

Hydrofluorether (HFE) – Alternative Wärmeträger für weite Temperaturbereiche

Joachim Hellmann, Neuss

Der nachfolgende Beitrag befaßt sich mit Flüssigkeiten, die in der Industrie und im Labor zum Wärmetransport eingesetzt werden. Dabei wird insbesondere der Bereich sehr niedriger Temperaturen bis zu – 110 °C betrachtet. Bei vielen der heute eingesetzten Wärme-/Kälte-träger müssen aufgrund der Eigenschaften Sicherheitsaspekte und der Umwelteinfluß beachtet werden. Mit Hydrofluorether (HFE) können nun auch sehr niedrige Temperaturen mit nicht brennbaren und praktisch nicht toxischen Flüssigkeiten bei sehr guter Umweltverträglichkeit abgedeckt werden.

Um akzeptable Produktqualitäten zu erzielen, ist in vielen Herstellungsprozessen und bei der Lagerung eine genaue Temperaturkontrolle erforderlich. Zum Kühlen werden hierzu Flüssigkeiten in einem geschlossenen Kreislauf zwischen dem primären Kältesystem und dem Verbraucher zirkuliert (indirektes System). Vorteile gegenüber direktexpandierenden Kälteanlagen sind die Reduktion der Kältemittelfüllmenge und der Leckrate.

Zur Kühlung eignen sich insbesondere Wasser oder wässrige Solen. Produktionsprozesse in der chemischen oder pharmazeutischen Industrie erfordern

zum Teil den Einsatz von nicht wässrigen Medien, da Temperaturbereiche gefordert sind, die mit Wasser oder Solen nicht abgedeckt werden können. Ein weiteres Ausschlusskriterium ist beispielsweise auch die Unverträglichkeit von wässrigen Solen mit Produkten oder Ausgangsstoffen im Falle einer Leckage. Bei Temperaturen unter – 40 °C kommen zum Beispiel folgende Stoffe zur Anwendung: Alkohole, Silikonöle (z. B. Syltherm XLT™), FCKW (R 11), CKW (Trichlorethylen, Methylenchlorid), auf Kohlenwasserstoff basierende Produkte (z. B. Lexsol™, Dynalene™, Therminol™) oder d-Limonen [1].

Einige dieser Medien sind brennbare Flüssigkeiten und die Anwendung erfordert die Erfüllung entsprechender Sicherheitsauflagen, damit im Leckagefall keine Explosionsgefahren entstehen können.

Die chlorierten Kohlenwasserstoffe (Trichlorethylen, Methylenchlorid) wurden in der Vergangenheit als Wärmeträger für tiefe Temperaturen eingesetzt, zum Beispiel in Windkanälen. Die angeführten CKW stehen im Verdacht, Krebs zu erzeugen und sind als Gefahrstoffe eingestuft.

FCKW R 11 war in der Vergangenheit ebenfalls ein nicht brennbarer Einsatzstoff, der sich durch niedrige Toxikologie und gute Materialverträglichkeit auszeichnet. Heute bestehen noch einige Tieftemperaturkreisläufe, in denen sich R 11 befindet. Der Einsatz von FCKW wird durch die FCKW-Halon-Verbots-Verordnung von 1991 geregelt. FCKW als Wärmeträger in indirekten Systemen werden im Sinne der Verordnung als Kältemittel im Gesamtsystem verstanden. Die Übergangsvorschrift im § 10, Abs. 2 regelt die Anwendung von Kältemitteln in bestehenden Anlagen: FCKW-haltige Kältemittel in Anlagen, die vor dem Inkrafttreten der Verordnung errichtet wurden, dürfen bis zur Außerbetriebnahme der Anlage solange verwendet werden, bis Ersatzstoffe mit geringerem ODP offiziell bekannt gegeben werden. Dies ist für R 11 nicht erfolgt.

zum Autor

**Dipl.-Ing.
Joachim
Hellmann,**
3M Deutschland GmbH,
Specialty
Materials
Markets,
Neuss



Die Verwendung ist durch eine europäische Verordnung geregelt (EC-Regulation No. 2037/2000 vom 1. 10. 2000). Die Verwendung von FCKW in Kälteanlagen ist seit dem 1. 1. 2001 verboten (Artikel 4.4 (iii)), wobei unter Verwendung der Service, die Wartung und die Produktion von Anlagen verstanden wird. Ausgenommen sind hiervon militärische Anwendungen, für die noch eine Übergangsfrist bis zum 31. 12. 2008 gilt.

Das bedeutet, daß im Servicefall bzw. bei der Wartung eines indirekten Systems, das FCKW zur Wärmeübertragung nutzt, der Ausgleich von Verlusten mit FCKW verboten ist.

Hydrofluorether kommen als mögliche Alternativen in bezug auf Ozonabbau-potentiale in Frage, doch können die toxi-kologischen und physikalischen Eigenschaften sowie die Stabilität und das GWP (Global Warming Potential/Beitrag zum Treibhauseffekt in kg CO₂ Äquivalente) dieser Stoffe sehr unterschiedlich sein.

Eigenschaften der 3M™-Novec™-Hydrofluorether

Umwelteinfluß

Die in der Tabelle 1 angeführten HFE wurden von 3M entwickelt und sind bezüglich der Sicherheitsaspekte und der Umweltverträglichkeit geeignete Ersatzstoffe. Die 3M-HFE sind nicht brennbare Flüssigkeiten, weisen kein Ozonabbaupotential (ODP) auf und zeichnen sich durch sehr geringe GWP-Werte aus. Novec-HFE reagieren aufgrund ihrer chemischen Struktur mit Hydroxyl-Radikalen in der Atmosphäre. Daher ist ihre atmosphärische Lebensdauer und ihr Treibhauspotential deutlich niedriger als bei FCKW oder HFKW. Ferner werden die HFE in der unteren Atmosphäre nicht fotolysiert und sind daher keine Vorstufe zum fotochemischen Smog.

Der TÜV Rheinland bestätigt die Umweltverträglichkeit von HFE-Flüssigkeiten. In einer Studie auf Initiative von 3M bewertete der TÜV Rheinland das ODP und GWP sowie die atmosphärische Lebensdauer von HFE-7100 und HFE-7200.

Fluor-organische Verbindung	ODP	Atm. Lebenszeit [Jahre]	GWP (100 Jahre ITH)
FCKW R11	1,0	50	4000
HFKW R134a	0	14,6	1300
HFE-7000	0	4,9	370
HFE-7100	0	4,1	320
HFE-7200	0	0,9	55
HFE-7500	0	2,5	210

Tabelle 1 Vergleich von GWP und atmosphärischer Lebensdauer von HFE mit R 11 und R 134a [2]

Toxikologie

Detaillierte toxikologische Untersuchungen vor der Markteinführung ergaben, daß die Novec-HFE-Flüssigkeiten insgesamt eine niedrige Toxizität haben. Dies wird zum Beispiel durch den relativ hohen Grenzwert von 750 ppm für die maximale Arbeitsplatzkonzentration von HFE-7100 reflektiert. Basis ist hier eine Exposition von 8 h/Tag. Der Grenzwert wurde durch das WEEL Committee der American Industrial Hygiene Association festgelegt. Ergebnisse toxikologischer Untersuchungen der anderen HFE-Typen ergaben ebenfalls günstige Werte.

Bei HFE-7000 handelt es sich zur Zeit noch um ein Entwicklungsprodukt, die Typen HFE-7100, HFE-7200 und HFE-7500 sind kommerziell verfügbar.

Physikalische Eigenschaften

In Tabelle 2 sind einige für die Anwendung relevante Merkmale dargestellt und Bild 1 zeigt den Einsatzbereich. Dabei wird die untere Grenze durch die Temperatur festgelegt, bei der die Viskosität 30 mm²/s erreicht. Die oberen Grenzen werden durch den Siedepunkt sowie durch die thermische Stabilität festgelegt.

	HFE-7000	HFE-7100	HFE-7200	HFE-7500
chem. Formel / Struktur	<chem>C3F7OCH3</chem>	<chem>C4F9OCH3</chem>	<chem>C4F9OC2H5</chem>	<chem>C3F7CF(OC2H5)CF(CF3)2</chem>
Siedepunkt [°C]	34	61	76	130
Stockpunkt [°C]	-126	-135	-138	-100
Dampfdruck [bar]	0,690	0,268	0,157	0,021
Dichte [kg/m ³]	1400	1510	1420	1610
Volumenausdehnungskoeffizient [1/K]	0,0013	0,0018	0,0016	0,0013
Kinematische Viskosität [mm ² /s]	0,32	0,38	0,41	0,77
Dynamische Viskosität [mPa*s]	0,45	0,58	0,58	1,24
Spez. Wärmekapazität [J/kg*K]	1300	1180	1220	1130
Verdampfungsenthalpie am Siedepunkt [kJ/kg]	142	112	119	88,5
Elektrischer Widerstand [Ohm*cm]	10 ⁸	3,29x10 ⁹	10 ⁸	2x10 ⁸
Durchschlagsfestigkeit [kV/mm]	15,75	15,75	15,75	15,75

Tabelle 2 Physikalische Eigenschaften von HFE (alle Angaben bei 25 °C sofern nicht anders angegeben)

Die Eigenschaften bei der Wärmeübertragung werden von Tuma [3] im Vergleich zu Silikonöl (Syltherm XLT) und d-Limonen bei tiefen Temperaturen (T < -70 °C) beschrieben. Dabei wird festgestellt, daß die vergleichsweise niedrige Viskosität der HFE das gesamte Leistungsverhalten positiv beeinflusst, obwohl die Werte der thermischen Leitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität im direkten Vergleich

ungünstiger ausfallen als bei den konventionellen Wärmeträgern. Zum Umpumpen von HFE-7000 bzw. HFE-7100 wird bei Temperaturen von < -70 °C deutlich weniger Energie benötigt. Die Untersuchungen ergeben im Temperaturbereich von -70 °C bis -90 °C für HFE-7000 im Vergleich zum Silikonöl ca. 54 % bis 56 % geringere Pumpleistungen. Für HFE-7100 ergeben sich im Vergleich hier noch ca. 46 % bis 42 % Energieeinsparung beim Betrieb der Pumpe. Ähnliche Ergebnisse wurden auch im Vergleich zu d-Limonen festgestellt.

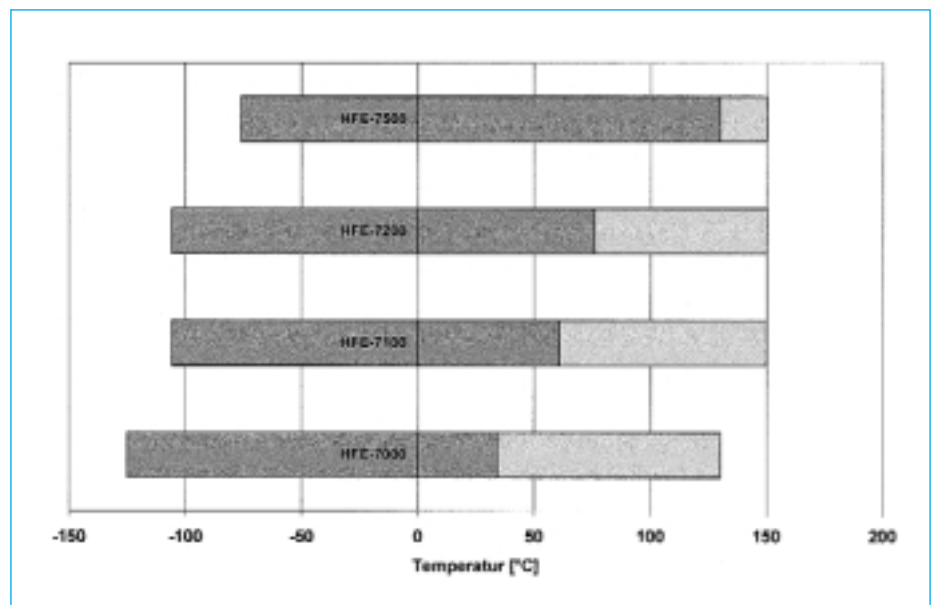


Bild 1 Einsatzbereich von 3M-HFE als Kälteträger

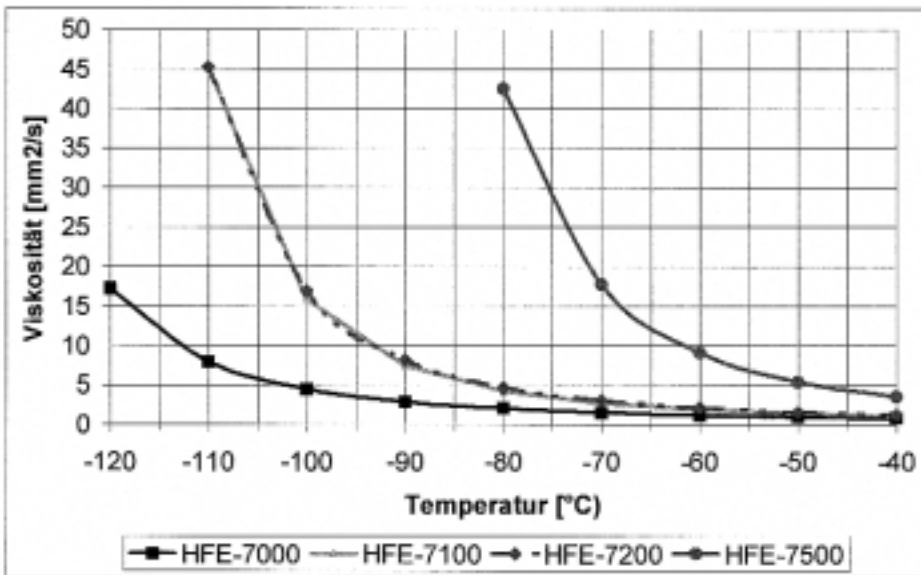


Bild 2 Dynamische Viskosität von Hydrofluorethern

Bild 2 zeigt die Viskositäten von den hier beschriebenen Hydrofluorethern bei einer Temperatur von $< -40^{\circ}\text{C}$

Werkstoffverträglichkeit

Die Verträglichkeit der hier beschriebenen HFE mit Werkstoffen ist ausgezeichnet. Die Materialverträglichkeit vergleicht sich sehr gut mit der von perfluorierten Flüssigkeiten, die beispielsweise als dielektrische Kühlflüssigkeiten für elektronische Baugruppen eingesetzt werden („Direktkontakt-Siedekühlung“). Auch die in Tabelle 2 beschriebenen HFE haben sehr gute dielektrische Eigenschaften. In vielen Fällen können diese HFE auch perfluorierte Flüssigkeiten ersetzen und bieten dabei den Vorteil eines besseren Umweltprofils. Im Falle einer Leckage verdampfen die HFE schnell und rückstandsfrei und greifen dabei die vorhandenen Werkstoffe nicht an.

Tests haben gezeigt, daß die Novoc-HFE-Flüssigkeiten mit vielen Elastomeren, den meisten Kunststoffen und so gut wie mit allen Metallen bzw. Legierungen kompatibel sind. Bei längerem Kontakt können fluorierte Kunststoffe und Elastomere HFE-Flüssigkeiten absorbieren. Dies kann unter Umständen die Quellung des Werkstoffs zur Folge haben. Detailinformationen sind hier beim Hersteller verfügbar.

Anwendungsbeispiele

Abkühlverhalten eines Kryostaten

Ein Unistat 420 W (siehe Bild 3 – Peter Huber Kältemaschinenbau GmbH, Offenburg) wurde versuchsweise mit HFE-7100 betrieben.

Das Gerät wird mit einer 3stufigen Kaskade als Kälteaggregat betrieben und hat bei einer Temperatur von 0°C 1,5 kW Kälteleistung, bei -100°C noch 1,0 kW. Eine Besonderheit des Unistat 420 W ist nach Angabe des Kryostatherstellers Huber, daß es sich um ein hydraulisch dichtes und gleichzeitig druckloses System handelt.

Das Gerät war im Probetrieb an einem Reaktor von 3 l Volumen angeschlossen. Das gesamte Volumen betrug ca. 10 Liter HFE-7100. Das Gerät ist für den Betrieb mit einem brennbaren Kohlenwasserstoff mit geringer Dichte ausgelegt. Die minimale Auslegungstemperatur wird mit -120°C angegeben.

Im Betrieb mit HFE-7100 wurde aufgrund des Dichte-Unterschiedes eine stärkere Pumpe eingesetzt. Dies war die einzige Änderung an der Anlage. Bild 4 zeigt die Abkühlkurve. Mit HFE-7100 konnte eine Temperatur von -117°C erreicht werden und über mehrere Stunden konstant gehalten werden.



Bild 3 Unistat 420 W

Weitere Beispiele [4]

Minnesota Mining and Manufacturing – Einsatz bei der Feinchemikalienherstellung

Dieses verzweigte System, das mit ca. 2000 Litern HFE-7100 gefüllt ist, wird zur Kühlung von Reaktoren in einer chemischen Fabrik eingesetzt. Das Fluid wird durch eine Kälteanlage in Kaskadenschaltung mit zwei Schraubenverdichtern abgekühlt. Als Kältemittel werden R 23 und R 22 eingesetzt. Die Kälteleistung bei -75°C beträgt 60 kW. Bei dieser Anwendung wurde FCKW R 11 ersetzt. Der Betreiber konnte im Rahmen seiner Umweltziele die Verwendung von FCKW nicht

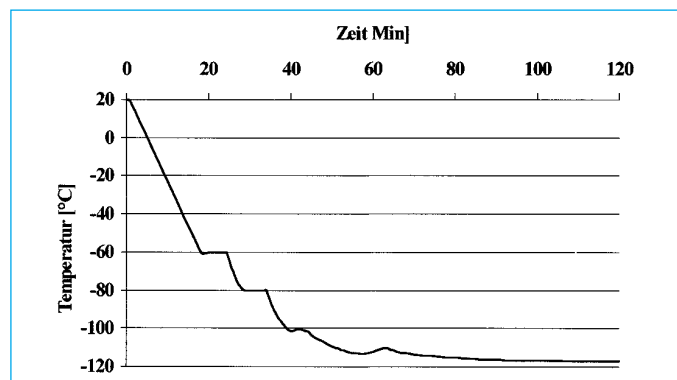


Bild 4 Abkühlkurve Unistat 420 W mit HFE-7100

mehr akzeptieren. Da HFE-7100 kein Gefahrstoff ist, mußten keine speziellen Maßnahmen beim Transport oder bei der Verwendung getroffen werden. Beim Retrofit konnten die gleichen Dichtungsmaterialien verwendet werden wie mit R 11.

Mayekawa Manufacturing Co. Ltd. – Recycling von Altreifen

Mehr als 1 Million Tonnen Reifen wird in Japan jährlich verbraucht. Bei Mayekawa wird bei der Wiederverwertung der Altreifen das Gummi zermahlen. Dazu wird ein Luftstrom von -87 °C über die Altreifen geführt. Das abgekühlte, spröde Gummi wird zermahlen und einer weiteren Verwendung zugeführt.

Die Erzeugung der Kaltluft erfolgt mittels einer 2stufigen Kälteanlage mit 47 kW Kälteleistung bei einer Sauggasttemperatur von -100 °C . Als Kältemittel kommen auf der Hochtemperaturseite Ammoniak und auf der Tieftemperaturseite Ethan zum Einsatz. Die Anlage wird zur Abkühlung von HFE-7100 eingesetzt, das wiederum die Prozeßluft kühlt.

Mayekawa konnte seine Umweltziele nicht mit dem Einsatz von HFKW- oder HFCKW-Kältemitteln in einer direktexpandierenden Kälteanlage erreichen. Der Einsatz von Ammoniak und Ethan als Kältemittel führte zu einem indirekten System mit reduzierten Kältemittelfüllmengen. Das neue System wird von Mayekawa im Vergleich zur alten Technik mit flüssigem Stickstoff als umweltfreundlicher und insgesamt kostengünstiger bewertet.

DuPont Pharmaceuticals – Produktion von Arzneimitteln

Hier kommt ein Gemisch aus HFE-7500 und HFE-7100 zur Optimierung der Leistung im Temperaturbereich von -80 °C bis $+100\text{ °C}$ zum Einsatz. Es werden 20 Liter des Gemisches mit einem Julabo Kryostaten (Modell FP90-SP) temperiert und verschiedenen Reaktoren (Volumina zwischen 0,5 und 5 Litern) zugeführt.

Lyophilizations Technology Inc. – Pharmaindustrie

Ein häufig in der Pharmaindustrie angewandtes Verfahren zur Konservierung von Pharmazeutik ist die Gefriertrocknung (Lyophilisation). Als Wärmeträger wurde hier Trichlorethylen (TCE) eingesetzt. HFE-7500 ist in Lyophilisatoren für die Produktion oder in Pilotanlagen, ein geeigneter Wärmeträger: der Siedepunkt

liegt oberhalb der Temperatur zur Dampfsterilisierung und somit ist bei der Verwendung von HFE-7500 kein Überdruck gegeben. Bei Einsatz anderer HFE-Typen mit niedrigeren Siedepunkten wird ein günstigerer Wärmetransport erwartet und kann in entsprechend ausgelegten Geräten eingesetzt werden. Zur Qualifizierung wurden 3 verschiedene Tests in einem für Trichlorethylen ausgelegten Lyophilisator (Hull Model 2FS8C, ca. $0,19\text{ m}^2$ Kühlfläche) durchgeführt. Ergebnisse:

- Die Temperaturverteilung in den Fächern ist bei $T = -50\text{ °C}$ bis $+50\text{ °C}$ etwa um durchschnittlich $0,17\text{ K}$ im Vergleich zu TCE höher
- Abkühlrate von $+20\text{ °C}$ bis $+5\text{ °C}$: $0,53\text{ K/Minute}$ (Sollwert: $0,5\text{ K/Minute}$)
- Abkühlrate von $+5\text{ °C}$ bis -25 °C : $0,48\text{ K/Minute}$ (Sollwert: $0,5\text{ K/Minute}$)
- Max. Abkühlrate von $+20\text{ °C}$ bis -50 °C : $0,87\text{ K/Minute}$ (27% niedriger im Vergleich zu TCE)
- Max. Aufheizrate von -50 °C bis -5 °C : $0,65\text{ K/Minute}$ (ähnlich wie TCE)

Auch in der Halbleiterindustrie trifft der Einsatz von HFE auf Interesse. So wird zum Beispiel HFE-7500 als Wärmeträger in Ätz- oder Beschichtungsprozessen (PVD) sowie in Testgeräten untersucht. Hierbei können perfluorierte Flüssigkeiten mit hohem GWP in Temperaturbereichen von -70 °C bis zu 100 °C ersetzt werden.

Für zukünftige Technologien kann die Anwendung von HFE eine Option sein. Als Beispiel wird die Kühlung von Membran-Brennstoffzellen angeführt, wobei das heiße Abgas gekühlt wird und die Abwärme zur Warmwasserbereitung genutzt werden kann. HFE haben geeignete Siedepunkte, die die Abgaskühlung durch

Verdampfen (Siedekühlung) effektiv realisieren können [1]. Im Gegensatz zu anderen Wärmeträgern mit einphasigem Wärmeübergang wird die Regelung vereinfacht. Bei einer Leckage werden Komponenten nicht geschädigt und Gefahren durch austretende toxische oder brennbare Flüssigkeiten sind nicht gegeben.

Zusammenfassung

Die hier beschriebenen Hydrofluorether sind eine langfristige Alternative zu brennbaren oder toxischen Wärmeträgern und können FCKW oder perfluorierte Flüssigkeiten mit hohem Treibhauspotentialen ersetzen. Die Flüssigkeiten können in einem weiten Temperaturbereich eingesetzt werden, wobei insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen Anwendungsvorteile wie geringere Druckverluste und niedrigere Pumpenleistungen gegeben sind. Darüber hinaus sind Hydrofluorether aufgrund ihrer sehr guten Werkstoffverträglichkeit und der dielektrischen Eigenschaften in der chemischen und pharmazeutischen Industrie sowie bei der Fertigung von Halbleitern einsetzbar. □

Literatur

- [1] Tuma, P. E. „Segregated Hydrofluoroethers: Long-Term Alternative Heat Transfer Liquids“ Proceedings of the 2000 Earth Protection Technologies Forum Oct. 30–Nov. 1, Washington D. C., pp. 266–275
- [2] Quelle für GWP und atmosphärische Lebenszeit von R 11 und R 134a: IPCC SAR; Houghton et al. (1996); die Angaben für Hydrofluorether entsprechen von 3M veröffentlichten Werten (basierend auf Berechnungen; Basis IPCC Modell 1996)
- [3] Tuma, P. E. „Hydrofluoroethers as Low-Temperature Heat-Transfer Liquids in the Pharmaceutical Industry“, Pharmaceutical Technology, März 2000, pp.104–116
- [4] Tuma, P. E. „Using segregated HFes as Heat Transfer Fluids“, Reprint aus Chemical Processing, Februar 2001