

# Experimenteller Vergleich von R1224yd(Z) und R1233zd(E) in einer HTWP

Cordin Arpagaus\*, Stefan S. Bertsch

NTB Interstaatliche Hochschule für Technik Buchs, Institut für Energiesysteme IES,  
Werdenbergstrasse 4, 9471 Buchs, Schweiz  
[cordin.apagaus@ntb.ch](mailto:cordin.apagaus@ntb.ch)

\* Korrespondenzautor

## Kurzfassung

Hochtemperatur-Wärmepumpen (HTWP) mit Vorlauftemperaturen von 100 bis 160 °C werden in den kommenden Jahren zunehmend auf den Markt kommen, insbesondere für Trocknungs-, Sterilisations- und Verdampfungsprozesse in der Lebensmittel- und Chemieindustrie. Es gibt umfangreiche Forschungsarbeiten zur Prüfung neuer umweltfreundlicher Kältemittel mit niedrigem GWP für den Einsatz in HTWP. Neben natürlichen Kältemitteln sind die synthetischen Hydrochlorfluorolefine (HCFO) R1224yd(Z) und R1233zd(E) (GWP < 1) geeignete Ersatzstoffe für die Fluorkohlenwasserstoffe (HFKW) R245fa und R365mfc.

Diese Studie untersucht die experimentelle Leistungsfähigkeit von R1224yd(Z) und R1233zd(E) als Drop-In-Test in einer Labor-HTWP mit 5 bis 10 kW Heizleistung. Die entwickelte Wärmepumpe ist einstufig aufgebaut, arbeitet mit einem drehzahlgeregelten Kolbenverdichter und enthält einen stufenlos einstellbaren internen Wärmeübertrager (IHX) zur Überhitzungsregelung. Die Leistungsdaten wurden bei 30, 50 und 70 K Temperaturhub (40 bis 80 °C Wärmequelle, 80 bis 150 °C Wärmesenke) gemessen.

Die Integration eines IHX in den Wärmepumpenzyklus steigerte den Wirkungsgrad und die Heizleistung über das gesamte Betriebskennfeld deutlich. Die experimentellen Ergebnisse mit R1224yd(Z) bei W60/W110 zeigen einen COP von 2,8 (Basiszyklus) und 3,2 bei IHX-Integration (+14%). Die gemessenen COP-Daten von R1224yd(Z) waren mit R1233zd(E) vergleichbar. Die Abweichungen lagen innerhalb der Messunsicherheit von  $\pm 0,2$  COP. Der Drop-In-Test zeigte, dass die Heizleistung von R1224yd(Z) im Durchschnitt 9% höher war als mit R1233zd(E). Darüber hinaus hat ein größerer Temperaturgleit auf der Wärmesenke von 5 auf 25 K den COP um +9% weiter erhöht, was bei Prozessen mit niedrigen Rücklauftemperaturen vorteilhaft ist. Wie erwartet, nahmen die COP-Werte mit zunehmendem Temperaturhub ab und entsprachen einem durchschnittlichen Carnot-Wirkungsgrad von 37% für R1224yd(Z) und 39% für R1233zd(E) mit dem IHX-Zyklus.

Insgesamt sind die experimentellen Ergebnisse von R1224yd(Z) und R1233zd(E) vielversprechend für den Einsatz in HTWP. Die entwickelte Labor-HTWP ermöglicht es in Zukunft weitere alternative HFO- und HCFO-Kältemittel zu testen.

## Stichwörter:

Hochtemperatur-Wärmepumpe, Kältemittel, HCFO, R1224yd(Z), R1233zd(E)

## 1 Einleitung

Das Angebot an elektrisch angetriebenen Hochtemperaturwärmepumpen (HTWP) für industrielle Anwendungen ist in den letzten Jahren stetig gewachsen. Am Markt sind mindestens 26 industrielle HTWP-Produkte erhältlich, die Wärme bei Senkentemperaturen von 90 bis 160 °C liefern können [1–4]. Wärmepumpen dieses Typs sind in einem breiten Spektrum an Wärmeleistungen von 20 kW bis 20 MW erhältlich. Um eine Schlüsselrolle bei der Dekarbonisierung und Elektrifizierung des Industriesektors zu spielen wird diese Technologie voraussichtlich in den kommenden Jahren weiter kommerzialisiert. Durch den Umstieg von fossilen Brennstoffen auf erneuerbare Energien und die Steigerung der Energie- und Ressourceneffizienz kann der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck deutlich reduziert werden.

Der Einsatz industrieller HTWP ist besonders interessant für Anwendungen der Wärmerückgewinnung und für verschiedene industrielle Prozesse wie Trocknen, Dampferzeugung, Sterilisation, Papierherstellung oder Lebensmittelzubereitung. Aus Forschungssicht wird die HTWP-Technologie weiterentwickelt und die Grenzen der Vorlauftemperaturen und Leistungskennzahlen weiter erforscht. Darüber hinaus eignen sich auch Multi-Temperatur-Wärmepumpensysteme zur Nutzung mehrerer Wärmequellen und -senken mit unterschiedlichen Temperaturniveaus, um die Systemeffizienz weiter zu erhöhen [5].

Derzeit laufen verschiedene experimentelle F&E-Projekte auf internationaler Ebene, um HTWP vom Labormaßstab in die Industrie zu bringen. Die Hauptforschungsziele sind: (1) Ausdehnung der Grenzen der Wärmequellen- und Senkentemperaturen auf höhere Niveaus, (2) Verbesserung der Wärmepumpeneffizienz (COP) durch mehrstufige Zyklen und ölfreie Kompressoren, (3) Entwicklung von temperaturrestistenten Komponenten wie Kompressoren und Ventile, und (4) Entwicklung und Prüfung neuer umweltfreundlicher synthetischer Kältemittel mit niedrigem Treibhauseffekt (GWP).

Die teilfluorierten Kohlenwasserstoffe (HFKW) R134a, R245fa und R365mfc haben einen GWP von 1'300, 858 und 804 [6], und sind in den meisten Industrieländern mit einem „Phase-down“, d.h. Reduktion von Produktion und Verbrauch, konfrontiert. In Europa verbietet die F-Gase-Verordnung [7] die Verwendung und verringert die Marktverfügbarkeit von Treibhausgasen. Eine schrittweise Reduzierung des Verbrauchs um 79% für 2030 wird angestrebt. Ab 2022 dürfen in neuen gewerblichen Wärmepumpen nur noch Kältemittel mit einem mit einem GWP <150 eingesetzt werden. In der Schweiz ist die zulässige Verwendung von Kältemitteln in der Chemikalien-Risikoreduktion-Verordnung (ChemRRV) geregelt und industrielle Wärmepumpen mit einer (Kälte)-Leistung von >600 kW sind vom HFKW-Verbot betroffen.

Natürliche Kältemittel wie Wasser (R718) [8–10], CO<sub>2</sub> (R744), Ammoniak (R717), oder Kohlenwasserstoffe wie Butan (R600) [11–13], Propan (R290) oder Pentan (R601) [14] sind vielversprechende umweltfreundliche Ersatzstoffe. Allerdings sind spezielle Ausführungen des Wärmepumpenzyklus mit mehrstufiger Verdichtung (z.B. Brüdenkompression) oder ausgeklügelte Sicherheitsmaßnahmen aufgrund der Brennbarkeit (A3) nötig, was die Systemkosten erhöhen kann.

In den letzten Jahren wurde die 4. Generation neuer synthetischer Kältemittel bestehend aus verschiedenen Hydrofluorolefine (HFO) und Hydrochlorfluorolefine (HCFO) entwickelt, welche sehr niedrige GWPs aufweisen, nicht brennbar sind und ein großes Potenzial für den Einsatz als Kältemittel in HTWP haben. Die thermodynamischen Eigenschaften dieser synthetischen Kältemittel wie R1336mzz(Z), R1233zd(E) und R1224yd(Z) erlauben einen Wärmepumpenbetrieb bei Kondensationstemperaturen von 140 bis zu 160 °C [15,16]. Obwohl HCFO-Kältemittel wie R1233zd(E) und R1224yd(Z) ein Chloratom in ihrer Struktur enthalten und nicht den gesetzlichen Anforderungen des Montreal-Protokolls (Ozonabbaupotenzial ODP von Null) entsprechen, gibt es nationale Vorschriften, wie die Schweizerische ChemRRV (Anhang 2.10 Ziffer 2.2 Absatz 6), welche die Verwendung von HCFO-Kältemitteln mit einem OPD <0,0005 (wie zum Beispiel die Kältemittel R1233zd(E) oder R1224yd(Z)) seit dem 1. Juni 2019 erlauben.

An der NTB Buchs wurde im Rahmen des SCCER-EIP-Projekts eine HTWP im Labormaßstab entwickelt [17]. Die HTWP ist einstufig aufgebaut, arbeitet mit einem Hubkolbenverdichter mit variabler Drehzahl und enthält einen stufenlos zuschaltbaren internen Wärmetauscher (IHX) zur Überhitzungsregelung. Ein viskoses POE-Öl (173 mm<sup>2</sup>/s bei 40 °C) wurde verwendet, um eine ausreichende Schmierung bei hohen Temperaturen mit den Kältemitteln zu erreichen. Die Grundfunktionalität der HTWP und erste experimentelle Ergebnisse mit R1233zd(E) und R1336mzz(Z) wurden bereits an der DKV-Tagung 2018 in Aachen [18] und in anderen Konferenzbeiträgen von Arpagaus et al. [19–23] beschrieben.

Ziel dieser Studie ist es, die Effizienz von R1224yd(Z) (AMOLEA®1224yd, AGC Chemicals) und R1233zd(E) (Solstice®zd von Honeywell) in derselben HTWP Laboranlage mittels einem Drop-In-Test experimentell zu untersuchen. Ausgehend von einem Referenzpunkt bei W60/W110 (50 K Temperaturhub) wird mittels einer Parameterstudie das Betriebskennfeld (Heizleistung und COP in Abhängigkeit des Temperaturhubs) der Wärmepumpe im Bereich von 30 bis 80 °C Wärmequellen- und 70 bis 150 °C Senkentemperatur gemessen. Zudem wird zu Beginn eine Übersicht über die thermophysikalischen, umwelt- und sicherheitsrelevanten Aspekte der Kältemittel gegeben und das Systemdesign der HTWP Laboranlage vorgestellt.

In Tabelle 1 sind die wesentlichen thermodynamischen, umwelttechnischen und sicherheitstechnischen Eigenschaften der untersuchten HFO / HCFO-Kältemittel R1336mzz(Z), R1233zd(E), R1224yd(Z) im Vergleich zu HFKW R245fa aufgeführt.

**Tabelle 1:** Thermophysikalische, Umwelt- und Sicherheitseigenschaften von R1224yd(Z), R1233zd(E), R1336mzz(Z) und R245fa, welche für die HTWP-Anwendung geeignet sind [6,24–39].

Kältemittel	R1224yd(Z)	R1233zd(E)	R1336mzz(Z)	R245fa
Produkt (Hersteller)	Amolea™1224yd (AGC Chemicals) [24,31]	Solstice®zd (Honeywell) [29] Forane®HTS 1233zd (ARKEMA) [30]	Opteon™ MZ (Chemours)	Genetron®245fa (Honeywell)
Molekularstruktur	Z-CF <sub>3</sub> -CF=CHCl	E-CF <sub>3</sub> -CH=CHCl	Z-CF <sub>3</sub> -CH=CHCF <sub>3</sub>	CHF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>
Siedepunkt bei 1,013 bar [°C]	14,6	18,0	33,4	14,9
Kritische Temperatur [°C]	155,5	165,6	171,3	154,0
Kritischer Druck in bar	33,4	35,7	29,0	36,5
GWP <sub>100</sub> (CO <sub>2</sub> = 1, 100 Jahre) [-]	0,88 [35]	1 [6], <5 [38]	2 [6]	858 [6]
ODP (CFC-11 = 1)	0,00023 [35]	0,00034 [39]; 0,00030 [38]	0	0
Lebensdauer in Atmosphäre (Tage)	20 [35]	~14 [28]; 26 [6]; 36 [38]; 40,4 [39]	22 [6]	7,7 Jahre [25]
LC50 (Ratte, 4 h) [ppm v/v]	>213'000	120'000	102'900	>203'000
Arbeitsplatzgrenzwert (OEL) [ppm v/v]	1'000	800	500	300
Sicherheitsgruppe nach ASHRAE 34 (A1 = nicht brennbar)	A1	A1	A1	B1
Endprodukte beim Abbau in der Atmosphäre [27]	CF <sub>3</sub> C(O)OH, CO <sub>2</sub> , HF	CO <sub>2</sub> , HF, HCl	CO <sub>2</sub> , HF	CO <sub>2</sub> , HF
Molare Ausbeute an TFA beim Abbau in der Atmosphäre	ähnliche Struktur wie R1234yf mit potenziellem Abbau zu TFA	~ 2% [38]	< 20 % [26]	< 10 % [25]

R1233zd (E) hat eine kritische Temperatur von 165,6 °C und einen kritischen Druck von 36,2 bar und ist unter dem Markennamen Solstice®zd von Honeywell [29] oder als Forane®HTS 1233zd von ARKEMA [30] erhältlich. Obwohl R1233zd(E) ein Chloratom enthält, das sich möglicherweise an der katalytischen Zerstörung der Ozonschicht beteiligen kann, ist die atmosphärische Lebensdauer ausreichend kurz, d.h. etwa 14 Tage [28] oder 40,4 Tage [39], so dass das Fluid nach dem Austreten die Stratosphäre nicht erreicht und sich damit nicht am Ozonabbau beteiligt. Je nach Studie wird von einem ODP von 0,00034 [39] oder 0,00030 [38] ausgegangen.

R1233zd(E) wird heute vorwiegend als Treibmittel für duroplastische Schaumstoffe und Aerosole verwendet. In der Klimatisierung wird es für große Kälteanlagen mit Radialverdichtern eingesetzt [40]. Für Anwendungen in HTWP und Organic-Rankine-Zyklen (ORC) wird es empfohlen. Bei hohen Betriebstemperaturen kann ein kleiner Teil von R1233zd(E) zu R1233zd(Z) isomerisieren. Wissam et al. [30] bestätigen die Wirksamkeit eines Stabilisators mit R1233zd(E) gegenüber reinem nicht stabilisiertem R1233zd(E), um die Bildung des Z-Isomers

bei hohen Temperaturen signifikant zu reduzieren. Das stabilisierte Produkt zeigte nach 14 Tagen Alterung mit Metallen und Ölen eine hohe Stabilität bei 180 °C. Bei 220°C und 14 Tagen Alterung wurde ein sehr niedriger Isomerisierungsgrad (< 0,5%) festgestellt.

Bisher gibt es nur begrenzte experimentelle Untersuchungen zur Verwendung von R1233zd (E) in HTHP-Anwendungen [41]. Erste Ergebnisse konnten auf der DKV-Tagung 2018 [18], der ICR 2019 [21] und 2<sup>nd</sup> HTHP Conference [20] mit der an der NTB Buchs entwickelten Labor-HTWP vorgestellt werden. Gegenüber einem einfachen Kreislauf führte die Integration eines IHX zu einem 15% COP-Anstieg unter W60/W110-Bedingungen [21]. Die maximal getestete Senkentemperatur betrug 150 °C, wobei im Betriebspunkt W80/W150 (70 K Temperaturhub) ein COP von 2,1 erreicht wurde.

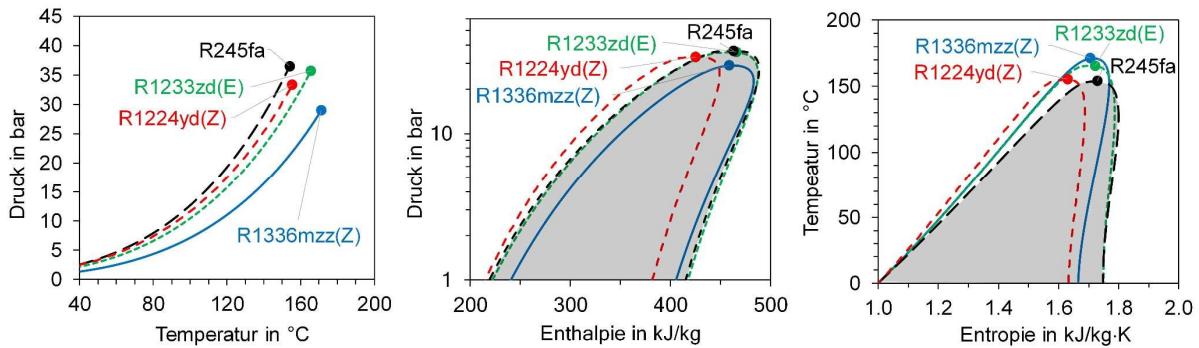
An der Universität Ulster wird eine weitere HTWP-Testanlage entwickelt, um R1233zd(E) im Rahmen des CHESTER-Projekts zu testen [41,42]. Simulationsergebnisse von Shah et al. [41] zeigten einen bis zu 8% höheren COP als mit R245fa. Weitere Untersuchungen sind im Gange, um R1233zd(E) und die Ölmischbarkeit zu testen.

R1224yd(Z) ist ein weiteres HCFO Kältemittel, das für den Einsatz in Zentrifugalkältemaschinen [24,32,34,40], zur Stromerzeugung in ORC Anwendungen [33], und in HTWP zur Abwärme Rückgewinnung entwickelt wurde [32]. AGC Chemicals (Asahi Glass) vermarktet das Produkt als Amolea™1224yd [31], wobei AMOLEA für "AGC Makes Hydrofluoro-Olefins as Alternatives" steht. R1224yd(Z) unterscheidet sich von R1233zd(E) durch eine leicht andere Molekülstruktur. Die physikalischen Eigenschaften liegen nahe bei R245fa. Die Zustandsgleichungen und Stofftransportdaten wurden durch Akasaka et al. [43] und Miyara et al. [44] evaluiert. Die kritische Temperatur liegt bei 155,5 °C und der Sättigungsdampfdruck ist etwas niedriger im Vergleich zu R245fa (etwa 13% bei 120 °C) [45]. Mit einem ODP von nahezu Null (0,00023 [35]), einem GWP von 0,88 und einer atmosphärischen Lebensdauer von 20 Tagen wird die Umweltbelastung als gering eingeschätzt [35]. Darüber hinaus ist AMOLEA™ 1224yd nicht brennbar (A1) und die Toxizität wird mit einem Arbeitsplatzgrenzwert (OEL) von 1'000 ppm angegeben [46].

Kürzlich auf der ICR 2019 Konferenz präsentierten Kaida et al. [45] erste experimentelle Ergebnisse zu R1224yd(Z) in einer kommerziellen SGH165 Wärmepumpe von KOBELCO (mit Economiser Zyklus und internem Wärmeübertrager). „Drop-In“-Tests am Betriebspunkt W50/W95 (45 K Temperaturanhebung) ergaben eine 3% höhere Heizleistung und 12 % höheren COP im Vergleich zu R245fa. Die Leistungssteigerungen wurden auf einen höheren Kältemittelmassenstrom, eine geringere Viskosität und ein geringeres erforderliches Druckverhältnis (höherer adiabatischer Verdichter Wirkungsgrad) zurückgeführt. Darüber hinaus ist R1224yd(Z) auch gut verträglich mit den gängigsten Metallen, Kunststoffen und Elastomeren [33,40,47] und es hat eine gute Mischbarkeit für verschiedene Arten von Ölen [45,47,48]. Die chemische Beständigkeit und Kompatibilität von AMOLEA™ 1224yd ist vergleichbar mit denen von R245fa. Insgesamt wurde R1224yd(Z) als geeignete R245fa-Alternative für HTWP vorgeschlagen.

R1336mmz(Z) hat mit 171,3 °C eine höhere kritische Temperatur als R1233zd(E) und R1224yd(Z). Dies erlaubt eine Kondensation bei Temperaturen bis etwa 160 °C. Chemours vermarktet R1336mzz(Z) seit 2018 unter der Marke Opteon™ MZ für HTWP in der Prozesstechnik und Sonderanwendungen im Hochtemperaturbereich. Die Sicherheitsklasse ist A1 (nicht brennbar) und das GWP liegt bei 2. Das ODP ist 0 und die Lebensdauer in der Atmosphäre beträgt nur 22 Tage [6]. Das Kältemittel ist thermisch bis 250 °C stabil und eignet sich für ORC und Anwendungen zur Wärmerückgewinnung und Dampferzeugung [49–52]. Laboruntersuchungen haben gezeigt, dass die Materialverträglichkeit gegenüber Kupfer und Stahl ähnlich gut ist wie bei R245fa. Als Schmiermittel wird hochviskoses Polyolester (POE) empfohlen, da es über weite Temperaturbereiche und Zusammensetzungen vollständig mischbar ist [50,52].

In Bild 1 sind die Dampfdruckkurven und die Druck-Enthalpie- bzw. Temperatur-Entropie-Diagramme der Kältemittel dargestellt. Die thermophysikalischen Eigenschaften wurden mit der Engineering Equation Solver Software (EES) [53] von F-Chart berechnet. In Bild 1 ist zu sehen, dass R1233zd(E) und R1224yd(Z) einen etwas niedrigeren Dampfdruck aufweisen als R245fa. Darüber hinaus zeigt die Abbildung, dass der kritische Druck von R1224yd(Z) etwa 3 bar niedriger ist als bei der R245fa, während die kritischen Temperaturen nahezu gleich sind (siehe auch Tabelle 1). Im Falle von R1233zd(E) ist der Sattdampfdruck leicht niedriger als bei R1224yd(Z), während die kritische Temperatur etwa 11 K höher ist. Das p-h Diagramm deutet darauf hin, dass R1224yd(Z) eine geringere Verdampfungsenthalpie aufweist als die anderen Fluide.



**Bild 1:** Dampfdruckkurve (p-T Diagramm), Druck-Enthalpie (p-h) und Temperatur-Entropie (T-s) Diagramme der Kältemittel R1336mzz(Z), R1233zd(E) und R1224yd(Z) im Vergleich zu R245fa (Stoffdaten aus [53]).

Ein Thema, das abgesehen vom GWP und ODP immer wieder mediale Präsenz findet, sind die Zerfallsprodukte von Kältemitteln in der Atmosphäre und deren Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt [54]. In der EU wurde dieses Thema vor allem durch die Verwendung des HFO R1234yf in Autoklimaanlagen publik. Der atmosphärische Abbau von HFCKW, HFCKW und HFO Kältemitteln wird durch Reaktion mit OH-Radikalen eingeleitet, wobei halogenierte Carbonylverbindungen entstehen, die weiter zu Flusssäure (HF), Salzsäure (HCl), Ameisensäure (HC (O) OH), oder CO<sub>2</sub> oxidiert werden und in einigen Fällen Trifluoressigsäure (TFA, CF<sub>3</sub>C(O)OH) bilden [25–27,38,55].

Zum Vergleich, die >C=C< Doppelbindung in HFO und HCFO reagiert mit OH-Radikalen zwei Größenordnungen schneller als R134a [27]. Die molare Ausbeute von TFA bei R134a beträgt beispielsweise etwa 7 bis 21%, während sie für R245fa <10% beträgt [25]. Aufgrund der langen atmosphärischen Lebensdauer von 13,4 und 7,7 Jahre [25] kann sich das gasförmige TFA in der Atmosphäre weit verbreiten, über Regenfälle zur Erde absteigen und in verschiedenen Gewässern wie Flüssen, Bächen, Seen und Feuchtgebieten, sowie „Terminal Sinks“ wie Salzseen, Playas und Ozeane ansammeln [54,55]. HF und HCl neutralisieren sich aufgrund der Pufferkapazität des Oberflächenwassers schnell [27].

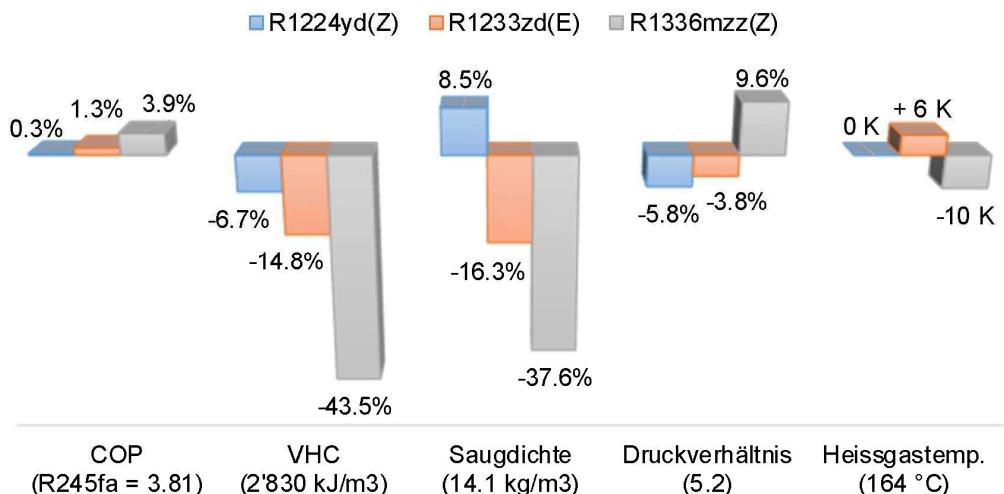
Da sich HFO und HCFO viel schneller in ihre Endprodukte zersetzen, können sie lokal am Emissionspunkt auftreten und direkte Auswirkungen haben. Die molaren Ausbeuten der TFA-Bildung aus dem Abbau hängen vom Typ Kältemittel ab [21]. Das HFO R1234yf führt zu einer 100%-igen molaren Ausbeute an TFA. Interessanterweise weisen die hier in dieser Studie für HTWP untersuchten HFO und HCFO Kältemittel nur geringe oder gar keine TFA Ausbeuten auf und haben daher eine eher vernachlässigbare Auswirkung auf die Umwelt, was vielversprechend erscheint. R1233zd(E) zerfällt zu max. 2% TFA [38], während die Ausbeute für R1336mzz(Z) (mit zwei CF<sub>3</sub>-CH= Gruppen) <20% sein dürfte [26]. Da R1224yd (Z) eine ähnliche Molekülstruktur wie R1234yf aufweist mit einer CF<sub>3</sub>-CF= Gruppe, besteht die Möglichkeit eines Abbaus zu TFA. Die molare Ausbeute wird mit 97% angegeben [56].

Die Auswirkungen von TFA auf die Umwelt wurden in verschiedenen Studien untersucht und dabei für vernachlässigbar befunden, da TFA in der Natur in großen Mengen in Ozeanen vorkommt [27,55]. In den Ozeanen sind bereits mehr als 200 Millionen Tonnen TFA aus natürlichen Quellen wie vulkanischer Aktivität vorhanden. Henne et al. [26] betrachteten beispielsweise für Europa ein Worst-Case-Scenario, dass alle Autoklimaanlagen mit R1234yf gefüllt seien, das 100% TFA als Zerfallsprodukt aufweist, und dieses emittiert wird. Dies würde eine Auswirkung von 0,04 % auf den weltweiten TFA Gehalt in den Meeren zur Folge haben, was deutlich unter dem „No-Effect-Level“ der empfindlichsten Algen liegt.

Solomon et al. [55] schätzten im schlimmsten Fall eines unregulierten Einsatzes von HFCKW, HFCKW und HFO bis 2050 mit einer zusätzlichen Menge von maxiaml 15.3 ng TFA pro Liter Meerwasser in den Ozeanen im Vergleich mit den zu Beginn des Jahrtausends vorhandenen durchschnittlichen 200 ng. Das Risiko für die Wasserorganismen wurde als vernachlässigbar eingestuft. Nichtsdestotrotz stehen die Untersuchungen der genauen Auswirkungen einer Anreicherung von TFA im Süßwasser und an Land auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt nach heutigem Kenntnisstand noch am Anfang.

## 2 Theoretischer Leistungsvergleich

Zur Bewertung des Potentials der untersuchten HCFO Kältemittel R1224yd(Z) und R1233zd(E) in einer HTWP-Anwendung wurde eine Basissimulation eines idealisierten Wärmepumpenkreislaufs in der Software EES durchgeführt [57]. Das Simulationsmodell enthält die Annahmen eines konstanten isentropen Verdichter Wirkungsgrads von 70%, 5 K Überhitzung am Verdichter Einlass, 5 K Unterkühlung, isenthalpe Expansion, stationäre Bedingungen, keine Druckverluste und keine Wärmeverluste an die Umgebung. Als Betriebspunkt wurde W60/W110 (50 K Temperaturhub) gewählt mit 10 K Temperaturspreizung auf der Wärmequelle und –senke. In Bild 2 sind die Resultate der Kältemittel R1224yd(Z), R1233zd(E) und R1336mzz(Z) relativ zu R245fa dargestellt. Die Werte in den Klammern entsprechen den Werten von R245fa.



**Bild 2:** Theoretischer Leistungsvergleich (COP, Volumetrische Heizleistung VHC, Saugdichte, Druckverhältnis und Heissgastemperatur) der Kältemittel R1224yd(Z), R1233zd(E) und R1336mzz(Z) in einem einstufigen Wärmepumpen Kreislauf relativ zu R245fa beim Betriebspunkt W60/W110, Annahmen: 5 K Überhitzung, 5 K Unterkühlung, 70% Verdichter Effizienz, Daten aus [57].

Die Daten zeigen, dass der COP und das Druckverhältnis von R1336mzz(Z) unter den untersuchten HFO- und HCFO-Kältemitteln am höchsten sind. Die Schwankung der COPs von 3,81 auf 3,96 bleibt jedoch innerhalb einiger Prozent. Die berechneten Druckverhältnisse von 4,9 bis 5,7 gelten für gängige Kompressoren als machbar. Die volumetrische Heizleistung (VHC) von R1336mzz(Z) ist aufgrund der niedrigeren Sauggasdichte erheblich niedriger als bei den anderen Kältemitteln. Dies führt in der Praxis zu größeren Kompressoren, um eine vergleichbare Heizleistung zu erzielen.

Die VHC von R1224yd(Z) und R1233zd(E) sind etwas geringer als die von R245fa und der COP von R1224yd(Z) sehr ähnlich. Die Heissgastemperaturen am Kompressor Austritt liegen im Bereich von 154 bis 172 °C und sind somit vergleichbar mit R245fa. Andererseits können zu hohe Temperaturen zur Überhitzung des Kompressor Motors und zur thermischen Zersetzung des Schmieröls führen. Als konservative Hypothese sollte die Öltemperatur 180 °C nicht überschreiten.

### 3 Experimenteller Aufbau der HTWP-Laboranlage und Testverfahren

Bild 3 veranschaulicht den Aufbau der HTWP-Laboranlage mit dem Prinzip Schema. Alle verwendeten Komponenten sind ohne Modifikationen im Handel erhältlich. Ein halbhermetischer Hubkolbenverdichter (Bitzer, 2DES-3Y New Ecoline) mit variabler Drehzahl treibt die HTWP an.

Ein externer Frequenzumrichter (Vacon 100) passt die Verdichter Drehzahl innerhalb der zulässigen Grenzen an (30 bis 60 Hz entspricht 870 bis 1'750 U/min). Ein integrierter Temperatursensor verhindert eine Überhitzung der Motorwicklungen. Die Abschalttemperatur liegt bei circa 110 °C. Der Ventilator des Kompressors war während der Experimente nicht in Betrieb.

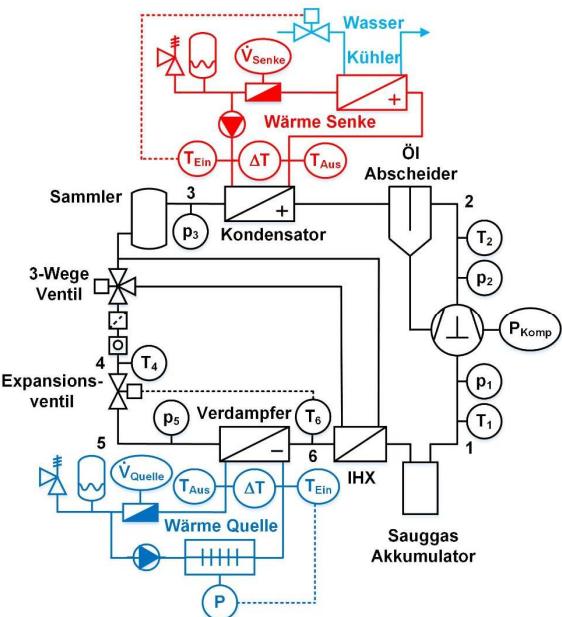
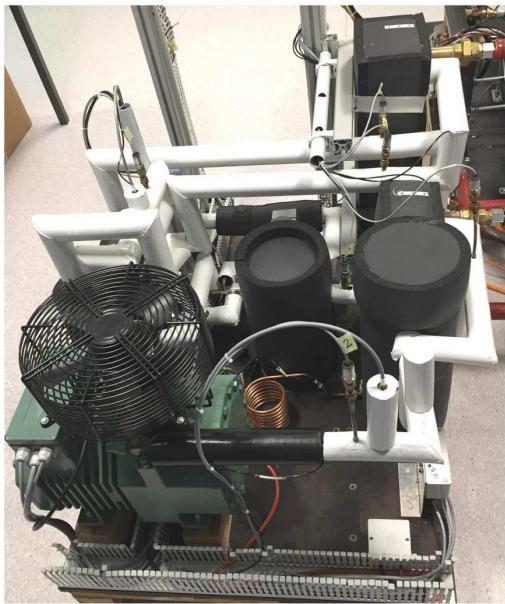


Bild 3: Experimenteller Aufbau der HTWP-Laboranlage mit Prinzip Schema.

Die HTWP besteht aus einem einfachen Wärmepumpenzyklus mit Kondensator, Verdampfer und einem IHX. Die eingesetzten Wärmeübertrager sind kompakte Plattenwärmeübertrager (SWEP) mit niedrigem Druckabfall. Der IHX überträgt die Wärme aus dem heißen flüssigen Kältemittel nach dem Kondensatoraustritt auf das Sauggas und erhöht damit die Sauggastemperatur ( $T_1$ ) und sorgt für eine ausreichende Überhitzung. Die Überhitzung zur Steuerung (PI-Regelung in LabVIEW) des Expansionsventils (Siemens, MVL661.15-0.4) wird nach dem Verdampfer bzw. vor dem IHX ( $T_6$ ) gemessen und für alle Experimente auf 5 K eingestellt.

Der Kältemittelmassenstrom durch den IHX ist über ein Drewegeventil (Siemens, M3FK15LX15) stufenlos von 0% bis 100% einstellbar. Eine Einstellung von 0% IHX entspricht dem Betrieb eines einfachen Wärmepumpenzyklus, während 100% den IHX vollständig in den Zyklus integriert.

Ein Flüssigkeitsbehälter (Bitzer FS56) dient als Kältemittelsammler nach der Kondensation und sorgt für flüssiges Kältemittel vor dem Expansionsventil. Ein Sauggasakkumulator (ESK Schultze, FA-22) verhindert das direkte Eindringen von flüssigem Kältemittel in den Verdichter. Die Füllmengen der Kältemittel R1233zd(E) und R1224yd(Z) lagen bei 4,2 kg bzw. 3,6 kg.

Um eine ausreichende Schmierung bei den hohen Betriebstemperaturen zu erreichen, wurde ein POE Öl (Fuchs, Reniso Triton SE 170) mit einer Viskosität von 173 mm<sup>2</sup>/s bei 40°C (17,6 mm<sup>2</sup>/s bei 100 °C) verwendet. Auf der Hochdruckseite ist ein Ölabscheider (Temprite, Coalecent 922M) installiert, der das Öl auffängt und über ein Kühlrohr an den Kompressor zurückleitet. Ein Sicherheitsdruckbegrenzer respektive Hochdruck/Niederdruck-Pressostat schützt den Verdichter und alle anderen Komponenten. Ein Filtertrockner ist zur Aufnahme von Restfeuchte im System integriert. Die Kupferrohre und die Kreislaufkomponenten sind mit temperaturbeständigem Armaflex®HT isoliert.

Die Eintrittstemperatur der Wärmequelle ( $T_{Quelle,Ein}$ ) kann zwischen 30 und 80 °C und die Austrittstemperatur der Senke ( $T_{Senke,aus}$ ) zwischen 70 und 150 °C eingestellt werden. Der Wärmequellenkreislauf simuliert

potenziell verfügbare Abwärme aus einem industriellen Prozess und beinhaltet eine steuerbare elektrische Heizung (Backer ELC, 10 kW), eine Wasserpumpe (Speck Pumpen, HT-AY-2251-PM.0005) mit einstellbarem Durchfluss und ein Ausdehnungsgefäß mit Sicherheitsventil. Die elektrische Heizung regelt die Eintrittstemperatur der Wärmequelle und ein Regelventil (BELIMO, 2-Wege-Zonenventil mit Drehstellglied) am Eingang des Wasserkühlers die Eintrittstemperatur der Wärmesenke in den Kondensator (beides durch PI-Regelungen in LabVIEW). Die Wärmesenke stellt eine potenzielle Anwendung dar (z.B. Dampferzeugung oder Trocknungsprozess) und beinhaltet einen Wasserkühler, der die erzeugte Wärme an die Umgebung abgibt.

Die Temperaturen werden mit Thermoelementen (Typ K, Klasse 1) gemessen, die in einem Silikonölbad von 20 bis 110 °C mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1$  K kalibriert sind. An den Ein- und Ausgängen der Wärmepumpe sind Thermoelemente mit Differenztemperaturmessung installiert. Der Durchflussmesser im Wärmesenken Kreislauf ist ein kalibrierter Coriolis-Sensor (E+H, Promass 300 F) mit einer Messabweichung von  $\pm 0,05$  %. Ein Leistungssensor (Infratek, ITL-101) misst die elektrische Leistungsaufnahme des Kompressors mit einer Genauigkeit von  $\pm 3$  %. Ein CompactRIO® von National Instruments (cRIO-9022 mit 8 Karten-Steckplätzen) in Kombination mit LabVIEW™2017myRio dient der Datenerfassung und Steuerung des Versuchsaufbaus mit einer Abtastzeit von 1 Sekunde. Weitere Details zu den Komponenten und Sensoren sind im Arpagaus et al. [19,22] beschrieben.

Nach dem Aufheizen des Wärmepumpensystems auf einen gewünschten Betriebspunkt (Wärmequellen- und Senkentemperatur) wurde eine Temperaturspreizung von  $3,0 \pm 0,1$  K auf der Quelle und  $5,0 \pm 0,1$  K auf der Senke (in Anlehnung an Norm DIN EN 14511 [58][58]) mittels der Drehzahl der Wasserpumpen (bzw. der Massenstrom) in den beiden Hydraulikkreisläufen manuell angepasst. Die HTWP wurde pro Betriebspunkt für mehrere Minuten im stationären Zustand betrieben. Für die Datenanalyse wurden Mittelwerte von mindestens fünf Minuten verwendet.

Der COP und der Gütegrad ( $\eta_{2nd}$ ) der HTWP wurden aus der gemessenen Heizleistung und der elektrischen Leistungsaufnahme des Kompressors ( $P_{Komp}$ ) nach Gl. (1) und (2) ermittelt, wobei  $\dot{m}_{H_2O}$  dem Wasserdurchfluss und  $\Delta T_{Senke}$  der Temperaturspreizung bzw. -differenz zwischen Ausgang und Eingang der Wärmesenke entspricht. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von Wasser  $c_{p,H_2O}(T)$  wurde gemäß VDI-Wärmeatlas [59] berücksichtigt. Die Messunsicherheit gemäß Fehlerfortpflanzung beträgt  $\pm 0,2$  COP.

$$COP = \dot{Q}_{Senke}/P_{Komp} = (\dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O}(T) \cdot \Delta T_{Senke})/P_{Komp} \quad (1)$$

$$\eta_{2nd} = COP/COP_{Carnot} \text{ mit } COP_{Carnot} = T_{Senke,aus}/(T_{Senke,aus} - T_{Quelle,ein}) \quad (2)$$

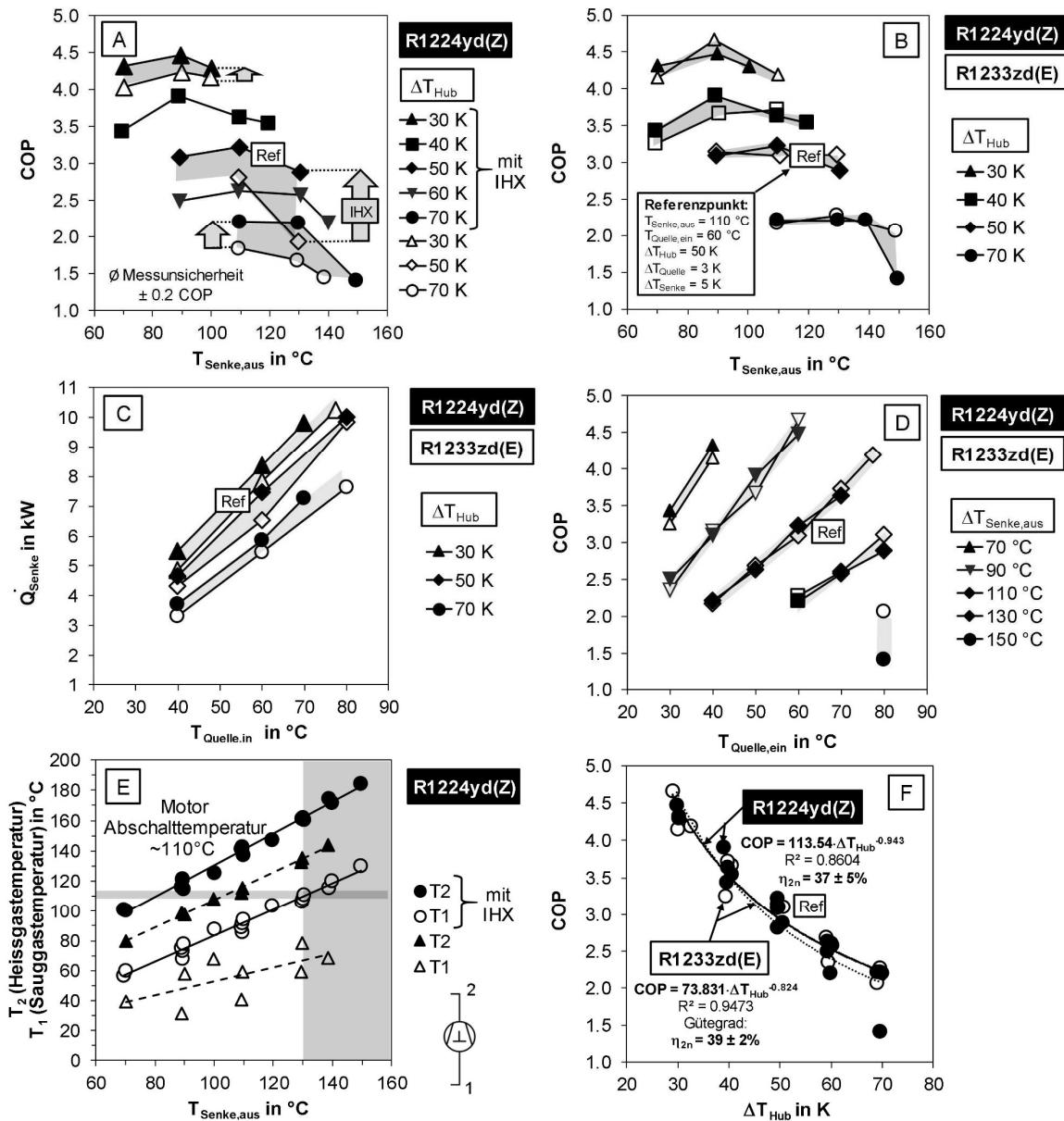
Die elektrische Leistungsaufnahme der Steuerung der Wärmepumpenanlage (circa 110 W) und der Wasserpumpen in den Hydraulikkreisläufen (zwischen 0,25 bis 1,75 kW) sind bei der COP-Berechnung nicht berücksichtigt.

Ausgehend von einem Referenzpunkt (Ref) bei W60/W110 wurde mit einer Parameterstudie das Betriebskennfeld der Wärmepumpe für die beiden HCFO Kältemittel R1224yd(Z) (AMOLEA®1224yd, AGC Chemicals) R1233zd(E) und (Solstice®zd von Honeywell) ausgemessen. Der Einfluss des äußeren Temperaturhubs zwischen Wärmequelle und -senke ( $\Delta T_{Hub} = T_{Senke,Aus} - T_{Quelle,Ein}$ ) auf den COP und den Gütegrad wurden untersucht. Die Eintrittstemperatur der Wärmequelle wurde zwischen 30 und 80 °C und die Senkentemperatur zwischen 70 und 150 °C variiert.

Der Kältemittelwechsel in der HTWP für den Drop-In-Test von R1233zd(E) auf R1224yd(Z) wurde fachgerecht durchgeführt. Zuerst wurde das alte Kältemittel mit einer Evakuierungsstation abgesaugt, dann wurde ein Ölwechsel vorgenommen. Der Kreislauf wurde über Nacht evakuiert, um Restfeuchtigkeit im System zu minimieren. Danach wurde die Dichtheit überprüft und die Anlage über die Saugleitung in Schritten von etwa 200 g mittels einer Waage und über Schläuche mit neuem Kältemittel gefüllt. Um die optimale Füllmenge zu ermitteln, wurde die Wärmepumpe während des Füllvorgangs am Referenzpunkt W60/W110 betrieben und der COP in Abhängigkeit von der Füllmenge überprüft. Um den Füllvorgang zu beschleunigen wurde die Kältemittelgasflasche teilweise von außen leicht erwärmt.

## 4 Experimentelle Resultate

Bild 4 (A bis F) fasst die wesentlichen Ergebnisse der Parameterstudien mit den Kältemitteln R1224yd(Z) und R1233zd(E) zusammen. Bild 1 (A) und (B) zeigen die experimentell gemessenen COP-Daten der HTWP-Laboranlage als Funktion der untersuchten Senkentemperatur ( $T_{Senke,aus}$ ) bei unterschiedlichen Temperaturhüben ( $\Delta T_{Hub}$ ); in (A) für R1224yd(Z) und in (B) für R1224yd(Z) im Vergleich zu R1233zd(E) im IHX-Zyklus. Wie zu erwarten steigt der COP mit einem kleineren Temperaturhub. Am Referenzpunkt W60/W110 wurde ein COP von 3,2 und 3,0 erreicht für R1224yd(Z) bzw. R1233zd(E). Die leicht abnehmenden COP-Kurven bei höheren Senkentemperaturen sind ein Resultat des schmalen Zweiphasenbereichs für die Kondensation



**Bild 4:** Experimentelle Versuchsergebnisse mit R1224yd(Z) und R1233zd(E) in der HTWP-Laboranlage.  
 (A) Einfluss der IHX Integration auf den COP bei unterschiedlichen Temperaturhüben mit R1224yd(Z),  
 (B) Vergleich der COPs in Abhängigkeit von der Senkentemperatur und vom Temperaturhub mit IHX-Zyklus,  
 (C) Vergleich der Heizleistung mit IHX-Zyklus bei 30, 50 und 70 K Temperaturhub,  
 (D) Vergleich der COPs in Abhängigkeit von der Quellen- und Senkentemperatur mit IHX-Zyklus,  
 (E) Heißgas- und Sauggastemperatur in Funktion von der Senkentemperatur mit R1224yd(Z),  
 (F) COP Fitkurven der Messdaten mit Gütegrad mit IHX-Zyklus.

nahe der kritischen Temperatur sowie der steigenden Wärmeverluste des Systems durch natürliche Konvektion und Strahlung. Aus der Energiebilanz der Wärmepumpe lassen sich je nach Temperatur Wärmeverluste von etwa  $26 \pm 6\%$  abschätzen ( $\dot{Q}_{Verluste} \approx \dot{Q}_{Quelle} + P_{Komp} - \dot{Q}_{Senke}$ , Verhältnis =  $\dot{Q}_{Verluste}/(\dot{Q}_{Verluste} + \dot{Q}_{Senke})$ ). Damit besteht Optimierungspotenzial in der Isolierung (vor allem am Kompressor) und Raum für Effizienzsteigerungen.

Insgesamt sind die gemessenen COP-Daten von R1224yd(Z) mit R1233zd(E) vergleichbar. Die Abweichungen liegen innerhalb der Messunsicherheit von  $\pm 0,2$  COP. Im Betriebspunkt W80/W150, nahe der kritischen Temperatur von  $155,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  von R1224yd(Z) nahm der COP aufgrund der Verengung des Zweiphasengebietes (siehe p-h-Diagramm in Bild 1) ab. Die in dieser Studie maximal getestete Senkentemperatur betrug  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . R1233zd(E) erreicht potenziell höhere Verflüssigungstemperaturen aufgrund der höheren kritischen Temperatur von  $165,6\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zu  $155,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  von R1224yd(Z).

Im Bild 4 (A) mit R1224yd(Z) ist zu sehen, dass die Integration des IHX in den Wärmepumpenkreislauf zu einer deutlichen Steigerung des COPs über das gesamte Betriebskennfeld führt. Im Vergleich zum Basiszyklus (0% IHX) wird das Sauggas im IHX zusätzlich überhitzt und das flüssige Kältemittel stärker unterkühlt. Mit der Zuschaltung des IHX steigen sowohl die Sauggas- ( $T_1$ ) und Heißgastemperaturen ( $T_2$ ) (siehe Bild 4, E) als auch die Heizleistung. Im Betriebspunkt W60/W110 erhöhte sich der COP um etwa 15 % (von 2,8 auf 3,2) durch IHX-Zuschaltung, bei W80/W130 sogar um 48% (COP von 1,9 auf 2,9) gegenüber dem Basiszyklus. Dies steht im Einklang mit früheren Arbeiten [18], bei denen R1233zd(E) bei gleichen Bedingungen eine durchschnittliche Effizienzsteigerung von 11% und 19% aufwies.

Bild 4 (C) vergleicht die Heizleistung ( $\dot{Q}_{Senke}$ ) der beiden HCFO Kältemittel im IHX-Zyklus in Abhängigkeit von der Wärmequellentemperatur ( $T_{Quelle,ein}$ ) bei 30, 50 und 70 K Temperaturhub. Die Heizleistung nimmt mit höherer Quellentemperatur gemäß der Carnot Beziehung stetig zu. Unter (Ref)-Bedingungen beträgt die Heizleistung mit R1224yd(Z) circa 7,5 kW, mit R1233zd(E) circa 6,5 kW und im Betriebspunkt W80/W110 etwa 10 kW. An dieser Stelle erreicht das HTWP-Laborsystem seine experimentellen Kapazitätsgrenzen. Die Daten zeigen, dass die Heizleistung von R1224yd(Z) im Durchschnitt 9% höher liegen als mit R1233zd(E). Dies steht im Einklang mit der Simulationsstudie in Abschnitt 1.3 (siehe Bild 2), wo für R1224yd(Z) ebenfalls etwa 8% höhere VHC-Werte als für R1233zd(E) W60/W110 berechnet wurden. Für R1233zd(E) wäre ein Verdichter mit einem leicht größeren Hubvolumen erforderlich, um ähnliche Heizleistungen wie mit R1224yd(Z) zu erreichen. Je nach Kältemittel muss ein Kompromiss zwischen COP und VHC gefunden werden.

In Bild 4 (D) sind die COP-Daten in Abhängigkeit von der Quellen- und Senkentemperatur dargestellt. Die Effizienzsteigerung bei höherer Quellentemperatur ist offensichtlich. Die COP-Daten von R1224yd(Z) sind mit R1233zd(E) vergleichbar. Darüber hinaus hat ein größerer Temperaturgleit auf der Wärmesenke von 5 auf 25 K (bei W60/W110) den COP um 9% weiter erhöht, was bei Prozessen mit niedrigen Rücklauftemperaturen vorteilhaft ist. Mit steigendem Temperaturgleit verbesserte sich Wärmeübergang im Kondensator.

Bild 4 (E) stellt die Heißgas- und Sauggastemperaturen in Funktion von der Senkentemperatur mit R1224yd(Z) dar. Die gemessenen Sauggastemperaturen im Basiszyklus ohne IHX lagen deutlich unter der Motor Abschalttemperatur von ca.  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  (graue Linie). Im IHX-Zyklus überschritt die Sauggasttemperatur die Motorgrenztemperatur bei ca.  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  und höher. Kurzzeitversuche über mehrere Minuten bei  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  waren jedoch möglich.

Bild 4 (F) stellt die ermittelten COP-Daten der Versuche in Funktion des jeweiligen Temperaturhubs dar. Wie erwartet, nehmen die COP-Werte mit höherem Temperaturhub gemäß der Carnot-Beziehung tendenziell ab und folgen einer Fit-Kurve ( $COP = A \cdot \Delta T_{Hub}^B$ ) mit einem Gütegrad von  $39 \pm 2\%$  für R1233zd(E) und  $37 \pm 5\%$  für R1224yd(Z) im IHX-Zyklus. Diese Werte sind vergleichbar mit Ergebnissen mit R1336mzz(Z) ( $34 \pm 3\%$ ) in der gleichen HTWP-Anlage [20,21], sowie in einem anderen HTWP-Labaraufbau von Helminger et al. [60] mit R1336mzz(Z).

Schließlich, aber dennoch wichtig, wurde die Neutralisationszahl der synthetischen POE Öle nach circa 100 Betriebsstunden in der HTWP nach den Kältemitteltests mittels Titration in Anlehnung an DIN 51558-1 in mg KOH/g Öl bestimmt. Die Neutralisationszahl kennzeichnet den Gehalt an sauren Bestandteilen im Schmierstoff und gilt als Maß für die Alterung. Eine starke Versäuerung des Öles ist unerwünscht. Frischöl wurde zum Vergleich auch gemessen. Sichtprüfungen ergaben eine leicht gelbliche Verfärbung der Öle nach dem Betrieb in der HTWP. Die Neutralisationszahl für frisches POE-Öl betrug 0,04, für R1233zd(E) 0,06 und für

R1224yd(Z) 0,25. Damit liegen die Werte deutlich unter dem vom Öllieferanten Fuchs angenommenen Warnwert von 0,5 für HTWP-Anwendungen. Die Daten zeigen, dass das verwendete Kältemaschinenöl auf POE Basis (Reniso Triton SE 170) für den Einsatz mit HCFO Kältemitteln grundsätzlich geeignet ist. Langzeittests waren jedoch nicht das Ziel dieser Studie. Dafür wären allenfalls auch noch viskosere POE Öle (SE 220) und die Zugabe von thermischen Stabilisatoren zu prüfen. Temperaturbeständige Kompressoren und stabile Schmieröle sind entscheidende Komponenten für die Weiterentwicklung und Vermarktung von HTWP.

## 5 Schlussfolgerungen

Die beiden HCFO Kältemittel R1224yd(Z) und R1233zd(E) wurden in einer 1-stufigen HTWP mit IHX-Zyklus im Labormasstab erfolgreich getestet. Der Betrieb der HTWP wurde bei einer Wärmequellen-Eintrittstemperatur von 30 bis 80 °C und einer Wärmesenken-Austrittstemperatur von 70 bis 150 °C bei 30 bis 70 K Temperaturhub nachgewiesen. Die Temperaturniveaus simulieren mögliche Anwendungen der Abwärmenutzung, Dampferzeugung oder Trocknung. Die Laboranlage wurde mit Standard Komponenten aufgebaut.

Im Betriebspunkt W60/W110 (50 K Temperaturhub) wurde ein COP von 3,2 und 3,1 für R1224yd(Z) und R1233zd(E) gemessen. Aufgrund der höheren kritischen Temperatur war R1233zd (E) bei 150 °C effizienter als R1224yd(Z). Ansonsten lagen die Unterschiede innerhalb der Messunsicherheit von  $\pm 0,2$  COP.

Durch Zuschaltung eines IHX in den Kreislauf und die damit stärkere Unterkühlung des Kältemittels erhöhte sich der COP um 15 bis 48% mit R1224yd(Z) im Vergleich zum Basiszyklus. Der IHX überhitzt das Sauggas zusätzlich und unterkühlt das flüssige Kältemittel stärker. Eine weitere COP-Steigerung von rund 9% wurde durch eine höhere Temperaturspreizung auf der Wärmesenke von 5 K auf 25 K erreicht, das für Industrieprozesse mit niedrigen Rücklauftemperaturen vorteilhaft ist, wie z.B. für die Dampferzeugung oder Trocknungsprozesse.

Bei einer Wärmesenken-Austrittstemperatur von 130 °C und höher wurde die Motor-Abschalttemperatur von etwa 110 °C überschritten. Die Grenze der Temperaturbeständigkeit des Verdichters wurde erreicht. Kurzzeitige Versuche bis 150 °C waren trotzdem möglich.

Der Drop-In-Test zeigte zudem, dass die Heizleistung von R1224yd(Z) im Durchschnitt 9% höher war als mit R1233zd(E). Im Betriebspunkt W80/W110 wurde eine Heizleistung von bis 10 kW erreicht. An dieser Stelle erreicht das HTWP-Laborsystem seine experimentellen Kapazitätsgrenzen.

Insgesamt sind die experimentellen Ergebnisse der beiden HCFO Kältemittel R1224yd(Z) und R1233zd(E) mit dem POE Öl vielversprechend für den Einsatz in HTWP. Beide Kältemittel zeichnen durch ein sehr geringes Treibhauspotenzial, Nichtentflammbarkeit (Sicherheitsgruppe A1), Stabilität mit Polymeren und Metallen, Mischbarkeit mit POE Ölen, vernachlässigbare Zerfallsprodukte in der Atmosphäre, und einer guten thermodynamischen Effizienz aus. Die Kältemittel haben deshalb ein hohes Potenzial für die zukünftige Verwendung als Kältemittel in HTWP-Anwendungen als Drop-In-Ersatzkältemittel für R245fa, das im Zuge der verschärften F-Gase Richtlinien von einem Phase-Down betroffen ist.

Theoretische Resultate bestätigen, dass R1224yd(Z) und R1233zd(E) zu ähnlichen COP führen wie R245fa. Die volumetrische Heizleistungen sind 7 bis 15% tiefer als bei R245fa. Dies erfordert in der Praxis etwas größere Kompressoren, um eine vergleichbare Heizleistung zu erzielen.

Die entwickelte HTWP ermöglicht in der Zukunft die Prüfung weiterer alternativer HFO- und HCFO-Kältemittel mit stabilisierenden Additiven, HFKW wie R245fa oder R365mfc zum direkten Ersatzvergleich oder anderer Öle auf Basis von Polyolester oder Polyalkylenglykol. Weitere Effizienzgewinne könnten erzielt werden, indem die Wärmeverluste bei hohen Temperaturen durch eine bessere Isolierung der Komponenten und Rohrleitungen verringert werden.

## 6 Danksagung

Dieses Forschungsprojekt ist Teil des Swiss Competence Center for Energy Research SCCER EIP der Schweizer Innovationsagentur Innosuisse. Die Autoren danken auch Debra Carolina Cortés Gómez vom Institut für Mikro- und Nanotechnologie an der NTB Buchs für die Messung der Säurezahlen der POE Öle.

## 7 Nomenklatur

Formelzeichen		Indizes	
COP	Leistungszahl (Coefficient of Performance) (-)	Aus	Austritt
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität (kJ/kg K)	Ein	Eintritt
GWP	Treibhauspotenzial (Global Warming Potential) (-)	Carnot	Carnot
$h$	Spezifische Enthalpie (kJ/kg)	$H_2O$	Wasser
HCFO	Hydrochlorfluorolefin	Hub	Temperaturhub
HFKW	Fluorkohlenwasserstoff	IHX	Interner Wärmeübertrager
HFO	Hydrofluorolefin	Krit	kritisch
HTWP	Hochtemperatur-Wärmepumpe	Komp	Verdichter, Kompressor
$\dot{m}$	Massenstrom (kg/s)	Ref	Referenzbedingungen
ODP	Ozonabbaupotenzial (Ozone Depletion Potential) (-)	Senke	Wärmesenke
ORC	Organic-Rankine-Zyklen (ORC)	Quelle	Wärmequelle
$p$	Druck (bar)	Verluste	Wärmeverluste
$P$	Elektrische Antriebsleistung (W)	1 ... 6	Zustandspunkte
POE	Polyolester		
$\dot{Q}$	Wärmestrom (W)		
$\rho$	Dichte (kg/m <sup>3</sup> )		
SG	Sicherheitsgruppe		
SLA	Sauggasakkumulator		
$T$	Temperatur (°C)		
$\Delta T$	Temperaturdifferenz (K)		
VHC	Volumetrische Heizleistung (kJ/m <sup>3</sup> )		

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Arpagaus, C.; Bless, F.; Uhlmann, M.; Schiffmann, J. and Bertsch, S.S. High temperature heat pumps: Market overview, state of the art, research status, refrigerants, and application potentials, *Energy* 2018, 152, 985–1010.
- [2] Arpagaus, C.; Bless, F.; Schiffmann, J. and Bertsch, S.S. Review on High Temperature Heat Pumps – Market Overview and Research Status, In International Workshop on High Temperature Heat Pumps, September 9, 2017, Copenhagen, Denmark, 2017, pp. 1–25.
- [3] Arpagaus, C.; Bless, F.; Uhlmann, M.; Schiffmann, J. and Bertsch, S.S. High temperature heat pumps: Market overview, state of the art, research status, refrigerants, and application potentials, In 17th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, July 9–12, 2018, 2018, pp. 1–10.
- [4] Arpagaus, C. Hochtemperatur-Wärmepumpen: Marktübersicht, Stand Der Technik Und Anwendungspotenziale, 138 Seiten, ISBN 978-3-8007-4550-0 (Print), ISBN 978-3-8007-4551-7 (E-Book), VDE Verlag GmbH, Offenbach, Berlin, 2018.
- [5] Arpagaus, C.; Bless, F.; Schiffmann, J. and Bertsch, S.S. Multi-temperature heat pumps: A literature review, *International Journal of Refrigeration* 2016, 69, 437–465.
- [6] Myhre, G.; Shindell, D.; Bréon, F.-M.; Collins, W.; Fuglestvedt, J.; Huang, J. et al. Anthropogenic and natural radiative forcing, in *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013, 659–740.
- [7] *Regulation (EU) No 517/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing Regulation (EC) No 842/2006*. 2014.

- [8] Bertsch, S.; Arpagaus, C.; Bless, F.; Weickgenannt, A. and Schiffmann, J. Theoretical Investigation of a High Temperature Heat Pump using a Micro Turbo Compressor and Water as a Refrigerant, Paper ID 201, In 13th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants, 18-20 June 2018, Valencia, Spain, 2018, pp. 1–9.
- [9] Chamoun, M.; Rulliere, R.; Haberschill, P. and Peureux, J.-L. Experimental and numerical investigations of a new high temperature heat pump for industrial heat recovery using water as refrigerant, International Journal of Refrigeration 2014, 44, 177–188.
- [10] De Larminat, P.; Arnou, D.; La Sausse, P.; Clunet, F. and Peureux, J.-L. A high temperature heat pump using water vapor as working fluid, In 11th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants, GL 2014, China, 31 August - 2 September 2014, 2014.
- [11] Bamigbetan, O.; Eikevik, T.M.; Nekså, P. and Bantle, M. Development of propane-butane cascade high temperature heat pump: Early test rig results, In International Workshop on High Temperature Heat Pumps, Sept 9, 2017, Copenhagen, Denmark, 2017, pp. 1–12.
- [12] Moisi, H. and Rieberer, R. Refrigerant Selection and Cycle Development for a High Temperature Vapor Compression Heat Pump, In 12th IEA Heat Pump Conference 2017, Rotterdam2, 2017, pp. 1–10.
- [13] Wemmers, A.K.; Haasteren, A.W.M.B. van and Kremers, P.K.J. van der Test results R600 pilot heat pump, In 12th IEA Heat pump conference, Rotterdam, May 14-17, 2017, 2017, pp. 1–9.
- [14] Yamazaki, T. and Kubo, Y. Development of a High-Temperature Heat Pump, IEA Heat Pump Centre, Newsletter, Vol. 3, No. 4, 1985, , pp. 18–21.
- [15] Helminger, F.; Kontomaris, K.; Pfaffl, J.; Hartl, M. and Fleckl, T. Hochtemperatur-Wärmepumpen-Messergebnisse einer Laboranlage mit HFO-1336MZZ-Z bis 160°C Kondensationstemperatur, In 14. Symposium Energieinnovation, 10. bis 12. Februar 2016, Technische Universität Graz, 2016.
- [16] Fleckl, T.; Hartl, M.; Helminger, F.; Kontomaris, K. and Pfaffl Performance testing of a lab-scale high temperature heat pump with HFO-1336mzz-Z as the working fluid, In European Heat Pump Summit 2015, October 20-21, Nuremberg, Germany, 2015, pp. 1–25.
- [17] *SCCER Efficiency of Industrial Processes (SCCER EIP)*. Available at [www.sccer-eip.ch](http://www.sccer-eip.ch).
- [18] Arpagaus, C.; Prinzing, M.; Bless, F.; Uhlmann, M.; Büchel, E.; Frei, S. et al. Hochtemperatur Wärmepumpe mit HFO und HCFO Kältemitteln - Systemdesign, Simulation und erste experimentelle Ergebnisse, In Deutsche Kälte- und Klimatagung 2018 (DKV-Tagung), 21.-23. Nov. 2018, Aachen, 2018.
- [19] Arpagaus, C.; Bless, F.; Uhlmann, M.; Büchel, E.; Frei, S.; Schiffmann, J. et al. High temperature heat pump using HFO and HCFO refrigerants - System design , simulation, and first experimental results, In 17th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, July 9-12, 2018, 2018, pp. 1–10.
- [20] Arpagaus, C. and Bertsch, S.S. Experimental results of HFO / HCFO refrigerants in a laboratory scale HTHP with up to 150 °C supply temperature, In 2nd Conference on High Temperature Heat Pumps, September 9, 2019, Copenhagen, 2019, pp. 1–9.
- [21] Arpagaus, C.; Bless, F.; Uhlmann, M.; Büchel, E.; Frei, S.; Schiffmann, J. et al. High temperature heat pump using HFO and HCFO refrigerants - System design, simulation, and first experimental results, ICR 2019, The 25th IIR International Congress of Refrigeration, August 24-30, Montréal, Québec, Canada 2019, 1–9.
- [22] Arpagaus, C.; Prinzing, M.; Bless, F.; Uhlmann, M.; Büchel, E.; Frei, S. et al. Hochtemperatur-Wärmepumpe mit HFO- und HCFO-Kältemitteln, KI Kälte Luft Klimatechnik, 12/2018, 2018, , pp. 45–53.
- [23] Arpagaus, C.; Bless, F.; Bertsch, S.S. and Schiffmann, J. Wärmepumpen für die Industrie: Eine aktuelle Übersicht, In 25. Tagung des BFE-Forschungsprogramms “Wärmepumpen und Kälte”, 26. Juni 2019, BFH Burgdorf, Schweiz, 2019, pp. 1–15.
- [24] AGC Inc. New Generation Low GWP Refrigerant AMOLEA 1224yd, In Chillventa, Nuremberg, October 16-18, 2018, 2018.

- [25] WMO (World Meteorological Organization) Scietific Assessment of Ozone Depletion 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 52, Geneva, Switzerland, 2011.
- [26] Henne, S.; Shallcross, D.E.; Reimann, S.; Xiao, P.; Boulos, S.; Gerecke, A.C. et al. Environmental impacts of HFO-1234yf and other HFOs, ASHRAE/NIST Refrigerants Conference: Moving Towards Sustainability 2012, 182–194.
- [27] Wallington, T.J.; Sulbaek Andersen, M.P. and Nielsen, O.J. Atmospheric chemistry of short-chain haloolefins: Photochemical ozone creation potentials (POCPs), global warming potentials (GWP), and ozone depletion potentials (ODPs), *Chemosphere* 2015, 129, 135–141.
- [28] Andersen, L.L.; Østerstrøm, F.F.; Sulbaek Andersen, M.P.; Nielsen, O.J. and Wallington, T.J. Atmospheric chemistry of cis-CF<sub>3</sub>CHCHCl (HCFO-1233zd(Z)): Kinetics of the gas-phase reactions with Cl atoms, OH radicals, and O<sub>3</sub>, *Chemical Physics Letters* 2015, 639, 289–293.
- [29] *Solstice 1233zd(E) Technical Information*. 2013.
- [30] Rached, W.; Kim, S. and Abbas, L. Stable R-1233zd (E) for energy recovery applications, In 1st IIR International Conference on the Application of HFO Refrigerants, Birmingham, UK, 2-5 September 2018, 2018, pp. 1–7.
- [31] *AMOLEA® 1224yd, Technical Information*, ASAHI Glass Co., Ltd. 2017.
- [32] Fukushima, M. Next Generation Low- GWP Refrigerants AMOLEA, In JRAIA International Symposium 2018, 2018, pp. 1–5.
- [33] Eyerer, S.; Dawo, F.; Kaindl, J.; Wieland, C. and Sliethoff, H. Experimental investigation of modern ORC working fluids R1224yd(Z) and R1233zd(E) as replacements for R245fa, *Applied Energy* 2019, 240, 946–963.
- [34] Fukushima, M.; Hayamizu, H. and Hashimoto, M. Thermodynamic properties of low-GWP refrigerant for Centrifugal Chiller, In 16th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, July 11-14, 2016, 2016, pp. 1–10.
- [35] Tokuhashi, K.; Uchimaru, T.; Takizawa, K. and Kondo, S. Rate Constants for the Reactions of OH Radical with the (E)/(Z) Isomers of CF<sub>3</sub>CF=CHCl and CHF<sub>2</sub>CF=CHCl, *The Journal of Physical Chemistry A* 2018, 122, 3120–3127.
- [36] ARKEMA FORANE HTS 1233zd - Refrigerants, Excellent Choice for Centrifugal Chillers, Product Datasheet, SDC/08.2017, 2017.
- [37] Honeywell Solstice 1233zd(E) Technical Brochure, 2013.
- [38] Sulbaek Andersen, M.P.; Schmidt, J.A.; Volkova, A. and Wuebbles, D.J. A three-dimensional model of the atmospheric chemistry of E and Z-CF<sub>3</sub>CH=CHCl (HCFO-1233(zd) (E/Z)), *Atmospheric Environment* 2018, 179, 250–259.
- [39] Patten, K.O. and Wuebbles, D.J. Atmospheric lifetimes and Ozone Depletion Potentials of trans-1-chloro-3,3,3-trifluoropropylene and trans-1,2-dichloroethylene in a three-dimensional model, *Atmospheric Chemistry and Physics* 2010, 10, 10867–10874.
- [40] Kujak, S.; Schultz, K. and Sorenson, E. Experiences with next generation low GWP refrigerants in centrifugal chillers, In 1st IIR International Conference on the Application of HFO Refrigerants, Birmingham, UK 2-5 September 2018, 2018, pp. 1–8.
- [41] Shah, N.N.; Cotter, D. and Hewitt, N.J. Overview on HCFO-R1233ZD(E) use for high temperature heat pump application, In ICR 2019, The 25th IIR International Congress of Refrigeration, August 24-30, Montréal, Québec, Canada, 2019, pp. 1–8.
- [42] Hewitt, N.J.; Cotter, D.; Huang, M.J. and Shah, N. Industrial Heat Pumps in the UK Current Constraints and Future Possibilities, In ICR 2019, The 25th IIR International Congress of Refrigeration, August 24-30, Montréal, Québec, Canada, 2019, pp. 1–8.

- [43] Akasaka, R.; Fukushima, M. and Lemmon, E.W. A Helmholtz Energy Equation of State for Cis-1-chloro-2,3,3,3-tetrafluoropropene (R-1224yd(Z)), In 21st European Conference on Thermophysical Properties Graz, Austria, September 3-8, 2017, 2017, pp. 1–26.
- [44] Miyara, A.; Alam, M.J. and Kariya, K. Miyara A, Alam MJ, Kariya K. Measurement of transport properties of low GWP refrigerant HCFO-1224yd(Z) (cis-1-chloro-2,3,3,3-teraflouropopene);, In 1st IIR International Conference on the Application of HFO Refrigerants, Birmingham, UK 2-5 September 2018, 1 (2018), pp. 1–8.
- [45] Kaida, T.; Fukushima, M. and Iizuka, K. Application of R1224yd(Z) as R245fa alternative for high temperature heat pump, In ICR 2019, The 25th IIR International Congress of Refrigeration, August 24-30, Montréal, Québec, Canada, 2019, pp. 1–8.
- [46] OARS (Occupational Alliance for Risk Science) Workplace Environmental Exposure Level of HCFO-1224yd(Z), 2017.
- [47] Soga, T.; Hayamizu, H. and Fukushima, M. Compatibility of Low-GWP refrigerant HCFO-1224yd(Z), F312 (in Japanese), In JSRAE Annual Conference (Japan Society of Refrigeration and Air Conditioning Engineers), Tokyo, September 26-29, 2017, 2017, pp. 1–5.
- [48] Saito, R. and Sundaresan, S.G. Refrigeration oils for low GWP refrigerants in various applications, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 2017, 232, 012093.
- [49] Kontomaris, K. Zero-ODP, Low-GWP, Nonflammable Working Fluids for High Temperature Heat Pumps, In ASHRAE Annual Conference, Seattle, Washington, July 1, 2014, 2014, pp. 1–40.
- [50] Kontomaris, K. HFO-1336mzz-Z as low GWP working fluid for transcritical rankine power cycles, In Jraia International Symposium 2014, 2014, pp. 6.
- [51] Kontomaris, K. A non-flammable, zero-ODP, low GWP working fluid for high temperature heat pumps: DR-148, In 11th IEA Heat Pump Conference, May 12-16, 2014, Montréal (Québec) Canada, 2014, pp. 1–10.
- [52] Kontomaris, K. HFO-1336mzz-Z: High Temperature Chemical Stability and Use as A Working Fluid in Organic Rankine Cycles, Paper 1525, International Refrigeration and Air Conditioning Conference, Purdue, July 14-17, 2014 2014, .
- [53] *Engineering Equation Solver (EES), V10.6.43, F-Chart Software*. 2019.
- [54] Garry, M. HFOs - How much is too much? Cover story, ACCELERATE Magazine, September 2019, 2019, , pp. 30–37.
- [55] Solomon, K.R.; Velders, G.J.M.; Wilson, S.R.; Madronich, S.; Longstreth, J.; Aucamp, P.J. et al. Sources, fates, toxicity, and risks of trifluoroacetic acid and its salts: Relevance to substances regulated under the Montreal and Kyoto Protocols, Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B 2016, 19, 289–304.
- [56] Guo, Q.; Chen, L. and Mizukado, J. Atmospheric degradation mechanism of Z/E-CF<sub>3</sub>CF=CHCl, CF<sub>3</sub>CF=CCl<sub>2</sub>, and CF<sub>2</sub>=CFCl initiated by OH radicals using a smog chamber with long-path FT-IR at 298 K, Atmospheric Environment 2019, 218, 116991.
- [57] Arpagaus, C.; Prinzing, M.; Kuster, R.; Bless, F.; Uhlmann, M.; Schiffmann, J. et al. High temperature heat pumps -Theoretical study on low GWP HFO and HCFO refrigerants, In ICR 2019, The 25th IIR International Congress of Refrigeration, August 24-30, Montréal, Québec, Canada, 2019, pp. 1–8.
- [58] DIN EN 14511 Luftkonditionierer, Flüssigkeitskühlsätze und Wärmepumpen für die Raumbeheizung und -kühlung und Prozess-Kühler mit elektrisch angetriebenen Verdichtern, 2019.
- [59] VDI VDI-Wärmeatlas, 10. Auflage, Stoffwerte von Wasser, Dba, Springer, Berlin Heidelberg, 2006.
- [60] Helmlinger, F.; Kontomaris, K.; Pfaffl, J.; Hartl, M. and Fleckl, T. Measured Performance of a High Temperature Heat Pump with HFO-1336mzz-Z as the Working Fluid, In ASHRAE 2016 Annual Conference, St. Louis, Missouri, 25-29 June 2016, 2016, pp. 1–8.