



Dr. Karsten Schwennesen, Marktentwicklung Kältemittel und Kältemaschinenöle, Deutsche ICI GmbH, Frankfurt am Main

Bei der Auswahl von Kältemaschinenölen ist neben guten Tief- und Hochtemperatureigenschaften die Wechselwirkung mit dem jeweiligen Kältemittel ein besonders wichtiger Aspekt. Parameter wie Mischbarkeit, Löslichkeit, und Löseverhalten der Esteröle leisten einen wichtigen Beitrag zur Sicherstellung einer ausreichenden Ölrückführung und einer effizienten Wärmeübertragung in den Wärmetauschern. Durch Optimierung dieser Parameter wird außerdem die Bildung von Ablagerungen in Anlagenteilen verhindert, das Schaumverhalten kontrolliert, und damit wesentlich zur Betriebssicherheit der Kälteanlagen beigetragen. Sowohl zu starke als auch zu geringe gegenseitige Löslichkeit des Kältemittel-Öl-Systems können nachteilige Wirkungen haben. Eine Übersicht über typische Effekte und ihre Ursachen gibt Tabelle 1. In dieser Arbeit werden die Einflüsse der Struktur verschiedener Esteröle auf Mischbarkeit, Löslichkeitscharakteristika und Schmier-

Mischbarkeit, Löslichkeit, und Löseverhalten von Esterölen*

Ursachen und Wirkung

K. Schwennesen, Frankfurt/M., S. Corr, Runcorn (GB), S. Randles und A. Whittaker, Wilton (GB)

leistung im Zusammenwirken mit HFKW diskutiert. Weiterhin wird ein Berechnungsmodell zur Abschätzung der im Ester gelösten Kältemittelmasse sowie der Viskositäten von Kältemittel-Esterölgemischen vorgestellt.

Mischbarkeit und Teilmischbarkeit – Was heißt das?

Die auf dem Markt erhältlichen Esteröle unterscheiden sich u. a. hinsichtlich ihres Mischungsverhaltens mit HFKW-Kältemitteln. Eingesetzt werden sowohl sogenannte „mischbare“ als auch sogenannte „teilmischbare“ Esteröl-Typen. Zur klaren Abgrenzung der Begriffe „Mischbarkeit“ und „Teilmischbarkeit“ werden in dieser Arbeit folgende Definitionen zugrundegelegt:

- „Mischbarkeit“: Kältemittel und Kältemaschinenöl bilden unabhängig vom Massenverhältnis eine homogene Phase.
- „Teilmischbarkeit“: Öl und Kältemittel sind in bestimmten Massenverhältnissen unter Bildung einer homogenen Phase mischbar. Nur bei Massenver-

hältnissen innerhalb der sogenannten Mischungslücke bilden sich zwei Phasen.

Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß zwei mischbare Flüssigkeiten unabhängig von ihren Massenverhältnissen eine einzige, homogene Phase bilden. Ein teilmischbares Kältemittel/Esteröl-Paar dagegen zeigt eine begrenzte Aufnahmefähigkeit für eine Substanz in der anderen. Bei schrittweiser Zugabe einer Substanz in die andere (z. B. Kältemittel in Esteröl) bildet sich zunächst eine homogene Mischung. Bei weiterer Zugabe über die Mischungsgrenze hinaus bilden sich dann zwei Phasen, wobei sich im Falle eines Kältemittel/Esteröl-Gemisches eine kältemittelreiche und eine ölereiche Schicht ausbilden. Diese Definitionen sind in Abb. 1 illustriert. Die Darstellung verdeutlicht, daß auch bei teilmischbaren Esterölen ein Teil des Kältemittels im Esteröl gelöst ist und damit für ausreichende Fluidität sorgt. Andererseits verhindert die Lösung eines Teils des Esteröls in flüssigem Kältemittel die Ansammlung von Öl im Verflüssiger.

Tab. 1 Auswirkungen zu hoher und zu geringer Löslichkeit bzw. Mischbarkeit eines Kältemittel-Esteröl-Systems.

Bauteil	Mischungseffekt	Anlagenproblem	Lösungsweg
Verdichter	Mischbarkeit zu stark	Zu starke Verdünnung => Verschleiß Bei Start starkes Schlamm- und Ölübertragungsrisiko => Öl verschleift	- Höhere Viskosität und/oder - Geringer mischbares Öl - Kälteflüssigkeit - Mineralölbildungen - Oberflächenbehandlung - Additive - Kälteflüssigkeit - Anlagenmodifikationen - Additive
Verflüssiger	Mischbarkeit zu gering => Ölphasen	Ölphasen (Ölansatz und Regelvermögen)	- Stärker mischbares Öl verwenden
Expansionsorgan	Wachstumsgehaltige Ablagerungen	„Wachstum“ durch Minerale Kapillaren	- Filtrationsstoffe verwenden - Präzisionskälte - Extraktoren-Substanzen - Ölstandort
Verleuger	Mischbarkeit zu gering => Ölphasen	Schlechter Wärmeübergang Schlechte Ölrückführung => Ölansatz am Verdichter	- Öl mit niedrigerer Tiefenpunktviskosität - Stärker mischbares Öl - Ölstandort auf Mischbarkeit prüfen
	Überflute Verdichter Bildung von 2 Phasen	Schlechter Wärmeübergang Schlechte Ölrückführung	- Anlagenmodifikationen - Voll mischbares Öl wählen

* Als Vortrag gehalten anlässlich der Deutschen Kälte- und Klima-Tagung des DKV vom 19.-21. 11. 1997 in Hamburg.

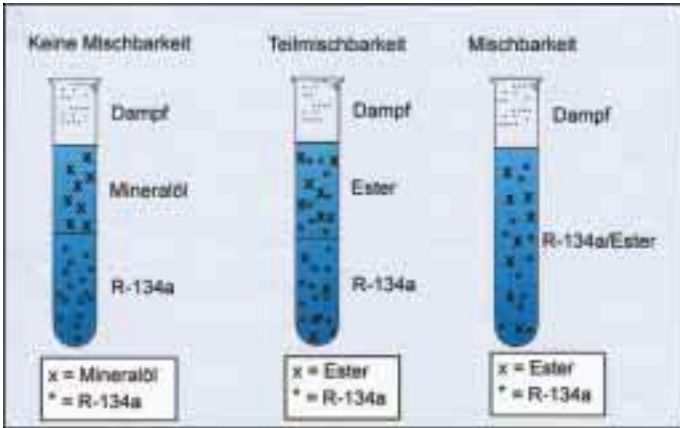


Abb. 1 Darstellung der beobachteten Effekte bei Kältemittel-Öl-Systemen unterschiedlicher Mischbarkeit.

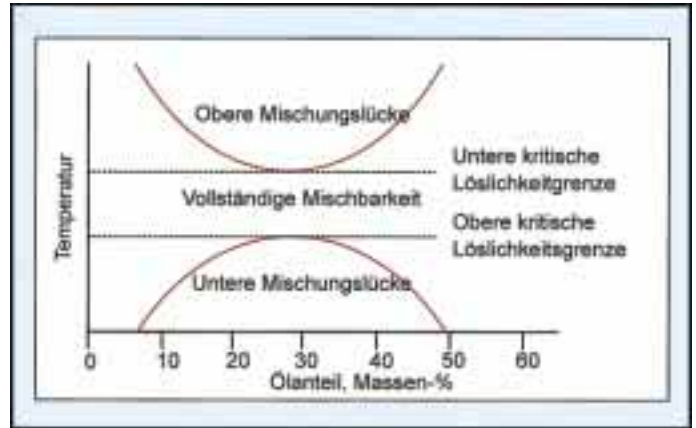


Abb. 2 Schematische Mischungskurven mit Darstellung der oberen und unteren Mischungslücke eines Kältemittel-Öl-Gemisches.

Die Mischbarkeit eines Kältemaschinenöls mit einem Kältemittel wird häufig anhand der Mischungslücke beurteilt. Zur Bestimmung der Mischungslücke für eine Kältemittel-Kältemaschinenöl-Kombination wird bei verschiedenen Temperaturen sukzessive Öl zum Kältemittel zugeführt und derjenige Ölanteil bestimmt, bei dem Phasenseparation auftritt. Diese Konzentration wird als Mischungsgrenze oder kritische Löslichkeitsgrenze bezeichnet. Die graphische Darstellung der Mischungsgrenzen bei verschiedenen Temperaturen ergibt dann die typischen Mischungslückenkurven (Abb. 2). Bei der Interpretation werden gelegentlich aus einer bei niedrigen Temperaturen liegenden unteren Mischungslücke ein besserer Öltransport oder sogar insgesamt besseres Ölverhalten abgeleitet. Diese Folgerungen sind irreführend. Für den Öltransport ist die Menge des im Öl gelösten Kältemittels wesentlich bedeutender als völlige Mischbarkeit. Zu hohe Kältemittelanteile können

Nachteile durch starke Verdünnung des Öls, Aufschäumen in der Startphase und Verminderung der Verdichtereffizienz mit sich bringen (Tab.1). Öle mit geringerer „Mischbarkeit“ stellen dagegen bei ausreichender Löslichkeit des Kältemittels im Öl problemlosen Öltransport sicher und bieten oft ein besseres Viskositätsprofil.

Einfluß der Esterstruktur

Kältemaschinen-Esteröle bestehen in der Regel aus einem mehrwertigem Alkohol (Polyol) im Zentrum des Moleküls und organischen Monosäuren der Kettenlänge C5 bis C10. Ein häufig eingesetzter Polyol ist der Pentaerythrit mit vier Alkoholgruppen. Diese typische Struktur ist in Abb. 3 dargestellt. Gut erkennbar ist der Polyolkern des Estermoleküls mit den Esterbrücken zu den durch „R“ symbolisierten organischen Säuren. Diese Esterbrücken machen den polaren Charakter des Esteröls aus, der Voraussetzung für ausreichende Mischbarkeit mit polaren

HFKW-Kältemitteln wie R 134a usw. ist. Durch gezielte Auswahl der Säuren lassen sich physikalische Eigenschaften des Esters wie Mischungsverhalten, Viskosität, Pour Point usw., aber auch das Verschleißschutzverhalten beeinflussen. Die Optimierung eines Parameters bedingt hierbei allerdings oft die Verschlechterung einer anderen Eigenschaft. Daher gilt es, einen Kompromiß zu finden. Tendenziell bieten Ester mit stark verzweigten Säureketten eine hohe Mischbarkeit mit HFKW, zeigen jedoch bei Verschleißtests auf Laborprüfständen oft ein schlechteres Verhalten als Ester mit linearen Fettsäuren. In einer Testreihe wurde der Verschleißschutz verschiedener Esterstrukturen anhand der Schadlast auf dem Falex-Prüfstand sowie anhand der Durchmesser der Verschleißkalotten beim Test im 4-Kugel-Apparat untersucht. Verglichen wurden Ester mit ähnlichen Polyolkernen und mit 100 % verzweigten Säureketten einerseits sowie mit 100 % linearen Säureketten

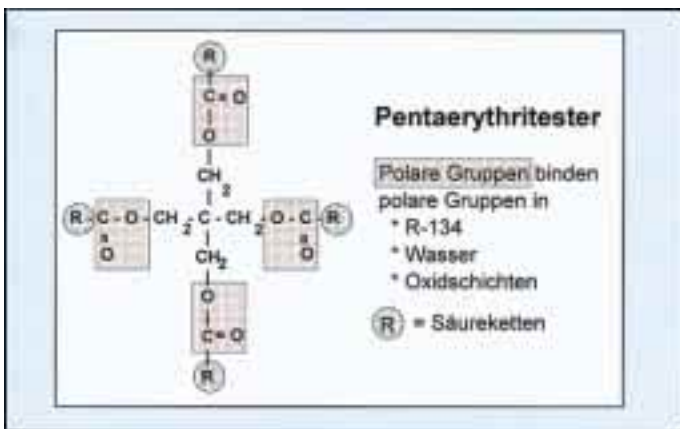


Abb. 3 Typische Struktur eines Kältemaschinen-Esteröls.

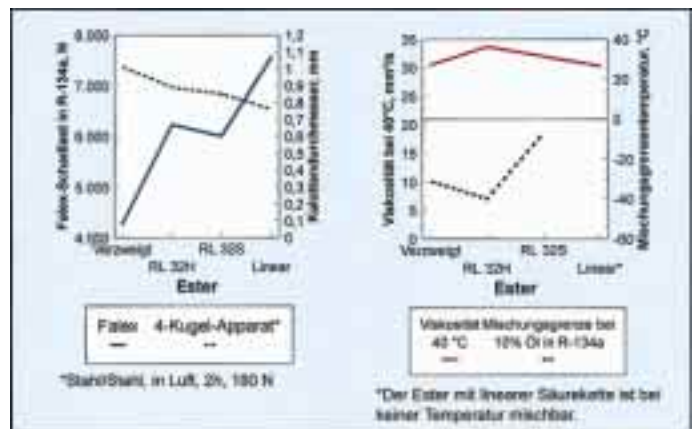


Abb. 4 Einfluß der Säureketten-Struktur eines Esters auf Mischungsgrenzen und Verschleißschutz.

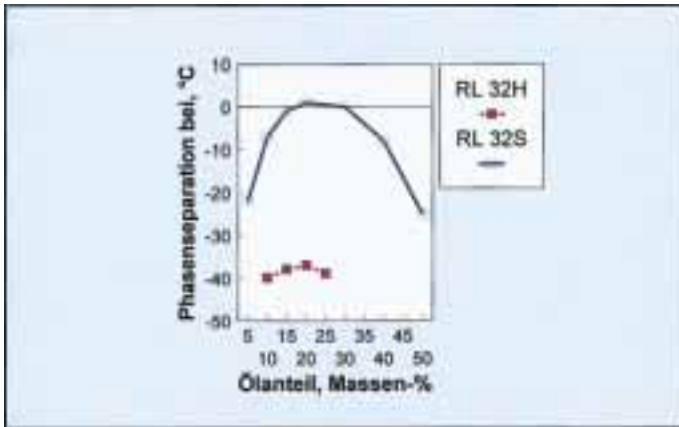


Abb. 5 Untere Mischungslücke vom EMKARATE RL 32H und RL 32S mit R 134a.

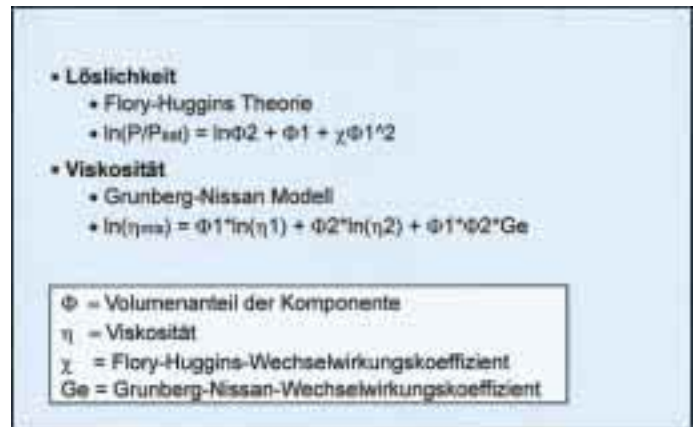


Abb. 6 Berechnungsmodelle zur Abschätzung von Löslichkeit und Viskosität.

andererseits. Um eine vergleichbare Viskosität zu erzielen, wurde die Länge der Säureketten geringfügig variiert, unterscheidet sich aber nur um eine Kohlenstoff-Einheit. Die Typen EMKARATE RL 32S und EMKARATE RL 32H enthalten optimierte Kombinationen aus linearen und verzweigten Säureketten und sind zum Vergleich ebenfalls dargestellt.

Aus Abb. 4 wird deutlich, daß der Ester mit linearer Säurekette zwar sehr guten Verschleißschutz bietet, seine Tieftemperatureigenschaften jedoch unbefriedigend sind. Andererseits bietet der Ester mit verzweigten Säureketten eine sehr gute Mischbarkeit auch bei tiefen Temperaturen, überzeugt jedoch auf den Tribologie-Prüfständen nicht. Die Falex-Schadlast ist mit dem „verzweigten“ Ester niedriger, die Verschleißkalotten sind größer als mit dem „linearen“ Ester. Hier nicht dargestellte weitere Untersuchungen zeigen außerdem, daß Pentaerythrit-Ester mit 100 % verzweigten Säureketten in Ab-

wesenheit von Kältemittel sehr hohe Stockpunkte aufweisen und deshalb für den Einsatz in Kältemaschinen nicht immer ideal sind.

EMKARATE RL 32H und EMKARATE RL 32S stellen Kompromisse dar hinsichtlich Verschleißschutz und Tieftemperatureigenschaften. Es wird jedoch auch deutlich, daß EMKARATE RL 32H und RL 32S bei gleicher Viskosität und vergleichbarem Verschleißschutz deutliche Unterschiede hinsichtlich der Lage der Mischungsgrenze bei 10 % Esteröl in R 134a zeigen. Die vollständigen Kurven sind in Abb. 5 dargestellt und verdeutlichen dieses.

Berechnungsmodell zu Abschätzung von Löslichkeit und Viskosität

Bei der Auswahl des geeigneten Öles ist die Kenntnis der an der Schmierstelle zu erwartenden Viskosität ein wichtiges Kriterium. Auf Basis experimentell bestimmter Daten für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte verschiedener

Kombinationen von KLEA-Kältemitteln und EMKARATE RL-Esterölen wurde hierzu ein Berechnungsmodell erarbeitet. Dieses Modell ermöglicht die Berechnung der im Esteröl gelösten Kältemittelmasse sowie der resultierenden Viskosität des jeweiligen Kältemittel-Öl-Gemisches und erlaubt damit die Abschätzung der in der Anlage zu erwartenden Verhältnisse. Für die Löslichkeit wurde dabei die Flory-Huggins-Theorie [1] herangezogen, für die Viskosität wurde das Grunberg-Nissan-Modell [2] benutzt. Die Gleichungen sind in Abb. 6 angegeben.

Die jeweiligen Wechselwirkungskoeffizienten sind temperaturabhängig und stellen im eigentlichen Sinne kurze Terme dar. Sie wurden durch Anpassung der Gleichungen an Meßwerte für verschiedene Kältemittel-Öl-Gemische ermittelt. Experimentell wurden die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte kommerziell erhältlicher Kältemittel und Kältemittelgemische mit den jeweiligen Ölen bestimmt. Dabei ist zu beachten,

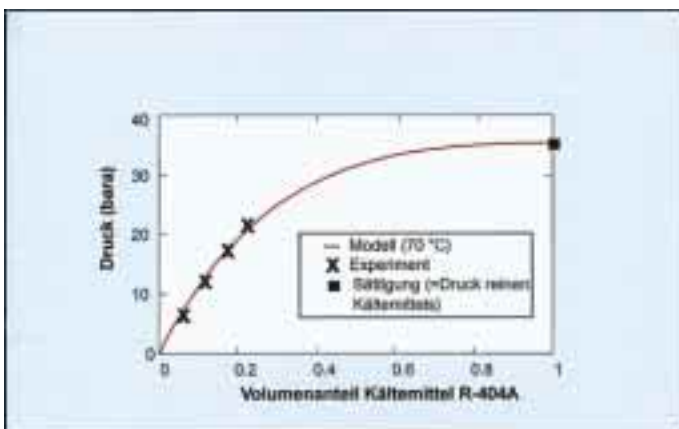


Abb. 7 Vergleich berechneter und gemessener gelöster Anteile von R 404A in EMKARATE RL 32S.

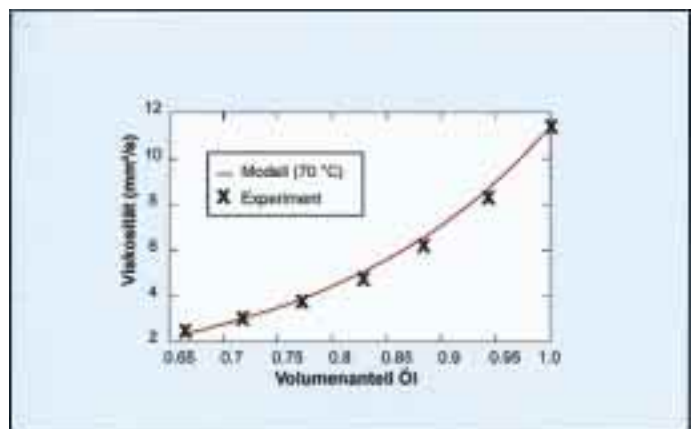


Abb. 8 Vergleich berechneter und gemessener Viskositäten des Systems EMKARATE RL 32S – R 404A.

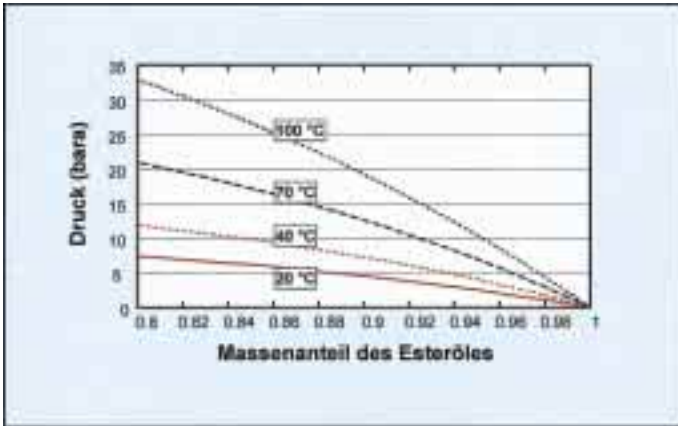


Abb. 9 Berechnete Löslichkeit von R 404A in EMKARATE RL 32S.

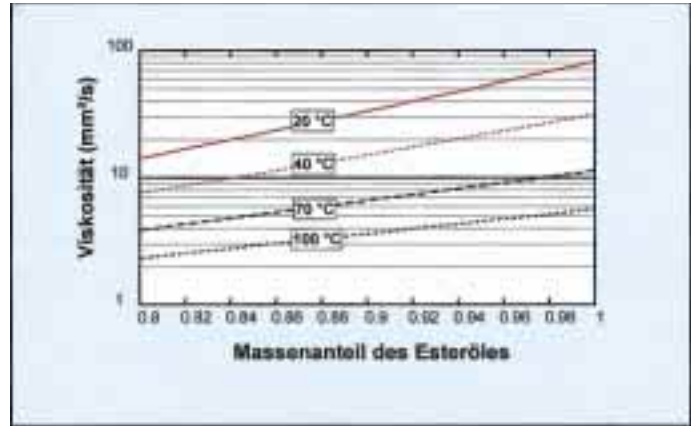


Abb. 10 Berechnete Viskositäten von R 404A und EMKARATE RL 32S.

daß Messungen mit Kältemittelgemischen mit einem Kältemittel-Überschuß durchgeführt werden, um Konzentrationsverschiebungen durch unterschiedliche Löslichkeit der Gemischkomponenten im Öl auszuschließen. Die mit diesen Modellen errechneten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit gemessenen Werten. Abb. 7 zeigt für das System R 404A/EMKARATE RL 32S einen Vergleich der berechneten und gemessenen Kältemittelanteile im Öl, Abb. 8 zeigt berechnete und gemessene Werte für die resultierende Viskosität des gleichen Gemisches. Der Vergleich zeigt, daß die Berechnungsmodelle eine in der Praxis völlig ausreichende Voraussage über die gelösten Kältemittelanteile

und darüber hinaus über die zu erwartenden Viskositäten des Kältemittel-Esteröl-Gemisches erlauben. Sie bieten somit eine wertvolle Entscheidungshilfe bei der Auswahl der geeigneten Öltype. Eine praktische Anwendung des Modells ist in den Abb. 9 und Abb. 10 illustriert. Für verschiedenste Druck- und Temperaturwerte sind die resultierenden Löslichkeiten und Viskositäten graphisch dargestellt.

Zusammenfassung

Die prinzipiellen Charakteristika von Löslichkeit und Mischbarkeit von Kältemittel-Esteröl-Gemischen wurden dargestellt und die Struktur-Wirkungsbeziehung anhand verschiedener Esteröly-

pen diskutiert. Zur Sicherstellung eines ausreichenden Öltransports ist eine vollständige Mischbarkeit nicht erforderlich, wenn eine ausreichende Löslichkeit des Kältemittels im Öl gegeben ist. Ein Berechnungsmodell zur Abschätzung der im Kältemaschinenöl gelösten Kältemittelmasse und der resultierenden Viskosität von Kältemittel-Esteröl-Gemischen wurde vorgestellt. Die damit berechneten Daten stimmen mit Meßwerten gut überein. Mit Hilfe dieses Modells lassen sich die zu erwartenden Viskositäten zahlreicher Kältemittel-Esteröl-Mischungen berechnen.

Literaturverzeichnis

- [1] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press (1953)
- [2] L. Grunberg, A. H. Nissan, Nature 164: 799 (1949).

KLEA 407C kühlt Barcelonas U-Bahn

Die Transportes Metropolitanos de Barcelona (TMB) hat das Kältemittel der Klimaanlage von zwei Passagierzügen ausgetauscht. KLEA 407C ersetzt HFCKW R 22. Der positive energetische Wirkungsgrad und die Sicherheitsaspekte von KLEA 407C haben die TMB veranlaßt, die Umrüstung 40 weiterer Züge in Erwägung zu ziehen. KLEA 407C kam im Jahre 1996 erstmals in Klimaanlage von Eisenbahnwaggons in London, Hongkong, China und Taiwan zum Einsatz. Als Reaktion auf das Verbot von HFCKW in neuen Eisenbahn-Kühlaggregaten rüstete TMB zehn Waggons auf Faiveley-Geräte um und wählte das Kältemittel KLEA 407C, weil es eine praktisch identische Leistung wie R 22 bietet, aber kein Ozonabbaupotential besitzt. José Aurelio Arribas, stellvertretender Leiter für Service und Material von TMB, sagte: „Wir begannen aus zwei Gründen, KLEA 407C einzusetzen. Erstens wird R 22 im Jahr 2004 nicht mehr problemlos zur Verfügung stehen und auch weit teurer sein.

Zweitens bietet uns KLEA 407C praktisch die gleiche Leistung, und wir sind sicher, daß wir die Ozonschicht nicht schädigen. Noch wichtiger ist aber, daß HFCKW der

europäischen Richtlinie CE 3093/94 zufolge in neuen Ausrüstungen nach dem 1. Januar 1998 nicht mehr im Schienentransport eingesetzt werden darf.“

KLEA 407C kühlt Barcelonas U-Bahn.

