

Distickstoffmonoxid • N<sub>2</sub>O • Lachgas • R744A • natürliches Kältemittel • alternative Kältemittel • Tieftemperaturkühlung • Kaskaden-Kälteanlage

Distickstoffmonoxid ist unter Atmosphärenbedingungen ein farbloses Gas, das sich im Temperaturbereich zwischen ca. -90 °C und +36 °C unter entsprechendem Druck verflüssigen lässt. Die Verdampfung kann somit zur Kühlung bis hin zu tiefen Temperaturen genutzt werden. Aufgrund der chemischen Struktur weist die Verbindung im Vergleich zu anderen zur Kühlung genutzten Kältemitteln einige Besonderheiten auf, die zu beachten sind. Mit einer Reihe von Untersuchungen in Form von Stoffwertbestimmungen und ersten Maschinentests wird gezeigt, wie Distickstoffmonoxid in einem Kältekreislauf genutzt werden kann.

## R744A, an (almost) unknown low temperature refrigerant

nitrous oxide • N<sub>2</sub>O • laughing gas • R744A • natural refrigerant • alternative refrigerant • low temperature refrigerant • cascade chiller

Under atmospheric conditions, nitrous oxide is a colorless gas which can be liquefied in the temperature range between approximately -90°C and +36°C. The phase change of the liquid into the gas state can be used for cooling down to low temperatures. However, compared to other refrigerants used for refrigeration, the application of the chemical component has a number of special characteristics that need to be considered. A series of investigations of substance properties and first machine tests show how nitrous oxide can be used in a refrigeration circuit.



### Autoren

(v.l.): Dr. rer. nat. Joachim Germanus, Dr. rer. nat. Steffen Feja, Dr.-Ing. Margrit Junk, M.Sc./Dipl.-Ing. (FH) Christian Hanzelmann, Institut für Luft- und Kältetechnik Gemeinnützige Gesellschaft mbH, Dresden

# R744A, ein (fast) unbekanntes Tieftemperaturkältemittel

## Einleitung

R744A, chemisch Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O), ist ein anorganisches Einstoffkältemittel, welches allgemein unter dem Namen Lachgas bekannt ist. Da Distickstoffmonoxid die gleiche Molmasse wie Kohlendioxid aufweist, hat man der kältetechnischen Bezeichnung R744 ein „A“ angefügt, um es von Kohlendioxid unterscheiden zu können.

Distickstoffmonoxid wurde bereits 1911 von Rudolf Plank für die Erzeugung sehr tiefer Temperaturen vorgeschlagen [1]. Im Jahr 1912 baute die „Gesellschaft für Lindes Eismaschinen“ die erste größere Kälteanlage mit Distickstoffmonoxid [2]. Gegen Ende des zweiten Weltkrieges wurde in den USA eine Tiefkühlanlage mit einer Kälteleistung von 3,5 MW errichtet, die Distickstoffmonoxid bei -78 °C verdampfte, welches in einer Kaskade durch verdampfendes R12 bei -42 °C kondensiert wurde [2]. Die Schmierung derartiger Anlagen stellte jedoch ein großes Problem dar, weil Distickstoffmonoxid ein starkes Oxidationsmittel ist und somit die eingesetzten Mineralöle oxidiert werden. Um dieses Problem zu umgehen, verzichtete man auf die Ölschmierung der Verdichter und fertigte die Kolbenringe und Stopfbuchsen aus Graphit. Damit waren jedoch deutliche Einschränkungen bei den Laufzeiten in Kauf zu nehmen.

Mit dem zunehmenden Einzug halogenierter, synthetischer Kältemittel in der Mitte des 20. Jahrhunderts wurde das Spektrum an Sicherheitskältemitteln deutlich erweitert und das Interesse, Distickstoffmonoxid für kältetechnische Anwendungen weiter zu nutzen, kam schnell zum Erliegen. Seither gibt es nur einzelne Betrachtungen zur Anwendung von R744A. So beschäftigte man sich beispielsweise vor über 15 Jahren am Institut für Luft- und Kältetechnik (ILK Dresden) im Rahmen eines Forschungsprojektes mit der Untersuchung von Distickstoffmonoxid für die Nutzung als Tieftemperaturkältemittel. Im Ergebnis wurde der Nachweis erbracht, dass R744A sowohl thermodynamisch gute Eigenschaften für den effektiven kältetechnischen Betrieb von Anlagen aufweist als auch werkstofftechnisch wenige Probleme zu erwarten sind [3]. Auf-

grund des in der F-Gas-Verordnung festgelegten Phase-down von fluorierten Kältemitteln und den damit eintretenden Nebeneffekten wird auch die Diskussion zu nichtbrennbaren alternativen Kältemitteln, besonders für die Kühlung unterhalb von -50 °C, neu belebt. So wird z.B. in einer theoretischen Arbeit von Songire und Mali [4] die energetisch vorteilhafte Nutzung der Kältemittelpaarung R717 und R744A in einer Kühlkaskade nachgewiesen.

Zusätzlich zur Umweltproblematik durch die hohen GWP-Werte der nichtbrennbaren halogenierten Kältemittel für die Kühlung unterhalb von -50 °C tritt auf dem europäischen Markt augenblicklich eine massive Verknappung dieser Kältemittel ein, die zu starken Preisanstiegen geführt hat. Preise für R23, die im Juni 2018 bei 450 €/kg [5] lagen, stellen somit aus jetziger Sicht manche Anwendungen infrage. An dieser Entwicklung wird sich sehr wahrscheinlich nichts mehr ändern.

Anwendungen für den Temperaturbereich zwischen -50 °C und -150 °C gibt es jedoch zahlreiche. Beispiele hierfür sind das Einfrieren von Thunfisch im Bereich der Lebensmitteltechnik sowie die Gefriertrocknung von Lebensmitteln und pharmazeutischen Stoffen. Industrielle Anwendungen sind die Methanverflüssigung und Kühlprozesse für spezielle chemische Synthesen und Polymerisationen, die bei entsprechend tiefen Temperaturen erfolgen. Daneben gibt es zahlreiche Anwendungen für Kryotherapie- und Klimasimulationskammern.

Vor diesem Hintergrund macht es Sinn, über neue Wege nachzudenken und an alternativen Lösungswegen zu arbeiten.

## Ist eine erneute Nutzung von R744A überhaupt möglich?

Im Gegensatz zu allen anderen Kältemitteln fördert Distickstoffmonoxid die Verbrennung stärker als Luft. Für Ethan als Referenz ergibt sich beispielsweise in etwa ein halber Wert für die untere Explosionsgrenze und somit eine Verdopplung des „Oxidationsmitteläquivalenzkoeffizienten“ [6]. Einige Stoffe, die in Luft keine explosionsfähigen Gemische bilden, haben in Distickstoffmonoxid einen Explo-



**KI** Kälte · Luft ·  
**Klimatechnik**  
INGENIEURWISSEN IN FORSCHUNG UND PRAXIS



Entdecken Sie weitere interessante  
Artikel und News zum Thema auf  
[ki-portal.de](http://ki-portal.de)!

**Hier klicken & informieren!**

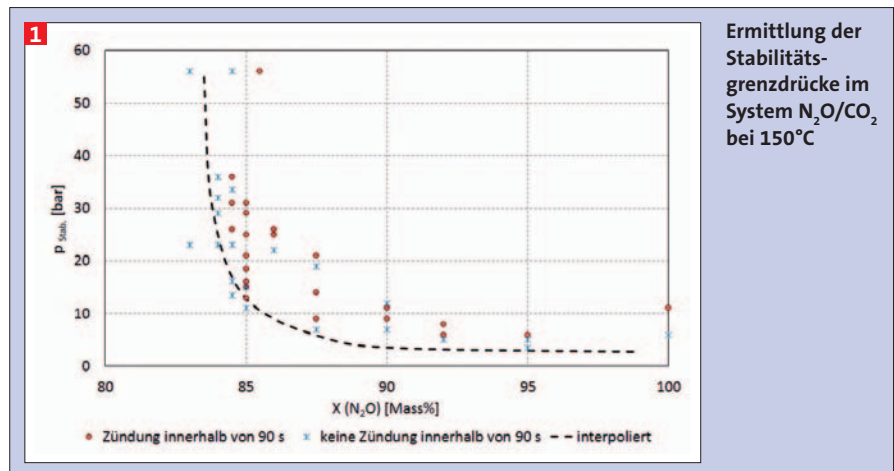


sionsbereich. Deshalb sollte bei dessen Anwendung auf brennbare Schmierstoffe generell verzichtet werden.

Da sich der Normalsiedepunkt von Distickstoffmonoxid bei  $-88,5^\circ\text{C}$  nur geringfügig vom Gefrierpunkt bei  $-90^\circ\text{C}$  unterscheidet, müsste in einem Kältekreislauf dafür Vorsorge getroffen werden, dass die Gefrierpunkttemperatur während des Verdampfungsprozesses nicht erreicht wird und keine Verstopfung des Drosselsystems eintritt.

Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass Distickstoffmonoxid eine metastabile Verbindung ist. Oberhalb einer Temperatur von ca.  $575^\circ\text{C}$  zerfällt Distickstoffmonoxid bei atmosphärischem Druck unter Energiefreisetzung in seine Elemente [7]. Da die Zersetzungstemperatur druckabhängig ist und höhere Drücke in Kompressionskälteanlagen eine wesentliche Rolle spielen, ist dies ein zusätzliches Problem bei der Nutzung dieser Verbindung als Kältemittel. Es ist aus diesem Grund aus sicherheitstechnischer Sicht angeraten, kein reines Distickstoffmonoxid in Kompressionskälteanlagen zu verwenden. Die Zumischung von Kohlendioxid ist hierbei eine geeignete Wahl, um die Reaktionsfähigkeit des reinen Distickstoffmonoxids zu reduzieren, damit es in Kompressionskälteanlagen sicher eingesetzt werden kann. Hierzu erfolgten am IBExU Institut für Sicherheitstechnik GmbH Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten der Gemische [8] mit dem Ziel, die minimale Kohlendioxidkonzentration zu ermitteln, mit der ein sicherer Umgang des Kältemittelgemischs unter den Bedingungen einer Tieftemperatur-Kaskadenstufe möglich ist. Die maximalen Zustandsbedingungen der Gasgemische wurden hierbei auf  $150^\circ\text{C}$  und 55 bar festgelegt, wobei eine Glühwendel als Zündquelle Temperaturen zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  erzeugte. Die Untersuchungsergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Es wird deutlich, dass eine Kohlendioxidkonzentration von 18% mit einem bereits eingerechneten Sicherheitsaufschlag von 2% für die kältetechnische Nutzung sinnvoll ist. Das somit festgelegte Kältemittelgemisch war Grundlage für weitere Untersuchungen.

Neben den physikalischen/chemischen Problemen, die sich bei der Nutzung von Distickstoffmonoxid als Kältemittel ergeben, spielen natürlich umweltpolitische Kriterien eine wesentliche Rolle bei der Betrachtung, ob Distickstoffmonoxid eine Zukunft als Kältemittel haben kann. Mit einem fast 50fach



kleineren GWP-Wert als R23 leistet es zwar einen deutlich kleineren Beitrag zum Treibhauseffekt, zählt jedoch mit einem GWP-Wert von 265 [9] zu den deutlich stärkeren natürlichen Treibhausgasen im Vergleich mit Kohlendioxid und Methan. Hinzu kommt ein niedriger ODP-Wert von 0,017. Bisher gibt es jedoch keine Reglementierung bei der Benutzung von  $\text{N}_2\text{O}$  in geschlossenen Anlagen. Diskussionen zu weiteren Maßnahmen im Rahmen des Kyoto-Protokolls beziehen sich nicht auf Anwendungen in Produkten [10].

### Schmierstoffproblematik

Herkömmliche Kältemaschinenschmierstoffe stellen bei ihrer gleichzeitigen Anwendung mit Oxidationsmitteln, wie reinem Distickstoffmonoxid, ein unverträgliches hohes Sicherheitsrisiko dar. Aus diesem Grund muss bei der Auswahl der Schmierstoffe größte Sorgfalt gewahrt werden, um keine ungewollten Reaktionen hervorzurufen. Vollfluorierte Verbindungen, wie PFPE (Perfluorpolyether)

sind dabei sinnvoll einsetzbar. Jedoch ist bei deren Nutzung darauf zu achten, dass diese Stoffe nicht mit anderen Schmierstoffen in Kontakt kommen, da diese nicht miteinander mischbar sind und es zur Phasentrennung kommt. Auch Oberflächenöle, insbesondere auf Laufflächen bei Kompressoren, sind auszuschließen bzw. zu entfernen. Hinzu kommt, dass die Preise für PFPE-Schmierstoffe etwa eine Größenordnung über denen von herkömmlichen Kältemaschinenschmierstoffen liegen.

Bisherige Untersuchungen zum Schmierverhalten und zur Materialverträglichkeit von PFPE, im speziellen Fomblin M15, lassen keinerlei größere Probleme für deren Anwendung erwarten [3], [11]. Kenntnisse zum Mischungsverhalten (flüssig-flüssig-Gleichgewichte und Gaslöslichkeit) des Schmierstoffs mit dem Kältemittel sind jedoch für den angestrebten Temperaturbereich noch zu untersuchen, um Aussagen zum Schmierstoffrücktransport treffen zu können.

### 1 Vergleich ausgewählter Stoffeigenschaften

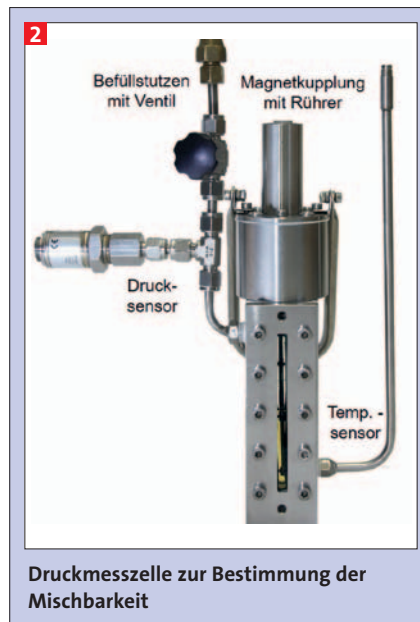
Kältemittelbezeichnung	Distickstoffmonoxid R744A	Zeotrop-Gem. <sup>1)</sup> [82:18] R744A/R744	Trifluormethan R23	Azeotrop-Gem. <sup>1)</sup> [46:54] R508B
Formel	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$	$\text{CHF}_3$	$\text{CHF}_3/\text{C}_2\text{F}_6$
GWP (ICPC AR5 <sup>[6]</sup> )	265	217	12400	11100
ODP	~0,02	~0,01	0	0
Molmasse	44,01 g/mol	44,01 g/mol	70,01 g/mol	95,39 g/mol
Normalsiedepunkt <sup>1)</sup>	$-88,5^\circ\text{C}$	–	$-82,2^\circ\text{C}$	$-87,8^\circ\text{C}$
Schmelzpunkt	$-90,8^\circ\text{C}$	$-83^\circ\text{C}$ [11]	$-155,2^\circ\text{C}$	–
Kritische Temperatur <sup>1)</sup>	$36,4^\circ\text{C}$	$35,4^\circ\text{C}$	$26,1^\circ\text{C}$	$11,2^\circ\text{C}$
Kritischer Druck <sup>1)</sup>	72,4 bar	72,7 bar	48,3 bar	37,7 bar
Gasdichte <sup>1)</sup> bei $-83^\circ\text{C}$	4,0 g/l	4,0 g/l	4,4 g/l	8,7 g/l
Verdichtungsverhältnis <sup>1)</sup> @ $T_c = -40^\circ\text{C}$ , $T_0 = -80^\circ\text{C}$	5,7	5,8	6,2	5,5
Vol. Kälteltg. <sup>1)</sup> bei $-60^\circ\text{C}$	3,97 kJ/l	3,97 kJ/l	2,84 kJ/l	3,52 kJ/l

\*) Thermodynamische Daten mittels REFPROP 9.1 [12] berechnet

### Stoffeigenschaften des N<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>-Kältemittel-Schmierstoff-Gemischs

Die thermodynamischen Daten des N<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>-Kältemittelgemischs zeigen im Vergleich mit anderen Kältemitteln (siehe Tabelle 1), die in dem angestrebten Temperaturbereich eingesetzt werden, ähnliche Eigenschaften für kältetechnische Anwendungen. Limitierend ist jedoch die Schmelzpunkttemperatur, die eine Nutzung des Kältemittelgemischs nur bis ca. -80 °C zulässt.

Vor der Bestimmung weiterer wichtiger thermodynamischer Eigenschaften ist es notwendig, sich über das Mischungsverhalten der Kältemittel, im vorliegenden Fall R744A und R744, und des Schmierstoffs Fomblin M15 zu informieren. Da hierzu wenige Daten vorlagen, wurde in Anlehnung an DIN 51514 [14] die Bestimmung der Mischungslücke sowohl mit den reinen Komponenten als auch mit dem Kältemittelgemisch und Öl durchgeführt. Da für nicht azeotrope Kältemittelgemische das Verfahren nach DIN so nicht anwendbar ist, wurde am ILK Dresden das Verfahren weiterentwickelt. Das am ILK Dresden eingesetzte Verfahren führt unter Verwendung von Autoklaven mit Sichtfenstern anstelle der vorgeschriebenen Druckrohre nach den Erfahrungen eines Ringversuches [14] zu gleichen Ergebnissen. Am ILK Dresden wurde für Mischbarkeitsuntersuchungen von Kältemittel-Öl-Gemischen eine spezielle Messeinrichtung aufgebaut (Abb. 2). Die Messzelle besteht aus einem Metallautoklaven, der zur Beobachtung der Flüssigkeitsphasen mit druckfesten länglichen Glasfenstern versehen ist. Zur Temperatur- und Druckmessung sind im Inneren der Messzelle Sensoren angebracht (Pt100-Widerstandsthermometer, piezoresistiver Drucksensor). Um eine



schnelle, intensive Durchmischung zu erreichen, befindet sich in der Messzelle ein Stabührer, der über eine Magnetkupplung von einem Rührmotor angetrieben wird. Zum Temperieren befindet sich die Messzelle in einem Durchsichtsthermostaten.

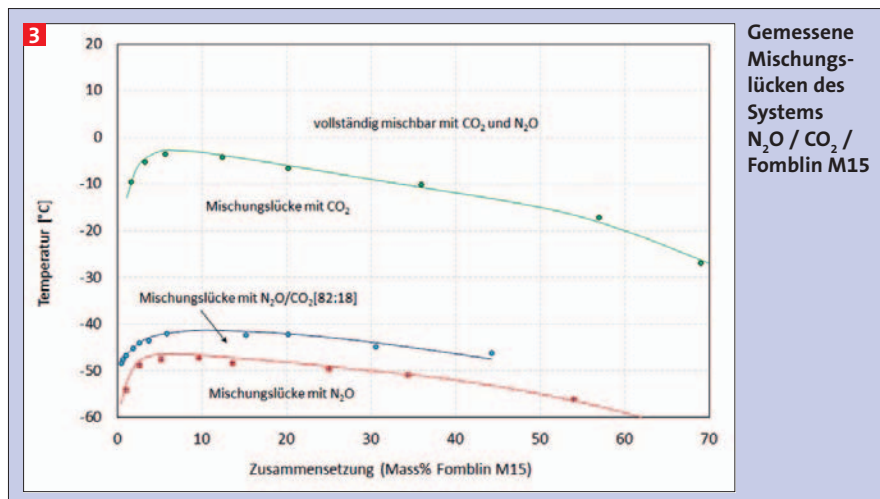
Das Kältemittel-Öl-Gemisch wird in der Messzelle hergestellt. Zunächst wird das Öl in die Messzelle eingefüllt und durch Evakuieren bis < 0,03 mbar entgast. Anschließend wird das Kältemittel aus der Flüssigphase des Vorratsbehälters eingefüllt. Aus den durch Wägung ermittelten Massen erfolgt die Berechnung der Gemischkonzentration. Diese entspricht jedoch nicht der tatsächlichen Konzentration des in der Messzelle hergestellten flüssigen Gemischs, da ein bestimmter Anteil des eingefüllten Kältemittels den Dampfraum ausfüllt und somit zur Veränderung der Flüssigkeits-

zusammensetzung beiträgt. In Abhängigkeit von der Temperatur ändern sich das Dampfraumvolumen und die Dampfdichte des über der Flüssigkeit stehenden Gases. Somit verändert sich auch die Konzentration des Flüssigkeitsgemischs. Eine Korrektur ist möglich, falls die Dichte der Flüssigkeit und des Dampfes bekannt sind. Da der Druck und die Temperatur gemessen werden, kann die Dampfdichte mit einer modifizierten Zustandsgleichung nach Martin-Hou [15] berechnet werden. Die Dichten der Flüssigkeitsgemische werden ideal aus den spezifischen Volumina des Öls und des Kältemittels bestimmt. Durch die Korrektur der Gemischkonzentration, welche mit dem Programmpaket Reflib [16] durchgeführt wird, betragen die Messabweichungen der angegebenen Konzentrationen weniger als 0,5%.

Das Mischungsverhalten für das System N<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> [82:18] mit Fomblin M15 wurde, wie in Abb. 3 dargestellt, im Konzentrationsbereich von ca. 1% Öl bis 44% Öl untersucht und die ermittelte Mischungslücke im Diagramm eingezeichnet. Für die beiden Kältemittelkomponenten erfolgte die Bestimmung der Mischungslücke bis zu 70% Ölgehalt bzw. -60 °C.

Extrapoliert man den Verlauf der bestimmten Mischungslücke des Kältemittelgemischs mit Fomblin M15 bis zu 70% Öl, dann ergibt sich eine Entmischung zwischen -50 und -55 °C. Eine Extrapolation auf 80% würde eine Entmischung bei -60 °C erwarten lassen. Dies wird eindrucksvoll durch die Messung der Dampfdrücke der Gemische bei diesen Konzentrationen bestätigt. Die Messung der Dampfdrücke erfolgte mithilfe einer direkten Messmethode [17] bei ~89,7%, ~81,3% und ~70,3% Öl im Temperaturbereich von -60 °C bis +20 °C. Die gemessenen Dampfdrücke (dampfdruckkorrigierte Konzentrationen) sind in Abb. 4 dargestellt. Zusätzliche wurde der Dampfdruck des reinen Kältemittelgemischs mit dargestellt. Die thermodynamischen Daten hierfür wurden mit dem Programm REFPROP 9.1 [13] berechnet. Mithilfe von Gleichung 1 erfolgte eine Anpassung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit im Konzentrations- und Temperaturbereich von 70 bis 90% Öl und -60 bis +20 °C.

$$\lg p(T, x) = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^1 (a_{ij} \cdot (10^3 \cdot T^{-1})^i \cdot x^j) + \sum_{k=1}^2 b_k \cdot (\ln x)^k \quad (\text{Gl. 1})$$

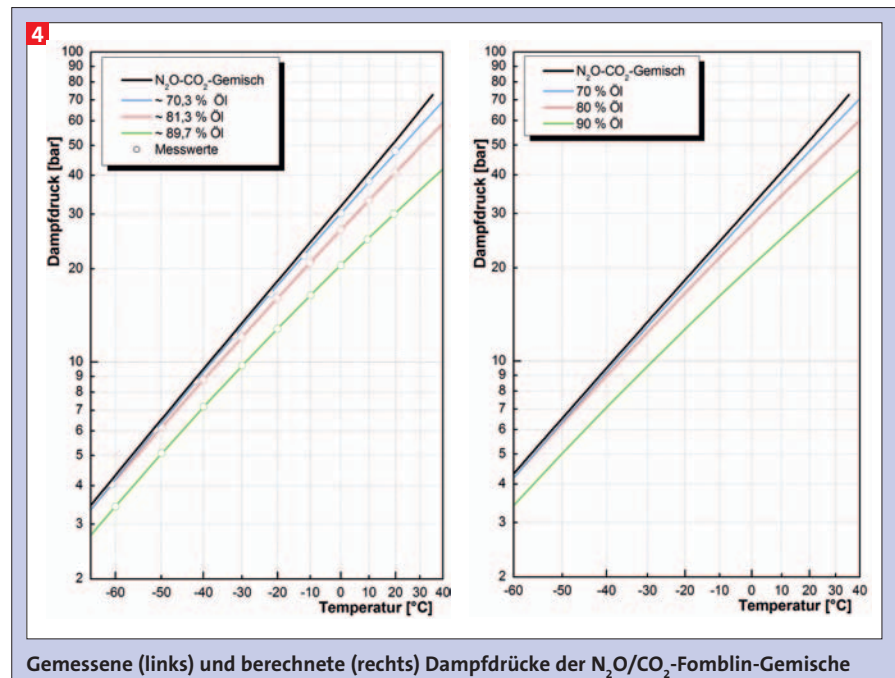


Unter Verwendung von Gleichung 1 erfolgte die Berechnung der entsprechenden Dampfdrücke im Konzentrations- und Temperaturbereich zwischen 70 und 90 % Öl sowie -60 °C und +20 °C. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 dargestellt. Der maximale Fehler der Berechnung in Bezug zu den gemessenen Werten beträgt < 1%.

Für die Mischungen und das reine Öl wurde oberhalb von -20°C die Dichte und oberhalb von -40°C die dynamische Viskosität gemessen. Beide Verfahren wurden in einer Messapparatur kombiniert, um direkt durch die Messung beider Größen an derselben Mischung die kinematische Viskosität zu ermitteln [17]. Die Verbindung der beiden Apparaturen erfolgt über nicht temperierte Edelstahlrohre. Zwischen den beiden Apparaturen wurde zusätzlich eine Schraubenpresse eingebaut, um durch Druckerhöhung das Verdampfen von Kältemittel aus dem Gemisch zu verhindern.

Die Messungen der dynamischen Viskosität der N<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>-Fomblin M15-Gemische erfolgten parallel zu den Dichtemessungen mit drei Konzentrationen (~88,9%, ~81,1% und ~71,5% Öl) von -40°C bis +30°C. Zur Anpassung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit von 70 bis 100% Öl und -40 bis +20°C, wurden die gemessenen Daten unter Verwendung einer speziellen Approximationsgleichung [17] interpoliert.

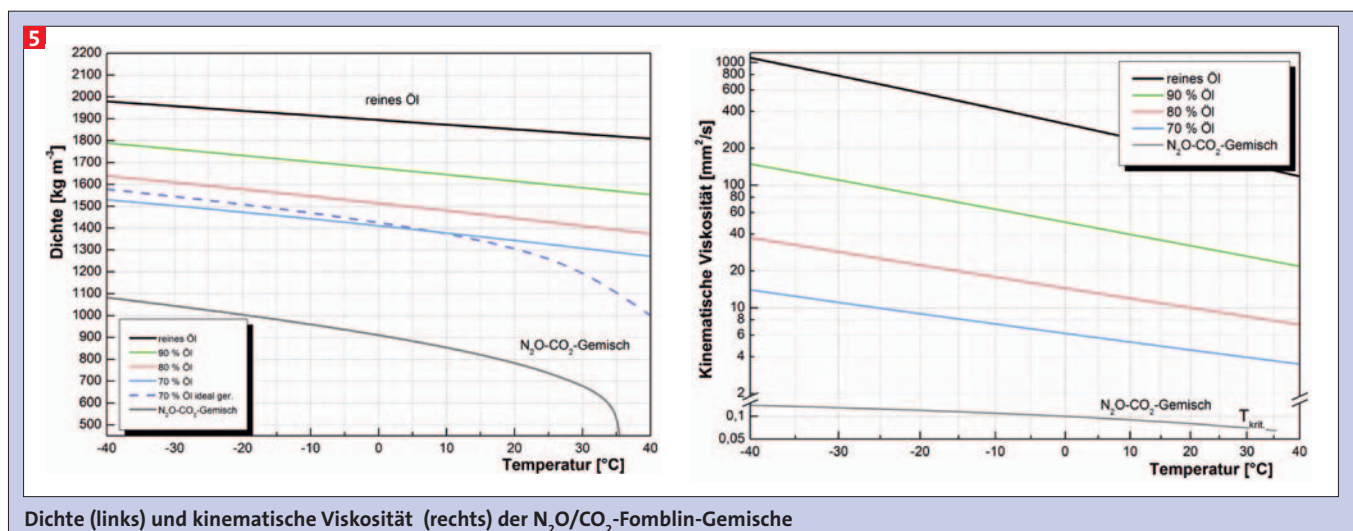
Der Dichteverlauf zeigt mehrere interessante Aspekte. Zum einen weist die Dichte des reinen Öls gegenüber anderen Kältemaschinenölen einen sehr hohen Wert auf, was jedoch für perfluorierte Verbindungen nicht ungewöhnlich ist. Die Dichte des Kältemaschinenöls ist bei der Auslegung des Ölabscheiders und



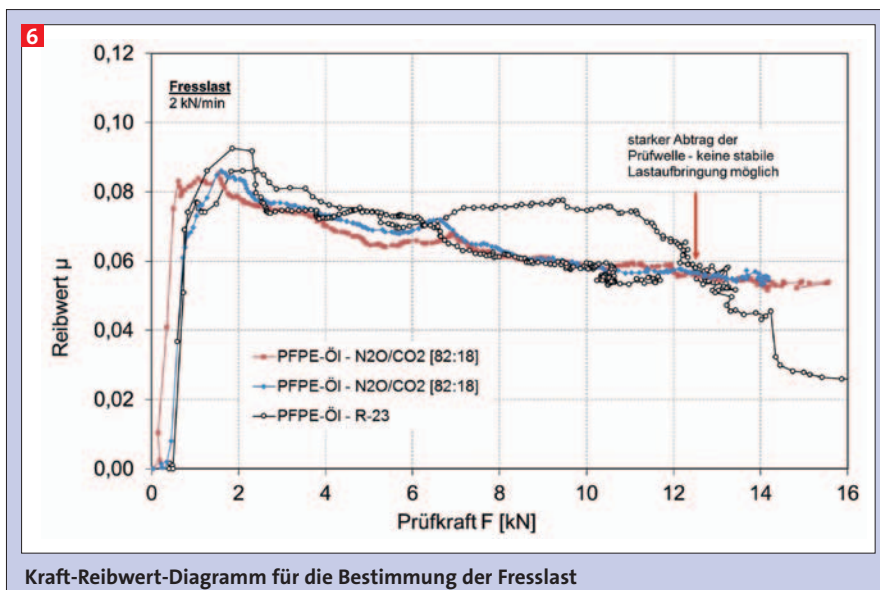
Gemessene (links) und berechnete (rechts) Dampfdrücke der N<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>-Fomblin-Gemische

des Kältemittelsammlers bei R744-Anwendungen zu berücksichtigen. Im Gegensatz zu den meisten R744-Öl-Gemischen [18] wird es beim vorliegenden System aufgrund der Dichteänderung bei tieferen Temperaturen im nicht mischbaren Gebiet (Abb. 3) zu keiner Phasenumkehr kommen. Als zweites ist das starke Abfallen der Dichtewerte für das Kältemittelgemisch hin zum kritischen Punkt auffällig, welche mit dem Programm REFPROP 9.1 [13] berechnet wurden. Dieses Verhalten in der Nähe des kritischen Punkts ist bekannt, hat aber auf das Verhalten der Mischungen bis 70% Öl keinen signifikanten Einfluss. Die Gemischdichte ist bei großen Ölkonzentrationen linear von der Temperatur abhängig, wogegen die ideal berechnete

Dichten aus der Summe der Einzelvolumina bei Temperaturen ab etwa 30°C aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Dichte in der Nähe des kritischen Punkts nicht linear verlaufen (Abb. 5). Die Messung der physikalischen Daten der Gemische ist somit einer theoretischen Betrachtung immer vorzuziehen. Dies zeigt sich dann auch in einer großen Spreizung der Exzessdichte ( $\rho^E = \rho_{\text{real}} - \rho_{\text{ideal}}$ ) von Kältemittel-Öl-Gemischen [19] von -50 kg · m<sup>-3</sup> bis zu 100 kg · m<sup>-3</sup>. Diese große Abweichung der Messwerte vom idealen Verhalten begründet unter anderem einen weiteren Aspekt, der aus dem Diagramm (Abb. 5) ersichtlich wird. Es zeigt sich eine nichtlineare Abfolge der Konzentrationsabhängigkeit in den Dichtewerten. Dies liegt zudem auch im



Dichte (links) und kinematische Viskosität (rechts) der N<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>-Fomblin-Gemische



großen Dichteunterschied zwischen Öl und Kältemittel begründet. Die Berechnung der idealen Dichte ergibt bei 0°C und 10% Kältemittelzumischung eine Verringerung der Dichte des reinen Öls um  $\sim 180 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , wohingegen die Zumischung von 10% Öl zum Kältemittel die Dichte des Kältemittels bei Addition der Einzelvolumina nur um  $\sim 50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  erhöht.

Ein ähnliches nichtlineares Verhalten der Konzentrationsabhängigkeit beobachtet man auch bei der kinematischen Viskosität. Zunächst reduziert sich die Viskosität des Öls durch das eingelöste Kältemittel sehr stark. Durch weitere Einlösung des Kältemittelgemischs wird die Viskosität nicht mehr stark vermindert. Das bedeutet zum einen, dass das Öl bei tiefen Temperaturen – eine gewisse Löslichkeit von Kältemittel im Öl vorausgesetzt – noch fließfähig bleibt und eine

Ölrückführung möglich erscheint. Zum anderen ist die Viskosität über einen weiten Temperaturbereich immer noch hoch genug, um die Schmierung des Verdichters zu gewährleisten.

Für die Untersuchungen des Kältemittelgemischs in einer Kälteanlage wurde ein hermetisch geschlossener Hubkolbenverdichter verwendet. Bei dieser Bauart der Verdichter sind die elektrischen Leitungen und Wicklungen des Motors in direktem Kontakt mit den Flüssigkeiten bzw. Gasen. Es ist daher wichtig, sich mit den Wechselwirkungen von elektrischem Strom und den Arbeitsstoffen zu befassen, um Schäden vorzubeugen. Für das reine flüssige Kältemittel R744 lagen Daten zu den elektrischen Eigenschaften, wie Dielektrizitätskonstante, elektrische Leitfähigkeit [20] und Verlustfaktor [21] vor. Für flüssiges  $\text{N}_2\text{O}$  lagen dagegen keine Daten

vor. Das  $\text{N}_2\text{O}$ -Molekül weist ein kleines Dipolmoment auf und sollte daher das leicht polarisierbare  $\text{CO}_2$  beeinflussen können. Daraus folgt, dass es zu Veränderungen der elektrischen Eigenschaften des Kältemittelgemischs kommen kann, welche bisher nicht bekannt sind. Daher wurden die elektrischen Eigenschaften des Kältemittelgemischs untersucht. Eine gegenseitige Beeinflussung des Öls mit den beiden Kältemittelkomponenten ist aus chemischer Sicht nicht zu erwarten. Messungen mit Fomblin M15 und dem Kältemittelgemisch wurden vorerst nicht durchgeführt.

Die elektrophysikalischen Untersuchungen wurden mit einem Messsystem, welches auf den Vorschriften DIN EN 60247:2005-01 [22], ASTM D 924:2008 [23] und ASTM D 1169:2011 [24] basiert, durchgeführt. Diese Standards definieren die Messtechnologie für die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften von Transformatorölen. Die Messmethode ist in Feja [20] und Feja et al. [21] beschrieben. Im Ergebnis der Messungen im Temperaturbereich zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $0^\circ\text{C}$  ergab sich für das Gemisch, dass es elektrisch isolierende Eigenschaften besitzt. Das Gemisch liegt mit einem Wert für den elektrischen Widerstand von ca.  $2 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$  deutlich über dem von R134a ( $\sim 10^8 - 10^9 \Omega \cdot \text{m}$  [20]), welches zum Vergleich genutzt wurde und mit einer Dielektrizitätskonstante von  $\sim 1,6$  unterhalb der von Propan (R1270) liegt, welches als reiner Kohlenwasserstoff auch isolierende Eigenschaften besitzt. Als eines der Qualitätsmerkmale für Isolierwerkstoffe wird bei Transformatorölen der sogenannte Verlustfaktor herangezogen. Nach ASTM D 924:2008 [23] muss der Verlustfaktor eines Isolieröls  $< 0,5\%$  betragen. Der entsprechende Wert liegt für das Kältemittelgemisch bei  $< 0,001\%$ .

Nach den Bestimmungen der thermodynamischen und der elektrischen Eigenschaften konnten nun die Maschinenversuche beginnen. Zunächst sollten jedoch vorab noch die Schmiereigenschaften in einem Modellversuch geprüft werden.

Um die Schmiereigenschaften des Fomblin M15 im Gemisch mit dem Kältemittel ( $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}_2$  [82:18]) charakterisieren zu können, erfolgten mechanische Untersuchungen unter Verwendung einer Almen-Wieland-Prüfmaschine [25]. Im Ergebnis der Untersuchungen sollten die charakteristischen Größen Fresslast und Reibwert bestimmt werden.



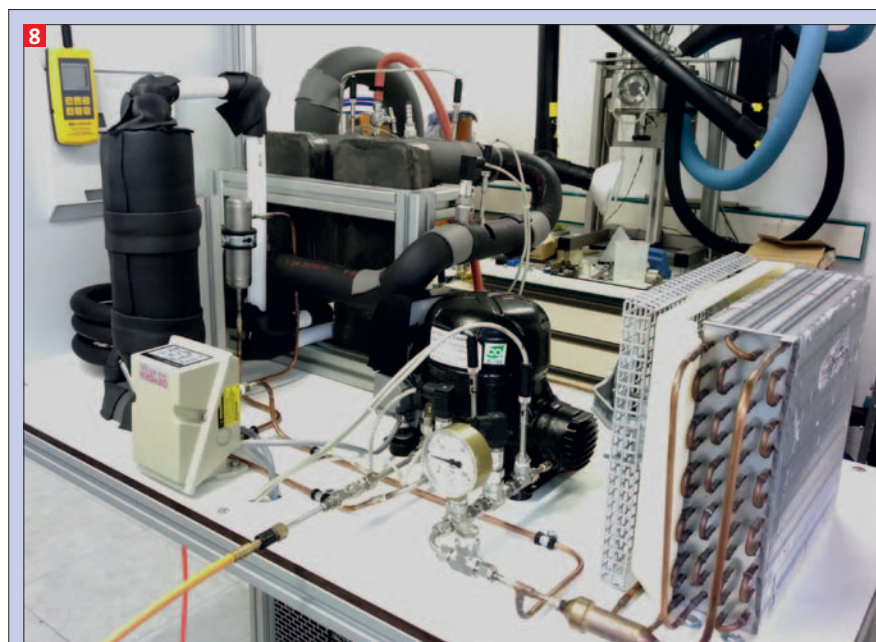
Für das tribologische System mit  $N_2O/CO_2$  [82:18]-Fomblin M15 kann keine Fresslast angegeben werden, da es bei einer aufgebracht Prüfkraft von 12 bis 13 kN zu einem starken Abtrag der Prüfwelle kommt und keine stabile Lastaufbringung mehr möglich ist (Abb. 6). Ein Verschweißen von Welle und Prüflager tritt nicht ein. Diese Ergebnisse decken sich mit denen des Systems R23-Fomblin M15. Auch im Vergleich zu den derzeit eingesetzten R23-Kältemaschinenöl-Systemen zeigt sich keine Verschlechterung.

Die Reibwerte für das  $N_2O/CO_2$  [82:18]-Fomblin M15-Gemisch liegen im Bereich der Werte, die für das Gemisch R23-Fomblin M15 bestimmt wurden. Ein Vergleich mit den Reibwerten der derzeit eingesetzten R23-Kältemaschinenöl-Gemische bzgl. des Reibwertes brachte eine positive Übereinstimmung. Die mit Almen-Wieland-Lagern bestimmten Reibwerte liegen aufgrund der deutlich geringeren Hertz'schen Pressung signifikant niedriger.

Aus den Untersuchungen wurde geschlossen, dass eine ausreichende Schmierung gegeben ist.

### Wassergehalt des Kältemittels

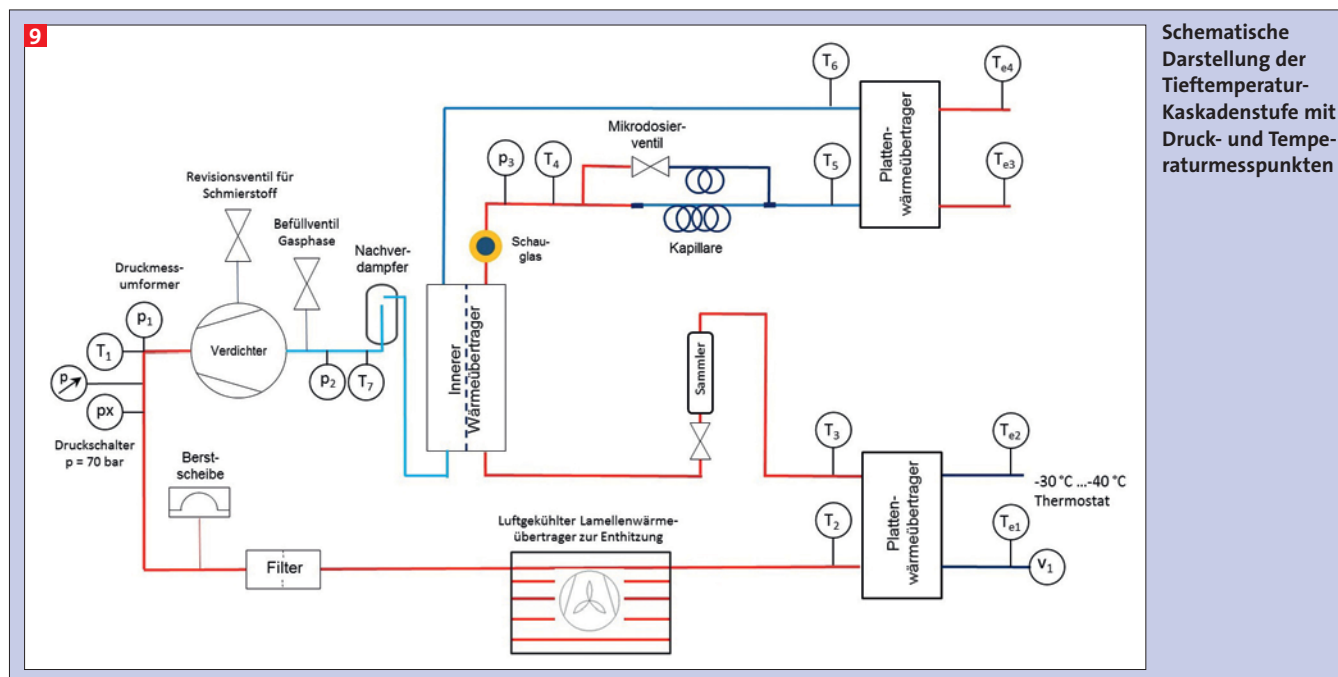
Bei Untersuchungen an der TU Hamburg-Harburg wurde der Einfluss von Wasser/Feuchte auf den Kälteprozess mit Kohlendioxid als Kältemittel und die im Prozess verwendeten Kältemaschinenöle und Werkstoffe nachgewiesen [26]. Ab bestimmten Wasserkonzentrationen in Käl-



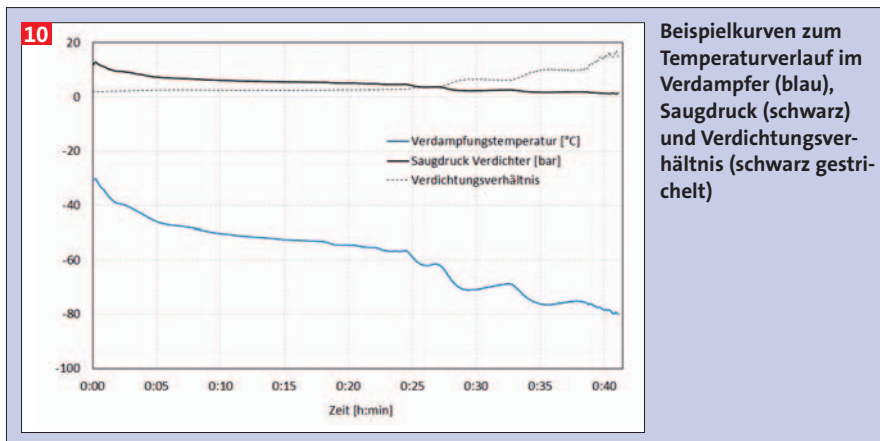
Aufbau der Tieftemperatur-Kaskadenstufe

tekreisläufen, die z. B. durch das Kältemittel und/oder durch die Feuchte des Verdichterschmierstoffs eingebracht wurden, kann es in bestimmten Anlagenteilen zur Abscheidung von Wassertropfen oder in festem Zustand als Gashydrat kommen. Die Hydratbildung kann insbesondere bei der Drosselung auftreten, bei der das Risiko einer Verstopfung/Blockierung der Bauteile (z. B. der Kapillare) am größten ist. Zur Vermeidung solcher Probleme wird von der IOR ein Wassergehalt von <15 ppm im Kohlendioxid als Code of Practice empfohlen [26], [27].

Distickstoffmonoxid ist von seiner Molekülgröße annähernd gleich groß wie Kohlendioxid. Es ist somit nicht verwunderlich, dass es in ähnlicher Form Gashydrate bildet. Abb. 7 zeigt derartige Hydrate während eines Versuches in einem Autoklaven an einem Zustandspunkt bei ca. 8 °C und 28 bar. Es ist somit von ähnlichen Einflüssen auf den Kältemittelkreislauf in einer Kälteanlage auszugehen, wie dies für Kohlendioxid gilt. Genaue Untersuchungen gibt es dazu jedoch noch nicht. Auch die Möglichkeiten der Trocknung von Distickstoffmon-



Schematische Darstellung der Tieftemperatur-Kaskadenstufe mit Druck- und Temperaturmesspunkten



oxid für kältetechnische Anwendungen sind bisher nicht untersucht. Bei Verwendung von PFPE-Schmierstoffen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass zumindest über den Schmierstoff keine Feuchte in den Kältekreislauf eingetragen wird, da diese Verbindungen stark hydrophob sind und somit von dieser Seite der Anwendung keine Gefahr zur Hydratbildung droht.

### Praktische Tests

Als Ergebnis der bisherigen Untersuchungen wurde ein Versuchstand als Kältemittelkreislauf-Demonstrator aufgebaut. Ziel der Maschinenversuche war, die chemische und thermische Stabilität des Kältemittel-Schmierstoff-Systems nachzuweisen sowie die Funktionalität in einer Tieftemperatur-Kaskade praktisch zu zeigen.

Für die Versuche wurde eine zweistufige Kaskade mit einem handelsüblichen Thermostaten (Medinglab Kälteumwälzthermostat KB90 SL) als obere Kaskadenstufe zur Kühlung des Kondensators und ein selbst konzipierter Kältekreislauf mit dem  $N_2O/CO_2$ [82:18]-Kältemittel-Gemisch in der unteren Tieftemperatur-Kaskadenstufe aufgebaut. Abb. 8 zeigt den Kältekreislauf der Tieftemperatur-Kaskadenstufe. Der schematische Aufbau mit verschiedenen Temperatur- und Drucksensoren ist in Abb. 9 veranschaulicht. Ein R744-Vollhermetik-Hubkolbenverdichter der Fa. Embraco wurde mit einem PFPE-Öl vorbereitet und in die untere Tieftemperatur-Kaskadenstufe integriert. Die Verdampfung erfolgte über ein Doppel-Kapillarsystem in einen Plattenwärmeübertrager. Ein Beispiel für einen aufgezeichneten Temperaturverlauf der Verdampfungstemperatur ist in Abb. 10 dargestellt. Auch wenn mit dem aufgebauten Demonstrator noch kein stabiler Dauerbetrieb bei  $-80^\circ C$  Verdampfungs-

temperatur möglich war, so konnte doch die prinzipielle Eignung des Kältemittelgemischs gezeigt werden. Es ist dabei auch zu berücksichtigen, dass der Verdichter für derartig extreme Temperaturbedingungen nicht ausgelegt ist und der Massenstrom aufgrund der geringen Saugdrücke und des kleinen Kolbenhubs von  $1,75\text{ cm}^3$  extrem niedrig ist.

### Zusammenfassung und Fazit

Distickstoffmonoxid ist eine in verschiedener Hinsicht nicht unproblematische chemische Verbindung, die jedoch unter bestimmten Voraussetzungen als Kältemittel verwendet werden kann. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass ein Kältemittelgemisch bestehend aus Distickstoffmonoxid und Kohlendioxid die Möglichkeit bietet, Tieftemperaturkühlsysteme bis ca.  $-80^\circ C$  zu betreiben. Die Arbeitstemperaturen werden hierbei durch die Phasenumwandlungstemperatur „Flüssig-Fest“ im Tieftemperaturbereich und durch die Zersetzungstemperatur des Distickstoffmonoxids im Gemisch mit Kohlendioxid im oberen Temperaturbereich limitiert. Statt der für den Einsatz mit  $N_2O$  nicht geeigneten konventionellen kohlenwasserstoffbasierten Schmierstoffe sind Perfluorpolyether (z. B. Fomblin M15) aufgrund ihrer Eigenschaften eine mögliche Alternative.

Der Preis derartiger Schmierstoffe ist jedoch sehr hoch und eine Verwendung in Verdichtern ist in der Regel nur im Rahmen der Erstbefüllung möglich. Die thermodynamischen und tribologischen Untersuchungsergebnisse des PFPE-Schmierstoffes für den Verdichter zeigen jedoch positive Eigenschaften für die kältetechnische Nutzung. Die elektrischen Eigenschaften des Kältemittelgemischs sprechen sogar für eine mögliche Nutzung in Vollhermetikverdichtern.

### Danksagung

Die Autoren bedanken sich für die Förderung des Vorlaufforschungsprojekts „ $N_2O$  (Lachgas) als Ersatzkältemittel für R23“ durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (FuE-Projekt-Reg.-Nr. MF150114), welches im Jahr 2015 beantragt und im April 2016 bewilligt wurde.

### Abkürzungen und Formelzeichen

GWP	Global Warming Potential
ODP	Ozone Depletion Potential
IOR	Institute of Refrigeration
T	Temperatur
x	Konzentration Öl
$\rho^E$	Exzessdichte
$\rho$	Dichte
$a_{ij}, b_k$	Koeffizienten
p	Druck
$T_c$	Kondensationstemperatur
$T_0$	Verdampfungstemperatur


### Literatur

- [1] Plank, R.: Z. ges. Kälteind. Bd. 18 (1911) S.181 u. 201
- [2] Handbuch der Kältetechnik, vierter Band „Die Kältemittel“, Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956; Herausgegeben von Rudolf Plank; S. 445
- [3] Lippold, H.: KI Luft- und Kältetechnik 1/2003 „Distickstoffoxid (Lachgas) als Tieftemperaturkältemittel“ S. 16-19
- [4] Songire, P. und Mali, K.V.: „Comparative Assessment of Alternative Refrigerants in Refrigeration System“; ISSN (Print): 2319-3182, Vol. 4, Issue-2, 2015
- [5] <https://www.kaeltetechnikshop.com/chemie/kaltemittel/r23/kaltemittel-r23-9-kg-eigentumsflasche.html>, Download: 02.07.2018.
- [6] Hirsch, W., Brandes, E.: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben Sicherheitstechnische Kenngrößen bei nichtatmosphärischen Bedingungen - Gase und Dämpfe, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig 2014.
- [7] Sicherheitsdatenblatt gemäß RL 1907/2006/EG (REACH) für „Distickstoffoxid (Lachgas)“: Widmann Gase GmbH, Elchingen, 2012
- [8] IBEXU Institut für Sicherheitstechnik GmbH: Bericht IB16-5-160, „Experimentelle Untersuchungen zur Zerfallsfähigkeit von Distickstoffmonoxid ( $N_2O$ ) in Kohlendioxid ( $CO_2$ ) bei Überdruck und einer Gemischtemperatur von  $150^\circ C$ “, Freiberg, 2016
- [9] IPCC AR5, Climate Change 2013, The Physical Science Basis, Cambridge University Press
- [10] persönliche Mitteilungen des Umweltbundesamt vom 04.02.2016 per Email
- [11] Germanus, J. und Burkholz, T.: „Nicht brennbares, natürliches Kältemittel zur Kühlung



- unterhalb von  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; DKV-Tagungsbericht, Band II.2, 2017, Bremen; ISBN: 978-3-932715-93-8
- [12] Nicola, G. Di et al.: Fluid Phase Equilibria 256 (2007) 86-92
- [13] Lemmon, Eric W., McLinden, Mark O. and Huber, Marcia L.: REFPROP Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, NIST Standard Reference Database 23, Version 9.1. Copyright 2013 by the U.S. Secretary of Commerce.
- [14] DIN 51514:1996-11; Prüfung von Schmierstoffen - Bestimmung der Mischungslücke von Kältemaschinenöl in Kältemitteln mit dem Druckrohr-Verfahren; Beuth-Verlag, Berlin 1996
- [15] Martin J.J. ve Hou, Y.C.: Development of an Equation of State for Gases, AIChE Journal, 1, No. 2, 142-151 (1955).
- [16] REFLIB.XLA: Copyright © 1998 by Institut für Luft- und Kältetechnik gGmbH.
- [17] Feja, S., Hanzelmann, C.: Experimental studies of thermodynamic properties of R744-oil-mixtures up to  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  and 150 bar, International Journal of Refrigeration, Vol. 60, December 2015, pp. 135-141. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2015.07.018.
- [18] Fahl, J.: Entwicklung und Erprobung von Schmierölen für Kälte- und Klimasysteme mit  $\text{CO}_2$  als Arbeitsstoff, Dissertation (2002), Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum, 2002.
- [19] Heide, R.: Ein Beitrag zur experimentellen Bestimmung physikalischer Stoffeigenschaften von Kältemittel-Kälteöl-Gemischen und ihrer einheitlichen gleichungsmäßigen Darstellung, Dissertation (1982) Dresden.
- [20] Feja, S.: Measurement of electrical properties of refrigerants and refrigerant-oil mixtures, International Journal of Refrigeration, Volume 35, Issue 5, August 2012, Pages 1367–1371 doi:10.1016/j.ijrefrig.2012.03.011.
- [21] Feja, S., Hanzelmann, C., Zimmermann, D.: Der dielektrische Verlustfaktor von Kältemitteln und Kältemittel-Öl Gemischen – Messung, Standardisierung, Interpretation und Aussagekraft, DKV Deutsche Kälte-Klima Tagung Düsseldorf, 20-21. November 2014
- [22] DIN EN 60247:2005-01: Isolierflüssigkeiten - Messung der Permittivitätszahl, des dielektrischen Verlustfaktors ( $\tan \delta$ ) und des spezifischen Gleichstrom-Widerstandes (IEC 60247:2004)
- [23] ASTM D924 – 2008: Standard Test Method for Dissipation Factor (or Power Factor) and Relative Permittivity (Dielectric Constant) of Electrical Insulating Liquids
- [24] ASTM D 1169:2011: Prüfung des spezifischen Widerstands von Elektroisierflüssigkeiten
- [25] Lippold, H., Reinhold, S.: Laboruntersuchungen der tribologischen Eigenschaften von Kältemaschinenölen unter Kältemittelleinfluß, KI Luft- und Kältetechnik 4, 1987, S.218-220.
- [26] Eggers, R.; Engberg, R., Köpke, D.: Wasser im Kältemittel  $\text{CO}_2$ , Forschungsrat Kältetechnik e.V.: Bericht zum Forschungsvorhaben FKT 142/08/1 erstellt an der TUHH Inst. f. Thermische Verfahrenstechnik, Frankfurt 2009.
- [27] Safety Code for Refrigerating Systems Utilising Carbon Dioxide; Institute of Refrigeration, 2003

## Stellenanzeige

for a greener tomorrow 

 **MITSUBISHI ELECTRIC**  
Changes for the Better

### Klimatechnik sucht Verstärkung – deutschlandweit!

Ihre Karrierechance bei einem weltweit etablierten Unternehmen mit rund **142.340** Mitarbeitern.

Seit Jahren gehört Mitsubishi Electric Living Environment Systems in Deutschland und den angrenzenden europäischen Nachbarländern zu den führenden Anbietern im Bereich Klima- und Heizungstechnik. Der Trend zu hocheffizienten Lösungen hält in diesem anspruchsvollen Markt weiter an. Wir entwickeln und schaffen genau diese Lösungen. Daher suchen wir für diesen Bereich deutschlandweit Verstärkung.



Jetzt unsere offenen Positionen online ansehen und direkt online bewerben!