Kältemittel und Kältemittelgemische

Roswitha Böhrer*, Rainer Koltermann* und Jörg Peters*, Maintal

Nach dem gemäß FCKW-Halon-Verbots-Verordnung seit 1995 bestehenden Verbot des Einsatzes von vollhalogenierten Fluorchlorkohlenwasserstoffen in Neuanlagen ist jetzt auch die Umrüstung von Altanlagen, die mit FCKW betrieben werden, in vollem Gange: Das Verwendungsverbot für R 12 gilt bereits seit dem 1. 7. 1998 und nach Bekanntgabe von Ersatzkältemitteln für R 502 am 19. 5. 1999 darf auch dieses Kältemittel nicht mehr zu Wartungs- und Reparaturzwecken verwendet werden. Ausgenommen sind hier lediglich kompakte, werksgefertigte Heizwärmepumpen mit einer Heizleistung kleiner als 25 kW.

Die Verwendung des teilhalogenierten FCKW's R 22 in Neuanlagen ist laut FCKW-Halon-Verbots-Verordnung ebenfalls nur noch bis Ende des Jahres 1999 möglich. Für den Betrieb bestehender Anlagen wird der Einsatz von frisch produziertem R 22 voraussichtlich bis zum Jahr 2008 erlaubt sein. Das Verwendungsverbot zu R 22 für Neuanlagen betrifft auch die Kältemittelgemische, die einen Massengehalt von mehr als 1 % dieses Kältemittels haben. Das bedeutet, daß z. B. R 401A, R 401B, R 408A und R 409A ab dem 1. 1. 2000 nicht mehr für Neuanlagen eingesetzt werden dürfen.

Um der Gesetzeslage gerecht zu werden, entwickelten die Kältemittelhersteller in den letzten Jahren eine Vielzahl neuer Kältemittel und Kältemittelgemische für die verschiedenen Anwendungsbereiche, so daß die Entscheidung, welches Kältemittel einzusetzen ist, häufig schwer fällt.

Das Umweltbundesamt hat für die Umrüstung bestehender R 12-Anlagen die Ersatzstoffe R 22 und R 134a benannt. Es dürfen aber auch alle anderen geeigneten Kältemittel mit niedrigerem Ozonabbaupotential eingesetzt werden.

Für das Kältemittel R 502 sind folgende Ersatzkältemittelgemische bekannt gegeben worden:

- R 404A (R 125/R 134a/R 143)
- R 407A und B (R 32/R 125/R 134a)
- R 507 (R 125/R 143a)
- R 32/R 125 /R143a (10 %/45 %/45 %) (Handelsname FX 40, Elf Atochem)

Auch hier ist der Einsatz anderer als der oben genannten Kältemittel mit geringerem Ozonabbaupotential als R 502 zulässig.

An Alternativen zu den bisher im gewerblichen Bereich eingesetzten Kältemitteln R 12, R 22 und R 502 stehen außerdem die seit langem bekannten „natürlichen" Kältemittel wie z. B. Propan (R 290), Isobutan (R 600a) und Ammoniak (R 717) zur Verfügung, von denen praktisch keine Gefahr für die Umwelt ausgeht. Beim Einsatz dieser Stoffe müssen aber besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um eine Gefährdung von Personen und Sachwerten durch die Brennbarkeit (bzw. im Fall von Ammoniak durch die Giftigkeit) dieser Kältemittel zu vermeiden.

Ersatzstoffe und Ersatzstoffgemische für R 12, R 22 und R 502

Die nachfolgend abgebildeten Tabellen sollen einen Überblick über die Kältemittelgemische und Ersatzstoffe geben. Die Werte beruhen teils auf Angaben der Hersteller, teils auf der DIN 8960 (Kältemittel; Anforderungen und Kurzzeichen) und sind z. T. gerundet.

In Tabelle 1 sind Ersatzstoffe für die früher gängigen Kältemittel R 12, R 22 und R502 aufgeführt. Folgende Begriffe und Abkürzungen werden verwendet:

ODP:

„Ozone Depletion Potential" gibt die Größe des Ozonabbaupotentials bezogen auf R 11 an.

GWP_{100}:

„Global Warming Potential" beschreibt den Einfluß auf den Treibhauseffekt. Der angegebene Wert ist bezogen auf CO_2 und einen Zeithorizont von 100 Jahren.

Öl:

Es sind die für das Kältemittel geeigneten Öle aufgeführt

A Alkylbenzolöl (synthetisch)
A/M Alkylbenzol- und Mineralöl (teilsynthetisch)
PAG Polyalkylenglykol
PAO Polyalphaolefin (synthetisch)
M Mineralöl
POE Polyolester

Siedepunkt

Siedetemperatur bzw. Beginn der Verdampfung bei zeotropen Gemischen

* Dipl.-Ing. Roswitha Böhrer, Dipl.-Ing. Rainer Koltermann und Dipl.-Ing. Jörg Peters Dozenten der Bundesfachschule Kälte-Klima-Technik in Maintal

Taupunkt

Ende der Verdampfung bei zeotropen Gemischen. Die Differenz zwischen Taupunkt und Siedepunkt ist der sog. Temperatur-Glide.

Die Tabellen 2 und 3 bieten einen Überblick über die Zusammensetzung der in der DIN 8960 aufgeführten Kältemittelgemische.

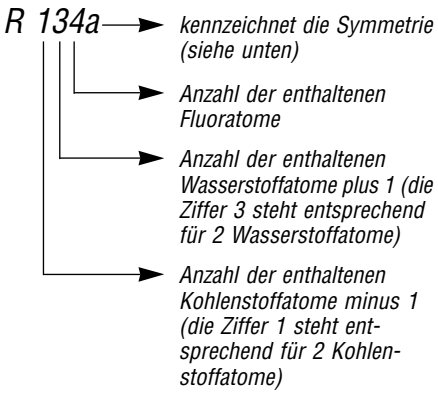
Kurzzeichen-System für die Benennung der Kältemittel

In der Norm DIN 8960 (November 1998) ist die Benennung der Kältemittel nach dem Kurzzeichen-System geregelt.

Das Kurzzeichen setzt sich aus dem Buchstaben „R“ (oder dem Wort „Kältemittel“) und einer Kennzahl zusammen, die dem Kältemittel eindeutig zugeordnet ist. Die Kennzahlen werden nach folgenden Regeln ermittelt:

Kohlenwasserstoffverbindungen (mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen)[1]

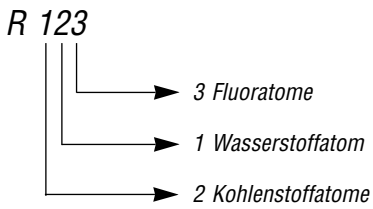
Die Kennzahl setzt sich aus folgenden Ziffern zusammen:



In Verbindungen, die nur 1 Kohlenstoffatom enthalten, resultiert für die linke Ziffer der Wert 0. Diese 0 wird nicht ausgeschrieben (z. B. R 22).

Die Anzahl der Chloratome errechnet sich durch Abzug der Summe von Wasserstoff- und Fluoratome von der Anzahl der Atome, die maximal gebunden werden können:

Beispiel:



[1] An dieser Stelle werden nur aliphatische Verbindungen, die Fluor, Chlor oder Wasserstoff enthalten, behandelt. Die Regeln für ungesättigte und cyclische Verbindungen sowie bromhaltige Kältemittel sind in der DIN 8960 nachzulesen.

Einsatzbereich	Kältemittelbezeichnung	Zusammensetzung (Massen-%)	ODP	GWP_{100}	geeignetes Öl	Siedepunkt bei 1 bar [C°]	Taupunkt bei 1 bar [°C]	MAK-Wert oder AEL [ppm]
R 12	R 134a	CF_3CH_2F	0	1300	POE	-26	0	1000
	R 401A	R22/152a/124 (53/13/34)	0,037	1100	M/A[1], A, POE	-33	-26,7	840
	R 401B	R22/152a/124 (61/11/28)	0,04	1200	M/A[1], A, POE	-34,6	-28,6	800
	R 409A	R22/124/142b (60/25/15)	0,048	1460	M/A, A, (POE)	-34,5	-27,4	1000
	R 409B	R22/124/142b (65/25/10)	0,048	1400	M/A, A, (POE)	-35,6	-27,8	1000
	R 413A	R134a/218/600a (88/9/3)	0	1800	M, A, M/A, PAO, POE	-35	-28,1	1000
	R 290/R 600a	R 290/600a	0	3	M, A, M/A, PAO, POE	abhängig von der Mischung		1000
	R 600a	$CH(CH_3)_3$ (Isobutan)	0	3	M, A, M/A, PAO, POE	-11,9	--	1000
R 22	R 404A	R 125/143a/134a (44/52/4)	0	3800	POE	-46,4	-45,7	1000
	R 507	R125/143a (50/50)	0	3800	POE	-46,5	-46,5	1000
	R 410A	R32/125 (60/40)	0	1900	POE	-51,6	-51,5	1000
	R 407A	R32/125/134a (20/40/40)	0	1900	POE	-45,5	-38,9	1000
	R 407C	R32/125/134a (23/25/52)	0	1600	POE	-43,6	-36,4	1000
	Isceon 59	R125/134a/600a (46/50/4)	0	2120	M, A, M/A, PAO, POE	-43,4	-38	1000
	R 290	$CH_3CH_2CH_3$ (Propan)	0	3	M, A, M/A, PAO, POE	-42,1	--	1000
	R 717	NH_3 (Ammoniak)	0	0	M, PAO, (PAG)	-33	--	25
R 502	R 402A	R125/290/22 (60/2/38)	0,021	2600	M/A, A, (POE)	-48,9	-46,9	1000
	R 402B	R125/290/22 (38/2/60)	0,033	2200	M/A, A, (POE)	-47,1	-44,9	1000
	R 403A	R22/218/290 (75/20/5)	0,041	2700	M/A, A, (POE)	-50	--	1000
	R 403B	R22/218/290 (56/39/5)	0,031	3700	M/A, A, (POE)	-50,2	-49	1000
	R 404A	R 125/143a/134a (44/52/4)	0	3800	POE	-46,4	-45,7	1000
	R 407A	R32/125/134a (20/40/40)	0	1900	POE	-45,5	-38,9	1000
	R 407B	R32/125/134a (10/70/20)	0	2600	POE	-47,3	-42,9	1000
	R 410A	R32/125 (60/40)	0	1900	POE	-51,6	-51,5	1000
	R 507	R125/143a (50/50)	0	3800	POE	-46,5	-46,5	1000
	R 408A	R 22/125/143a (47 /7/46)	0,026	3100	M/A, A, (POE)	-44,4	-43,4	1000
	FX40[2] (Elf Atochem)	R32/125/143a (10/45/45)	0		POE	-48	-47,8	1000
	R 290	$CH_3CH_2CH_3$ (Propan)	0	3	M, A, M/A, PAO, POE	-42,1	--	1000
	R 717	NH_3 (Ammoniak)	0	0	M, PAO, (PAG)	-33	--	25

die grau hinterlegten Kältemittel enthalten HFCKW, d.h. ihre Verwendbarkeit ist zeitlich befristet

[1] mindestens 50 % Alkylbenzol

[2] wird laut Hersteller nicht mehr produziert

Tabelle 1 Übersicht Kältemittel-Ersatzstoffe

Zeotrope Gemische	Zusammensetzung (Massen-%)												
	R 22	R 32	R 124	R 125	R 134a	R 142b	R 143a	R 152a	R 218	R 1270	R C318	R 290	R 600a
R 401A	53		34					13					
R 401B	61		28					11					
R 401C	33		52					15					
R 402A	38			60								2	
R 402B	60			38								2	
R 403A	75								20			5	
R 403B	56								39			5	
R 404A				44	4		52						
R 405A	45					5,5		7			42,5		
R 406A	55					41							4
R 407A		20		40	40								
R 407B		10		70	20								
R 407C		23		25	52								
R 408A	47			7			46						
R 409A	60		25			15							
R 409B	65		25			10							
R 410A		50		50									
R 411A	87,5							11		1,5			
R 411 B	94							3		3			
R 412 A	70					25			5				
R 413 A					88				9				3

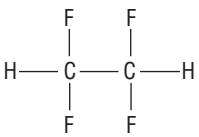
Tabelle 2 Übersicht Kältemittelgemische: Zeotrope Gemische

2 Kohlenstoffatome können nach der untenstehenden Tabelle 6 Atome binden. Die Verbindung R 123 enthält 1 Wasserstoff- und 3 Fluoratome. Demzufolge müssen 2 Chlor-Atome gebunden sein.

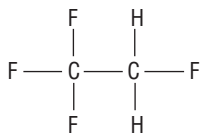
Anzahl der Kohlenstoffatome	*gebundene Atome*	*Beispiel*
1	*4*	*R 12 → 2 Cl-Atome*
2	*6*	*R123 → 2 Cl-Atome*
3	*8*	*R 290 → 0 Cl-Atome*
4	*10*	

In Fällen, in denen die Verbindungen aus den gleichen Atomen aufgebaut sind, die aber im Molekül unterschiedlich angeordnet sind (Isomere), wird die zunehmende Asymmetrie durch das Anfügen eines Kleinbuchstabens (a, b, . . .) gekennzeichnet.

z. B.



R 134 *(symmetrische Verbindung)*



R 134a *(asymmetrische Verbindung)*

Gemische

Den nichtazeotropen Gemischen werden die Kennzahlen der Reihe 400 zugeordnet.

Den azeotropen Gemischen werden die Kennzahlen der Reihe 500 zugeordnet.

Die Kältemittelgemische werden dabei einfach durchnumeriert, d. h. man kann aus der Kennzahl keine Rückschlüsse auf die Zusammensetzung ziehen.

Gemische, die die gleichen Komponenten in unterschiedlichen Massenverhältnissen enthalten, werden durch einen nachgestellten Großbuchstaben unterschieden (z. B. R 407A, R 407B, R 407C).

Andere organische Verbindungen

Organische Verbindungen, die nicht durch das Kurzzeichen-System nach a) erfaßt werden können, werden der Reihe 600 zugeordnet. Die Numerierung ist dabei willkürlich (z. B. R 600).

Anorganische Verbindungen

Anorganische Verbindungen werden der Reihe 700 zugeordnet. Die Kennzahl wird ermittelt, indem man die (ganzzahlig gerundete) molare Masse der Verbindung zu 700 addiert.

Beispiel Ammoniak: Die molare Masse von NH_3 ist 17 g/mol → das Kurzzeichen für Ammoniak ist R 717.

Handhabung von Kältemittelgemischen

Es werden zwei Arten von Kältemittelgemischen unterschieden:

● **Azeotrope Kältemittelgemische** (Reihe R 500):
Das Kältemittelgemisch verhält sich physikalisch wie ein Reinstoff. Die Siedetemperatur ändert sich während der Verdampfung nicht. Flüssigphase und Gasphase haben bei der azeotropen Temperatur die gleiche Zusammensetzung.

● **Zeotrope (nicht azeotrope) Kältemittelgemische** (Reihe R 400):
Während der Verdampfung des Gemisches steigt die Temperatur an (Temperatur-Glide). Im Gleichgewichtszustand haben Dampf und Flüssigkeit eine unterschiedliche Zusammensetzung.

Azeotrope Gemische	Zusammensetzung (Massen-%)										
	R 12	R 13	R 22	R 23	R 31	R 114	R 115	R 116	R 125	R 143a	R 152a
R 500	73,8										26,2
R 501	25		75								
R 502			48,8				51,2				
R 503		59,9		40,1							
R 505	78				22						
R 506					55,1	44,9					
R 507									50	50	
R 508A				39				61			
R 508B				46				54			

Tabelle 3: Azeotrope Gemische

enthält FCKW (Verwendung in Neuanlagen seit 1995 verboten)

enthält HFCKW (Verwendung in Neuanlagen ab 1.1.2000 verboten)

Tabelle 3 Übersicht Kältemittelgemische: Azeotrope Gemische

Azeotrope und nahe azeotrope Kältemittelgemische (Temperatur-Glide < 1 K) unterscheiden sich in der Handhabung kaum von Reinstoffen. Bei zeotropen Gemischen kommt es dagegen bei nicht sachgerechtem Umgang leicht zu einer Konzentrationsverschiebung zwischen den Gemischkomponenten, was natürlich die thermodynamischen Eigenschaften des Kältemittels beeinflussen kann.

Hinweise zum Umgang mit zeotropen Kältemittelgemischen:

Bei Umgang mit zeotropen Kältemittelgemischen mit einem Temperatur-Glide über 1 K müssen bestimmte Regeln eingehalten werden, damit die Gemischzusammensetzung nicht verändert wird.

Flüssigentnahme

Beim Verwenden von zeotropen Kältemittelgemischen mit einem Temperatur-Glide über 1 K muß das Kältemittel zum Befüllen der Anlage flüssig aus dem Gebinde entnommen werden, um das korrekte Mischungsverhältnis der Komponenten zu gewährleisten. Bei einer Dampfbefüllung würde sich eine völlig andere Zusammensetzung ergeben. Eine gasförmige Befüllung ist nur erlaubt, wenn der vollständige Inhalt eines Gebindes in die Anlage eingefüllt wird.

Handhabung der Gebinde

Behälter, bei denen der Verdacht auf größere Gasleckverluste besteht, sollten ohne vorherige Untersuchung der Zusammensetzung nicht verwendet werden.

Bei weitgehend entleerten Gebinden ändert sich durch den großen Gasraum die Zusammensetzung der Flüssigphase erheblich. Bei Behältern, die durch Entnahme mehrerer kleiner Mengen entleert werden, empfiehlt es sich daher, eine Restmenge im Gebinde zu belassen.

Leckverluste an der Kälteanlage

Im Leckagefall kann es ebenfalls zu Konzentrationsverschiebungen kommen, sobald aus der Anlage dampfförmiges Kältemittel entweicht. In diesem Fall sollten die Betriebsdrücke und -temperaturen mit den Sollwerten verglichen werden.

Stimmen die Betriebsdaten nicht mehr mit den Sollwerten überein, ist die gesamte Kältemittelfüllung zu erneuern. ❑

Literatur
DIN 8960 Kältemittel; Anforderungen und Kurzzeichen (November 1998)
Diverse Herstellerunterlagen

Ab 1. 1. 2000 Exportverbot für R 22-haltige Erzeugnisse

Unter der gleichen Überschrift veröffentlichte der Autor dieser Zeilen bereits in KK 6/1997 (Seiten 416 ff) unter der Rubrik „Das Aktuelle Thema“ eine „vorausschauende und (leicht) kritische Betrachtung“. Bei der damaligen Themenbehandlung stand auch der „Erhalt von Arbeitsplätzen und (ungleicher) Wettbewerb. Ob das gut geht?“ zur Debatte.

An der im Juni 1997 getroffenen Einschätzung hat sich eigentlich nichts geändert, auch trifft es nicht zu, was im Internet-Wochenspiegel 29/1999 am 19. 7. 1999 nachzulesen war „BMU bestätigt in CCI den R 22-Nicht-Ausstieg“ und den CCI-Redakteur zu seinem Kommentar „R 22 – der Druck ist raus“ in CCI 9/99 veranlaßt.

Tatsache ist, **nichts hat sich geändert!** Doch der Reihenfolge nach: Grundlage des H-FCKW R 22-Kältemittelverbotes ist die im Bundesgesetzblatt unter Nr. 30 am 16. Mai 1991 veröffentlichte FCKW-Halon-Verbots-Verordnung. Sie stützt sich sowohl auf das Chemikaliengesetz als auch auf das Abfallgesetz und hat damit formalen Rechtscharakter. **Es gibt auch keine neue Interpretation!** Was ist deshalb hinsichtlich der Nutzung von Kältemittel R 22 von Bedeutung für die Branche? Dies sind die §§ 1 (Anwendungsbereich), 3 (Kältemittel), 10 (Übergangsvorschriften) und 11 (Inkrafttreten).

§ 1 (Anwendungsbereich) regelt den Geltungsbereich der Verordnung und nennt unter (2) den teilhalogenierten Stoff Chlordifluormethan (R 22) „in den näher bezeichneten Fällen“.

§ 3 verbietet unter (1) das „in den Verkehr bringen“ oder „R 22 zu verwenden“ ab einem Massengehalt von mehr als 1 Prozent. Unter (2) wird angeführt: „Es ist verboten, Erzeugnisse, die in Absatz 1 genannte Kältemittel enthalten, herzustellen oder in den Verkehr zu bringen.“

Die Übergangsvorschriften des § 10 besagen eindeutig, daß R 22 (u. a.) als Kältemittel weiterhin in den Verkehr gebracht werden darf (von einem Herstellungsverbot ist in Deutschland bisher keine Rede!), sofern es in Erzeugnissen „verwendet“ wird, die vor dem „Inkrafttreten“ des „§ 3“ hergestellt wurden. Und zwar so lange, bis das Umweltbundesamt hierfür Ersatzkältemittel bekannt gibt.

§ 11 regelt nun das Inkrafttreten des § 3. Und daraus ergibt sich ganz klar (hier abgekürzt dargestellt), d**aß es ab dem 1. Januar 2000 verboten ist, Erzeugnisse, die nach diesem Stichtag hergestellt werden, mit dem Kältemittel R 22 herzustellen und/oder in den Verkehr zu bringen!**

Analyse:

1.) **Ab** dem 1. Januar 2000 besteht ein Exportverbot für alle Kältemittel R 22-haltigen Erzeugnisse, die nach dem 31. Dezember 1999 hergestellt wurden/werden (nicht nur in Deutschland).

2.) **Nach** dem 1. Januar 2000 können (auch) Kältemittel R 22-haltige Erzeugnisse importiert – ganz egal von woher – und in Deutschland in den Verkehr gebracht werden, wenn sie nachweislich **vor** dem 1. 1. 2000 hergestellt wurden. Insofern werden Importe nach Deutschland einem in Deutschland vollzogenen Abverkauf von Lagerbeständen im Sinne des Begriffes „Inverkehrbringen“ gleichgestellt.

Möglich macht dies das **Chemikaliengesetz,** das der FCKW-Halon-Verbots-Verordnung vorgeschaltet ist. Bei der Definition der Begriffsbestimmungen erläutert ChemG in § 3 u. a. unter der Nummer 9:

„Inverkehrbringen:
die Abgabe an Dritte oder die Bereitstellung für Dritte; das Verbringen in den Geltungsbereich dieses Gesetzes gilt als Inverkehrbringen, soweit es sich nicht lediglich um einen Transitverkehr nach Nummer 8 handelt.“

Geltungsbereich des Chemikaliengesetzes ist Deutschland und gleiches gilt demnach für die FCKW-Halon-Verbots-Verordnung. Ein Importverbot Kältemittel R 22-haltiger Erzeugnisse, wie dies sicherlich zur Wahrung einer Chancengleichheit (für Deutschland gilt Exportverbot) wünschenswert wäre, ist EU-rechtlich nicht zulässig. Derartiges fiele unter die Rubrik „Handelshemmnisse“ und solche verbieten die EG-Verträge. Man kann dies beklagen, mehr aber auch nicht.

Möglichen kriminellen Handlungen, die sich hieraus ergeben könnten, steht aber entgegen, – „wetten daß?“ Daß nämlich bis Ende des Jahres 2000 bis auf ganz wenige Ausnahmen ein Lager-Abverkauf der vor oder bis zum 31. 12. 1999 hergestellten R 22-haltigen Erzeugnisse erfolgt ist? Somit ist es für die „beteiligten Kreise“ allemal nützlicher, so bald als möglich weniger die Ozonschicht schädigende Kältemittel als R 22 – oder auch seine Gemische – in allen (neuen und alten) Erzeugnissen zu verwenden. Und da kann jeder wählen, wie es ihm beliebt; allerdings lauert dahinter schon „Kyoto“ und sein Protokoll. *P. W.*