden Eigenschaften der Stoffe identifiziert. Die Reduktion der Gefriertemperatur, die Bestimmung der Brennbarkeitsgrenzen, mögliche Korrosionsprobleme und weitere für die Auslegung von Maschinen wichtige Stoffeigenschaften wurden berechnet. In enger Kooperation zwischen der TU-Dresden und der Julabo GmbH wurde ein Tieftemperaturthermostat gebaut und an die TU Dresden geliefert. Weitere Messapparaturen wurden parallel dazu konstruiert und benötigte Bauteile erworben.

Wichtige Stoffeigenschaften wurden vermessen und mittels eines Shake-down Tests an einer Anlage konnte der Ersatz von R23 gezeigt und Temperaturen unterhalb von - 50 °C erzeugt werden. Es konnten weiterhin erste Optimierungen und Änderungen an bestehenden Anlagen gezeigt werden, welche zum Umstieg von R23 auf die neu entwickelten Gemische benötigt werden.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Nach Durchsicht der Datenbanken und Zusammentragen der benötigten Stoffeigenschaften konnten 154 potentielle Gemischpartner für Kohlendioxid identifiziert werden, mit welchen Temperaturen unterhalb der Tripeltemperatur von Kohlendioxid von - 56,6 °C erreicht werden können. Basis ist hierbei, dass in Folge der Lösungsenthalpie der Stoffe ineinander sich ein tieferschmelzendes Gemisch ausbildet. In Abhängigkeit der Gefriertemperaturen und der molaren Schmelzenthalpien der Einzelstoffe lassen sich auch mögliche eutektische Zusammensetzungen feststellen. Erste Aussagen über möglichst günstige Mischungsverhältnisse konnten somit getroffen werden. Die Brennbarkeit der Gemische stellt insbesondere für die technische Anwendung und den Ersatz von R23 ein besonderes Kriterium dar. Basierend auf unterschiedlichen Messungen und zugehörigen Veröffentlichungen konnten erste Algorithmen zur Bestimmung der Brennbarkeitsgrenzen der entwickelten Gemische abgeleitet werden. Als besonders Vorteilhaft hat sich hierbei herausgestellt, dass die meisten entwickelten Gemische oberhalb von 30...35 mol% Kohlendioxid, im Gemisch mit Luft und einer brennbaren Komponente, als nicht mehr brennbar einzustufen sind. Die Auswirkungen von höheren Drücken und Temperaturen beeinflussen hierbei nur unwesentlich die maximale Konzentration, dafür aber die obere Brennbarkeitsgrenze. Durch Berechnung der kritischen Temperaturen und der kritischen Einhüllenden der Gemische können Aussagen über die Ausbildung von Azeotropen getroffen werden. Die binären Stoffkombinationen Kohlendioxid mit Ethan, Ethen, Ethin, Fluormethan, 1,1-Difluorethen und Fluorethen eignen sich hierbei besonders als Gemischpartner für Kohlendioxid. Mit diesen Stoffen lassen sich nach aktuellem Kenntnisstand azeotrope und nahe azeotrope Gemische erzeugen, sehr tiefe Gefrier- und Normalsiedetemperaturen erreichen sowie Gemische mit keiner oder geringer Brennbarkeit ausbilden. Neben der Anwendung von azeotropen Gemischen in Kompressionskältemaschinen und Kaskadenschaltungen, konnte herausgearbeitet werden, dass sich Gemische mit sehr großem Temperaturgleit von 30 K und mehr besonders für Anwendungen in Gemischkaskaden eignen. Diese stellen eine mögliche Alternative zum Einsatz von R23 dar, da sowohl tiefe Temperaturen erreicht als auch Anforderungen des Brandschutzes erfüllt werden können. Nach den theoretischen Ausarbeitungen wurde in einem ersten Shake-down-Test der technische Einsatz eines der entwickelten Gemische nachgewiesen. Es konnten ohne wesentliche Umstellung eine Anlage von R23 direkt auf ein Kohlendioxidgemisch umgestellt werden. Hierbei konnten Verdampfungstemperaturen unterhalb von - 90 °C und Kühlkammertemperaturen unterhalb von - 56 °C erzeugt und gehalten werden.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Göpfert, T.: R744 als Gemisch-komponente für Kältemittel mit niedrigem GWP. Congressing Chillventa 2014, Nürnberg, 2014

Göpfert, T., Hesse, U.: Entwicklung eines Tieftemperaturkältemittels auf Basis von Kohlendioxid. Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein (DKV), 2014

Göpfert, T., Hesse, U.: R744 als Gemischkomponente für Kältemittel mit niedrigem GWP. Die Kälte + Klimatechnik, 12, 2014

Göpfert, T., Hesse, U.: Entwicklung eines Tieftemperaturkältemittels auf Basis von Kohlendioxid, KI Kälte-, Luft- und Klimatechnik, 05, 2015

Göpfert, T., Hesse, U.: Survey on nonflammable low GWP refrigerant mixtures based on carbon dioxide for applications below 220 K, 24th International Conference of Refrigeration, Yokohama 2015

## **Fazit**

Die neuentwickelten Gemische, insbesondere die gefundenen azeotropen und nahe azeotropen Gemische, stellen gute technische Lösungen dar, mit denen ein Ersatz von R23 möglich ist. Diese Gemische weisen einen deutlich geringen GWP als R23 (GWP 12.500) auf, welcher für die meisten Gemische einen Wert von 1 bis 10 annimmt. Die Stoffe Ethan, Ethen, Ethin, Fluormethan, 1,1-Difluorethen und Fluorethen sind hierbei aufgrund ihres geringen zu erwartenden Temperaturgleits im Gemisch mit Kohlendioxid besonders hervorzuheben. Um den technischen Umstieg von R23 auf die neuen Gemische voran zu treiben, werden weitere Untersuchungen der Öleigenschaften mit den neuen Arbeitsstoffen sowie Langzeittests von Anlagen mit den neuen Arbeitsstoffen benötigt.

## Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt.....	2
Inhaltsverzeichnis .....	4
Abbildungsverzeichnis .....	5
Tabellenverzeichnis .....	6
Abkürzungen .....	7
Zusammenfassung .....	8
1. Einleitung .....	9
2. Literatursichtung und Planung der Einzelexperimente .....	13
2.1. Analyse möglicher Kohlendioxidgemische .....	13
2.2. Übersicht über bereits vorgenommene Untersuchungen .....	18
2.3. Untersuchung zum Einsatz von Inhibitoren zur Korrosionsreduktion.....	20
2.4. Brennbarkeitsgrenzen der Kohlendioxidgemische .....	22
2.5. Gemischpartner für Kohlendioxid und Bewertung der zusätzlichen Umweltentlastung .....	25
3. Vorbereitung zur Experimentellen Untersuchung.....	33
3.1. Strukturierung und Aufbau der Versuchsapparaturen .....	33
3.2. Experimentelle Bestimmung der Gefriertemperatur und Kalibrierung der Messtechnik .....	35
4. Vermessung von Gefriertemperaturen und erste Anlagentests .....	38
4.1. Vermessung der Gefriertemperaturen von Kohlendioxid- Ethan-Gemischen .. .....	38
4.2. Vermessung der Gefriertemperaturen von Kohlendioxid- Ethen-Gemischen .. .....	40
4.3. Shake-Down-Test einer Tempierkammer mit einem der neuentwickelten Kohlendioxid-Gemisch.....	42
4.4. Eingrenzung notwendiger Änderungen von Kälteanlage.....	44
5. Fazit .....	46
6. Publikationen der Autoren zum Entwicklungsprojekt .....	47
7. Danksagung.....	47
Literaturverzeichnis .....	48

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 - Schematische Darstellung des Gefrierpunktverlaufes .....	14
Abbildung 2 – Gefrierkurven von zwei gewählten R-744 Gemischen .....	15
Abbildung 3 – Grafische Darstellung der Normalsiedetemperatur als Funktion der Molmasse und des Dipolmomentes.....	17
Abbildung 4 - Mögliche Korrosionseffekte in Kältemaschinen [30] [31] .....	21
Abbildung 5 - Darstellung der Brennbarkeitsgrenzen von Gasen in Luft .....	23
Abbildung 6 - Brennbarkeitsgrenzen eines Propan-Kohlendioxid-Gemischs [33], berechnet nach (4) .....	24
Abbildung 7 - Grafische Interpretation der kritischen Einhüllenden eines binären Gemisches.....	26
Abbildung 8 - Grafische Darstellung der Verschiebung des azeotropen Punktes im T-x-Diagramm.....	29
Abbildung 9 - Aufbau des Versuchstandes zur Vermessung der Gefriertemperatur und der Dampfdrücke .....	33
Abbildung 10 - Schauglasapparatur zur Vermessung der Gefriertemperaturen und Gaschromatograph (rechts).....	34
Abbildung 11 – Auswertungsprinzip der Gefrierpunktmessung nach der Rossini-Methode.....	36
Abbildung 12 - Gefrierpunktbestimmung von Kohlendioxid mittels der Rossini-Methode.....	38
Abbildung 13 - Gefriertemperaturen des Gemisches R-744 und R-170 .....	39
Abbildung 14 - Gefriereffekte von R-744/R-170 Gemischen, links hoher, rechts geringer Anteil R-744.....	40
Abbildung 15 - Gefriertemperaturen des Gemisches R-744 und Ethen (R-1150).....	41
Abbildung 16 - Gefrierverhalten von Kohlendioxid und Ethen - 1 bis 6 chronologisch .....	42
Abbildung 17 - Temperaturverläufe einer Temperierkammer beim Shake-down Test im Vergleich zu R23 .....	43

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 - Potentielle Gemischpartner, nach Stoffgruppe sortiert .....	18
Tabelle 2 – Ausgewählte Reinstoffdaten der azeotropen Gemischpartner .....	30
Tabelle 3 - Wichtige Daten der möglichen R23 Ersatzgemische auf Basis von Kohlendioxid .....	31

## Abkürzungen

GWP	Treibhauspotential (Global Warming Potential)
ODP	Ozonabbaupotential (Ozone Depletion Potential)
KW	Kohlenwasserstoffe
FKW	Fluor-Kohlen-Wasserstoffe
POE	Polyolester
HFO	Hydroflouroolefin (teilweise gesättigter Fluorkohlenwasserstoff)

## Zusammenfassung

Die Notwendigkeit dieser Untersuchung ergab sich, da R23 mit einem Treibhauspotential (GWP) von 12.500 einen erheblich größeren Umwelteinfluss hat als andere Stoffe wie Kohlendioxid (GWP = 1). Da R23 derzeit aus technischer Sicht ein unverzichtbares Tieftemperaturkältemittel für den Temperaturbereich von -50 bis -100 °C darstellt, müssen umweltschonende alternative Arbeitsfluide entwickelt werden. Neben theoretischen Überlegungen und Berechnungen der thermodynamischen Eigenschaften der Kohlendioxidgemische wird in diesem Bericht dargestellt welche Fluidkombinationen sowohl technisch als auch aus Umweltschutzsicht zu empfehlen sind. Wichtige Stoffeigenschaften wie die Gefriertemperatur der Gemische wurden theoretisch und experimentell untersucht. Die daraus abgeleiteten Kenngrößen ermöglichen eine einfache und genaue Vorausberechnung des Gefrierverhaltens. Ein besonders wichtiger Punkt für die entwickelten Gemische war, dass diese als nicht brennbar einzustufen sind, um die Sicherheitsanforderungen an Kältemaschinen nicht zu erhöhen. Die entwickelten Gemische wurden daher hinsichtlich Brennbarkeit und Korrosionspotential in technischen Anlagen untersucht, wobei gezeigt werden kann, dass Gemische mit einem moderaten Kohlendioxidanteil bereits als nicht brennbar einzustufen sind. Diese Erkenntnis und die daraus resultierenden Ergebnisse wurden im Rahmen von nationalen und internationalen Tagungen veröffentlicht. Ein erster Shake-down-Test wurde mit einem der neuentwickelten Gemische in einer Tieftemperatur-Kühlgerät zur Umweltsimulation vorgenommen, wobei hier bereits Temperaturen unterhalb von – 55 °C konstant erreicht werden konnte.

Für weitere Untersuchungen wird empfohlen zum einen die Effekte der neuentwickelten Gemische auf eingesetzte Kältemaschinenöle zu untersuchen. Weiterhin müssen weitere Anlagentests mit unterschiedlichen Anlagenkonfigurationen vorgenommen werden um genauere Aussagen über das Anlagenverhalten zu erhalten.

Kooperationspartner dieses Projektes waren die Julabo GmbH und die Vötsch Industrietechnik GmbH. Dieses Vorhaben wurden durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt unter dem Az: 31263 gefördert.

## 1. Einleitung

Zur Erzeugung von Temperaturen unterhalb der Umgebungstemperatur, werden technisch primär Kompressionskältemaschine mit verdampfenden Kältemitteln eingesetzt. In der Praxis haben sich hierbei Kältemittel bewährt, welche bei Drücken oberhalb des Umgebungsdruckes bei Temperaturen unterhalb der zu erzeugenden Temperatur verdampfen. Problematisch hierbei ist, dass mit sinkender Anwendungstemperatur die Anzahl möglicher Kältemittel abnimmt. Der Temperaturbereich von  $-50$  bis  $-100$  °C stellt hierbei besondere Anforderungen. Die wenigen verfügbaren Kältemittel sind entweder brennbar wie z.B. Ethan (R-170) oder sind nicht brennbar haben dafür aber ein hohes Treibhauspotential (GWP) wie Trifluormethan (R23). Da in vielen technischen Anlagen insbesondere der sichere Betrieb und Sicherheit von Personal im Vordergrund stehen, werden meist nicht brennbare Kältemittel mit hohem GWP eingesetzt. R23 ist hierbei das primär eingesetzte Kältemittel zur Erzeugung von Temperaturen im Bereich von  $-50$  bis  $-100$  °C. Da jede Kältemaschine ein gewisses Maß an Leckage besitzt, kommt es während der Lebenszeit einer Anlage zum Austreten von Kältemittel in die Umgebung. Diese direkte Emission führt zu einem Beitrag am Treibhauseffekt und somit auch zur globalen Erwärmung. Die Reduktion des Umwelteinflusses durch solche Kältemittel sollte folglich reduziert werden. Im Vergleich zu Kohlendioxid (R-744) besitzt R23 eine etwa 12.500 höhere Umweltbelastung.

Aus technischer Sicht gab es bisher nur wenige Bemühungen zur Entwicklung neuer Kältemittel für den dargestellten Temperaturbereich. Dies liegt maßgeblich an der Gesetzeslage zur Verwendung und Emission von fluorierten Gasen, Verordnung (EU) Nr. 517/2014 über fluorierte Treibhausgase. In dieser wird die Emission von fluorierten Gasen, zu welchen viele Kältemittel zählen, und deren Reduktion dargestellt, wobei es aktuell Ausnahmeregelungen für den Temperaturbereich unterhalb von  $-50$  °C gibt. Alternative technische Lösungen zur Kältebereitstellung unterhalb von  $-50$  °C, wie z.B. die Kaltgaskältemaschine mit dem Arbeitsmedium Luft, hat sich nur in einigen speziellen Anwendungen durchgesetzt. Insbesondere bei Anlagen mit einer kleinen Kälteleistung, wie z.B. in der Umweltsimulationstechnik,

kann der Einsatz einer Kaltgaskältemaschine aktuell technisch ausgeschlossen werden.

R23 wird hauptsächlich in Kaskadenschaltungen, für Laborthermostaten, für die Umweltsimulation, für Anwendungen in der Gaszerlegung mittels tiefer Temperaturen, für den Einsatz von großindustriellen Schockfroster und in der Medizin zur Tieftemperaturkonservierung verwendet. Der Einsatz von R23 hat sich in den letzten Jahrzehnten dadurch ausgeweitet, dass dieser Stoff als Ersatzkältemittel für ozonschichtzerstörende und sehr klimaschädliche Kältemittel wie z.B. das FCKW R-13 oder das Halon R-13B1 verwendet wurde. Es ist des Weiteren ein wesentlicher Bestandteil des azeotropen Tieftemperatur-kältemittelgemisches R508A. Die Menge des derzeit in Deutschland eingesetzten Trifluormethan ist schwer abzuschätzen. Der Ersatz dieses Stoffes erweist sich in vielen Anwendungen als extrem schwierig, da in dem betrachteten Temperaturbereich keine unbrennbaren Kältemittel mit geringen GWP existieren. Alle nicht brennbaren Tieftemperaturkältemittel (R-14, R23, R-116) haben infolge ihres hohen Fluoranteils, bei R23: CHF<sub>3</sub>, einen hohen GWP oder zusätzlich noch ein Ozonabbaupotential (ODP) größer 0 (R-13, R-13B1). Stoffe mit einem Ozonabbaupotential dürfen gemäß dem Kyoto-Protokoll nicht mehr als Arbeitsstoffe eingesetzt werden.

Aus dem Stand der Technik ist weiterhin bekannt, dass vermehrt Anlagen mit dem Kältemittel Kohlendioxid (R-744) eingesetzt werden. Einige thermodynamische Eigenschaften wie der Dampfdruck, die Dampfdichte sowie die kritischen Parameter sind hierbei ähnlich denen von R23. Es ist daher zunächst naheliegend das nicht brennbare Kältemittel R-744 als Ersatz für R23 zu verwenden. Da jedoch reines Kohlendioxid eine Tripeltemperatur von - 56,6 °C besitzt, kann es technisch nicht als verdampfendes Kältemittel zur Kältebereitstellung unterhalb von – 50 °C eingesetzt werden. Die diesem Entwicklungsprojekt zugrunde liegende Idee war es daher, die für die Tieftemperaturanwendung negativen Eigenschaften von R-744 durch gezieltes beimischen anderer Fluide zu verändern.

Die Zielsetzung des hier dargestellten Vorhabens erfolgte in mehreren Schritten, welche im Abschnitt 2 bis 3 näher dargestellt sind. Der Ersatz des Kältemittels R23, insbesondere als Drop-In-Kältemittel, bedarf der genauen Kenntnis der

thermodynamischen Eigenschaften. Hierbei sind besonders die Größen von Interesse, welche für die Auslegung von Anlagen verwendet werden. Dampfdruck, Verdampfungstemperatur, Verdampfungsenthalpie und die Dichte sind einige dieser Eigenschaften. Da für Gemische die Stoffeigenschaften meist nur mit Näherungen berechenbar sind, ergeben sich Probleme für die Auslegung und Berechnung von Prozessen. Ziele dieses Forschungsvorhabens waren daher:

- Eingrenzen geeignet erscheinender Gemische auf der Basis von R744, mit denen R23 ersetzt werden kann
- Schaffung von Versuchseinrichtungen zur Messung der erforderlichen Stoffdaten
- Erste experimentelle Screening-Ergebnisse zu den Stoffdaten
- Erste anlagentechnische Erkenntnisse zum Ersatz von R23 in Kaskadenanlagen

Im Einzelnen sollten hierbei die folgenden theoretischen und experimentellen Arbeitspunkte erledigt werden

- Theoretische Untersuchungen zu möglichen Kohlendioxidgemischen für den Ersatz von R23
- Literaturrecherche bereits vorgenommener Untersuchungen, der im Rahmen dieses Vorhabens zu untersuchenden Gemische
- Theoretische Untersuchung und Literaturrecherche des Einsatzes möglicher Inhibitoren, zur Reduktion des Korrosionspotentials der zu untersuchenden Gemische
- Untersuchungen und Literaturrecherche zur Entflamm-/Brennbarkeit der Gemische, insbesondere im Zusammenhang mit eingesetzten Kältemaschinenölen
- Strukturierung des Versuchsstandes zur Messung der thermodynamischen Eigenschaften von Kohlendioxidgemischen
- Festlegung der notwendigen experimentellen Untersuchungen zu den thermodynamischen Eigenschaften der Gemische

- Auswahl und Bewertung von verschiedener Messtechnik für das Vorhaben und Abstimmung zu dem erforderlichen Laborthermostaten mit dem Projektpartner Julabo GmbH
- Aufbau des Versuchsstandes einschließlich Installation aller benötigten Anlagen und Komponenten und Übernahme des Laborthermostaten von dem Partner Julabo
- Inbetriebnahme des Versuchsstandes und Teilautomatisierung der messtechnischen Erfassung
- Validierung der Messtechnik durch Vergleichsmessung bekannter thermodynamischer Stoffeigenschaften
- Messung von Mischungslücken einiger Gemische, insbesondere im Tieftemperaturbereich
- Selektion des Gemisches und einer Anwendung in Abstimmung mit den Partnern Julabo und Vötsch
- Aufnahme der Anlagenschaltung in Abstimmung mit den Partnern Julabo und Vötsch
- Erste Berechnungen und eingrenzen der ggf. notwendigen Änderungen der Kälteanlage

welche in den Abschnitten 2 bis 5 dargestellt werden.

## 2. Literatursichtung und Planung der Einzelexperimente

### 2.1. Analyse möglicher Kohlendioxidgemische

Aufgrund der beschränkten Anzahl von chemischen Elementen ist die Anzahl neuer infrage kommender Reinstoffkältemittel begrenzt. Untersuchungen von Mc Linden et al [1] und [2] zeigen, dass aus 56.000 kleinen Molekülverbindungen nur 62 Stoffe als mögliche Kältemittel, mit einer kritischen Temperatur im Bereich von 300 bis 400 K, in Frage kommen. Gleichzeitig ergibt sich aus den Untersuchungen von Mc Linden, dass es keine neuen chemischen Verbindungen geben kann, welche sich für Tieftemperaturanwendungen eignen und eine geringe Umweltbelastung zur Folge haben. Ähnliche Aussagen werden durch Saleh und Wendland [3] getätigt, welche insbesondere darauf verweisen, dass alternative Fluide mit einem geringen GWP auch ein erhöhtes Risiko bzgl. der Brennbarkeit besitzen. Alternativ zu Reinstoffen können auch Gemische aus unterschiedlichen Fluiden verwendet werden. Viele Veröffentlichungen wie von Wang und Amrane [4], Calm und Hourahan [5] und Artemenko und Mazur [6] zeigen, dass sich mittels binärer Gemische aus Kältemitteln eine Vielzahl von möglichen neuen Arbeitsstoffen ergeben. Hierbei ist es möglich sowohl zeotrope als auch azeotrope Gemische zu erzeugen. Weil viele der Reinstoffe jedoch durch steigende rechtliche Anforderungen nicht mehr verwendet werden dürfen, reduziert sich auch die Anzahl möglicher Kältemittelgemische. Des Weiteren eignen sich die meisten dieser Gemische nicht für Tieftemperaturanwendungen unterhalb von  $-50\text{ °C}$ , da entweder ihre Gefrierpunkte oder die Normalsiedetemperaturen nur oberhalb oder knapp unterhalb dieser Temperatur liegen.

Zur Erzeugung von Temperaturen unterhalb von  $-50\text{ °C}$  mittels Kohlendioxid-Gemischen muss die Tripeltemperatur von  $-56,6\text{ °C}$ , [7], reduziert werden. Aus Veröffentlichungen wie [8], [9], [10], [11] und [12] ist bekannt, dass wenn zwei oder mehrere Stoffe gemischt werden, so kommt es in Folge der Löslichkeit und der Mischungsentropie zu einer Reduktion der Gefriertemperatur. Je nach Stoffgemisch kann es hierbei zur Ausbildung eines lokalen Minimums der Gefriertemperatur

kommen, was als Eutektikum bezeichnet wird. Dies ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt.

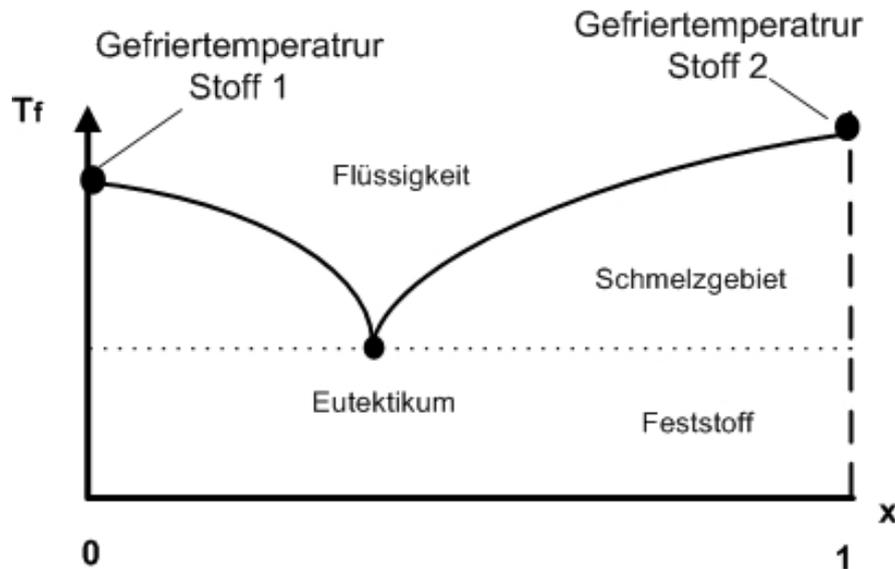


Abbildung 1 - Schematische Darstellung des Gefrierpunktverlaufes

Gemäß der Schröder-Gleichung [8] lässt sich die Gefrierpunkttemperatur eines Gemisches gemäß

$$\ln(\gamma_i \cdot x_i) = -\frac{\Delta h_{f,i}}{R \cdot T_{f,g}} \left(1 - \frac{T_{f,g}}{T_{f,i}}\right) \quad (1)$$

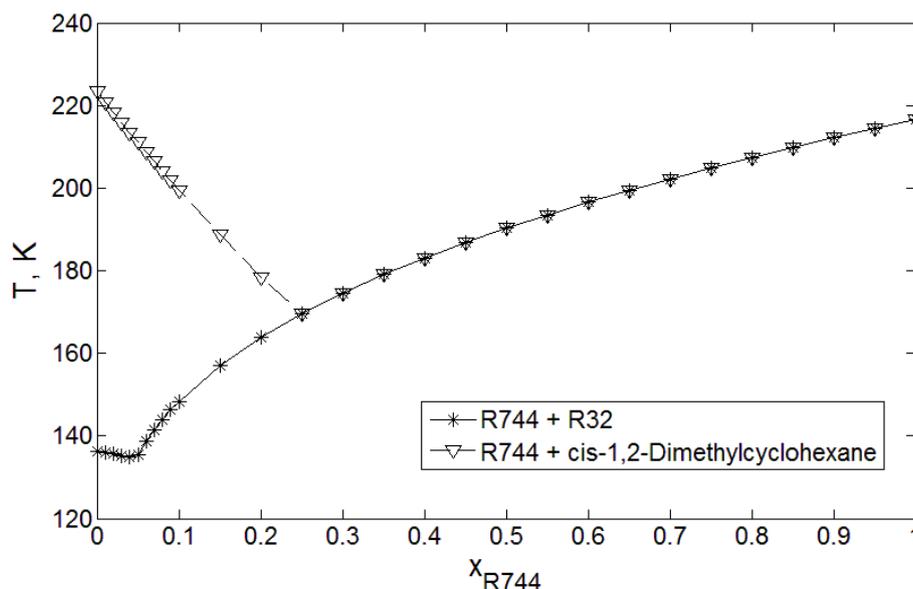
beschreiben, wobei  $\gamma$  der Aktivitätskoeffizient,  $x$  die molare Konzentration,  $\Delta h_{f,i}$  die molare Schmelzenthalpie,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T_{f,i}$  die Gefrierpunkttemperatur des Reinstoffes  $i$  in K und  $T_{f,g}$  die Gefrierpunkttemperatur des Gemisches in K ist. Unter der Annahme, dass es nicht zur Ausbildung von Mischkristallen während des Gefriervorganges kommt und somit eine ideale Feststoffphase vorliegt, kann der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i = 1$  gesetzt werden. Durch Umstellen von Gleichung (1) nach der Gefrierpunkttemperatur des Gemisches und unter der Annahme, dass das Bezugsfluid R744 ist, folgt Gleichung (2).

$$T_{f,g} = -\frac{\Delta h_{f,R744}}{R \cdot \ln x_{R744} - \frac{\Delta h_{f,R744}}{T_{f,R744}}} \quad (2)$$

Bei der Berechnung der Gefrierpunkttemperatur mittels Gleichung (2) kommt es bei vielen Stoffkombinationen im Bereich mit sehr geringen Anteilen von Kohlendioxid im

Gemisch zu einer deutlichen Überschätzung der Gefrierpunktserniedrigung. Dies liegt im Wesentlichen an der Annahme, dass es nicht zur Ausbildung von Mischkristallen während des Erstarrungsprozesses kommt. Rechnerisch wird dies dadurch gelöst, dass Gleichung (2) für die zweite Gemischkomponente verwendet wird, wobei die Konzentration, die molare Schmelzenthalpie und die Gefriertemperatur des Reinstoffes auf die zweite Gemischkomponente geändert werden müssen. Der entstehende Schnittpunkt der beiden Kurven kann als Eutektikum interpretiert werden. Die Druckabhängigkeit der molaren Schmelzenthalpie und somit der Gefriertemperatur soll hierbei zunächst vernachlässigt werden. Aus Gleichung (2) ergibt sich weiterhin die Tatsache, dass sich die Gefriertemperatur reduzieren lässt, indem entweder eine tieferschmelzende Komponente oder eine höherschmelzende Komponente mit einer geringen molaren Schmelzenthalpie, beigemischt wird.

Messungen von [9] [10] [11] und [12] zeigen, dass die Annäherung aus Gleichung (2) und die Berechnung des Eutektikums für Kohlendioxidgemische gute Näherungen darstellen. Größere Abweichungen treten bei Gemischen mit hochfluorierten Kohlenwasserstoffen oder stark polaren Fluiden wie  $N_2O$  auf [10]. Exemplarisch sind in Abbildung 2 die Gefrierkurven von zwei gewählten R-744 Gemischen dargestellt.



**Abbildung 2** – Gefrierkurven von zwei gewählten R-744 Gemischen

Da Gleichung (2) über weite Konzentrationsbereiche unabhängig vom Gemischpartner von Kohlendioxid ist, ergeben sich eine Vielzahl möglicher Fluidkombinationen. Es mussten daher weitere Kriterien definiert werden um die Anzahl möglicher Fluide weiter einzuschränken. Mögliche Gemischpartner müssen im Gemisch hierbei die Eigenschaften:

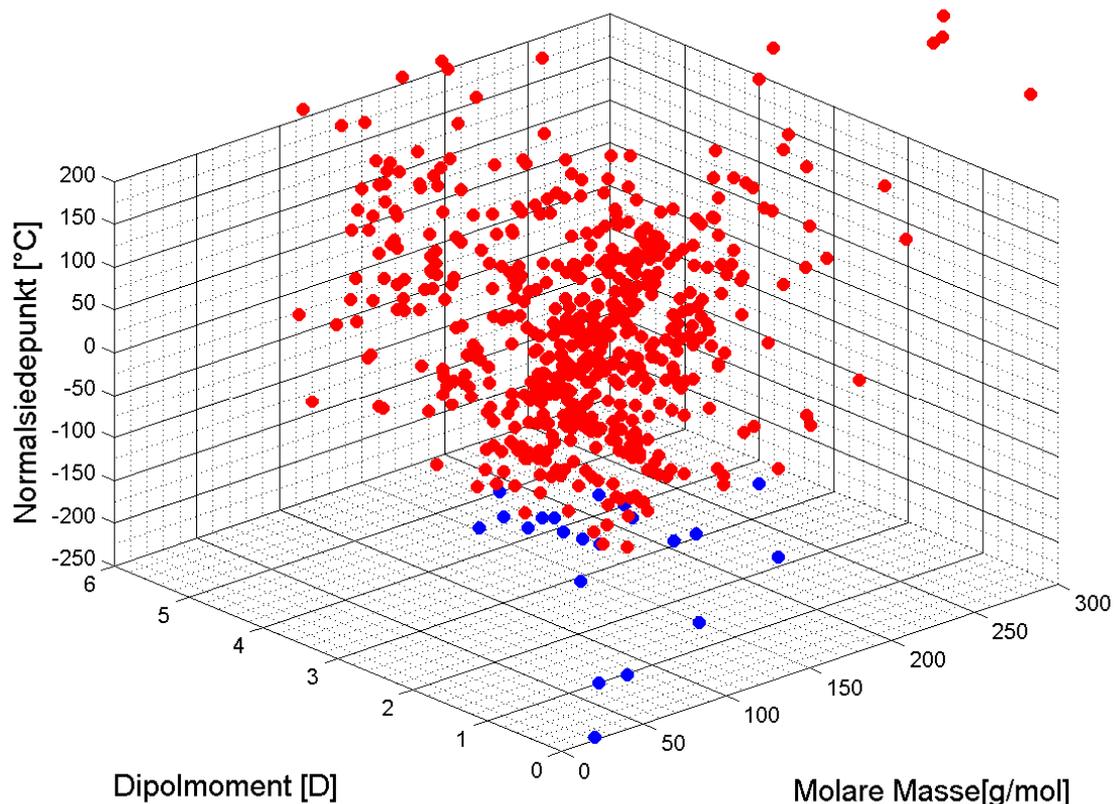
- niedriger GWP ( $\ll 150$ ), kein ODP
- tiefe Normalsiedetemperatur ( $-120\text{ °C} < T_{\text{NBP}} < -50\text{ °C}$ )
- niedrige Erstarrungstemperatur ( $< -80\text{ °C}$ )
- gutes Verhalten mit Kältemaschinenölen
- keine bzw. geringe Brennbarkeit des Gemisches

genieren. Diese Ziele werden durch die Verwendung von Kohlendioxid (R-744) und einer weiteren Gemischkomponente erreicht. R-744 ist ein kostengünstiges, nichtbrennbares und leicht verfügbares natürliches Kältemittel mit einem definitionsgemäßen GWP von 1. Der Gemischpartner sollte daher wenig bis keine Fluoratome enthalten, da der GWP im Allgemeinen dadurch erhöht wird und kein Brom oder Chlor, da diese Atome zu einem ODP führen.

Mittels Abgleich und Zusammenfassung der Informationen der Datenbanken CRC [13], GESTIS [14] und der DECHEMA [15] wurden anschließend mögliche Gemischpartner festgestellt. Weitere Eigenschaften der entstehenden Gemische wurden mit Hilfe von Berechnungskorrelationen bestimmt und, soweit vorhanden, mit Messwerten abgeglichen, um Aussagen über die Eignung als Tieftemperaturkältemittel zu erhalten, vgl. Abschnitt 2.3, 2.4, 2.5 sowie 0.

Wie unter anderem aus der Literatur [16] bekannt, steigt mit steigender Molmasse des Moleküls die Normalsiedetemperatur und die Gefrieretemperatur eines Moleküls an, was durch Effekte der Polarität und Bindungskräfte innerhalb des Moleküls beeinflusst wird. Daher sind vor allem Fluide mit einer Molmasse ähnlich der von Kohlendioxid und geringen Bindungskräften, was durch das Dipolmoment ausgedrückt wird, als potentielle Gemischpartner identifiziert wurden. Dieser Zusammenhang wurde durch das Zusammentragen der Normalsiedetemperaturen von 3.500 Fluiden und deren Auswertung bestätigt, siehe Abbildung 3. Jedes Fluid

ist durch einen farbigen Punkt in der Grafik dargestellt, wobei nur die blauen Punkte eine Normalsiedetemperatur unterhalb von  $-50\text{ °C}$  aufweisen.



**Abbildung 3** – Grafische Darstellung der Normalsiedetemperatur als Funktion der Molmasse und des Dipolmomentes

Unter Berücksichtigung der dargestellten Kriterien konnten durch Analyse der Datenbanken eine Vielzahl von möglichen Gemischpartnern festgestellt werden. Primäres Kriterium war zunächst die Reduktion der Gefriertemperatur von Kohlendioxid. Um eine signifikante Reduktion zu gewährleisten wurden tiefsiedende Stoffe und einige höhersiedende Stoffe mit möglichst kleiner molarer Schmelzenthalpie gewählt. Weitere Eigenschaften wie kritische Parameter, Brennbarkeitsgrenzen, Grenzwerte bei vorhandener Toxizität des Reinstoffes, Polaritätsparameter, ASHRAE Sicherheitsklasse sowie Normalsiedetemperaturen wurden den Datenbanken entnommen und bewertet. Als Ergebnis konnten 154 potentielle Gemischpartner zur festgestellt werden, welche sich in Kombination mit Kohlendioxid als neuartige Arbeitsfluide eignen. Hierbei wurden nicht nur azeotrope

sondern auch zeotrope Gemische näher betrachtet. Die Stoffe lassen sich wie in dargestellt nach ihrer chemischen Struktur einteilen was in Tabelle 1 dargestellt ist.

*Tabelle 1 - Potentielle Gemischpartner, nach Stoffgruppe sortiert*

Stoffgruppe	Anzahl	Beispiel
gesättigte Kohlenwasserstoffe	39	Propan (R-290)
ungesättigte Kohlenwasserstoffe	24	Propen (R-1270)
Ketone	6	Aceton
Alkohole	5	Ethanol
aromatische Kohlenwasserstoffe	9	Ethylbenzol
Thiole	4	2-Propanthiol
Ether	8	Diethylether (R-610)
Fluorkohlenwasserstoff	26	1,1,1,2-Tetrafluorethan (R-134a)
Andere	33	Stickstoff (R-728)

Die Stoffe aus Tabelle 1 wurden hierbei derart Zusammengetragen, dass zunächst die Reduktion der Gefriertemperatur im Vordergrund stand. Die Bewertung der Umwelteinflüsse, Brennbarkeit im Gemisch und weitere Faktoren wurden dann weiterführend untersucht um die Anzahl möglicher Gemische zu reduzieren. Die Effekte auf die Reduzierung der Umwelteinflüsse sind hierbei detailliert im Abschnitt 2.5 dargestellt.

## **2.2. Übersicht über bereits vorgenommene Untersuchungen**

Die in Tabelle 1 dargestellten Stoffgruppen wurden hinsichtlich bereits vorgenommener Forschungen und wissenschaftlicher Ergebnisse zu Gemischen mit Kohlendioxid untersucht. Hierbei wurden zunächst primär binäre Gemische untersucht, da sich diese technisch mehr anbieten für die Anwendung in der Kältetechnik als Gemische mit mehr Komponenten.

Zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen (KW) zählen zum einen Stoffe der Alkan-Reihe, Methan, Ethan, Propan usw., Strukturisomere von gesättigten KW, z.B. Isopentan und 2-Methylheptan, zyklische KW wie Cyclobutan und Methylcyclohexan

sowie gesättigte fluorierte KW (FKW) wie Flourmethan (R-41) sowie Monofluorethan (R-161). Diese Stoffe zeichnen sich im Mittel durch eine geringe Molmasse und geringe Polarität aus, was wie in Abbildung 3 dargestellt zu geringen Normalsiedetemperaturen führt. Gleichzeitig haben Fluide mit hohem Fluor- und Wasserstoffanteil bei moderater Molmasse eine geringe Gefiertemperatur. Messungen von Jensen und Kurata [17], Di Nicola [9], [10], [12], [18], [19] sowie von Preston und Prausnitz [20] zeigen dass sich mittels Gleichung (2) die Gefiertemperatur der Gemische über weite Bereiche korrekt berechnen lässt. Gleichzeitig zeigt sich nach Clark und Din [21] eine nicht weiter diskutierte Anomalie beim Gemisch R-744 mit Ethan (R-170). Messungen zu Mischungen aus Kohlendioxid mit zyklischen KW sind nur geringfügig vorhanden. Wesentliche Parameter können mit generalisierten Methoden wie z.B. in Prausnitz et al. [22] oder Coutinho et al. [23] beschrieben berechnet oder aus Tabellierten Werten wie in [24] entnommen werden. Hierbei zeigt sich, dass es nur wenige experimentelle Daten zur Bestimmung der Gefiertemperaturen von zyklischen KW mit Kohlendioxid gibt.

Zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zählen Alkene und Alkine wie Propen und Propin, cyclische ungesättigte KW wie Cyclohexen und ungesättigte fluorierte KW. Berechnungen für Alkene und Alkine können teilweise aus [22], [25] sowie [26] entnommen werden. Insbesondere Stoffe mit Dreifachbindungen wie Propin sind hierbei nach dem Stand der Technik messtechnisch nur schlecht erfasst. Messungen von Mc Linden et al. [1] zeigen jedoch, dass insbesondere einfach ungesättigte KW wie Alkene und HFO sich als Arbeitsstoffe, auch in Gemischen, für tiefere Temperaturanwendungen eignen. Die in [24] dargestellten Werte legen nahe, dass Temperaturen unterhalb von  $-60\text{ °C}$  im Gemisch nur durch sehr geringe Konzentrationen von Kohlendioxid erreichbar sind. Hierbei wird auch gezeigt, dass ungesättigte KW mit R-744 tendenziell zu tieferen Siedetemperaturen als mit gesättigten KW führen. Diese Aussagen können allerdings nicht zwingend auf die Gefiertemperaturen übertragen werden.

Zu den ausgewählten Ketonen und Alkoholen zählen vor allem kleine Moleküle welche auch als Reinigungsmittel oder Bestandteile dieser verwendet werden. Hierunter zählen z.B. Aceton und Butanon sowie bei den Alkoholen, Ethanol und Butanol. Untersuchungen von [27], [28] sowie [24] legen den Schluss nahe, dass

tiefe Siede- und Gefrieremperaturen mit CO<sub>2</sub> erreichbar sind, jedoch weisen alle Stoffkombinationen mit einer erhöhten Polarität zusammen mit R-744 auch einen deutlichen Temperaturgleit auf, was für den Ersatz von R23 als ungünstig einzustufen ist.

Der Einsatz von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Toluol, Thiolen wie z.B. Methanethiol als Gemischpartner für Kohlendioxid in Kältemaschinen konnte aus dem Stand der Technik nicht festgestellt werden.

Ether wie Diethylether (R-610) und Dimethylether (RE-170) werden vor allem als Gemischpartner von anderen Fluiden in Kältemaschinen eingesetzt, z.B. R-723 ein Gemisch aus Ammoniak und Dimethylether. Es konnte hier aus dem Stand der Technik nur Messungen von Di Nicola et al. [29] bisherigen Untersuchungen zu Gemischen dieser Ether mit Kohlendioxid für die Kälteerzeugung gefunden werden.

Zu den unter Andere zusammengefassten Fluiden zählen vor allem anorganische Kryogene wie Argon, Helium und Stickstoff, sowie sehr kleine Moleküle welche im Wesentlichen aus kryogenen Komponenten bestehen wie z.B. Stickstofftrifluorid NF<sub>3</sub>. Messungen zu den thermophysikalischen Eigenschaften sind insbesondere aus Knapp [15], Prausnitz et al. [20], [22] sowie nach Lorimer et al. [24] zu entnehmen. Es zeigt sich wie zu erwarten, dass kryogene Siede- und Gefrieremperaturen (unter – 100 °C) erreichbar sind. Jedoch weisen mit Ausnahme der Gemische R-744 mit Neon und Xenon, alle Gemische einen sehr hohen Temperaturgleit auf, was ähnlich wie bei Gemischen mit Alkoholen als technisch ungünstig zu interpretieren ist.

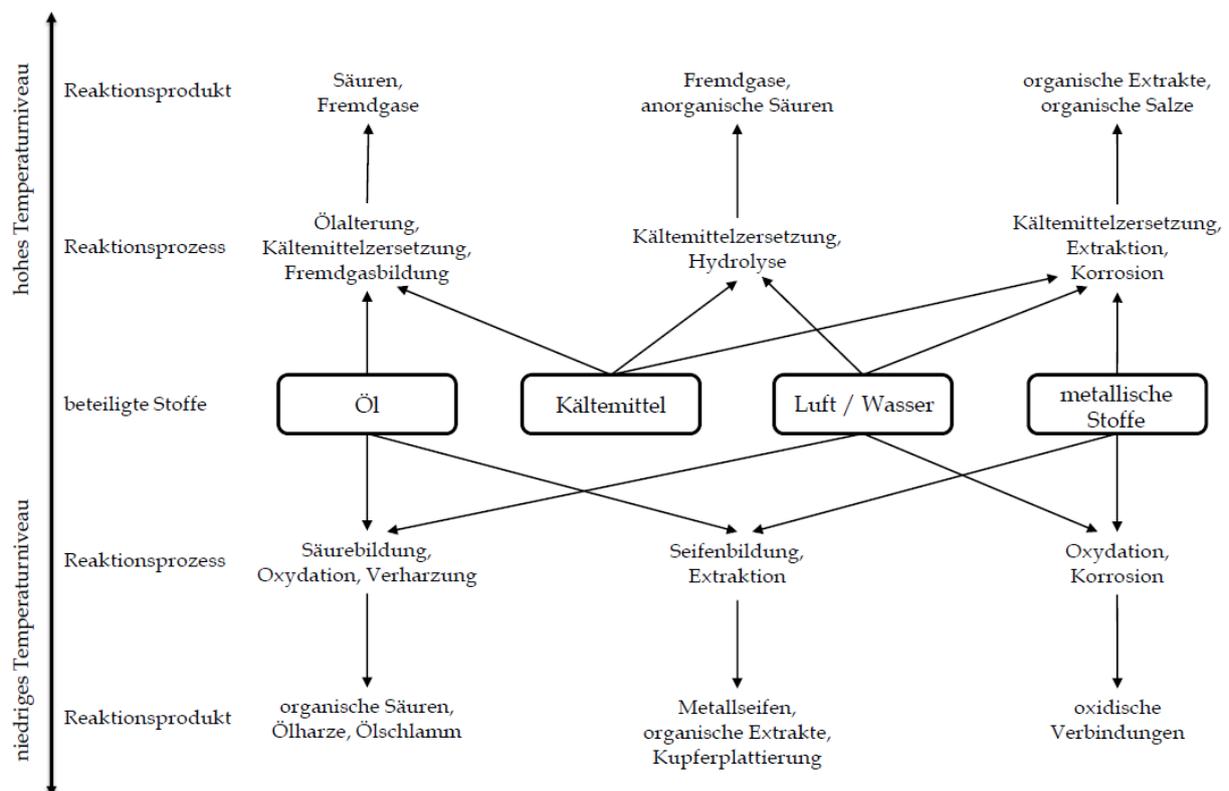
### **2.3. Untersuchung zum Einsatz von Inhibitoren zur Korrosionsreduktion**

Um die entwickelten Gemische in Kältemaschinen einsetzen zu können, musste geprüft werden, ob und wie sich evtl. Korrosionseffekte auswirken können. Hierbei wurde unterschieden zwischen direkter Korrosion, welche aus chemischen Reaktionen des Arbeitsfluides mit Anlagenmaterialien folgt sowie indirekter Korrosion welche durch chemische Reaktionen der Arbeitsfluidbestandteile untereinander oder durch dritte Fluide entstehen, welche wiederum Anlagenkomponenten beschädigen. Weiterhin kann es zu katalytischen Zersetzungen des eingesetzten

Kältemaschinenöles durch Reaktion mit Wasser oder durch spezielle metallische Werkstoffe kommen.

Bevor eine Kältemaschine mit einem Arbeitsfluid befüllt wird, wird diese evakuiert um Fremdgase wie Luft sowie Feuchtigkeit aus der Anlage zu entfernen. Da bei diesem Prozess immer eine Restmenge in der Anlage verbleibt, ist auch zu prüfen, ob es zu vermehrten chemischen Zersetzungen des Arbeitsstoffes unter dem Einfluss von Wasser und Luft kommen kann.

Aus den genannten Zersetzungen können Säuren gebildet werden, welche insbesondere die oft in Kältemaschinen eingesetzten Anlagenmaterialien Kupfer und Messing beschädigen können. Diese Zusammenhänge sind Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4 - Mögliche Korrosionseffekte in Kältemaschinen [30] [31]**

Unter den 154 gewählten Gemischkomponenten konnten keine Arbeitsstoffe festgestellt werden, welche direkt zu einer Korrosion mit Kupfer, Messing oder Edelstahl führen sollten. Zerfallsprodukte von Alkoholen, Estern, Fluor- oder schwefelhaltiger Fluide können Korrosiv auf Kupfer und Messing wirken. Fluide welche nicht in diese Klassifizierung fallen sind daher zu bevorzugen.

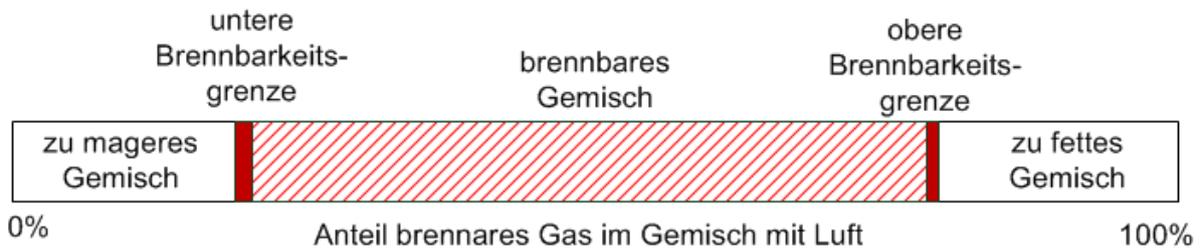
Aus dem Stand der Technik kann weiterhin nicht festgestellt werden ob und welche Reaktionen von Arbeitsfluiden mit den eingesetzten Schmierstoffen zu erwarten sind. In Anlagen mit R23 werden oft nieder viskose Polyolesteröle (POE) eingesetzt. Da Ester durch chemische Reaktionen von Alkoholen mit Säuren gebildet werden, können diese durch Gleichgewichtsreaktionen auch wieder in ihre Ausgangsprodukte zerfallen. Esteröle werden daher derart additiviert dass sie einen hohen PH-Wert besitzen und somit basisch wirken können. Zerfällt das POE mit der Zeit verbrauchen sich diese Additive. Sollte es also zu einer zusätzlichen Bildung von Säure durch andere Zerfallsglieder kommen, wird dies zunächst durch den Schmierstoff abgebremst. Wie bei Bartz [32] dargestellt, kann als Korrosionsinhibitor einer Anlage zusammen mit dem Schmierstoff, eine geschwefelte oder Zink-phosphor Verbindung hinzugegeben werden. Hierbei ist jedoch darauf zu achten, dass einige fluorierte Kältemittel mit Zink zu einer katalytischen Zersetzung neigen.

Weitere Möglichkeiten zur Korrosionsminderung wäre der Einsatz von Edelstahl für die Anlagenkomponenten, wobei sich hieraus ein finanzieller Mehraufwand ergibt. Es können Opferanoden innerhalb der Anlage eingesetzt werden, welche alternativ zu den Anlagenmaterialien korrodieren. Diese können insbesondere in den Kältemittelsammlern der Kältemaschinen eingesetzt werden.

## **2.4. Brennbarkeitsgrenzen der Kohlendioxidgemische**

Um Aussagen über die Sicherheit der Kälteanlagen zu erhalten, sind Daten über die Brennbarkeit und die Brennbarkeitsgrenzen des eingesetzten Kältemittels nötig. Dies war insbesondere Wichtig, da ein technischer Umstieg von R23 auf neue Arbeitsfluide nur dann Wahrscheinlich ist, wenn das erzeugte Arbeitsfluid nicht oder zumindest nur schwer brennbar ist.

Die Brennbarkeit eines Fluides kann durch das Beimischen von Kohlendioxid, das nach ASHRAE Klassifikation der Sicherheitsklasse A1 angehört, reduziert werden. Dies kann so interpretiert werden, dass die Brennbarkeitsgrenzen, innerhalb deren das Stoffgemisch brennbar ist, verkleinert werden und somit der Bereich der Zündfähigkeit sinkt. Der Konzentrationsbereich innerhalb dessen ein Gemisch als brennbar einzustufen ist, ist schematisch in Abbildung 5 dargestellt.



**Abbildung 5** - Darstellung der Brennbarkeitsgrenzen von Gasen in Luft

Der Bereich eines brennbaren Gemisches wird durch eine untere und eine obere Brennbarkeitsgrenze eingeschlossen. Unterhalb der unteren Konzentration ist der Anteil an brennbarem Gas zu gering, als dass das Gemisch nach einem evtl. zünden weiter brennen kann. Oberhalb der oberen Brennbarkeitsgrenze ist der Sauerstoffanteil im Gemisch zu gering, so dass nach einem Zünden nicht genug Sauerstoff zur Oxidation zur Verfügung steht und somit evtl. Flammen ersticken.

Veröffentlichungen von Zabetakis [33], Wang et al. [34], Kondo et al. [35], [36] sowie von Chen et al. [37] zeigen experimentelle und rechnerische Verfahren zur Bestimmung der Brennbarkeitsgrenzen von Gemischen mit nichtbrennbaren Bestandteilen. Für ein Gemisch aus Propan (R-290) und R-744, nach [33] ist dies in Abbildung 6 dargestellt, wobei die Temperaturabhängigkeit vernachlässigt wird.

Die Berechnung der Brennbarkeitsgrenzen erfolgt nach dem Le-Chatelier'schen Gesetz, das sich für ein Gasgemisch aus  $n$  Komponenten gemäß [33]:

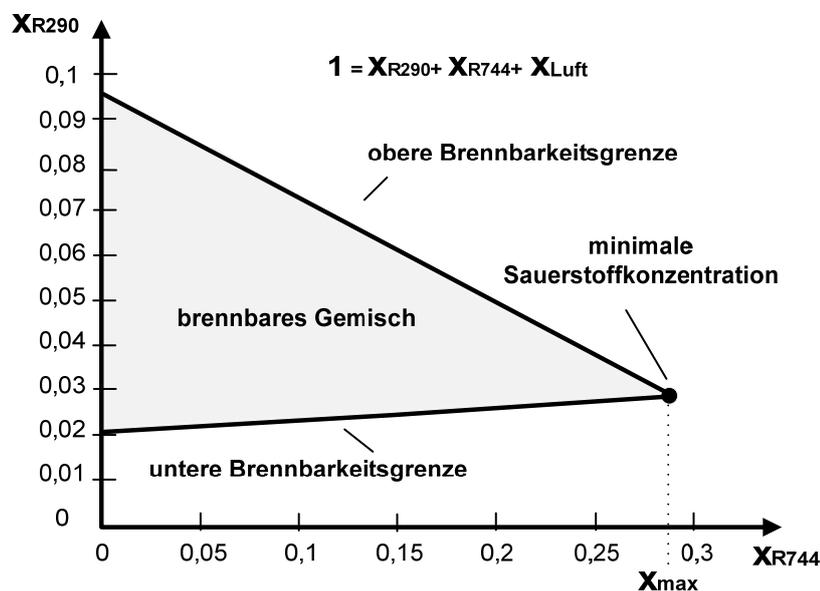
$$\frac{1}{L_m} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{L_i} \quad \text{und} \quad \frac{1}{U_m} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{U_i} \quad (3)$$

formulieren lässt, mit  $L_m$  der unteren Brennbarkeitsgrenze des Gemisches,  $L_i$  der unteren Brennbarkeitsgrenze des Reinstoffes  $i$ ,  $U_m$  der oberen Brennbarkeitsgrenze des Gemisches,  $U_i$  der oberen Brennbarkeitsgrenze des Reinstoffes  $i$  und  $x_i$  der volumetrischen Konzentration des Stoffes  $i$ .

Gleichung (3) kann hierbei nicht direkt für Stoffgemische, bei denen nichtbrennbare Komponenten enthalten sind, eingesetzt werden, da bei diesen Stoffen kein Wert für die untere und obere Brennbarkeitsgrenze definiert ist. In [34] und [36] wird daher eine Erweiterung dieses Gesetzes dargestellt, welches sich für Gasgemische aus Kohlendioxid, einem brennbaren Gas und Luft ergibt zu:

$$\frac{1}{L_m} - \frac{1}{L_2} = \phi_L \left( \frac{1}{x_{R744}} - 1 \right) \quad \text{und} \quad \frac{1}{U_m} - \frac{1}{U_2} = \phi_U \left( \frac{1}{x_{R744}} - 1 \right) \quad (4)$$

Hier steht der Index 2 für das brennbare Gas im Gemisch,  $x_{R744}$  für die volumetrischen Konzentration an Kohlendioxid und  $\phi_L$  und  $\phi_U$  für den stoffspezifischen Parametern zur Berechnung des Anstieges des Verlaufes der unteren und oberen Brennbarkeitsgrenze (vgl. Abbildung 6). Die volumetrische Konzentration in Gleichung (4) kann für hohe absolute Temperaturen und niedrige absolute Drücke als Äquivalent zur molaren Konzentration angenommen werden.



**Abbildung 6 - Brennbarkeitsgrenzen eines Propan-Kohlendioxid-Gemischs [33], berechnet nach (4)**

Aus Abbildung 6 folgt, dass durch zumischen von Kohlendioxid zu einem brennbaren Gas die obere Brennbarkeitsgrenze reduziert wird und somit der Bereich des nicht brennbaren fetten Gemisches, vgl. Abbildung 5, zunimmt. Dieses Verhalten ist tendenziell für alle Gemische von brennbaren Gasen welche mit Kohlendioxid verdünnt werden gleich. Die Werte der oberen und unteren Brennbarkeitsgrenze sowie der minimalen Sauerstoffkonzentration variieren hierbei jedoch für unterschiedliche Fluide.

In [34] und [35] werden Abweichungen der berechneten Werte mit realen Messwerten für die Gemische dargestellt. Die relativen Abweichungen sind für Gemische aus Kohlendioxid und ungesättigten Kohlenwasserstoffen etwa im Bereich

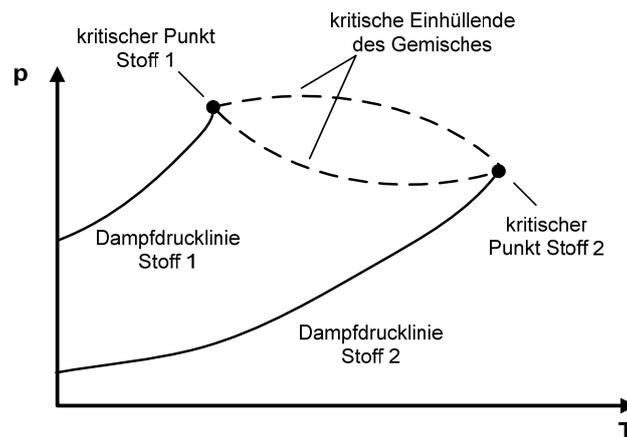
bis 3%. Für ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Ethen (R-1150) und Propen (R-1270) liegen die Abweichungen im Mittel unter 10%. Hochfluorierte KW, Stoffe aus der Gruppe der Ketone, Alkohole sowie Ether weisen deutlich höhere Abweichungen auf. Ein Abgleich der Berechnung mit Messungen nach [33] zeigt hierbei, dass diese großen relativen Abweichungen für viele Stoffkombinationen nicht in der Nähe der minimalen Sauerstoffkonzentration bestehen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass wenn eine hinreichend große Menge an Kohlendioxid zugemischt wird, es nicht zur Ausbildung eines brennbaren Gemisches kommt.

Publikationen von Hihara et al. [38] zeigen den Einfluss von Kältemaschinenöle auf die Brennbarkeit von Gemischen. Es konnte gezeigt werden, dass Fluide welche als nicht bzw. schwer brennbar eingestuft wurden, in Kontakt mit fein vernebeltem Kältemaschinenöl brennbar sind. Exemplarisch wurden mögliche Leckage- und Schadensfälle an Kälteanlagen dargestellt, welche zeigen dass bereits bei kleinen Ölmengen in austretende Gasströmen es zur Entzündung des Gemisches kommen kann. Weiterhin wird dargestellt das bei ungesättigten KW und ungesättigten FKW es einen Einfluss auf die Brennbarkeit in Folge unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit gibt. Diese Vorausberechnung des genauen Einflusses erweist sich als Schwierig, da sowohl der Einfluss des Kältemaschinenöles als auch der Einfluss von Feuchtigkeit nicht durch einfache physikalische Zusammenhänge beschreibbar ist. Es ist aber davon auszugehen, dass bei einer Leckage eines nicht brennbaren Kältemittelgemisches, vgl. Abbildung 6, es nicht zu einer zusätzlichen Gefährdung im Vergleich zum nicht brennbaren R23 kommt.

## **2.5. Gemischpartner für Kohlendioxid und Bewertung der zusätzlichen Umweltentlastung**

Aufgrund der geringen kritischen Temperatur von R-744 von ca. 31 °C werden Prozesse mit Kohlendioxid meist als transkritische Prozesse ausgeführt. Die Erhöhung dieser Temperatur ist hierbei von besonderem technischem Interesse, da so unter bestimmten Umständen ein Kaltdampfprozess realisiert werden kann, welcher sonst als transkritischer Prozess realisiert wird. Hierfür müssen die kritische Temperatur und der kritische Druck des Gemisches aus R-744 und einer weiteren Komponente bekannt sein.

Werden zwei Stoffe gemischt, so kommt es zur Ausbildung eines kritischen Punktes, welcher in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Gemisches und aus Sicht des Druckes und/oder der Temperatur, oberhalb oder unterhalb des kritischen Punktes der Reinstoffe liegen kann. Grafisch lässt sich dies so interpretieren, dass sich zwischen den Reinstoffdampfdrücken in einem p–T–Diagramm eine sogenannte kritische Einhüllende ausbildet (vgl. Abbildung 7).



**Abbildung 7** - Grafische Interpretation der kritischen Einhüllenden eines binären Gemisches

Die Berechnung des Verlaufes der kritischen Einhüllenden erlaubt es, Aussagen über ein mögliches azeotropes Verhalten des Gemisches zu treffen. Hierfür müssen die Extremwerte Druckmaximum (Temperaturminimum) oder Druckminimum (Temperaturmaximum) berechnet werden. Die Berechnung der kritischen Einhüllenden kann auf mehrere Arten erfolgen. Eine wesentliche Methode ist es, bei bekannter thermischer Zustandsgleichung des Gemisches die Extremwerte im Verlauf der kritischen Linie zu ermitteln.

Die thermodynamischen Zustandsgrößen lassen sich aus den partiellen Ableitungen der Zustandsgleichung berechnen. Die Berechnung über eine druckexplizite Form, z.B. mittels der Peng-Robinson-Gleichung, Redlich-Kwong-Soave Gleichung oder empirische Zustandsgleichungen wie für R-744 von Span und Wagner [39] sind hierbei typisch. Formell lässt sich der Zusammenhang folgendermaßen darstellen:

$$p = f(T, v) \quad (5)$$

Mit  $p$  dem Druck,  $T$  der absoluten Temperatur und  $v$  dem spezifischen Volumen. Gleichung (5) lässt sich für Gemische aus zwei oder mehreren Komponenten

verwenden, wenn als zusätzlicher Freiheitsgrad die Zusammensetzung (molare Konzentration der Einzelstoffe) bekannt ist. Problematisch ist hierbei, dass diese Abhängigkeiten für viele Gemische nicht bekannt sind und somit eine genaue Berechnung nicht erfolgen kann. Veröffentlichungen von Artemenko und Mazur [6], Lemmon und Tillner-Roth [40] sowie von Segura et al. [27] zeigen mögliche Ansätze die Abhängigkeiten mathematisch zu beschreiben. Problematisch hierbei bleibt, dass eine Abschätzung der Genauigkeit der Gleichungen, insbesondere bei nicht vorhandenen Messwerten für die Gemische, nicht möglich ist.

Ein weiterer Ansatz ist die Verwendung von generalisierten Methoden zur Berechnung der kritischen Gemischparameter. Najafi et al. [28] schlagen hierfür eine Erweiterung des Ansatzes von Chueh und Prausnitz zur Berechnung vor. Die kritische Temperatur eines Gemisches aus n Komponenten lässt sich generalisiert berechnen gemäß

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^n \theta_i \cdot T_{ci} + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (\theta_i \cdot \theta_j \cdot \tau_{ij}) \quad (6)$$

mit  $\theta_i$  dem Oberflächenanteilparameter des Stoffes i,  $T_{ci}$  der kritischen Temperatur des Stoffes i und  $\tau_{ij}$  dem binären Interaktionsparameter zwischen den Stoffen i und j. Der Oberflächenanteilparameter kann interpretiert werden als die normierte Interaktionsfläche der Gemischmoleküle, die für unterschiedlich große Moleküle steigenden Einfluss auf die kritische Temperatur hat. Er wird berechnet gemäß Gleichung (7),

$$\theta_i = \frac{x_i \cdot v_{ci}^{(2/3)}}{\sum_{i=1}^n x_i \cdot v_{ci}^{(2/3)}} \quad (7)$$

mit  $v_{ci}$  dem kritischen spezifischen Volumen des Stoffes i. Der binäre Interaktionsparameter  $\tau_{ij}$  stellt physikalisch die energetischen Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Molekülen dar und wird in [28] für unterschiedliche Stoffkombinationen und Modelle, insbesondere auch für Stoffkombinationen mit R-744, dargestellt.

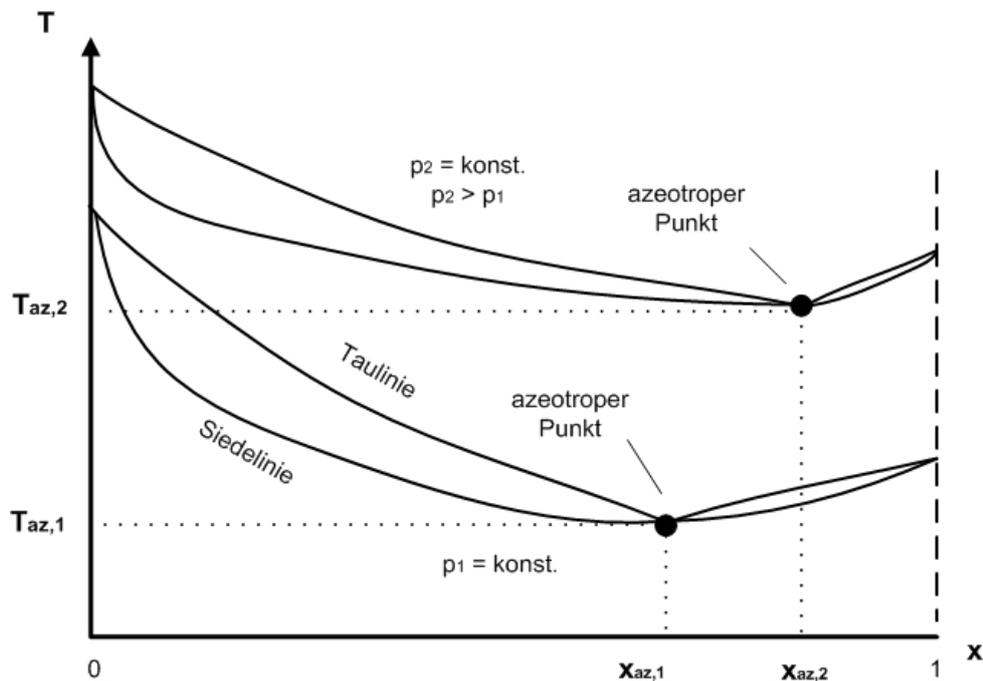
Durch Berechnung des Extremwertes von Gleichung (4) lassen sich mögliche azeotrope Gemische identifizieren. Hierbei muss die Bedingung

$$\left(\frac{\partial T_{cm}}{\partial x}\right)_{p,v} = 0 \quad (6)$$

erfüllt werden. Das berechnete Azeotrop sollte jedoch immer auch durch Berechnung der Siedetemperaturen bei unterkritischen Drücken überprüft werden. Mittels einer geeigneten Zustandsgleichung lassen sich der kritische Druck und das kritische Volumen berechnen. Hierbei kann angenommen werden, dass die kritische Kompressibilität sich zwischen denen der Reinstoffe befindet und nur leicht vom Wert 0,29 abweicht (vgl. Pfennig Kap. 2.6 und 4.2 [16]).

Besonders hervorzuheben ist hierbei, dass die azeotrope Konzentration (Index az) für unterschiedliche Drücke und Temperaturen andere Werte als die kritische azeotrope Konzentration annehmen kann. Schematisch ist dies in Abbildung 8 dargestellt.

Bei der Analyse der möglichen Gemische konnten unter Berücksichtigung der Berechnung, der Gefrier- und der kritischen Temperatur festgestellt werden, dass mehrere mögliche azeotrope Gemische vorhanden sind. Da sich diese besonders gut eignen für den technischen Einsatz und den Ersatz von R23 wurden diese besonders untersucht. Aufgrund numerischer Fehler bei der Berechnung der kritischen Temperatur, kann es sich hierbei auch um Stoffgemische mit einem sehr kleinen Temperaturleit handeln.



**Abbildung 8** - Grafische Darstellung der Verschiebung des azeotropen Punktes im T-x-Diagramm

Bei den Gemischpartnern handelt es sich um Ethan (R-170), Ethen (R-1150), Xenon, Fluormethan (R-41), 1,1-Difluorethen (R-1132a), Trifluormethan (R23), Fluorethen (R-1141), Ethin, Neon (R-720) sowie Hexafluorethan (R-116). Wesentliche Daten der Gemischpartner sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Gefriertemperatur der binären Gemische von Kohlendioxid mit Fluormethan, Fluorethen und Neon kann hierbei deutlich reduziert werden, indem der Anteil der tiefersiedenden Komponente erhöht wird. Bei bekannter Verschiebung der azeotropen Zusammensetzung, vgl. Abbildung 8, kann für einen bestimmten Anwendungsfall, z.B. bei gegebener Verdampfungstemperatur, somit evtl. eine tiefere Gefriertemperatur erreicht werden. Dies muss jedoch auch unter Berücksichtigung der Brennbarkeitsgrenzen des Gemisches vorgenommen werden.

**Tabelle 2** – Ausgewählte Reinstoffdaten der azeotropen Gemischpartner

Gemischpartner	Sicherheits- klasse (ASHRAE)	kritische Temperatur [K]	Normalsiede- punkt [K]	GWP <sub>100</sub> [-] <sup>4</sup>
Ethan (R-170)	A3	305,3 <sup>2</sup>	184,6 <sup>2</sup>	≈ 3
Ethin	A3	308,3 <sup>3</sup>	189,6 <sup>3</sup>	≈ 3 <sup>5</sup>
Ethen (R-1150)	A3	282,4 <sup>2</sup>	169,4 <sup>2</sup>	≈ 4
Xenon	A1	289,7 <sup>2</sup>	165,1 <sup>2</sup>	0 <sup>6</sup>
Fluormethan (R-41)	--- <sup>1</sup>	317,3 <sup>2</sup>	194,8 <sup>2</sup>	62
1,1-Diflourethen (R-1132a)	--- <sup>1</sup>	302,9 <sup>3</sup>	187,5 <sup>3</sup>	< 1
Trifluormethan (R23)	A1	299,3 <sup>2</sup>	191,1 <sup>2</sup>	12.400
Fluorethen (R-1141)	--- <sup>1</sup>	328,0 <sup>3</sup>	201,0 <sup>3</sup>	< 1
Neon (R-720)	A1	44,5 <sup>2</sup>	27,1 <sup>2</sup>	0 <sup>6</sup>
Hexafluorethan (R-116)	A1	293,0	195,1 <sup>2</sup>	11.100

<sup>1</sup> - aktuell keine Daten verfügbar; <sup>2</sup> nach [7], <sup>3</sup> nach [13], <sup>4</sup> nach [41], <sup>5</sup> abgeschätzt <sup>6</sup>

Edelgase haben GWP = 0

Basierend auf den Ergebnissen der Brennbarkeitsuntersuchung, vgl. Abschnitt 2.4, und den Daten aus Tabelle 2 konnten 9 binäre Gemische für den Ersatz von R23 identifiziert werden. Wichtige Eigenschaften dieser sind zusammenfassend in Tabelle 3 dargestellt. Bei der Berechnung des GWP in Tabelle 3 ist darauf zu achten, dass sich dieser aus den Massenanteilen ergibt, die Molanteile jedoch angegeben sind. Die Gemische werden im Einzelnen folgend diskutiert.

**Tabelle 3** - Wichtige Daten der möglichen R23 Ersatzgemische auf Basis von Kohlendioxid

Gemischpartner	$x_{\max}$ minimale Sauerstoffkonzentration (vgl. Abbildung 6)	$T_{f,g}$ bei minimaler Sauerstoffkonzentration $x_{\max}$ (Gleichung (2)) [K]	GWP (R23)/ GWP ( $x_{\max}$ )
Ethan (R-170)	0,32	176,5	≈ 5.640
Ethin	0,38	181,5	≈ 5.640
Ethen (R-1150)	0,36	179,9	≈ 5.640
Xenon	Nicht brennbar	174,6 <sup>1</sup>	≈ 12.400 <sup>3,4</sup>
Fluormethan (R-41)	--- <sup>2</sup>	174,6 <sup>1</sup>	≈ 310
1,1-Difluorethen (R-1132a)	0,34	178,2	≈ 12.400
Trifluormethan (R23)	Nicht brennbar	174,6 <sup>1</sup>	≈ 1,27
Fluorethen (R-1141)	0,34	178,2	≈ 12.400
Neon (R-720)	Nicht brennbar	174,6 <sup>1</sup>	≈ 12.400 <sup>3,4</sup>
Hexafluorethan (R-116)	Nicht brennbar	174,6 <sup>1</sup>	≈ 1,27

<sup>1</sup> bei 30 mol % R-744, <sup>2</sup> nicht bekannt, <sup>3</sup> Edelgase haben GWP = 0, <sup>4</sup> Annahme das Gemisch GWP ≈ 1 durch R-744 (real kleiner 1)

Aus den Ergebnissen aus Tabelle 3 ist zunächst ersichtlich, dass sich der GWP jedes der entwickelten Gemische geringer ist, als der GWP von reinem R23 von 12.500. Die Reduktion liegt im Bereich von 27 % bis etwa Faktor 12.400. Die direkte Emission durch Austritt von Kältemittel kann somit deutlich reduziert werden. Da durch die Stoffe R23 und R-116 im Gemisch nur eine moderate Reduktion von etwa 21 % zu erzielen ist, sind diese nur sekundär zu empfehlen. Gleichzeitig sind diese Stoffe in jeder Konzentration nicht brennbar, was sicherheitstechnische Vorteile bietet. Gemische aus Kohlendioxid und Neon oder Xenon haben einen geringen GWP und sind nicht brennbar, jedoch sind Xenon und Neon kostenintensive Stoffe und sind daher wirtschaftlich eher unattraktiv für Kältemaschinen mit großem Kältemittelinventar. Die Kosten belaufen sich aktuell auf etwa 125 für Neon und auf

7.500 €/Normkubikmeter für Xenon (Preisanfrage bei Linde Gas). Stoffgemische aus R-1123a und R-1141 mit R-744 führen zu einer deutlichen Reduktion des GWP von 12.400 auf Werte kleiner 1. Diesen Stoffen muss jedoch ein erheblicher Teil R-744 beigemischt werden damit das Gemisch unbrennbar wird. Gleichzeitig ist die Stoffdatenlage gering, was Probleme bei der Auslegung, Berechnung und Regelung von Anlagen mit sich bringen kann. Gemische aus Ethan, Ethen oder Ethin mit R-744 führen zu Gemischen mit einem GWP von etwa 2 und sind ab Konzentrationen von etwa 30 bis 35 mol% R-744 als nicht brennbar einzustufen. Wichtige Stoffdaten der Gemische, z.B. die Dampfdruckkurve, Dampfdichte etc., sind bekannt und können für Auslegungsrechnungen mittels [26] genutzt werden. Hierbei ist zu beachten, dass mit steigender Anzahl von Mehrfachbindungen die thermische Stabilität abnimmt, was evtl. zu Problemen bei langen Laufzeiten in Kältemaschinen führen kann. Die Favorisierung der Gemische lässt sich numerisch wie folgt darstellen:

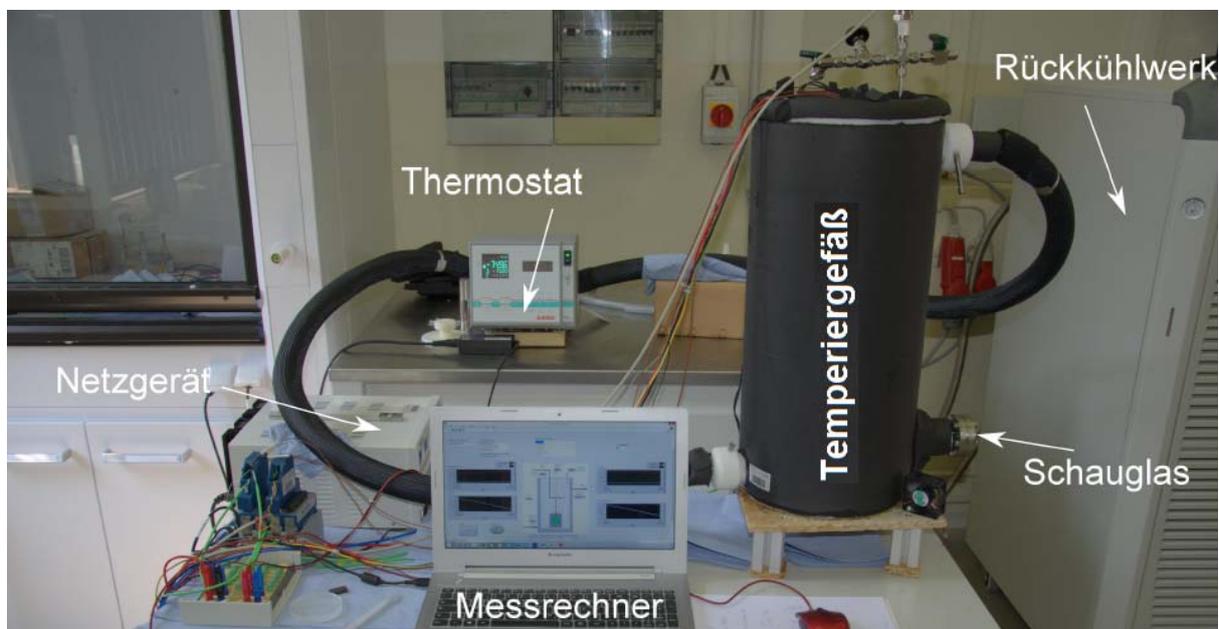
1. Gemische aus R-744 mit R-170, R-1150 oder Ethin mit einer molaren Konzentration von R-744 größer 30 mol%. Der GWP ist im Vergleich zu R23 etwa Faktor 5.640 geringer. Die Stoffdatenlage ist als gut einzustufen, wobei es nur für wenige Stoffe Gefrierpunktmessungen gibt.
2. Gemische aus R-744 mit R-41 oder R-1132a mit einer molaren Konzentration R-744 größer 30 mol%. Der GWP des Gemisches liegt bei kleiner 1 bis 42 und somit deutlich geringer als der GWP von R23 (12.400). Die Stoffdatenlage ist moderat, weswegen sich hier ein besonderer Forschungsbereich ergibt.
3. Neon und Xenon im Gemisch mit R-744 mit einem möglichst hohen Gehalt an Neon und Xenon zur Reduktion der Gefrieretemperatur. Der GWP der Gemische ist kleiner 1, jedoch sind diese Stoffe sehr teuer was sie wirtschaftlich unattraktiv macht.
4. R23 oder R-116 im Gemisch mit R-744 mit einem Anteil Kohlendioxid im Gemisch von 30 mol%. Der GWP ist etwa 20 % geringer als der von reinem R23 und die Gemische sind unbrennbar. Die Stoffdatenlage ist gut und erlaubt Vorausberechnungen der Eigenschaften der Gemische.

Die Gemische aus Kohlendioxid mit Ethan und Ethen wurden weiterführend experimentell untersucht, vgl. Abschnitt 0, um die Gefrieremperaturen welche mit Gleichung (2) berechnet wurden zu überprüfen.

### 3. Vorbereitung zur Experimentellen Untersuchung

#### 3.1. Strukturierung und Aufbau der Versuchsapparaturen

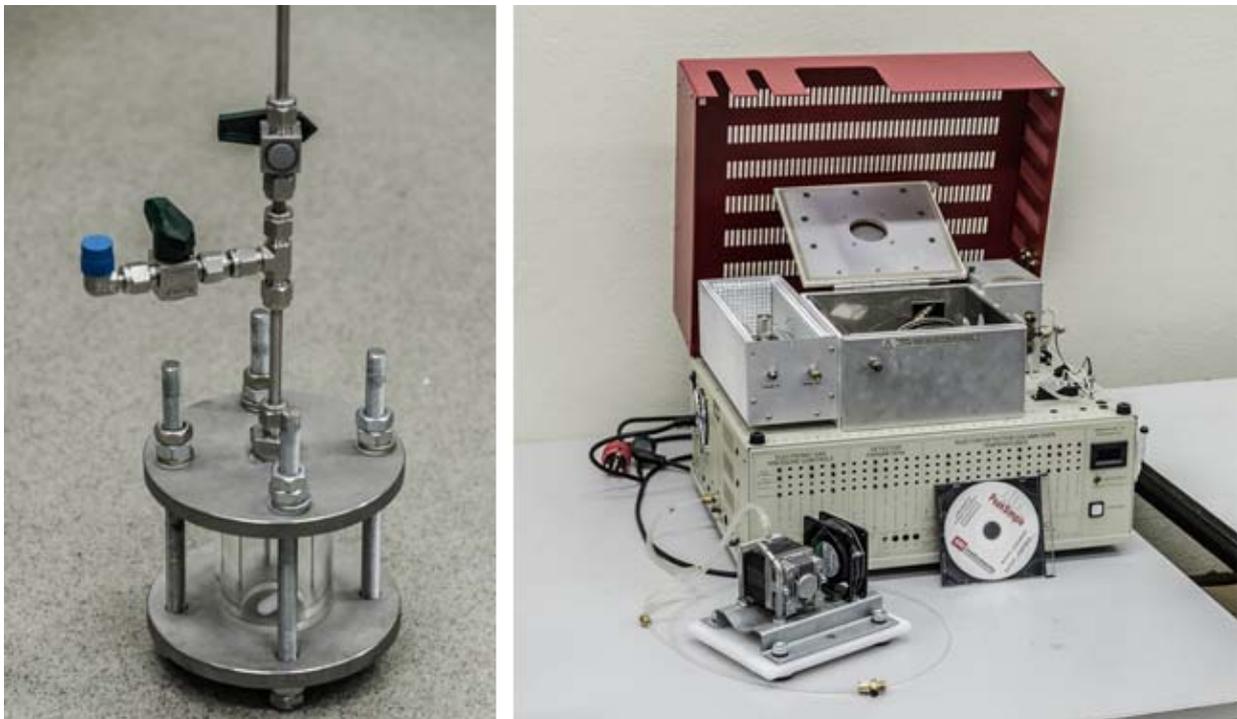
Wie in Abschnitt 2.5 dargestellt, sind nur wenige Messdaten für die Gefrieremperaturen und Dampfdrücke der entwickelten Gemische vorhanden. Daher wurde ein Versuchsstand entwickelt mit welchem sowohl die Gefrieremperaturen als auch die Dampfdruckkurven der Gemische vermessen werden können. Der Aufbau des Versuchstandes ist in Abbildung 9 dargestellt. Ein Thermostat erzeugt durch umwälzen von kaltem Ethanol innerhalb eines Temperiergefäßes tiefe Temperaturen. Das Ethanol wird hierbei in den äußeren Mantel des doppelwandigen Temperierbehälters geleitet. Dieses Gerät sowie das Rückkühlwerk wurden durch den Kooperationspartner die Julabo GmbH zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 9** - Aufbau des Versuchsstandes zur Vermessung der Gefrieretemperatur und der Dampfdrücke

Innerhalb des Temperiergefäßes befindet sich eine hochdruckfeste Schauglasapparatur, welche durch das in das Temperiergefäß integrierte Schauglas

beobachtet werden kann. Als Lichtquelle ist innerhalb des Temperiergefäßes eine Steuerbare LED integriert. Die Schauglasapparatur ist in Abbildung 10 dargestellt. Die Schauglaszelle ist derart festigkeitstechnisch ausgelegt, dass sie im Temperaturbereich von  $-193$  bis  $120$  °C einen Druck von etwa 10 bar aushält. Durch die von oben in das Gefäß kommende Rohrleitung wird ein Temperatursensor geleitet, welcher innerhalb der Zelle die Temperatur messen kann. Gleichzeitig wird außerhalb des temperierten Behälters der Druck innerhalb der Zelle gemessen. Dadurch kann neben der Temperatur innerhalb der Zelle auch der Druck aufgezeichnet werden. Über die Rohrleitung, in welcher sich der Temperatursensor befand, konnte die Druckzelle mit einem vorher gemischten Gas befüllt werden. Um die Konzentration der Gemische genau bestimmen zu können, wurden die untersuchten Gase mittels eines kalibrierten Gaschromatographen analysiert. Somit war es möglich Datensätze mit Druck, Temperatur und Konzentration aufzuzeichnen, welche notwendig sind um die Gefriertemperatur und die Dampfdruckkurve zu erfassen.



**Abbildung 10** - Schauglasapparatur zur Vermessung der Gefriertemperaturen und Gaschromatograph (rechts)

### **3.2. Experimentelle Bestimmung der Gefriertemperatur und Kalibrierung der Messtechnik**

Wie in Abschnitt 2.1 und 2.5 dargestellt, ist insbesondere die Kenntnis der Gefriertemperatur des Kohlendioxidgemisches entscheidend für den technischen Einsatz. Die aus dem Stand der Technik bekannten Messungen erfolgen nach der Messmethode nach Rossini-Methode welche unter anderem detailliert in Beverdige et al. [42] dargestellt. Basis der Berechnung ist, dass es beim Abkühlen einer Flüssigkeit bis zu dessen Erstarrung zu unterschiedlichen Phänomenen kommt, welche sich reproduzieren lassen. Aus diesen reproduzierbaren Phänomenen wiederum lässt sich geometrisch und numerisch die Gefriertemperatur bestimmen. Zu näheren Erläuterung ist in Abbildung 11 eine Messung der Gefriertemperatur eines R-744/R-170 Gemisches dargestellt.

Das in die Hochdruckzelle geleitete Gemisch wird verflüssigt und kühlt sich über einen gewissen Temperaturbereich ab. Bei einer gewissen Temperatur, welche mit jeder Messung schwankt, kommt es zu einem plötzlichen Temperatursprung. Bei diesem Temperatursprung kann optisch durch das Schauglas des Temperiergefäßes ein Ausfrieren des Gemisches beobachtet werden. Nach diesem Temperatursprung fällt die Temperatur nahezu linear ab. Während dieser Zeit friert das Gemisch weiter durch, so dass sich der Anteil an flüssiger Phase reduziert und der Anteil fester Phase erhöht. Nach dem Abkühlen wird durch gezielte Wärmezufuhr in die Messzelle das Gemisch erwärmt bis alle festen Bestandteile vollständig geschmolzen sind.

Beverdige et al. [42] beschreiben die ablaufenden Vorgänge und stellen die physikalischen Effekte gegenüber. Das Gemisch wird beim Abkühlen in einen energetischen Zustand überführt, welche oberhalb des energetischen Zustandes beim Gefrieren liegt, jedoch aus Sicht der Entropie in eine feste Phase übergehen müsste. Dieser Zustand wird als metastabile Flüssigkeit bezeichnet.

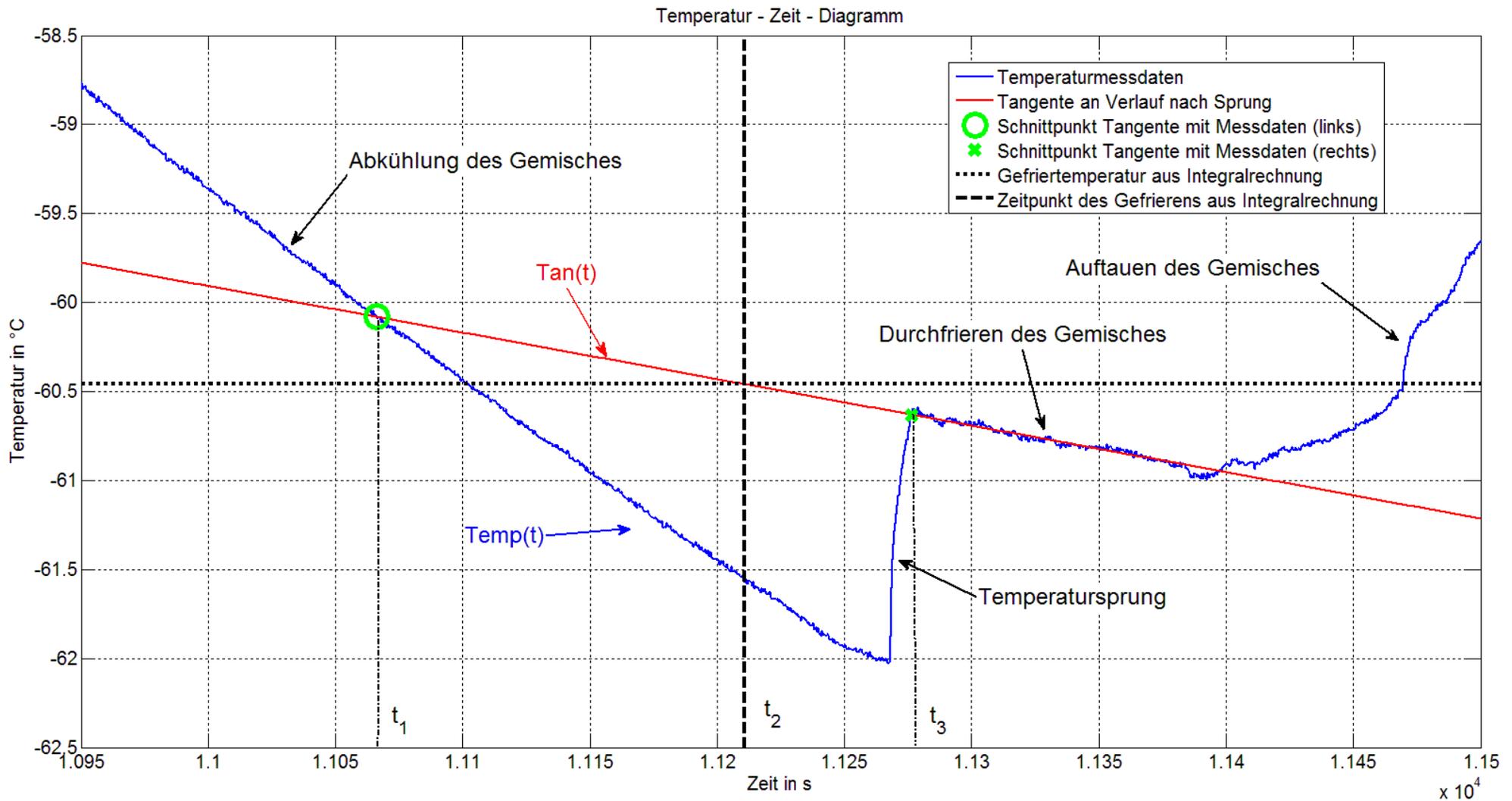


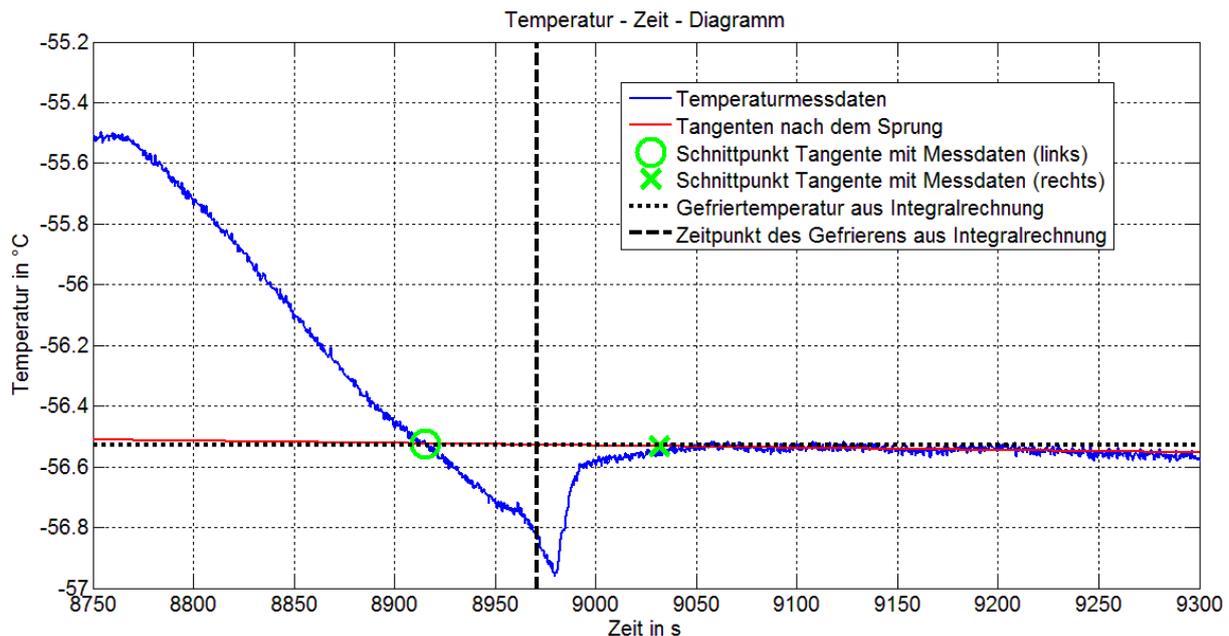
Abbildung 11 – Auswertungsprinzip der Gefrierpunktmessung nach der Rossini-Methode

Da jedes thermodynamische System gleichzeitig nach einem Minimum an Energie und einem Maximum an Entropie strebt, benötigt das System eine zusätzliche Anregung um aus dem energetisch niedrigen und entropisch hohen Zustand einer Flüssigkeit in eine feste Phase überzugehen [16]. Dies geschieht dadurch, dass sich bei einer bestimmten Temperatur (siehe Abbildung 11 Temperatursprung) ein erster fester Parikel bildet, welcher zu einer Kettenreaktion von Ausfrierungen des Gemisches führt. Dabei muss die überschüssige Wärme, im Vergleich zum Gefrierzustand, abgegeben werden, was zu einem schnellen Temperaturanstieg führt. Da das Gemisch bei diesem Sprung nicht komplett durchfriert, reduziert sich die Temperatur bei weiterem durchfrieren des Gemisches. Wie In [42] dargestellt, lässt sich die Annahme treffen, dass der Wärmeeintrag in das Gemisch während des Unterkühlens in das metastabile Gebiet, in etwa dem Wärmeeintrag nach dem Temperatursprung entspricht. Folglich ergibt sich aus einer Temperaturdifferenz über der Zeit eine äquivalente Energiemenge. Die Gefriertemperatur kann nun derart bestimmt werden in dem die Gleichung (7):

$$\int_{t_1}^{t_2} (\text{Tan}(t) - \text{Temp}(t)) dt = \int_{t_2}^{t_3} (\text{Tan}(t) - \text{Temp}(t)) dt \quad (7)$$

gelöst wird. Der Zeitpunkt  $t_2$  unterteilt die Fläche zwischen den beiden Funktionen der Tangente (Tan) und des Temperaturverlaufes (Temp), in zwei Teile. Diese Flächen müssen gleichgroß werden um Gleichung (7) zu erfüllen. Der zu diesem Zeitpunkt gehörige Temperaturwert auf der Tangente kann als Gefriertemperatur des Gemisches interpretiert werden, was in Abbildung 11 in etwa - 60,5 °C entspricht.

Da der Temperaturverlauf nach dem Temperatursprung von Reinstoffen einer geraden entspricht, kann diese genutzt werden um die Temperatursensoren entsprechend zu kalibrieren. Hierfür wurden die Gefriertemperaturen von Kohlendioxid, Ethan, Ethen sowie die Normalsiedetemperatur von Stickstoff verwendet. Exemplarisch ist die Messung für die Gefriertemperatur von Kohlendioxid in Abbildung 12 dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Gefriertemperatur von reinem R-744, -56,56 °C [39], gut bestimmt werden kann.

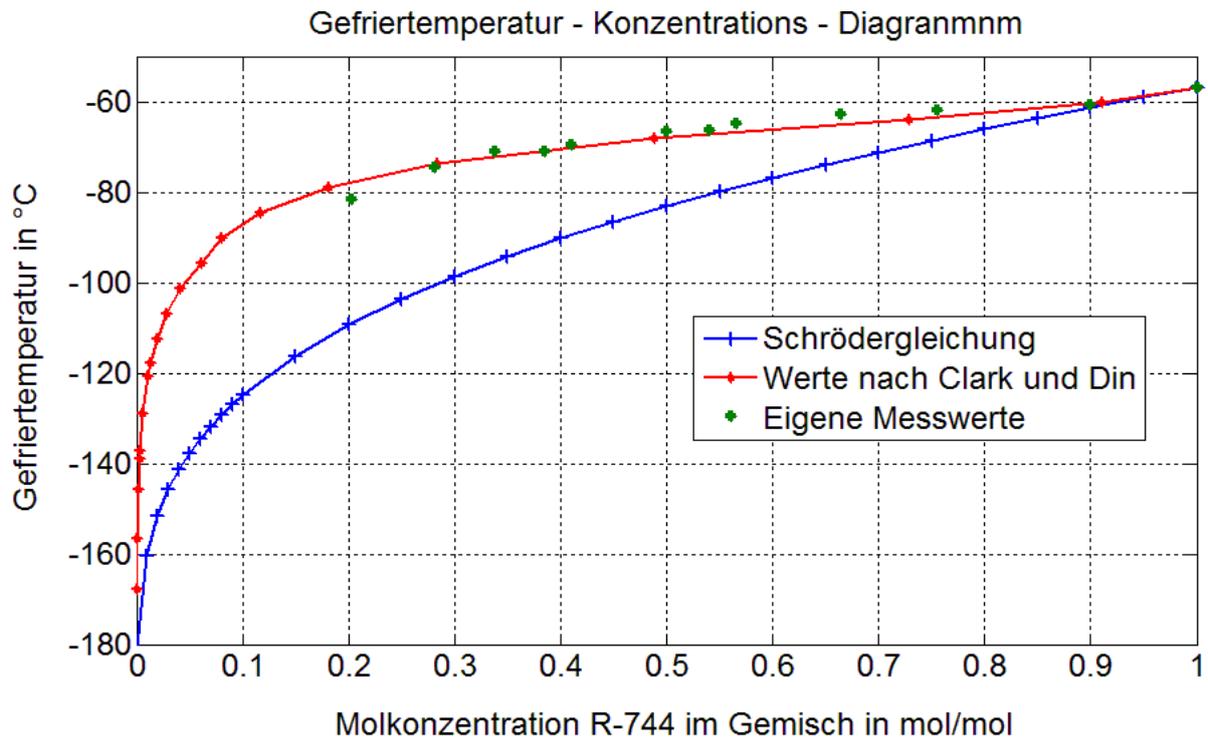


**Abbildung 12** - Gefrierpunktbestimmung von Kohlendioxid mittels der Rossini-Methode

## 4. Vermessung von Gefriertemperaturen und erste Anlagentests

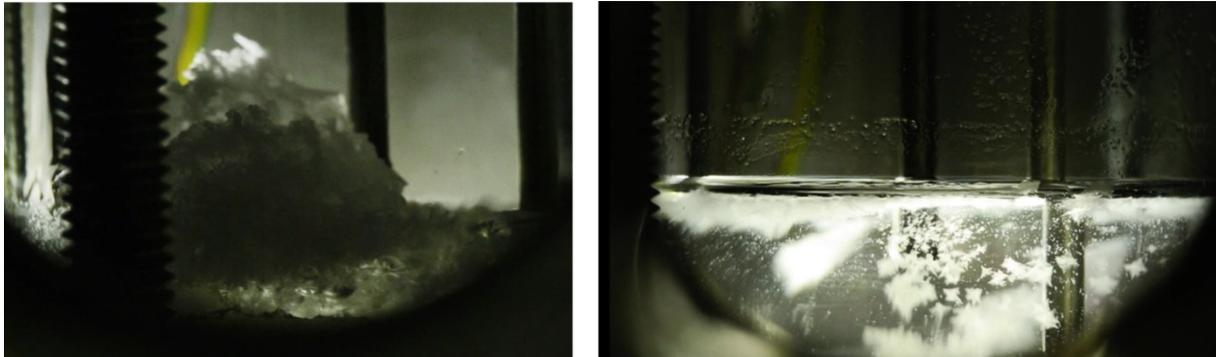
### 4.1. Vermessung der Gefriertemperaturen von Kohlendioxid-Ethan-Gemischen

Wie im Abschnitt 2.2 dargestellt, wird in Messungen nach Clark und Din [21] dargestellt, dass sich eine Anomalie in der Gefriertemperatur des Gemisches R-744/R-170 ausbildet. Da diese Anomalie nicht in den Messungen von Di Nicola [9], [10], [11], [12] und [29] für eine Vielzahl andere Fluide festzustellen war, wurde dieses Stoffgemisch experimentell untersucht. Die Messungen wurden mittels der im Abschnitt 3.2 dargestellten Rossini-Methode durchgeführt. Es wurden für unterschiedliche Konzentrationen von 100 % R-744 bis 22 % R-744 in mit R-170 im Gemisch untersucht. Für jede dieser Konzentrationen wurden jeweils mind. 10 Gefriertemperaturen (Temperatursprünge) aufgezeichnet und die Konzentration des Gemisches wurde mittels ein Gaschromatographen überprüft. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 13 dargestellt.



**Abbildung 13** - Gefriertemperaturen des Gemisches R-744 und R-170

Wie in Abbildung 13 dargestellt, konnten die Literaturwerte von Clark und Din [21] durch eigene Messungen verifiziert werden. Es ist eine deutliche Abweichung zu den Werten der Schrödergleichung nach Gleichung (2) zu erkennen. Für Konzentrationen von R-744 von etwa 35 % ergibt sich eine Gefriertemperatur von etwa  $-71,5\text{ °C}$ . Hierbei ist besonders anzumerken, dass bei jedem Gefriervorgang es zu einer Unterkühlung in den metastabilen Bereich kommt, welche zwischen 0,5 und 3,5 K liegt. Weiterhin wurde untersucht wie sich die unterschiedlichen R-744/R-170 Gemische beim Gefrieren verhalten. Es konnte festgestellt dass es abhängig von der Konzentration an Kohlendioxid im Gemisch zu unterschiedlichen Gefriererscheinungen kommt. Die erste Überlegung ist, dass im Falle des Gefrierens die höher Gefrierende Komponente, in diesem Falle Kohlendioxid, ausfriert. Mit steigendem Anteil an R-744 im Gemisch kommt es zu spontanen explosionsartigen Gefriererscheinungen welche sich in Form von „Schäumen“ äußern. Ab Konzentrationen von etwa 40 mol% R-744 im Gemisch zeigen sich Ausfriererscheinungen bei welchen sich kleine Feststoffpartikel in einer flüssigen Matrix bewegen. Diese festen Bestandteile sind in Abbildung 14 als weißer Schaum, rechts, und als weißste Partikel, links, zu erkennen.



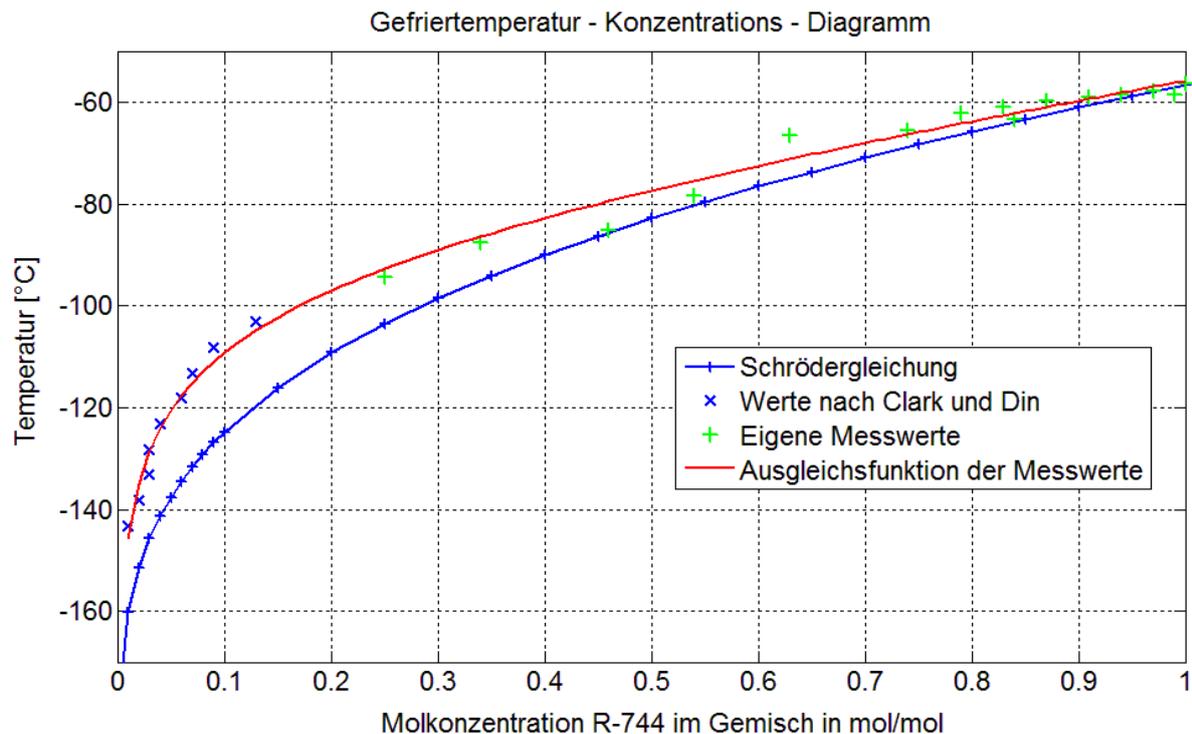
**Abbildung 14** - Gefriereffekte von R-744/R-170 Gemischen, links hoher, rechts geringer Anteil R-744

Für den technischen Einsatz bedeutet dies, dass im Falle eines Gefrierens des Gemisches innerhalb einer Kältemaschine die festen Bestandteile mitbewegt werden. Dies kann den Vorteil bieten, dass es nicht zur Festsetzung der Teilchen kommt. Für den jeweiligen Einsatzfall ist dies zu prüfen, ob es zu einer „Verstopfung“ von Anlagenkomponenten kommen kann.

#### **4.2. Vermessung der Gefriertemperaturen von Kohlendioxid-Ethen-Gemischen**

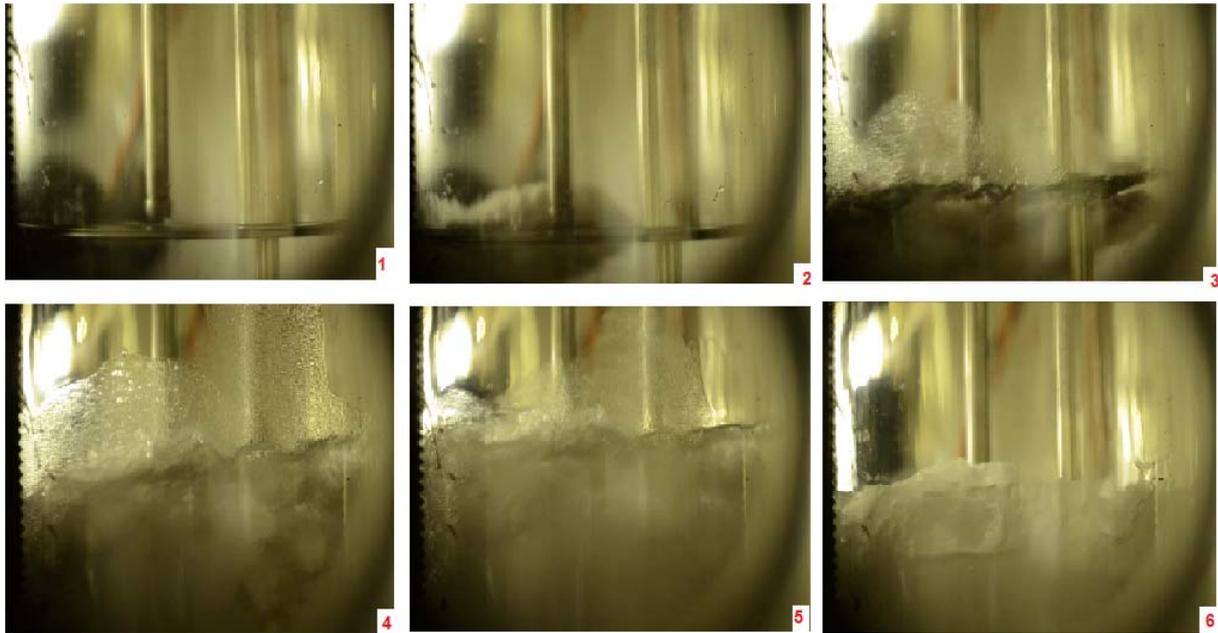
Aus Messungen von Clark und Din [21] kann das Gefriertemperaturverhalten von Kohlendioxid-Ethen-Gemischen für sehr niedrige Konzentrationen an R-744 abgeleitet werden. Da für den technischen Einsatz Konzentrationen von etwa 30 bis 45 mol% R-744 angestrebt werden, mussten insbesondere für diesen Temperaturbereich neue Messwerte generiert werden. Die Messergebnisse sind in Abbildung 15 dargestellt. Wie zu erkennen, gibt es zwischen den realen Messdaten und der idealen Schröderkurven, welche nach Gleichung (2) berechnet wurde, insbesondere im Temperaturbereich von 0 bis 40 mol% R-744 erhöhte Abweichungen. Die Gefriertemperaturen bei etwa 35 mol % R-744 liegen bei etwa – 88 °C. Es konnte beim Gemisch Kohlendioxid mit Ethen weiterhin eine teilweise deutliche Unterkühlung in den metastabilen Bereich festgestellt werden welche bis zu 7 K betrug. Wie auch bei der Messung von Kohlendioxid mit Ethan im Abschnitt 4.1 wurden die Gefrierphänomene optisch aufgezeichnet. Die ethenhaltige Gemische zeigten über einen weiten Konzentrationsbereich ähnlich wie das Gemisch R-744/R170 ein Gefrierverhalten durch Ausprägung von Schäumen. Bei moderaten

Anteilen R-744 im Gemisch zeigten sich Feststoffausflockungen, welche sich als kleine Kristalle an der Wandung der Schauglaszelle anhafteten. Dieses Verhalten ist tendenziell als negativ für den technischen Einsatz einzuschätzen, da sich Anlagenkomponenten zusetzen und verstopfen können.



**Abbildung 15** - Gefriertemperaturen des Gemisches R-744 und Ethen (R-1150)

Das Durchfrierverhalten eines Gemisches aus R744 mit Ethen ist schrittweise in Abbildung 16 dargestellt. Wie zu erkennen, liegt in Bild 1 nur eine Flüssigkeit mit einem darüber liegenden Dampfraum vor. Es bildet sich im linken unteren Bereich ein erster Gefrierkeim welcher an der äußeren Wandung entsteht. Dieser wächst, wie in Bild 3 zu sehen bis in den vorderen Bereich des Schauglases. Es kommt zu einer schnellen Volumenvergrößerung und Schaumbildung des Gemisches, siehe Bild 4 und 5. Dieser Schau wiederum zerfällt schnell in eine festere Schaumphase mit einer darunter liegenden flüssigen Phase, auf welcher der Schaum „schwimmt“. Der Anteil an der Schaumphase wächst bei weiterem Energieentzug an, bis das Gemisch vollständig durchgefroren ist. Der Schaum selbst härtet dabei aus und bildet eine feste Struktur, welche durch Energiezufuhr geschmolzen und verflüssigt werden kann.



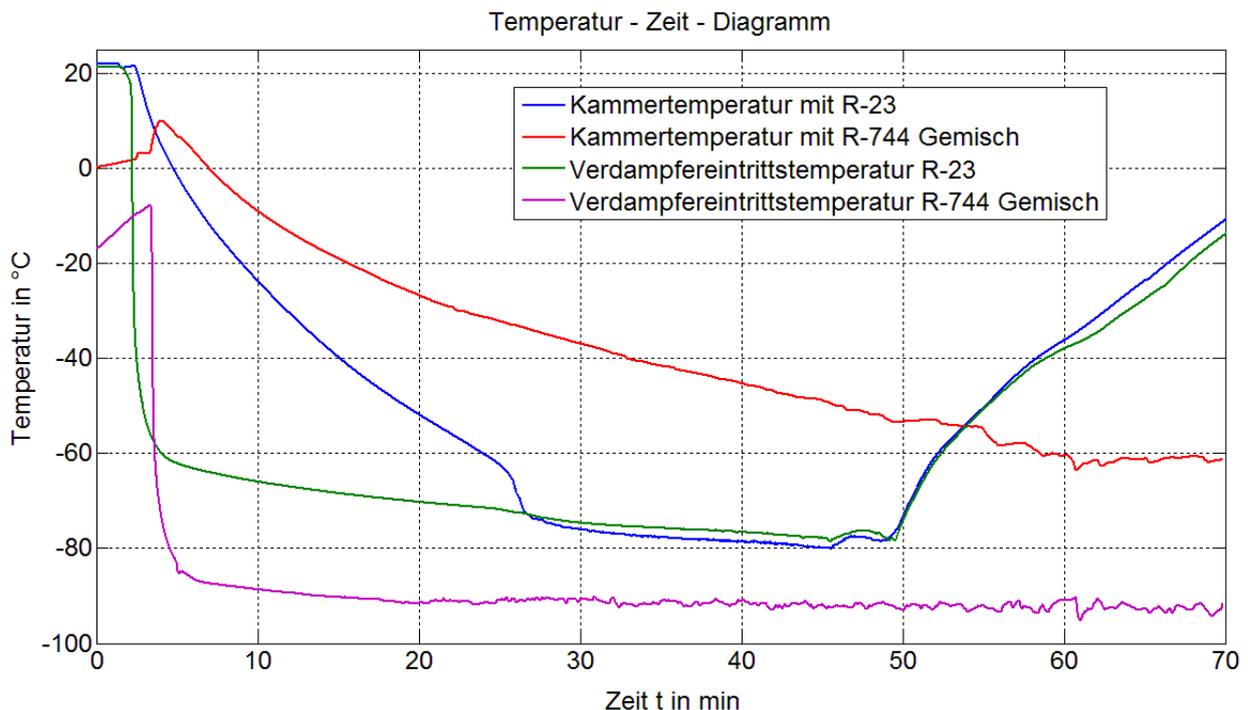
*Abbildung 16 - Gefrierverhalten von Kohlendioxid und Ethen - 1 bis 6 chronologisch*

#### **4.3. Shake-Down-Test einer Temperierkammer mit einem der neuentwickelten Kohlendioxid-Gemisch**

Um einen technischen Nachweis der Funktionalität der entwickelten Gemische darzulegen, wurde eine erste Versuchsanlage der Firma Vötsch Industrietechnik GmbH von R23 auf eines der neuentwickelten Gemische umgestellt. Es handelt sich bei dem Gerät um eine Temperierkammer für die Umweltsimulation, die eine zweistufige Kältekaskade enthält, wobei in der Tieftemperaturstufe, welche zur Kälteerzeugung innerhalb der Temperierkammer genutzt wird, R23 als Arbeitsstoff verwendet wird. Um einen ersten Vergleich zwischen dem Originalkältemittel R23 und dem neuen Arbeitsstoff zu untersuchen, wurde ein einfaches Regelprogramm verwendet, bei welchem in kürzester Zeit eine Temperatur von  $-80\text{ °C}$  innerhalb der Temperierkammer erzeugt werden soll. Die Messzeit wurde auf 70 min begrenzt. Die zeitlichen Änderungen der Kammertemperatur und der Verdampfertemperatur am Verdampfereintritt mit dem Arbeitstoff R23 und dem neuen Stoffgemisch sind in Abbildung 17 dargestellt. Wie zu erkennen, werden mit der R23-Befüllung sehr schnell tiefe Verdampfertemperaturen erzeugt, was zu einer Absenkung der Kammertemperatur führt. Nach etwa 25 min wird die Kammertemperatur von  $-60\text{ °C}$  unterschritten. Das System pegelt sich dann auf eine Temperatur von etwa  $-80\text{ °C}$

ein. Nach einer Zeit von 50 min wurde der Test mit R23 abgebrochen und das System wieder auf Umgebungstemperatur aufgeheizt, siehe Temperaturanstieg ab etwa 50 min.

Im Vergleich dazu ist mit dem R-744 Gemisch zu erkennen, dass die Verdampfungstemperatur ebenfalls sehr schnell auf niedrige Werte sinkt und hierbei auf Werte von etwa  $-91\text{ °C}$  kommt. Die Kammertemperatur reduziert sich entsprechend, wobei der Anstieg flacher verläuft als mit R23. Eine Kammertemperatur von  $-60\text{ °C}$  wird etwa nach 60 min unterschritten. Während des Betriebes wurde an verschiedenen Schaugläsern an dem Gerät geprüft ob es zu Ausfriererscheinungen kommt. Diese konnte teilweise kurz vor dem Verdampfer festgestellt werden, wobei es nicht zu einem Festsetzen oder Verstopfen der Leitungen kam. Es lässt sich feststellen dass mit den neuentwickelten Gemischen Temperaturen unterhalb der Tripeltemperatur von Kohlendioxid von  $-56\text{ °C}$  erzeugt werden können. Eine tieferegehende Analyse der Messergebnisse aus Abbildung 17 ist in Abschnitt 4.4 dargestellt.



**Abbildung 17** - Temperaturverläufe einer Temperierkammer beim Shake-down Test im Vergleich zu R23

#### **4.4. Eingrenzung notwendiger Änderungen von Kälteanlage**

Wie in Abschnitt 2 dargestellt, ergeben sich aus den geänderten Arbeitsfluiden auch andere thermodynamische Eigenschaften als mit R23. Um die Eigenschaften von umgerüsteten Maschinen möglichst geringfügig zu ändern, sind einige Anpassungen nötig. Vergleicht man die Verdampfungstemperaturen von R23 und dem Kohlendioxid-Gemisch in Abbildung 17 miteinander, ist erkennbar, dass deutlich geringere Temperaturen mit dem neuen Kältemittelgemisch erreicht werden. Dies liegt daran, dass das originale Expansionsorgan für die ersten Tests beibehalten wurde, jedoch auf die Verdampfungsdrücke von R23 ausgelegt ist. Eine Optimierung des Prozesses ist durch eine Anpassung des Expansionsorgans, z.B. bei thermostatischen Expansionsventilen durch Änderung des Fühlerfluides, ohne weiteres möglich. Auch ist in Abbildung 17 zu erkennen, dass sich die Kammertemperatur mit der neuen Füllung deutlich langsamer ändert als bei R23. Dies lässt sich damit erklären, dass die Anlage zunächst auf einen ähnlichen Befülldruck wie mit R23 eingestellt wurde. Aufgrund der geringeren Gasdichte des Kohlendioxid-Gemisches im Vergleich zu R23 befindet sich folglich auch eine geringere Kältemittelmenge innerhalb der Anlage. Damit wird nicht genug Kältemittel in den Verdampfer geleitet, wodurch sich die Kälteleistung reduziert. Solche Effekte sind aus dem Stand der Technik in Bezug auf „unterfüllte“ Anlage bekannt. Der Fülldruck von Anlagen kann jedoch meist nicht beliebig erhöht werden, da sonst erhöhte Anforderungen durch Druckgeräterichtlinien greifen könnten. Es wird daher empfohlen das Volumen von umgerüsteten Anlagen entsprechend zu erhöhen. Dies kann durch den Einbau von Sammlern auf der Saug- und/oder Druckseite der Kältemaschine erfolgen. Die Anlagenkosten werden dadurch leicht erhöht, was jedoch, insbesondere bei Kältemaschinen mit großen Kältemittelfüllmengen, durch verringerte Kältemittelkosten teilweise ausgeglichen wird.

Ein wesentliches Problem bei der Umrüstung von R23 ist die Mischbarkeit des neuen Arbeitsstoffes mit dem eingesetzten Kältemaschinenöl. R23 bildet mit typischen eingesetzten Schmierstoffen oft breite Mischungslücken, wobei Bereiche kompletter Mischbarkeit bei niedrigen und hohen Ölkonzentrationen liegen. Vor allem die Mischbarkeit bei geringen Ölanteilen ist wichtig, damit das Öl auch bei sehr tiefen

Verdampfertemperaturen fließfähig bleibt und zurück in den Verdichter geleitet werden kann. Das eingesetzte Kältemaschinenöl wird durch den Verdichterhersteller festgelegt und darf aus Garantiegründen nicht verändert werden. Aus der Literatur ist derzeit nicht ersichtlich, ob es durch den Einsatz von Kohlendioxidgemischen mit R23-kompatiblen Schmierstoffen zu Problemen kommen kann. Wie in Abschnitt 2.3 dargestellt, sind eine Vielzahl möglicher Reaktionen möglich, welche es näher zu untersuchen bzw. auszuschließen gilt. Des Weiteren kann es zu einer Ausbildung von Mischungslücken kommen, was zu einer Ablagerung von Öl im Verdampfer führen würde. Folgen wären unter anderem ein Zusetzen des Verdampfers was zu einer Reduktion der Kälteleistung führt, sowie eine mögliche Mangelschmierung des Kompressors, wenn nicht genug Öl in den Kompressor zurückgeleitet wird. Ein weiteres Problem kann entstehen, wenn sich größere Ölmengen in dem Kältemittelkreislauf befinden. Wenn sich eine der Komponenten des Kohlendioxid-Gemisches besser im Öl löst als die andere Komponente, kommt es zu einer Verschiebung der Konzentration des Kältemittels. Dies kann den Gefrierpunkt einiger Gemische negativ beeinflussen, vgl. Abbildung 13 und Abbildung 15. Weiterhin kann es durch die geänderte Konzentration zu einem veränderten Anlagenverhalten hinsichtlich Verdampferleistung und Temperatur kommen. Dieses ist durch Untersuchung der Eigenschaften der eingesetzten Öl-Kältemittelgemische, sowie durch Anlagenuntersuchungen, die Dauerläufe mit beinhalten, zu klären.

## 5. Fazit

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden Kohlendioxidgemische hinsichtlich ihres Einsatzes als Ersatzkältemittel für R23 untersucht. Durch die entwickelten Gemische ist eine Kältebereitstellung unterhalb von  $-50\text{ °C}$  möglich, was es perspektivisch erlaubt Anlagen mit R23 zu ersetzen oder sogar umzurüsten. Die Gemische sind über weite Bereiche als nicht brennbar einzustufen und weisen im Vergleich zu R23 eine 20 bis 100% geringeren direkten Treibhauseffekt auf. Der GWP vieler der Gemische liegt bei Werten von etwa 1 bis 10 was im Vergleich zu R23 (GWP = 12.400) eine deutliche Reduktion darstellt. Einige der Gemische sind azeotrop und somit besonders gut geeignet für den technischen Einsatz. Die durchgeführten theoretischen Berechnungen konnten experimentell bestätigt werden und es konnte gezeigt werden, dass sich für unterschiedliche Fluide auch ein unterschiedliches Gefrierverhalten ergibt. In einem ersten Shake-Down-Test konnte die Funktionalität eines Gemisches aus Kohlendioxid und Ethen nachgewiesen werden.

Um einen großflächigen Umstieg von R23 auf die neuen Gemische vorzunehmen, bedarf es weiterer Untersuchungen. Hierbei sind insbesondere die Änderung der Eigenschaften der eingesetzten Schmierstoffe, eine genauere Bestimmung des Einflusses von Feuchtigkeit und Kältemaschinenöl auf die Brennbarkeitsgrenzen sowie Langzeittests von umgerüsteten Anlagen nötig.

## 6. Publikationen der Autoren zum Entwicklungsprojekt

- [43] Göpfert, T.: R744 als Gemischkomponente für Kältemittel mit niedrigem GWP. Congressing Chillventa 2014, Nürnberg, 2014
- [44] Göpfert, T., Hesse, U.: Entwicklung eines Tieftemperaturkältemittels auf Basis von Kohlendioxid. Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein (DKV), 2014
- [45] Göpfert, T., Hesse, U.: R744 als Gemischkomponente für Kältemittel mit niedrigem GWP. Die Kälte + Klimatechnik, 12, 2014
- [46] Göpfert, T., Hesse, U.: Survey on nonflammable low GWP refrigerant mixtures based on carbon dioxide for applications below 220 K, 24th International Conference of Refrigeration, Yokohama 2015

## 7. Danksagung

Die Autoren bedanken sich hiermit bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die finanzielle Unterstützung des Projektes. Weiterhin Bedanken sich die Autoren bei den Kooperationspartnern der Julabo GmbH und der Vötsch Industrietechnik GmbH sowie der Weiss Umwelttechnik GmbH für die ausgezeichnete und hilfreiche Kooperation in diesem Projekt.

## Literaturverzeichnis

- [1] B. J. S. K. A. F. D. P. A. Mc Linden M. O., „A thermodynamic analysis of refrigerants: Possibilities and tradeoffs for Low-GWP refrigerants,“ *International Journal of Refrigeration* 38, 2013.
- [2] B. J. S. K. A. F. D. P. A. Mc Linden M. O., „Hitting the bounds of chemistry: Limits and tradeoffs for low-GWP refrigerants,“ *International Congress of Refrigeration ICR 2015, Yokohama*, 2015.
- [3] W. M. Saleh B., „Screening of pure fluids as alternative refrigerants,“ *International Journal of Refrigeration* 29, pp. 260-269, (2006).
- [4] A. K. Wang X., „AHRI Low Global Warming Potential Alternative Refrigerants Evaluation Programm (Low-GWP AREP) – Summary of Phase I Testing Results,“ *15th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue*, 2014.
- [5] H. G. Calm J.M., „Physical, Safety and Enviromental Data for Current and Alternative Refrigerants,“ *23th International Congress of Refrigeration*, 2011.
- [6] M. V. Artemenko S., „Azeotropy in natural and synthetic refrigerant mixtures,“ *International Journal of Refrigeration* 30, pp. 831-839, (2007).
- [7] E. M. L. ,. M. M. Lemmon, „NIST Standard Reference Database 23." Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP),“ 2013.
- [8] I. Schröder, „Über die Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur,“ *Z.Phys.Chem* 11, 1893.
- [9] G. e. a. Di Nicola, „Solid-liquid equilibria for CO<sub>2</sub> + R125 and N<sub>2</sub>O + R125 systems: a new apparatus,“ *J.Chem.Eng.Data*, 2006.
- [10] G. e. a. Di Nicola, „Solid-liquid equilibria for the CO<sub>2</sub> + R152a and N<sub>2</sub>O + R152a systems,“ *J.Chem.Eng.Data* 52, 2007.
- [11] G. e. a. Di Nicola, „Solid-Liquid Equilibria for the CO<sub>2</sub> + R23 and N<sub>2</sub>O + R23 Systems,“ *Int. J. Thermophysics*, 2008.
- [12] G. e. a. Di Nicola, „Carbon dioxide + Flouromethane and Nitrous Oxide + Fluoromethane: Solid-Liquid Equilibiria Measurement,“ *J.Chem.Eng.Data* 55, 2010.
- [13] L. D.R, 89th CRC Handbook of Chemistry and Physics – A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, Taylor & Francis, 2008.
- [14] I. –. I. f. A. d. D. G. Unfallversicherung, „GESTIS-Stoffdatenbank,“ [Online]. Available: [www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank](http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank). [Zugriff am 26 11 2015].
- [15] H. e. a. Knapp, Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances, Vol. 6., Frankfurt:: Dechema, 1982.
- [16] A. Pfennig, Thermodynamik der Gemische, Berlin: Springer-Verlag GmbH, 2004.
- [17] R. K. f. Jensen, „Heterogeneous Phase Behavior of Solid Carbon Dioxide in Light Hydrocarbons at cryogenic temperatures,“ *AIChE Journal*, pp. 357-364, 1971.
- [18] F. P. R. S. A. A. Giovanni Di Nicolaa, „Performance of cascade cycles working with blends of CO<sub>2</sub> + natural refrigerants,“ *International Journal of Refrigeration*

- 34, 2011.
- [19] D. N. e. a. Giovanni, „Solid-Liquid equilibria for CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> + R32, N<sub>2</sub>O + R32 systems,“ *Fluid Phase Equilibria* 256, 2007.
- [20] P. J. Preston G.T., „Thermodynamics of solid solubility in cryogenic solvents,“ *Ind.Eng.Chem.Process Des.Develop.*, Bd. 9, Nr. 2, pp. 264-271, 1970.
- [21] A. D. F. Clark, „Equilibria Between Solid, Liquid and Gaseous Phases at low temperatures: The system carbon dioxide + ethane + ethylene,“ *Discuss. Faraday Soc.*, Bd. 15, pp. 202-207, 1953.
- [22] R. C. J. M. P. B. E. P. Reid, „The properties of gases and liquids,“ 1987.
- [23] J. K. G. S. E. Coutinho, „Binary interaction parameters for nonpolar systems with cubic equations of state: a theoretical approach 1. CO<sub>2</sub>/hydrocarbons using SRK equation of state,“ *Fluid Phase Equilibria*, Nr. 102, pp. 31-60, 1994.
- [24] J. e. a. Lorimer, „Solubility Data Series Volume 50: Carbon dioxide in Non-aqueous solvents at pressures less than 100 kPa,“ Pergamon Press, Oxford, 1992.
- [25] B. M. M. S. H. Najafi, „Prediction of true critical temperatures of multicomponent mixtures: An extension to Chueh and Prausnitz method,“ *Fluid Phase Equilibria*, 363, 2014.
- [26] E. W. M. L. H. M. O. M. Lemmon, „NIST Standard Reference Database 23." Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP),“ 2013.
- [27] H. e. a. Segura, „Prediction of azeotropic behavior using equation of state,“ *Fluide Phase Equilibria*, Nr. 166, pp. 141-162, 1999 .
- [28] M. B. S. M. Najafi H., „Prediction of true critical temperatures of multicomponent mixtures: An extension to Chueh and Prausnitz method,“ *Fluid Phase Equilibria*, Nr. 363, pp. 1-17, 2014.
- [29] G. Di Nicola, M. Moglie, R. Stryjek und G. Santori, „Solid-liquid equilibria for the dimethyl ether plus carbon dioxide binary system,“ *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Bd. 105, Nr. 2, pp. 489-493, 2011.
- [30] N. S. Heinrich G., „Probleme der Zuverlässigkeit von Kältemaschinen,“ *Luft- und Kältetechnik*, Nr. 5, pp. 227-233, 1976.
- [31] H. Häntzschel, „ILKA Berechnungskatalog - Grundlagen Chemisches Stoffverhalten,“ Dresden, 1973.
- [32] W. e. a. Bartz, Additive für Schmierstoffe, Renningen-Malmsheim: expert verlag, 1993.
- [33] M. Zabetakis, „Flammability characteristics of combustible gases and vapors,“ Bureau of mines, Washington DC, 1965.
- [34] C. C. C. H. Wang T., „Nitrogen and carbon dioxide dilution effect on upper flammability limits for organic compound containing carbon, hydrogen and oxygen atoms,“ *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Bd. 41, pp. 453-464, 2010.
- [35] S. e. a. Kondo, „Extended Le Chatelier’s formula for carbon dioxide dilution effect on flammability limits,“ *Journal of Hazardous Materials*, Bd. A138, 2006.
- [36] S. e. a. Kondo, „Flammability limits of olefinic and saturated fluoro-compounds,“ *Journal of Hazardous Materials*, Nr. 171, 2009.

- [37] C. e. a. Chen, „Carbon dioxide dilution effect on flammability limits for hydrocarbons,“ *Journal of Hazardous Materials*, Bd. 163, 2009.
- [38] E. e. a. Hihara, „Risk Assessment of mildly flammable refrigerants,“ in *24th IIR International Congress of Refrigeration*, Yokohama, 2015.
- [39] W. W. Span R., „A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa,“ *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Nr. 25, pp. 1509-1596, 1996.
- [40] T.-R. R. Lemmon E.W., „A Helmholtz energy equation of state for calculating the thermodynamic properties of fluid mixtures,“ *Fluid Phase Equilibria*, Nr. 165 , pp. 1-21, 1999.
- [41] Ø. e. a. Hodnebrog, „Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: A comprehensive review,“ *Reviews of Geophysics*, 51.2, 2013.
- [42] J. G. A. R. F. Beveridge, „Determination of freezing points and amounts of impurity in hydrocarbons from freezing and melting curves,“ *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Bd. 26, pp. 591- 620, 1952.
- [43] T. Göpfert, „R744 als Gemischkomponente für Kältemittel mit niedrigem GWP,“ *Congressing Chillventa 2014*, Nürnberg, 2014.
- [44] T. H. U. Göpfert, „Entwicklung eines Tieftemperaturkältemittels auf Basis von Kohlendioxid,“ in *Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein (DKV)*, Düsseldorf, 2014.
- [45] T. H. U. Göpfert, „R744 als Gemischkomponente für Kältemittel mit niedrigem GWP,“ . *Die Kälte + Klimatechnik*, Nr. 12, 2014.
- [46] T. H. U. Göpfert, „Survey on nonflammable low GWP refrigerant mixtures based on carbon dioxide for applications below 220 K,“ in *24th International Conference of Refrigeration*, Yokohama, 2015.