

Schmierstoffe auf Basis synthetischer Ester, Teil 3

Esteröle für CO₂-Kälte- und Klimasysteme

Jörg Fahl, Hamburg

Dieser Beitrag über den Einsatz von Schmierstoffen in Verbindung mit dem Kältemittel CO₂ schließt an die beiden folgenden und in der KK bereits veröffentlichten Teile der Serie „Schmierstoffe auf Basis synthetischer Ester“ an:

1. Esteröle und ihre Eigenschaften, KK 4/00, Seite 40
2. Neopentylpolyolester in der Anwendung als Kältemaschinenöle, KK 8/00, Seite 36

Diese sind im Internetarchiv unter www.shk.de/kaelte zu finden.

In Kälteanlagen, die mit dem Arbeitsstoff Kohlendioxid betrieben werden, unterliegt das Schmieröl extremen mechanischen und thermischen Belastungen, dies gilt insbesondere für die transkritische Betriebsweise. Polyolesteröle sind mit CO₂ mischbar und zeichnen sich durch ihre außerordentlich hohe Stabilität aus. Aufgrund der starken Löslichkeit kommt es jedoch zu einer drastischen Viskositätsabsenkung und es können außerdem schmierungstechnische Probleme auftreten. Ziel der Arbeit war, Esteröle zu entwickeln, die bestimmte physikalische und fluiddynamische Eigenschaften mit Kohlendioxid aufweisen.

Hauptsächlich aus ökologischen Gründen wurde die Verwendung des altbekannten Kältemittels Kohlendioxid (R744) in den letzten Jahren wieder in Betracht gezogen. Im Rahmen des europäischen Förderprojekts „RACE“ der Automobilindustrie ist ein geeignetes System zur Klimatisierung von Pkw mit Kohlendioxid entwickelt worden [1]. Heute wird CO₂ nicht nur in der Fahrzeugklimatisierung, sondern auch in der Transportkälte als zukünftiger Arbeitsstoff und somit als Nachfolgekandidat für R 134a diskutiert [2]. Eine mögliche Verwendung für Wärmepumpenanlagen wurde erfolgreich in mehreren Entwicklungsprojekten getestet [3, 4]. Wegen seiner guten thermodynamischen Eigenschaften eignet sich Kohlendioxid vor allem auch für Tiefkühl-Kaskadensysteme, die in der großgewerblichen und industriellen Kältetechnik Einsatz finden könnten. In diesen Anwendungen ist eine vollständige Mischbarkeit zwischen Schmierstoff und CO₂ auch bei tiefen Temperaturen erforderlich.

In den ersten Versuchsverdichtern transkritisch betriebener Klimasysteme wurden mit marktüblichen Polyolesterölen schwerwiegende Schmierungsprobleme beobachtet. Durch das hohe Druckniveau bedingt wird eine beträchtliche Menge an CO₂ im Schmierstoff gelöst, wodurch es zu einem drastischen Abfall

zum Autor

**Dipl.-Ing.
Jörg Fahl,**
Leiter Forschung
und Anwendungstechnik
Kältemaschinenöle,
FUCHS DEA
Schmierstoffe
GmbH & Co. KG,
Betrieb Hamburg



der Ölviskosität kommt. Diese Verdünnungseffekte können durch Verwendung entsprechend hochviskoser Schmierstoffe nur bedingt kompensiert werden, da infolge zu hoher Viskositäten die ausreichende Ölrückführung aus dem Verdampfer nicht immer gewährleistet ist. Zudem weisen Untersuchungen mit unterkritisch betriebenen Hubkolbenverdichtern darauf hin, daß trotz ausreichender Gemischviskosität eine ungewöhnlich hohe Beanspruchung im Bereich der Mischreibung vorliegt [5]. Wegen der extrem hohen Druckbelastungen sind Lager mit sehr hoher Tragfähigkeit und besten Notlaufeigenschaften erforderlich [6]. Bild 1 zeigt Bauteile eines Hubkolben-

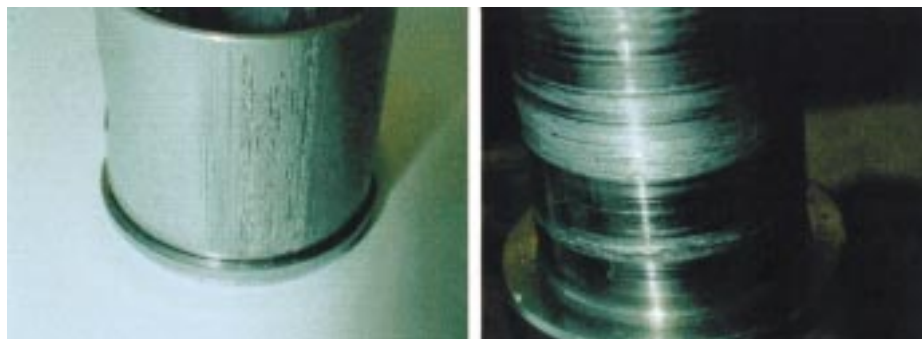


Bild 1 Kolben und Kurbelwelle nach wenigen Betriebsstunden mit CO₂

verdichters, der nur wenige Stunden mit CO₂ und einem herkömmlichen synthetischen Polyolesteröl betrieben wurde. Verschleißerscheinungen als Folge von Mangelschmierung sind hier deutlich zu erkennen. Aus diesen Gründen sind konstruktive Maßnahmen an Verdichtern und die Entwicklung neuer Schmierstoffe notwendig.

Der Entwicklung geeigneter Schmierstoffe liegen je nach Anwendung unterschiedliche Kriterien zu Grunde:

- Außerordentlich gute Schmierungseigenschaften
- Hohes Lasttragevermögen
- Günstiges VT-Verhalten
- Hohe thermische und chemische Stabilität (Klimaanlagen)
- Mischbarkeit bei tiefen Temperaturen (Kaskadensysteme)
- Auf die Anwendung abgestimmtes Löslichkeitsverhalten
- Günstige Tieftemperaturfließeigenschaften

Im Hinblick auf den Gesamtwirkungsgrad ist ein günstiges Löslichkeitsverhalten zwischen Öl und CO₂ wünschenswert. Bei Klimasystemen mit einem niederdruckseitigen Sammler (Bild 2) ist eine bestimmte Dichtecharakteristik des Öls unter dem Einfluß von CO₂ erforderlich, damit sich das Öl immer am Boden des Sammlers absetzt [7]. Wegen ihrer vergleichsweise niedrigen Dichten sind Poly- α -Olefine (PAO), Alkylaromaten und Mineralöle hier nicht geeignet. Synthetische Ether- und Ester-Schmierstoffe besitzen dagegen entsprechend höhere Molekulargewichte und werden für diese Anwendungen favorisiert.

Bei der Suche nach geeigneten Basisölen wurden neben verschiedenen Polyolesterverbindungen auch neue Polymeresterderivate betrachtet. Dazu wurden

unterschiedliche Versuchsöle synthetisiert und deren physikalische und fluid-dynamische Eigenschaften mit Kohlendioxid untersucht.

Chemischer Aufbau

Die in der Kältetechnik verwendeten Polyolesteröle (POE) sind mit polaren FKW-Kältemitteln mischbar und zeichnen sich durch ihre thermische Stabilität und ihre hervorragenden Schmierungseigenschaften aus. Die chemischen Strukturen und Eigenschaften solcher Esteröle sind in [9] ausführlich beschrieben. Unter Polymerestern (PME) werden hier Copolymere ungesättigter Dicarbonsäureester mit α -Olefinen gemäß Bild 3 verstanden:

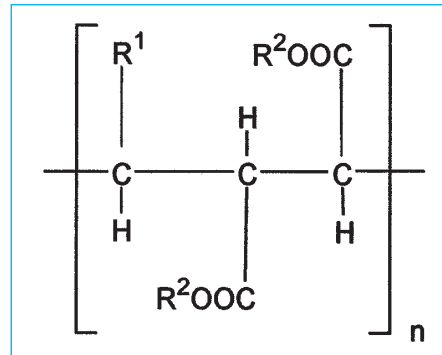


Bild 3 Polymerester

Bild 5 α , β -ungesättigte Dicarbonsäuren

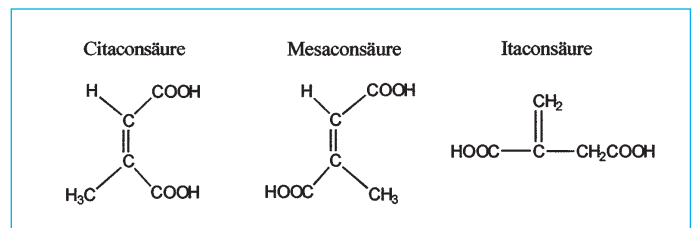
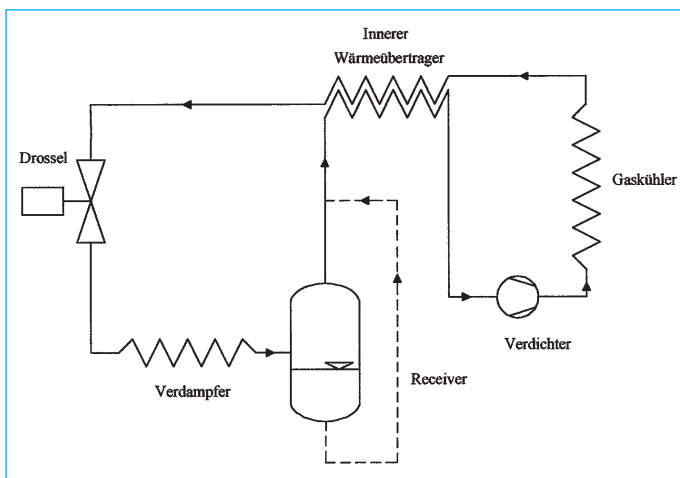


Bild 2 Prinzip eines transkritisch betriebenes CO₂-Klimasystems mit Niederdruck-Receiver [1]



Wegen ihrer guten Polymerisierbarkeit eignen sich ungesättigte 1,4-Dicarbonsäurederivate, wie z. B. Maleinsäure und Fumarsäure, zur Herstellung von Polymerestern. Bild 4 zeigt die Struktur der cis-konfigurierten Maleinsäure, die durch Erhitzen in wässriger Mineralsäure zur thermodynamisch stabileren Fumarsäure übergeht.

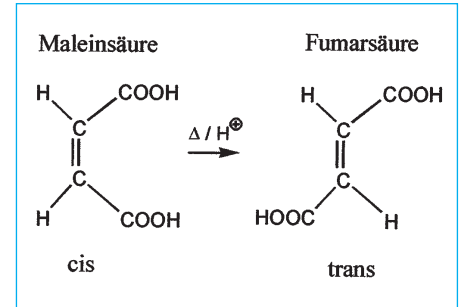


Bild 4 α , β -ungesättigte 1,4-Dicarbonsäuren

Weitere Dicarbonsäuren, die sich als Comonomere zur Polymerisation eignen, sind Citaconsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure (Bild 5).

Zunächst werden die Säuren mit einem einwertigen C₃-C₁₀ Alkohol (z. B. Propanol) verestert. Bei der anschließenden Polymerisation werden die Dicarbonsäureester mit C₁₀- bis C₁₆- α -

Olefinen verknüpft. Auf diese Weise lassen sich je nach Anzahl und Verhältnis zwischen Estergruppen und olefinischen Ketten Kohlenwasserstoff-Verbindungen mit unterschiedlicher Polarität herstellen. Derartige Polymerester zeichnen sich durch ein hervorragendes Lasttragevermögen und hohe Stabilität aus. Bisher wurden solche Esterverbindungen vorwiegend als Zusätze in Schmierstoffen verwendet.

Eigenschaften der Versuchsfluide

Um den Einfluß der Struktur auf die physikalischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden verschiedene Polymeresterverbindungen synthetisiert. Die Untersuchung der Versuchsmuster ergab ein hervorragendes tribologisches Verhalten und eine wunschgemäß hohe thermische und hydrolytische Stabilität. Alle Versuchsöle zeigten in Gegenwart von CO₂ eine hohe chemische Stabilität. Aufgrund ihres chemischen Aufbaus

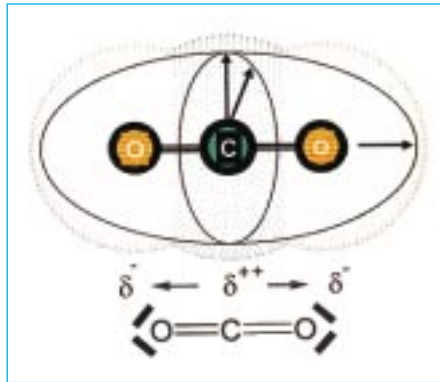


Bild 6 Molekülstruktur von Kohlendioxid

Untersuchungen des Phasenverhaltens unpolarer Schmierstoffe, wie Poly- α -Olefine (PAO), Mineralöle (M) und Alkylaromaten (AB), mit flüssigem CO₂ zeigen breite Mischungslücken im für die Anwendung relevanten Temperatur- und Konzentrationsbereich. Auch PAG-Öle verhalten sich trotz ihrer relativ hohen Polarität ähnlich. Im Gegensatz dazu sind Polyolester nahezu vollständig mischbar.

Um den Einfluß der Molekülstruktur näher zu untersuchen, werden zunächst Polyolester intensiver betrachtet. Dazu wurden Mischungslücken mit flüssigem CO₂ und verschiedenen Monocarbonsäureestern auf Basis von Dipentaerythrit bestimmt. Erwartungsgemäß sind alle untersuchten POE mit CO₂ mischbar. POE 2 zeigte sogar eine vollständige Mischbarkeit bis zu Temperaturen von -50 °C im gesamten Konzentrationsbereich. Demnach könnte sich dieser Ester gut für Tieftemperatur-Anwendungen eignen. Bild 7 zeigt die Molekülstruktur eines Polyolesters.

Durch eine zu hohe Löslichkeit können jedoch unerwünschte Verdünnungs- und Entgasungseffekte hervorgerufen werden. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen für transkritische Betriebsbedingungen sollten auch Esteröle mit einer niedrigeren Löslichkeit entwickelt werden. Dazu wurden gezielt mehrere Versuchsfluide synthetisiert und das Phasenverhalten mit CO₂ untersucht. Das Mischungsdiagramm

Synth. Ester

Produkt	Dichte		kinematische Viskosität		Visk.-index	Pour Point
	ρ	ν	ν	ν		
	kg/m ³	mm ² /s	mm ² /s	mm ² /s	VI	PP
	15 °C	40 °C	100 °C		-	°C
Polyolester						
POE 1	974	170,0	17,2	108	-30	
POE 2	1006	80,0	9,9	105	-39	
POE 3	1010	52,5	8,7	143	-51	
Polymerester (Entwicklungsprodukte)						
PME 1	1006	290,0	26,0	120	-39	
PME 2	936	119,0	15,7	140	-24	
PME 3	931	134,1	17,3	143	-24	
PME 4	908	136,8	17,2	137	-27	

Tabelle Stoffdaten der Versuchsöle

besitzen die beschriebenen Polymerester neben einem günstigen VT-Verhalten neben einem günstigen VT-Verhalten und guten Kältefließigenschaften entsprechend hohe Molekulargewichte. Die physikalischen Daten sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Löslichkeitsverhalten

Das Löslichkeitsverhalten zwischen Öl und Kältemittel hängt vom chemischen Aufbau der beteiligten Komponenten ab. Mineralöle und synthetische Poly- α -Olefine sind unpolare Verbindungen. Dagegen sind sowohl Etheröle (z. B. PAG) und auch Esteröle (z. B. POE) als vergleichsweise polar einzustufen. Bestimmte POE und PAG sind mit polaren FKW-Kältemitteln wie R 134a und R 407C ausreichend gut mischbar [10]. Bild 6 zeigt die symmetrische Molekülstruktur von Kohlendioxid:

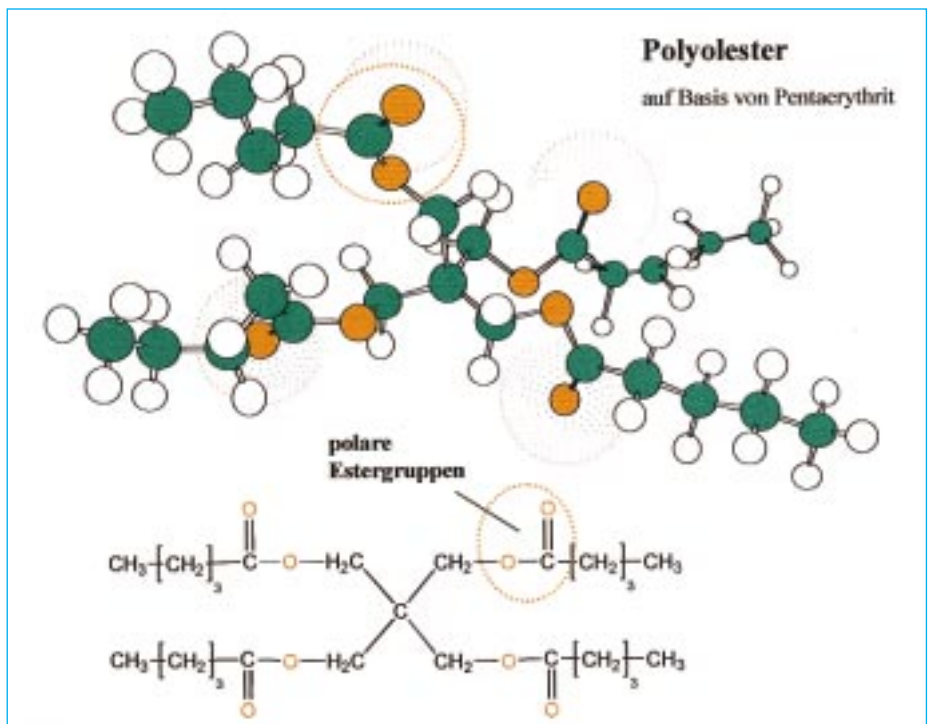


Bild 7 Polyolester einer n-C₅-Säure

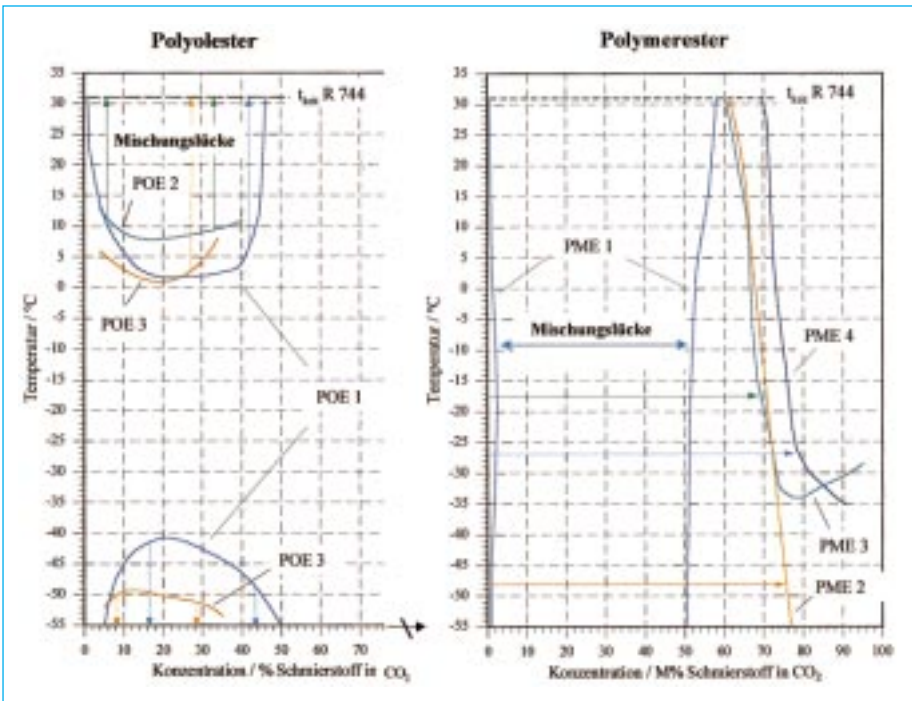


Bild 8 Mischungsverhalten unterschiedlicher Ester mit CO₂

in Bild 8 zeigt Löslichkeitsgrenzkurven unterschiedlich aufgebauter Polyol- und Polymerester.

Im Vergleich relativ gut mischbaren Polyolestern POE 1-3 zeigen die Polymerester PME 1-4 eine deutlich geringere Löslichkeit (Mischungslücke endet bei hohen Ölkonzentrationen von etwa 50–80 Gew.-%). Der Ester PME 1 ist bei niedrigen Ölkonzentrationen im flüssigen CO₂ mischbar. Die Polymerester unterscheiden sich in ihrem Phasenverhalten deutlich von den Polyolestern. Die Untersuchungen zeigen, daß die CO₂-Löslichkeit mit Zunahme an α -Olefinen im Polymer sinkt und mit höherem Esteranteil zunimmt. In Abhängigkeit vom Anteil der olefinischen Strukturen und ihrer Kettenlänge sinkt die Polarität und damit auch die Löslichkeit mit CO₂. Analog nimmt die Löslichkeit mit steigender Anzahl an Estergruppen zu.

Das Löslichkeitsverhalten zwischen Schmierstoff und CO₂ wirkt sich auf die Viskosität und damit auch auf die tribologischen Eigenschaften aus. Zur Berechnung der Lagerdimensionierung ist die Kenntnis der Gemischviskosität notwendig. Bild 9 zeigt entsprechende Viskositätskurven eines Entwicklungsprodukts auf Basis von Polymerestern.

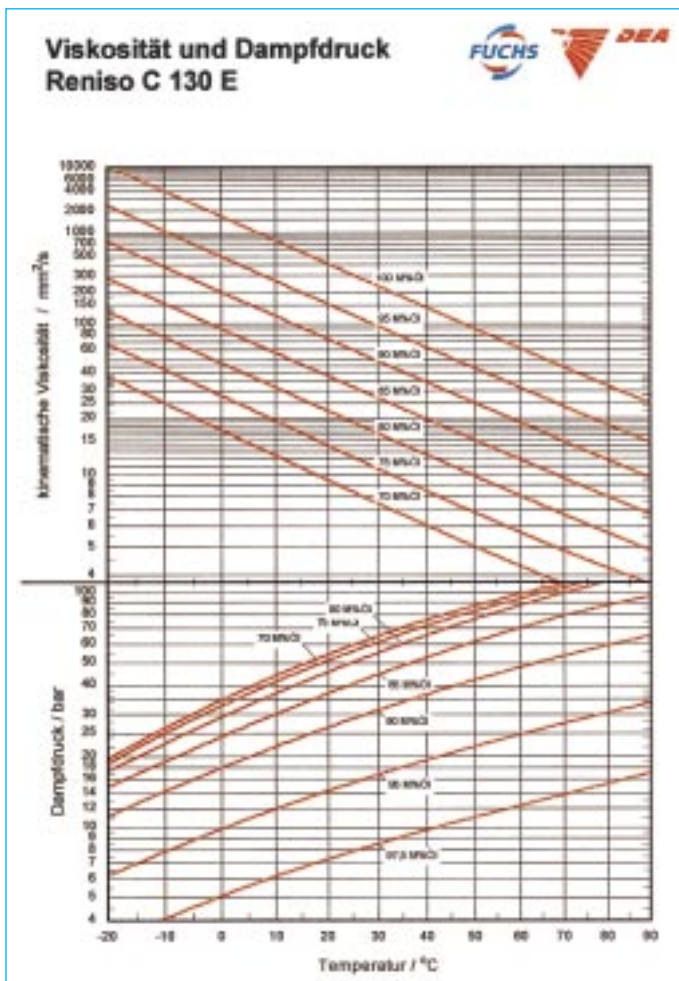


Bild 9 Viskositätskurven eines Polymeresteröls unter Einfluß von Kohlendioxid

Ergebnisse

Es wurden neuartige Polymeresterverbindungen synthetisiert und deren physikalische Eigenschaften untersucht. Die Versuchsmuster zeichnen sich durch eine hohe Stabilität und günstige Schmierungseigenschaften aus. Weitere vorteilhafte Eigenschaften sind ein günstiges VT-Verhalten ($VI > 120$) und günstige Kältefließigenschaften.

Die chemische Struktur der untersuchten Esteröle bestimmt die physikalisch-chemischen Eigenschaften mit Kohlendioxid. Da das Löslichkeitsverhalten auf intra- und intermolekularen Wechselwirkungen beruht, spielen nicht nur elektrophysikalische Eigenschaften wie Polarität und Polarisierbarkeit eine wichtige Rolle, sondern auch die Größe und Beweglichkeit der Moleküle und damit die Ausrichtbarkeit im Molekülverband. Das Löslichkeitsverhalten mit Kohlendioxid kann durch die Anzahl und den Ort (Stellung) der Estergruppen gezielt beeinflusst werden. Von großer Bedeutung sind dabei auch sterische Effekte. Zur Veranschaulichung zeigt Bild 10 die dreidimensionale Struktur eines Polymeresters auf Basis von Maleinsäure, Butanol und 1-Dodecen.

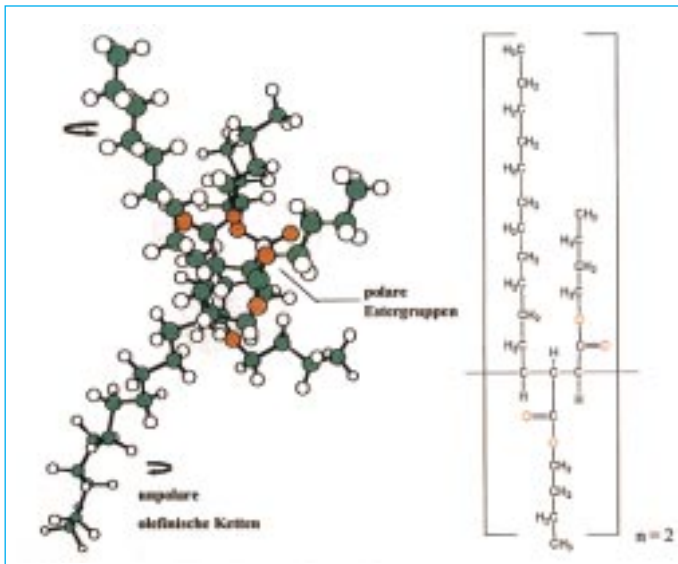


Bild 10 Malein-säuredibutylester, copolymerisiert mit C₁₂-α-Olefinen

Zusammenfassung

Bestimmte Polyolesteröle sind mit CO₂ nahezu vollständig mischbar und eignen sich dadurch für Anwendungen in Tieftemperatur-Kaskaden [11]. In Systemen mit transkritischer Betriebsweise können jedoch tribologische Probleme auftreten, die vor allem auf eine zu starke Löslichkeit und daraus resultierende Verdünnungs- und Entgasungseffekte zurückzuführen sind. Im Rahmen von Entwicklungsarbeiten wurden thermisch und chemisch stabile Polymeresterverbindungen synthetisiert, die eine vergleichsweise niedrigere Löslichkeit mit Kohlendioxid besitzen

[12]. Erste Erfahrungen mit solchen Schmierstoffen in Versuchsanlagen sind vielversprechend, jedoch sind für eine abschließende Beurteilung weitere Prüfstandsversuche und praxisgerechte Kompressor-entests notwendig. Zur Zeit werden die beschriebenen Polymerester-Schmierstoffe unter anderem in transkritisch betriebenen Bus-Klimasystemen und neuartigen Wärmepumpensystemen für Trocknungsprozesse erprobt [13].

Nach den bisherigen Erkenntnissen ist also davon auszugehen, daß es sich für die verschiedenen Anwendungsbereiche von CO₂ um sehr unterschiedlich formulierte Schmierstoffe handeln wird. □

Literatur

- [1] RACE Refrigeration and Automotive Climate Systems unter Environmental Aspects, Proj. BRE2-CT94-0555, EUCAR/EU
- [2] Sonnekalb, M.; Köhler, J.: Transportkühlung mit CO₂ als Kältemittel in einem transkritischen Kreisprozeß KK Die Kälte- und Klimatechnik 51 (1998) 8, S. 537-543
- [3] COHEPS Energy efficient and environmental friendly heat pumping systems using CO₂ as working fluid, Contract JOE3-CT95-0006, Final report, 1999
- [4] Li, D.; Robinson, D. M.; Groll, E. A.: Performance of A Carbon Dioxide-Based Environmental Control Unit for the U.S. Army, 4th IIR-Gustaf Lorentzen Conf. on Natural Working Fluids Purdue University, West Lafayette (2000)
- [5] Mall, K.: Linde AG, persönliche Mitteilungen Köln, (1999)
- [6] Renz, H.: Semi-Hermetic Reciprocating and Screw Compressors for Carbon Dioxide Cascade Systems, 20th International Congress of Refrigeration, IIR/IIF, Sydney (1999)
- [7] Wertenbach, J.; Maue, J.; Volz, W.: CO₂ Refrigeration Systems in Automobile Air-Conditioning Proc. International Conf. on Ozone Protection Technologies, Washington (1996) S. 855-864
- [8] Lorentzen, G.: Patent WO 90 07683
- [9] Fahl, J.: Esteröle und ihre Eigenschaften KK Die Kälte- und Klimatechnik 53 (2000) 4, S. 40-45
- [10] Fahl, J.: Neopentylpolyester in der Anwendung als Kältemaschinenöle, KK Die Kälte- und Klimatechnik 53 (2000) 8, S. 36-41
- [11] RWE-DEA Patent DE 197 19 132 A1
- [12] RWE-DEA Patent DE 198 35 226 A1
- [13] Klöckner, K.; Schmidt, E.; Steimle, F.: Carbon Dioxide as Working Fluid in Drying Heat Pumps International Journal of Refrigeration, Vol. 23 (2000)