

## Neue Entwicklungen

# Trocknungsmittel für Kältemittelkreisläufe

Dr. Hans Höfer und Dr. Horst Thamm, Worms

*Zeolithe sind seit vielen Jahren das bevorzugte Trocknungsmittel für Kältemittelkreisläufe. Obwohl auch andere Trocknungsmittel Verwendung finden (z. B. Aluminiumoxid oder Silicagel – in der Regel in Kombination mit Zeolithen), hat in den vergangenen Jahren der Anteil der Zeolithe unter den für die Kältemittel-trocknung eingesetzten Trocknungsmitteln weltweit zugenommen.*

Auch die Einführung neuer chlorfreier Kältemittel, wie die „Wiederentdeckung“ der natürlichen Kältemittel, hat nach einigen anfänglichen Irritationen bezüglich der Trocknungsleistung und Kompatibilität der „konventionellen“ Zeolith-Typen mit diesen Kältemitteln (bzw. den neuen Kältemittelölen), die wachsende Bedeutung der Zeolithe für die Kältemittel-trocknung nicht beeinträchtigt. Im Grunde genommen werden auch heute noch dieselben Zeolith-Typen wie vor 20 Jahren, nämlich Zeolithe vom Typ 3A und 4A, eingesetzt. Allerdings wurden in den vergangenen Jahren die in der Regel in Kugelform angebotenen Zeolithe bezüglich ihrer mechanischen und auch chemischen Stabilität deutlich verbessert.

Vom Trocknungsmittel wie auch vom Anwender aus betrachtet, wird der Markt für die Kältemittel-trocknung nach wie vor von zwei Trockner-Varianten beherrscht: Den geschütteten Zeolith-Granulat-Trocknern (engl. Loose Fill) und den Trocknerkerzen (engl. Solid Cores). Ein neues

Konzept stellt der extrudierte zeolithische Monolith-Trockner – eine Entwicklung der Grace GmbH & Co. KG, dar. Der folgende Beitrag beschreibt die in den vergangenen Jahren verbesserten Eigenschaften der kommerziellen Zeolithe für die Kältemittel-trocknung am Beispiel der Trocknung der Fluorkohlenwasserstoffe R134a und R410A und informiert über den zeolithischen Monolith-Trockner.

## Eine Einführung

Zeolithe sind chemisch gesehen Metall-Alumosilikate mit hoher Porosität (Gesamt-Porenvolumen ca.  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$  bei einer Dichte von etwa  $1,1 \text{ g/cm}^3$ ). Ihre Trocknungswirkung beruht auf dem Prinzip der physikalischen Adsorption der Wassermoleküle in den Mikroporen. Zeolithe erreichen unter den bekannten adsorptiven Trocknungsmitteln die höchsten Trocknungskapazitäten in den für Kältemittel relevanten Wasserkonzentrationsbereichen. Die Trocknungseigenschaften der Zeolithe

### zu den Autoren

**Dr. Hans Höfer,**  
Marketing &  
TCS Manager Ad-  
sorbents, GRACE  
GmbH & Co. KG,  
Worms



**Dr. Horst Thamm,**  
Senior Principal  
Scientist, GRACE  
GmbH & Co. KG,  
Worms



zeigen zudem eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Ihre kristalline Struktur und die daraus resultierenden exakt gleichen Porenquerschnitte – je nach Zeolith-typ bei den Zeolithen für die Kältemittel-trocknung vorzugsweise im Bereich von 3-4 Angström ( $3-4 \times 10^{-10} \text{ cm}$ ) – gestatten es, Beeinträchtigungen der Adsorptionsgleichgewichte durch Kältemittel oder Kältemittelöle in der Regel auszuschließen. Die reinen Zeolithe sind feine Pulver mit Partikelgrößen im Bereich von wenigen Mikrometern. Für den praktischen Einsatz in Trocknern müssen sie daher mit Hilfe von Bindemitteln zu größeren Granulaten verformt werden. In der Regel werden Zeolithe für die Kältemittel-trocknung in Kugelform mit Durchmessern von 0,5-5,0 mm angeboten.



Bild 1  
Kristallographische  
Einheitszelle der Zeo-  
lith vom Typ 4A  
und vom Typ 3A

## Welche Trocknervarianten gibt es?

### Zeolithe in geschütteten Trocknern

In früheren Jahren wurden oft die mechanischen Eigenschaften der Zeolithe bemängelt, dies sind insbesondere ihre Druckfestigkeit und ihr Abriebverhalten. Durch spezielle Granulationsverfahren, Zeolithbinder und/oder zusätzliche Nachbehandlungen der Kugeloberfläche, können heute Zeolithe für die Kältemittel-trocknung mit deutlich höherer mechanischer Festigkeit sowie mit hoher chemischer Inertheit gegenüber allen technisch relevanten Kältemitteln und Kältemittelölen hergestellt werden. Bild 2 zeigt den Zuwachs an Druck- und Abriebsfestigkeit eines heutigen 3A Zeoliths für die Kältemittel-trocknung (Grace MS 594), verglichen mit einem noch vor 10 Jahren für diese Anwendung angebotenen Zeolithtyp (MS 514K). Es ist wichtig zu betonen, dass diese Verbesserungen erreicht wurden, ohne dass die für Kältemittel-trockner wichtige Wasseraufnahmekapazität pro Volumeneinheit reduziert wurde.

Die Bezeichnung „aktiviert“ in Bild 2 meint einen Zeolith im aktiven Zustand, d.h. wie geliefert; der Hinweis „gesättigt“ bezeichnet einen Zeolith der bei 20 °C und 10%rF mit Wasser gesättigt wurde. Bemerkenswert ist, dass der neue Zeolithtyp MS 594 selbst im wassergesättigten Zustand eine höhere Druckfestigkeit aufweist als der frühere Typ MS 514K.

Neben den mechanischen Eigenschaften konnte auch die Langzeitstabilität des Zeoliths MS 594, verglichen mit seinem Vorgänger, deutlich verbessert werden. Bezogen auf den jeweiligen Anfangswert des „frischen“ Zeoliths zeigt der Typ MS 594 nach 6 monatiger Lagerung in R134a + 10% PAG-Öl bei 70 °C, im Gegensatz zu MS 514K, eine nahezu unveränderte Was-

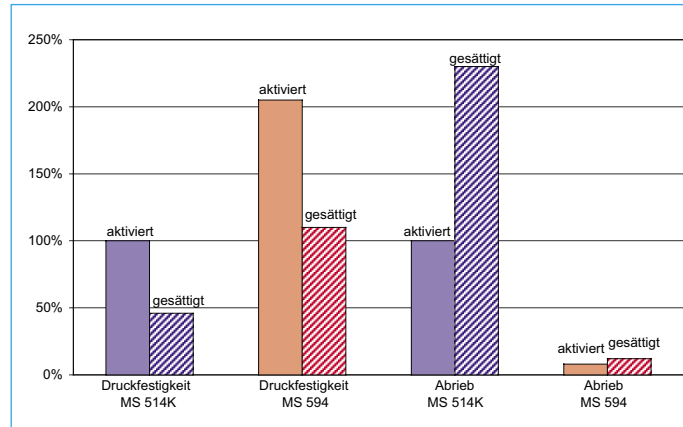


Bild 2 Druckfestigkeit und Abrieb eines früheren (MS 514K) und eines aktuellen Zeoliths (MS 594) für die Kältemittel-trocknung. (Zeolithparameter in relativen Einheiten bezogen auf den Typ MS 514K im aktivierten Zustand = 100%)

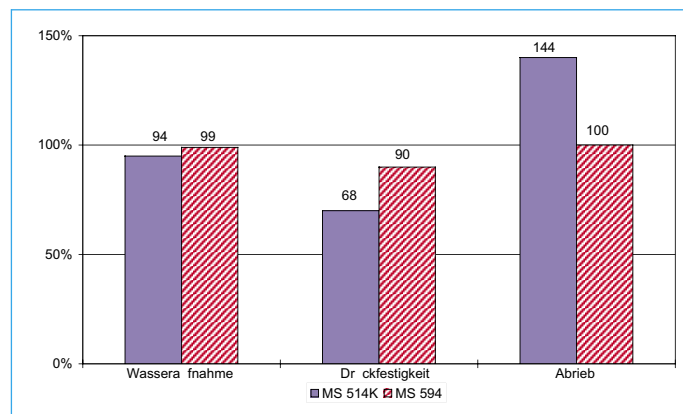


Bild 3 Langzeitstabilität: Wasserkapazität und mechanische Eigenschaften nach Alterungstests (Zeolithparameter in relativen Einheiten bezogen auf die Werte vor Alterungstest = 100%)

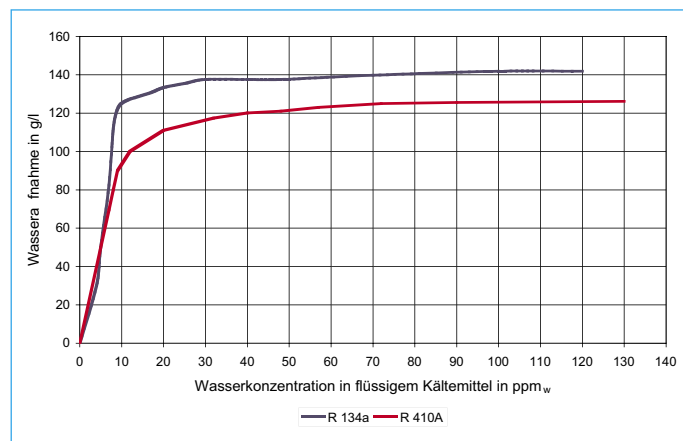


Bild 4 Typische Wasserkapazitäten von MS 594 in flüssigem R134a bzw. 410A bei 25 °C

seraufnahmekapazität, ein unverändertes Abriebsverhalten sowie eine nur geringe Abnahme der Druckfestigkeit.

Chlorfreie Kältemittelmischungen für den Tieftemperaturbereich wie R410A oder R407C enthalten das Kältemittel R32 (Difluormethan). Das R32-Molekül ist nur geringfügig größer, als das Wassermolekül und hat wie Wasser ein hohes Dipolmoment. Bei Einführung dieses Kältemittels entstand daher die Befürchtung, dass R32 die Wasseradsorption in den Mikroporen

der Zeolithe wesentlich reduziert und/oder in Anwesenheit von Wasser eine Zersetzung des Kältemittels an der Zeolithoberfläche auftritt. Beide Annahmen haben sich nicht bestätigt. Wasser wird an allen Zeolithen bevorzugt adsorbiert und ist somit in der Lage, eventuell präadsorbierte Kältemittelmoleküle zu verdrängen. Eine geringe Erniedrigung der Adsorptionskapazität wird zwar beobachtet, ca. 10% relativ zu R134a bei 50ppm<sub>w</sub> Wasser im Kältemittel (siehe Bild 4), diese muss aber auch bei Zeolithen, die die R32-Adsorption ausschließen, in Kauf genommen werden.



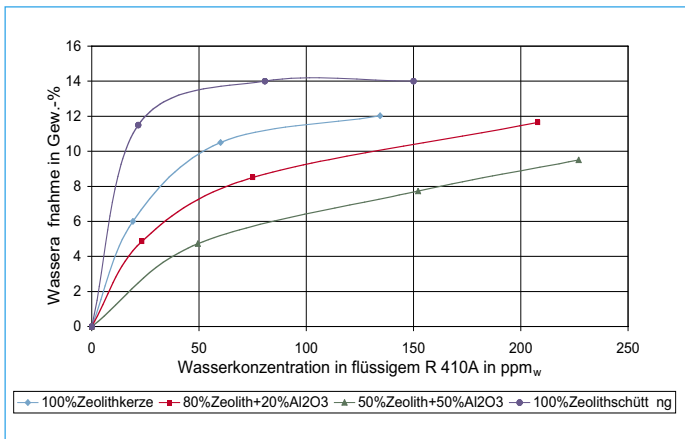
**Bild 5**  
Filterkerzen-Trockner (verschiedene Ausführungen) sowie ein typischer geschütteter Trockner in Kupferkartusche

Heute werden in geschütteten Trocknern überwiegend 3A Zeolithe, wie MS 594, mit hoher mechanischer Festigkeit eingesetzt. Konventionelle 3A Zeolithe und auch 4A Zeolithe mit vergleichsweise geringer Festigkeit finden dagegen nach wie vor in Trocknerkerzen (Filterkerzen-Trockner) Verwendung. Nach bereits mehrjähriger Erfahrung in der Praxis kann zweifelsfrei festgestellt werden, dass gravierende Kompatibilitätsprobleme mit neuen Kältemitteln oder Kältemittelölen mit keinem der genannten Zeolithtypen beobachtet wurden.

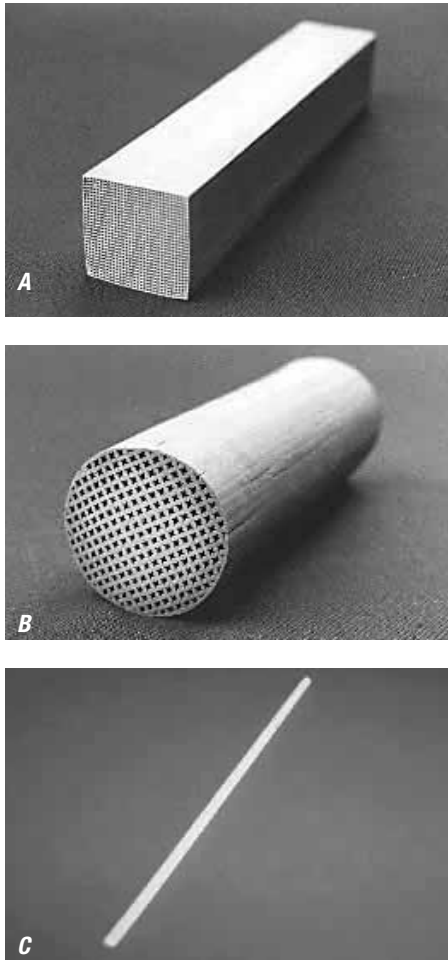
### Zeolithe in Filterkerzen-Trocknern

Wie bereits der Name sagt, sollen Filterkerzen nicht nur zur Entfernung des Wassers, sondern auch zur Reinigung des Kältemittelkreislaufes von Metallabrieb, Wachsen, Lötresten, Säuren und anderen Verunreinigungen dienen.

Trocknerkerzen werden aus Zeolithgranulat, oft auch aus Mischungen verschiedener Trocknungsmittel mit Hilfe eines zusätzlichen Binde- und Formungsprozesses geformt. Sie zeigen daher immer eine geringere Volumenaufnahmekapazität für Wasser, als die geschütteten Trockner. Da Aluminiumoxid oder Silicagel im relevanten Wasseradsorptionsbereich eine vergleichsweise niedrige Aufnahmekapazität aufweisen, ist die Volumen-Wasseraufnahmekapazität der Filterkerzen stark vom Anteil des Zeolithgranulats abhängig. Bild 6 zeigt die Wasseraufnahmekapazitäten von Zeolith/Aluminiumoxid-Filterkerzen-Trocknern mit unterschiedlichen Zeolith/Aluminiumoxid Verhältnissen, verglichen mit einem geschütteten Zeolithtrockner in R410A.



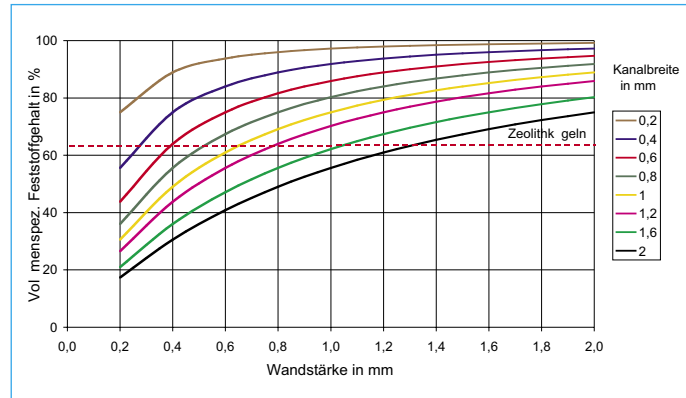
**Bild 6**  
Wasseraufnahmekapazität von Trocknerkerzen mit unterschiedlichen Zeolith/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Verhältnissen in R410A bei 50 °C



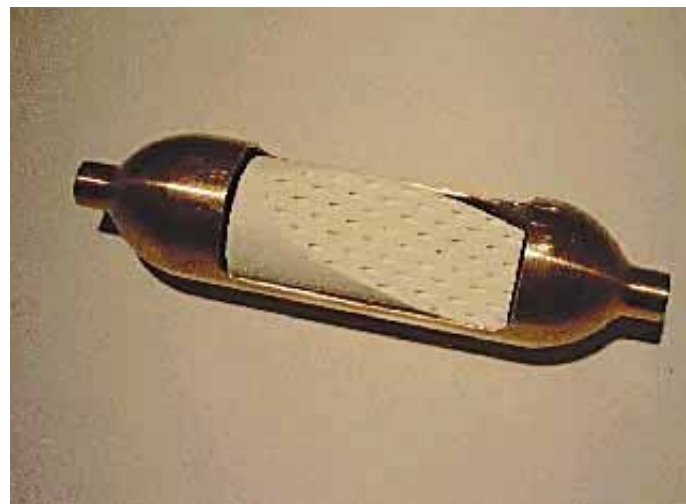
**Bild 7** Zeolithische Monolithen (verschiedene Ausführungen)  
 A: (Quader-Monolith 400 cpi, 4x4x10 cm)  
 B: (Zylinder-Monolith 120 cpi, Durchmesser 4 cm, Länge 10 cm)  
 C: (Strang-Monolith massiv, Durchmesser 0,3 cm, Länge 10 cm)

### Zeolithe in Monolithform

Geschüttete Trockner, wie auch Filterkerzen-Trockner beruhen auf dem Einsatz von Zeolithen in Granulatform. Zeolithe lassen sich aber auch direkt aus Zeolithpulver und geeigneten Bindern als Formkörper extrudieren. Diese können dann unmittelbar als Trockner mit oder ohne Gehäuse in Kältemittelkreisläufen eingesetzt werden. Die Firma Grace hat in den letzten Jahren viel Entwicklungsarbeit auf diesem Gebiet geleistet. Heute ist es möglich, zeolithische Monolithen verschiedener Strukturtypen mit rechteckigen oder runden Querschnitten (bis zu 10 cm Durchmesser) und bis zu 100 cm Länge zu extrudieren. Diese zeolithischen Monolithen besitzen in Richtung ihrer Längsachse eine Kanalstruktur, die in großer Variationsbreite



**Bild 8** Monolithstruktur: Volumenspezifischer Feststoffgehalt als Funktion von Wandstärke und Kanalbreite



**Bild 9** Monolith-Trockner (Hersteller: DE.NA. Komponenten für Kühlanlagen, Casale Monferrato, Italien)

bezüglich Kanalquerschnitt und Kanalwandstärke vorgegeben werden kann. Zur Zeit können zeolithische Monolithen mit einer Kanaldichte von bis zu 600 Kanälen (Zellen) pro  $\text{inch}^2$  (cpi-Zahl=600) hergestellt werden. Dies entspricht etwa 500 Zellen pro  $\text{cm}^2$ . Einige Ausführungsbeispiele sind in Bild 7 dargestellt.

Die Vorteile der Monolithtrockner gegenüber geschütteten oder Filterkerzen-trocknern liegen auf der Hand:

- Die hohe Volumenausfüllung verglichen mit Zeolithkugelschüttungen gestattet es, die Trocknergehäuse zu verkleinern.
- Gleichzeitig ist i. A. die Wasser-Aufnahmegeschwindigkeit aufgrund der geringeren Wandstärke der Monolithen verglichen mit den üblichen Kugeldurchmessern der Granulate höher.
- Der Druckverlust der Monolithen ist verglichen mit Granulatschüttungen oder Trocknerkerzen nahezu vernachlässigbar.
- Der Trocknungsmittelabrieb ist minimal. Bild 8 zeigt die Zusammenhänge zwischen dem Feststoffgehalt der Monolithen und den Wandstärken bzw. Kanalbreiten bei quadratischem Kanalquerschnitt. Es ist leicht ersichtlich, dass sich bei geeigneten

Wandstärke/Kanalbreite-Kombinationen Monolithen herstellen lassen, die den spezifischen Feststoffgehalt einer Kugelschüttung (ca. 63%) übertreffen und somit deutlich höhere Wasseraufnahmen pro Volumeneinheit zulassen.

Ein Ausführungsbeispiel für einen zeolithischen Monolith in Kupferkartusche ist in Bild 9 dargestellt.

### Was ist daraus zu schließen?

Obwohl heute auch noch dieselben Molekularsiebtypen wie vor mehr als 10 Jahren Verwendung finden, ist die Entwicklung von Trocknungsmitteln für die Kältemittel-trocknung nicht stehen geblieben. Davon zeugen neue Molekularsiebtypen mit erhöhter mechanischer Stabilität, die mit allen industriell relevanten Kältemitteln und Kältemittelölen kompatibel sind, ebenso wie Filterkerzen-Trockner mit nahezu 100% Molekularsiebanteil. Ein neues Konzept ist der extrudierte zeolithische Monolith-Trockner. Er vereint in der Hauptvorteil des geschütteten Trockners – die kompakte Ausführung – mit einem wichtigen Vorteil des Kerzen-trockners – die mechanische Festigkeit. ■