(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 014 552 A1** 2006.09.28

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2005 014 552.3**
(22) Anmeldetag: **24.03.2005**
(43) Offenlegungstag: **28.09.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C09K 5/04*** (2006.01)

(71) Anmelder:
Technische Universität Dresden, 01069 Dresden, DE

(74) Vertreter:
Dr. Heyner & Dr. Sperling Patentanwälte, 01277 Dresden

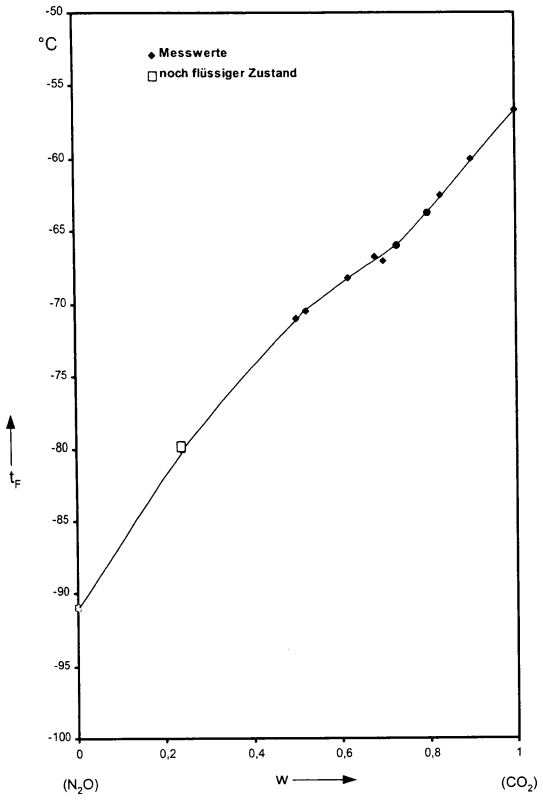
(72) Erfinder:
Kraus, Wolf Eberhard, Dr. Ing., 01187 Dresden, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Natürliches Zweistoffkältemittel**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein natürliches Zweistoffkältemittel, bestehend aus 50 Masse-% bis 95 Masse-% Kohlendioxid in Kombination mit Distickstoffoxid. Der Einsatz des neuen natürlichen Zweistoffkältemittels CO_2/N_2O in der unteren Stufe von Kaskadenkälteanlagen oder analogen Verbundschaltungen mit einem größtmöglichen Anteil von CO_2 in der jeweiligen Mischung in Abhängigkeit von der verlangten Verdampfungstemperatur ermöglicht, die positiven Eigenschaften des Kohlendioxids in dem für reines CO_2 sonst nicht zugängigen Bereich von -55°C bis -70°C nutzbar zu machen. Durch die Zumischung von N_2O wird der Erstarrungsbeginn gesenkt, so dass das natürliche Zweistoffkältemittel CO_2/N_2O als Arbeitsstoff für Kompressionskältemaschinen, bevorzugt in Kaskadenschaltung, im Verdampfungstemperaturbereich -55°C bis -70°C einsetzbar ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein natürliches Zweistoffkältemittel, welches zur Kälteerzeugung in Kompressionskälteanlagen einsetzbar ist. Man unterscheidet bei der Kälteerzeugung Anlagentechnik und Kältemittel hinsichtlich des Temperaturbereiches der erzeugten Kälte.

Stand der Technik

[0002] Zur Kälteerzeugung im Temperaturbereich unterhalb von –55°C werden Kaskadenkälteanlagen verwendet, die in der unteren Stufe mit den Kältemitteln Trifluormethan CHF_3 (R23), dem azeotropen Gemisch CHF_3/C_2F_6 (R508) oder Ethan C_2H_6 (R170) betrieben werden. Im Gebiet unmittelbar darüber, also für Verdampfungstemperaturen zwischen ungefähr –40°C und –55°C, haben sich derartige Kaskadenschaltungen mit Kohlendioxid CO_2 (R744), insbesondere für große Leistungen im industriellen Bereich, bewährt und werden in zunehmendem Maß angewendet.

[0003] Im Hinblick auf die sich ändernden gesetzlichen Bestimmungen zum Einsatz fluorierter Gase und das Verwendungsverbot von chlorierten Stoffen ist seit längerer Zeit eine Tendenz zu natürlichen Kältemitteln zu verzeichnen. Insbesondere ist dabei das Kältemittel Kohlendioxid von Interesse, welches bereits eine jahrzehntelange Tradition als Kältemittel, beispielsweise in Schiftskälteanlagen, hatte.

[0004] Bedingt durch die Tripeltemperatur des CO_2 von –56,6°C ist ein Einsatz in Kaskadenschaltungen unterhalb von rund –55°C für reines Kohlendioxid allerdings nicht mehr möglich. Es besteht dann die Gefahr, dass das Fluid nach bzw. im Drosselventil zu erstarren beginnt und der Kreislauf blockiert wird.

[0005] Die erheblichen Vorzüge von CO_2 (ungiftig, nicht brennbar, keinerlei Umweltbelastungen, Naturstoffe, Ablassen aus der Anlage nach DIN EN 378 gestattet, außerordentlich hohe volumenstrombezogene Kälteleistung, günstiger Wärmeübergang, niedriger Preis, bereits nachgewiesene Kostenvorteile solcher Kälteanlagen) sind daher für Anwendungsfälle, in denen eine tiefere Temperatur verlangt wird, nicht mehr nutzbar.

[0006] Thermodynamisch sowie prozesstechnisch geeignete Kältemittel, wie die aufgeführten R23 und R508 (R23/R116), sind so genannte Treibhausgase. Sie haben ein sehr hohes Treibhauspotenzial, welches durch den GWP-Wert (Global Warming Potential) ausgedrückt wird. Dieser Wert beträgt im Zeithorizont 100 Jahre für beide Arbeitsmittel, das ist das rund 12000fache bezogen auf CO_2. Ethan liegt in dieser Hinsicht zwar lediglich bei ca. 10, ist jedoch brennbar und explosibel.

[0007] Somit sind im Stand der Technik Bemühungen bekannt, durch Zugabe weiterer Komponenten Kältemittelgemische mit Kohlendioxid auch unterhalb der Temperatur von –55°C einsetzen zu können.

[0008] Aus der DD 233 047 A3 ist ein Mehrstoffkältemittelgemisch mit einem Anteil von Kohlendioxid von 5 % bis 45 % bekannt, bei dem als weitere Komponenten R22 mit einem Anteil von 3 bis 95 %, R142 mit einem Anteil von 25 % bis 75 und einem restlichen Anteil von R12 dem Kohlendioxid zugesetzt werden. Bereits aus den angegebenen Verhältnissen der Komponenten zueinander ist zu erkennen, dass die günstigen Eigenschaften des Kohlendioxids nicht in einem größeren Umfang zum Tragen kommen. Darüber hinaus sind Kältemittelbestandteile vorgesehen, die nach heutigen gesetzlichen Bestimmungen nicht mehr eingesetzt werden dürfen.

[0009] Weiterhin ist aus der DE 41 16 274 A1 ein umweltfreundliches Kältemittel für Kältemaschinen oder Wärmepumpen bekannt, welches aus einem Gemisch aus Kohlendioxid und mindestens einem teilfluorierten Kohlenwasserstoff besteht. Dieses Gemisch ist als Ersatzstoff für die bekannten Kältemittel aus Fluorchlorkohlenwasserstoffen, insbesondere für das Kältemittel R22 und auch für das Kältemittel R502 sowie für das Kältemittel R13B1, vorgesehen. Nachteilig an diesem Stand der Technik ist, dass mehrere Komponenten erforderlich sind und weiterhin, dass fluorierte Kohlenwasserstoffe mit einem hohen GWP vorgesehen sind. Darüber hinaus liegen die typischen Anwendungsbedingungen von Ersatzkältemittelgemischen für R22 auch in einem Temperaturbereich oberhalb von –55°C.

Aufgabenstellung

[0010] Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Kältemittelgemisch zur Verfügung zu stellen, welches ungiftig und nicht brennbar ist und unerhebliche Umweltbelastungen bei der Benutzung verursacht. Weiterhin soll das Kältemittel eine hohe volumenstrombezogene Kälteleistung, einen günstigen Wärmeübergang und einen

niedrigen Preis aufweisen sowie auch für Einsatzgebiete unterhalb von –55°C geeignet sein.

[0011] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein natürliches Zweistoffkältemittel gelöst, welches aus 50 Masse-% bis 95 Masse-% Kohlendioxid in Kombination mit Distickstoffoxid besteht.

[0012] Bevorzugt wird die Aufgabe durch ein Zweistoffkältemittel gelöst, welches 70 Masse-% bis 85 Masse-% Kohlendioxid und korrespondierend 30 Masse-% bis 15 Masse-% Distickstoffoxid enthält.

[0013] Ebenso wird der Erfindungsgedanke nicht verlassen, wenn ein Zweistoffkältemittel mit 80 Masse-% Kohlendioxid und 20 Masse-% Distickstoffoxid enthaltend eingesetzt wird.

[0014] Die Verwendung eines Zweistoffkältemittels der aufgeführten Zusammensetzung erfolgt bevorzugt als Arbeitsstoff für Kompressionskälteanlagen in Kaskadenschaltung.

[0015] Vorteilhaft ist, dass technische, ökonomische und ökologische Vorteile mit der Anwendung des Zweistoffkältemittels verbunden sind.

[0016] Die Konzeption der Erfindung besteht darin, dass die hervorragenden Eigenschaften von Kohlendioxid als Kältemittel und seine Eigenschaft als Naturstoff für die Nutzung erhalten bleiben. Insofern besteht die Lösung der Erfindung konzeptionell darin, Kohlendioxid als Hauptkomponente für ein Kältemittelgemisch zu verwenden. Besonders vorteilhaft ist, dass das Kältemittelgemisch aus lediglich zwei Komponenten besteht, was die Handhabbarkeit des Gemischs erheblich vereinfacht.

[0017] Der Einsatz des neuen natürlichen Zweistoffkältemittels CO_2/N_2O in der unteren Stufe von Kaskadenkälteanlagen oder analogen Verbundschaltungen mit einem größtmöglichen Anteil von CO_2 in der jeweiligen Mischung in Abhängigkeit von der verlangten Verdampfungstemperatur ermöglicht, die positiven Eigenschaften des Kohlendioxid in dem für reines CO_2 sonst nicht zugängigen Bereich von –55°C bis –70°C nutzbar zu machen. Durch die Zumischung von N_2O wird der Erstarrungsbeginn gesenkt, so dass das natürliche Zweistoffkältemittel CO_2/N_2O als Arbeitsstoff für Kompressionskältemaschinen, bevorzugt in Kaskadenschaltung, im Verdampfungstemperaturbereich –55°C bis –70°C einsetzbar ist.

[0018] Das erfindungsgemäße binäre Gemisch aus zwei Naturstoffen soll die kältetechnische Kurzbezeichnung R744M tragen.

[0019] Es wurde gefunden, dass dieses Gemisch in seinen verschiedenen Mischungsverhältnissen mit dem reinen CO_2 sehr ähnliche kältetechnische Parameter hat, im flüssigen Zustand vollständig mischbar ist und mit wachsenden N_2O-Anteil sinkende Erstarrungstemperaturen aufweist. Es bleibt somit bei immer tieferen Temperaturen flüssig und verdampfbar.

[0020] Das reine Distickstoffoxid N_2O (R744A) als Kältemittel ist stofflich nicht so gut geeignet wie CO_2. Es ist eine in der Atmosphäre gleichfalls vorhandene natürliche Substanz. Der GWP-Wert liegt bei rund 300, allerdings sind wegen der enormen natürlichen und anthropogenen Emissionen Leckagen aus Anlagen praktisch ohne Treibhauseffekt einzuschätzen. Nach theoretischen Prozessberechnungen mit diesem Stoff als Kältemittel ergeben sich leichte Vorteile bei der Energieeffizienz und ein etwas geringeres Prozessdruckverhältnis. Nachteilig an dem Stoff als Einstoffkältemittel ist, dass es im Stand der Technik keine Erfahrungen mit dem Kältemaschinenbetrieb gibt.

[0021] Somit wurde überraschenderweise mit einer umfangreichen Suche nach einem geeigneten Mischungspartner, wie beispielsweise den niedrig siedenden Stoffen Xenon, Trifluormethan, Hexafluorethan, dem Gemisch beider – R508, Schwefelhexafluorid, Dimethylether und einigen hoch siedenden Beimischungen, wie Methylacetat, Isopropanol, Methylcyclopentan, Aceton, Esteröl, gefunden, dass eine Kombination von Kohlendioxid und Distickstoffoxid zu einem erfindungsgemäß und vorteilhaft einsetzbaren Zweistoffkältemittel führt.

Ausführungsbeispiel

[0022] Grundlage der Erfindung ist der aufwändig experimentell gefundene Zusammenhang zwischen Temperatur, Druck und Zusammensetzung im Phasengleichgewicht von Dampf, Flüssigkeit und Festkörper. In der folgenden Tabelle sind auszugsweise Temperaturwerte des Erstarrungsbeginns t_F für einen steigenden N_2O-Gehalt aufgeführt (Masseanteile in Prozent).

CO_2/N_2O	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
t_F in °C	-60	-63	-66	-68	-71

[0023] In Fig. 1 ist der Zusammenhang des Erstarrungsbeginns t_F vom Masseanteil w in $kgCO_2/kg(CO_2+N_2O)$ dargestellt.

[0024] Die Fig. 2.1 bis Fig. 2.5 zeigen Siededruckverläufe als wesentlichen Teil der jeweiligen Phasengleichgewichte flüssig-dampfförmig.

[0025] Es wird die Abhängigkeit des Siededrucks p der flüssigen Phase von der Temperatur t und dem Masseanteil w in kg CO_2/kg Gemisch dargestellt, wobei als Temperaturen –10,5; –20,6; –46,2; –51,0 und –61,0°C dargestellt sind.

[0026] Für die Anwendung des erfindungsgemäßen Zweistoffkältemittels wird die minimale Verdampfungstemperatur im Betrieb der Kälteanlage jeweils mit einem Sicherheitsabstand von 1 K gewählt. Selbst bei Erreichen des Gefrierbeginns einer erfindungsgemäßen Mischung ist dies nicht sofort mit einem kompletten Ausfrieren des Kohlendioxids verbunden, da die Erstarrung im Gegensatz zu dem reinen Stoff in einer Temperaturzone erfolgt.

[0027] Es wurde außerdem vorteilhafterweise gefunden, dass die Mischungen eine Dampfdruckerhöhung gegenüber dem idealen Verhalten (nach Raoult-Dalton) aufweisen. Im Temperaturbereich von –70°C bis ca. –30°C gibt es sogar Azeotropismus. Die azeotropen Zusammensetzungen liegen dabei zwischen rund 70 % und 85 % Masseanteil CO_2. Dies beeinflusst wesentliche kältetechnische Parameter günstig. Zum anderen sind die erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Zweistoffkältemittel wie Einstoffkältemittel zu handhaben. Konzentrationsunterschiede zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase sowie der Temperaturgleit der isobaren Verdampfung oder Kondensation sind vernachlässigbar klein. Das bedeutet einen großen Vorteil für die Auslegung, die Konstruktion, den Betrieb und die Füllung von Anlagen.

[0028] Die allgemeine Erfahrung sowie die Messungen bis 20°C erlauben den Schluss, dass Temperatur- oder Konzentrationsdifferenzen der Phasenumwandlung vernachlässigbar klein sind. Dies trifft um so mehr zu, je näher die Zusammensetzung am reinen CO_2 mit w = 1 bzw. 100 % liegt. Im azeotropen Zustand sind sie natürlich exakt Null.

[0029] Insgesamt ist festzustellen, dass die erfindungsgemäß vorgeschlagene und beanspruchte Mischung als Zweistoffkältemittel in der Handhabung bei der Erst- und Nachfüllung einer Anlage sowie Betrieb, was das Verhalten des Gemischs im Kreislauf und die Stoffeigenschaften betrifft, keinerlei Probleme bereitet. Das Zweistoffkältemittel ist somit vorteilhaft wie das Einstoffkältemittel CO_2 mit einer herabgesetzten Erstarrungstemperatur zu betrachten.

[0030] Besonders vorteilhaft ist, dass die Zumischung von N_2O prozessmäßig sogar noch geringfügige Vorteile bietet. So ist mit einer Absenkung der Verdichtungsendtemperatur, einem Anstieg der volumetrischen Kälteleistung und der Leistungszahl zu rechnen, wozu in Fig. 3 eine Tabelle mit relevanten Prozesswerten angegeben ist.

Patentansprüche

1. Natürliches Zweistoffkältemittel, bestehend aus 50 Masse-% bis 95 Massse-% Kohlendioxid in Kombination mit Distickstoffoxid.

2. Zweistoffkältemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass 70 Masse-% bis 85 Masse-% Kohlendioxid und korrespondierend 30 Masse-% bis 15 Masse-% Distickstoffoxid enthalten sind.

3. Zweistoffkältemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 80 Masse-% Kohlendioxid und 20 Masse-% Distickstoffoxid enthalten sind.

4. Verwendung eines Zweistoffkältemittels nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Arbeitsstoff für Kompressionskälteanlagen in Kaskadenschaltung.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

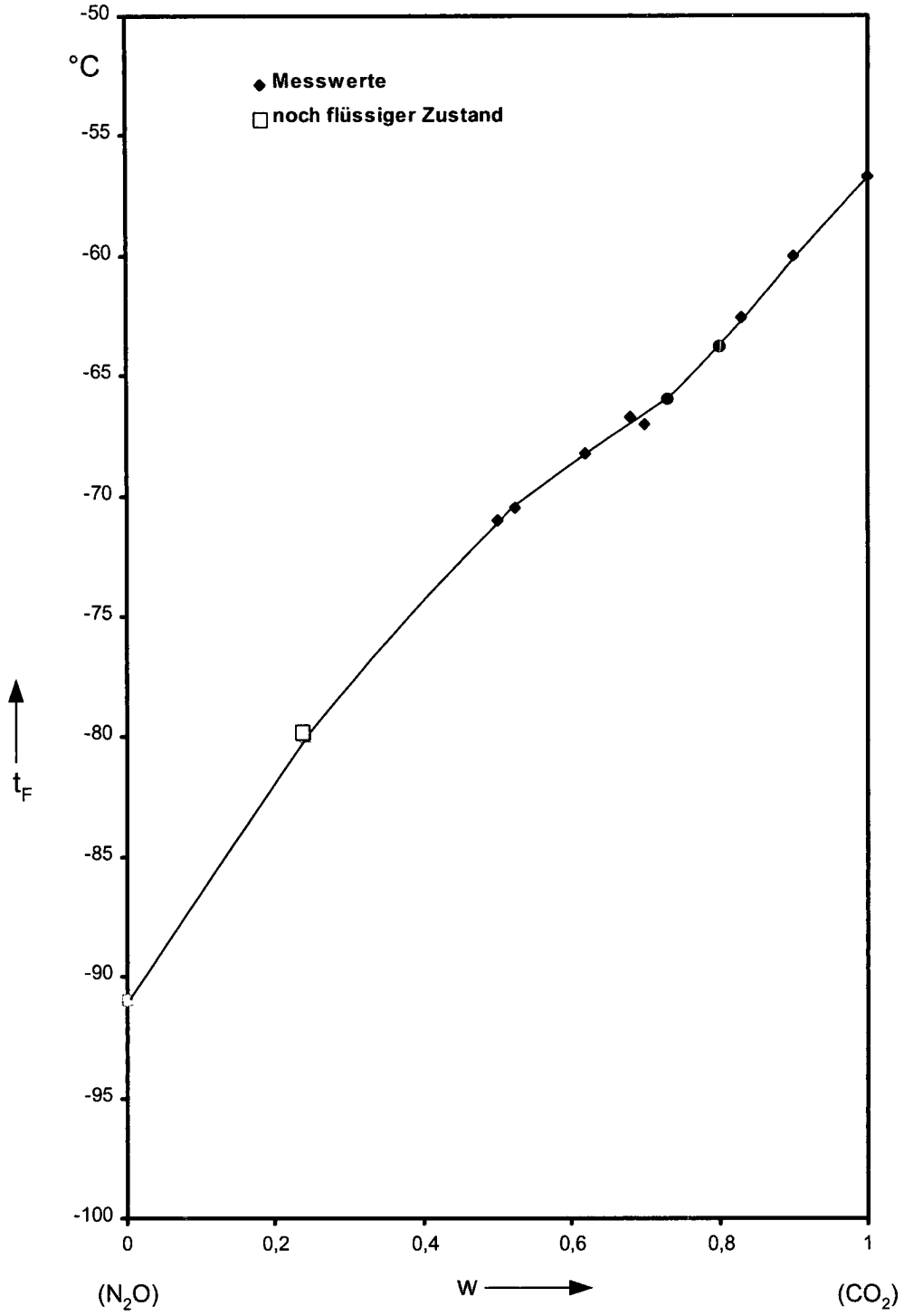
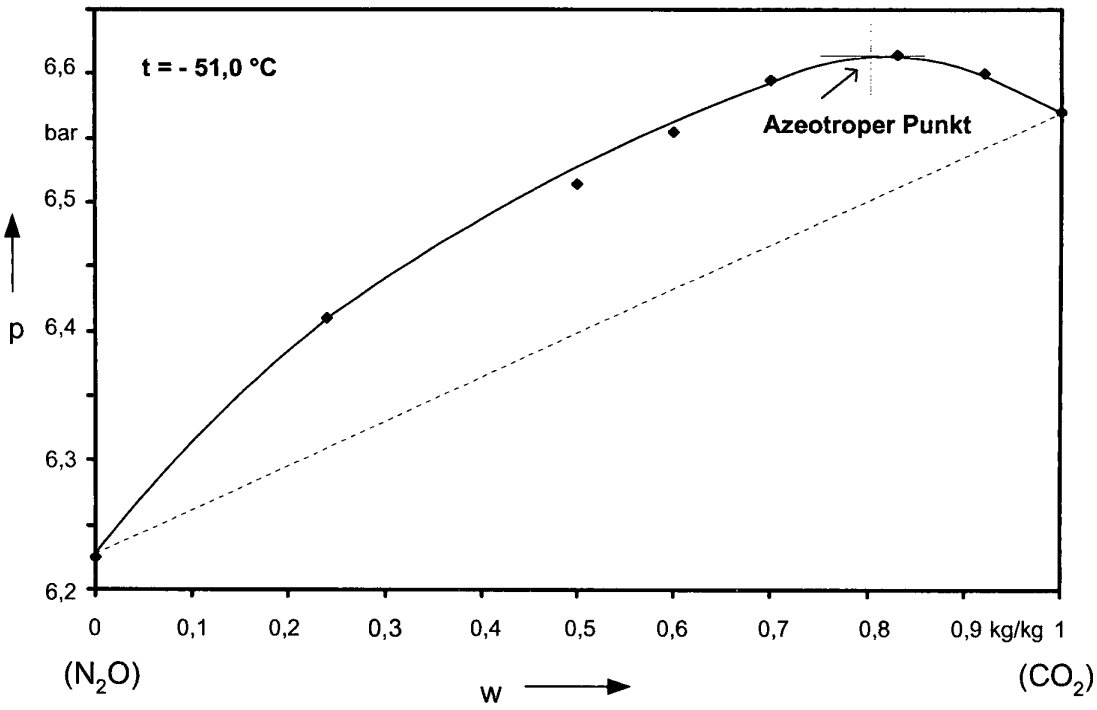


Fig. 1

Fig. 2.1


t = - 51,0 °C
Azeotroper Punkt
6,6
bar
6,5
p
6,4
6,3
6,2
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9 kg/kg 1
(N2O)
w
(CO2)

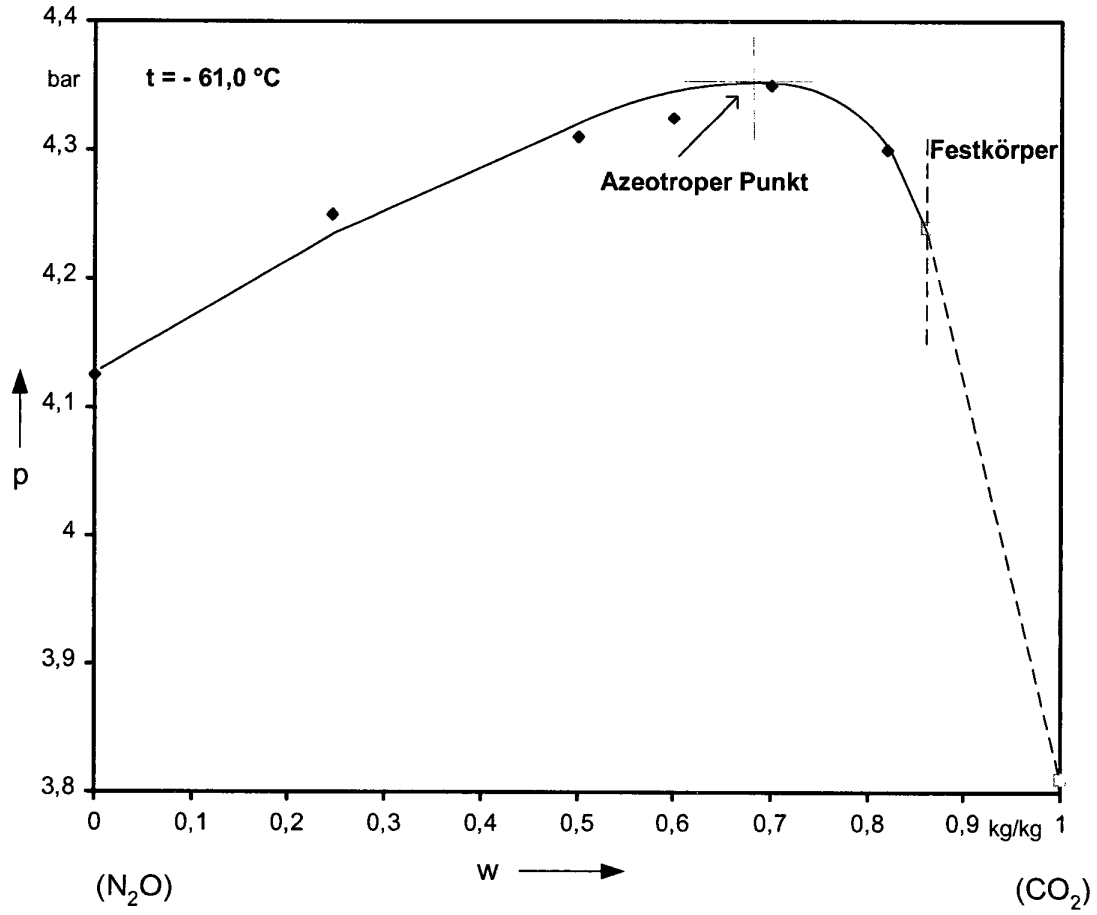

t = - 61,0 °C
Azeotroper Punkt
Festkörper
4,4
bar
4,3
4,2
p
4,1
4
3,9
3,8
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9 kg/kg 1
(N2O)
w
(CO2)

Fig. 2.2

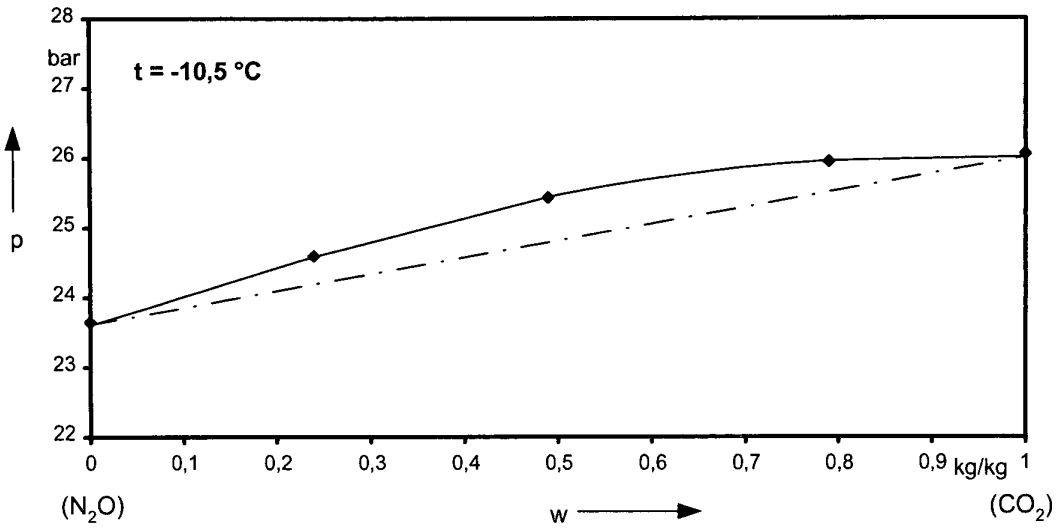


Fig. 2.3

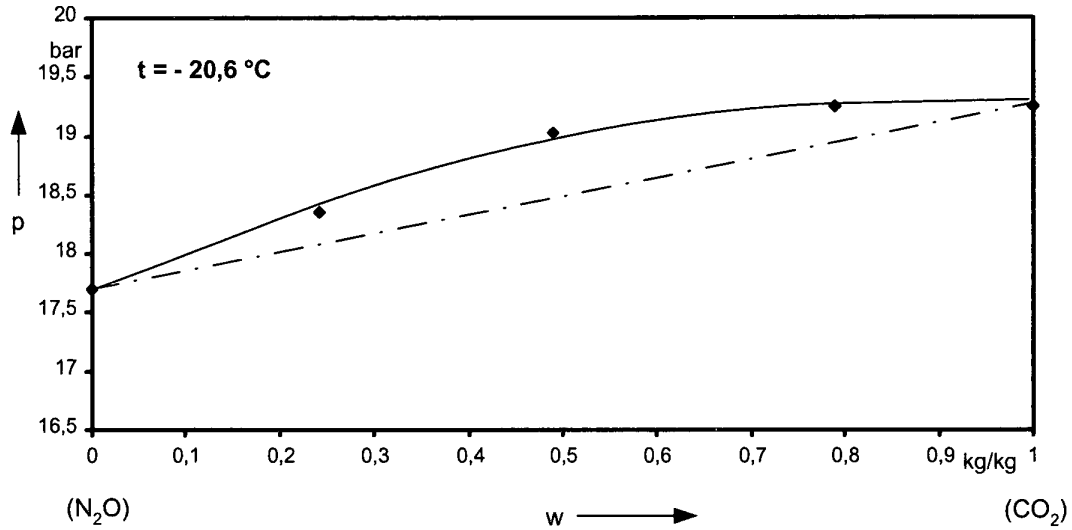


Fig. 2.4

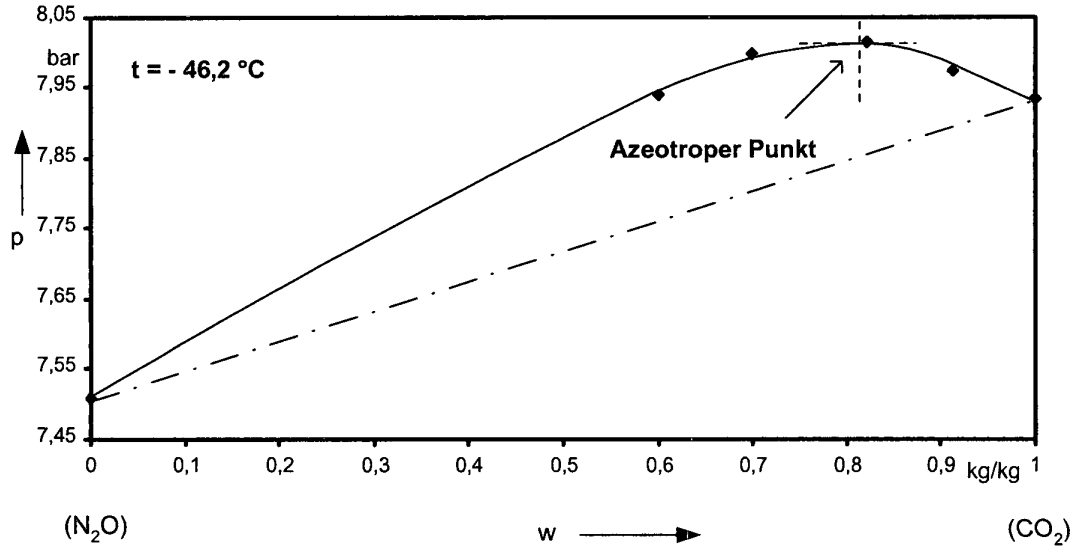


Fig. 2.5

Prozesswerte	N_2O (R744A) w = 0	CO_2/N_2O (R744M) w = 0,8	CO_2 (R744) w = 1
Kondensationsdruck p_c (bar)	20,87	≈ 22,8	22,91
Verdampfungsdruck p_o (bar)	5,32	5,6	5,54
Druckverhältnis p_c/p_o	3,92	≈ 4,1	4,14
Verdichtungsendtemperatur t (°C)	23		35
Spezifische Kälteleistung q_0 (kJ/kg)	256,2		265,7
Volumetrische Kälteleistung $q_{o,v}$ ($kJ/m^{3)}$	3644		3896
Theoretische Leistungszahl ε_{th} $\varepsilon_{th} = q_o/w_{t,s} = Q_o/P_{th}$	4,44		4,20
GWP	300	61	1 (0)

Fig. 3