

Institut für Luft- und Kältetechnik Dresden gGmbH

Methoden der Stoffdatengenerierung der Arbeitsstoffe der Kältetechnik

Steffen Feja

[www.ilkdresden.de](http://www.ilkdresden.de)

## ILK Dresden – Institut für Luft- und Kältetechnik



- ▶ Unabhängiges gemeinnütziges Institut
- ▶ 1964 gegründet
- ▶ 1990 wiedergegründet
- ▶ Ca. 150 Beschäftigte  
(davon >70 % Hochschulabschluss)
- ▶ >3000 m<sup>2</sup> Testfläche, Büros, Labore
- ▶ >12 Mio. Euro Umsatz p.a.



### Öffentliche Projekte (60%):

Industrie-orientierte Forschung  
Gemeinschaftsforschung  
Vorwettbewerbliche Forschung



### Industrieraufträge (40%):

R&D, Messaufträge, Planaufgaben  
Prototypenkonstruktion  
Technologietransfer  
Prüfstandbau



## Thermodynamik von Arbeitsfluiden

*Unabhängig, kritisch bestimmte Daten von Arbeitsfluid-Systemen bilden die Basis, richtige Entscheidungen zu treffen.*

- ▶ **Mischbarkeit**
- ▶ Pour Point von Ölen
- ▶ Flockpunkt / Kristallisation
- ▶ **Dichtebestimmung**
- ▶ **Viskositätsuntersuchungen**
- ▶ **Dampfdruck**
- ▶ Schaumuntersuchungen
- ▶ **Wärmekapazität**
- ▶ Wärmeleitfähigkeit
- ▶ **Thermisches Verhalten mit DSC**
- ▶ **Dielektrizitätskonstante**
- ▶ **Verlustfaktor**
- ▶ **Volumenwiderstand**
- ▶ Oberflächenspannung

0 - 160 bar

-60 - 150 °C

## Gliederung



- ▶ **Moderne Arbeitsfluide der Kältetechnik**
  - ▶ **Werkstoffe in der Kältetechnik**
  - ▶ **Mischungslücke und Mischbarkeit**
  - ▶ **DSC Untersuchungen**
    - ▶ Probleme mit verflüssigten Gasen
    - ▶ Untersuchungsmöglichkeiten mit Hochdruck DSC
    - ▶ Umsetzung bei  $\mu$ DSC und Entwicklung bei Q200
    - ▶ Erste Ergebnisse mit Hochdruck DSC an der Q200
  - ▶ **Dampfdruck und Löslichkeit**
  - ▶ **Dichte und Viskosität**
  - ▶ **Elektrische Eigenschaften**
  - ▶ **Zusammenfassung**
- } Daniel Plot

# Arbeitsfluide der Kältetechnik



## ► Kältemittel (KM); Refrigerants (R....)

**Verbesserte Umwelteigenschaften**

Vor 1900	1930's	1950's	1990's	2011	
	CFCs R12, R13 <small><a href="https://de.wikipedia.org/wiki/Eiskeller">https://de.wikipedia.org/wiki/Eiskeller</a></small> CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CClF <sub>3</sub>	HCFCs R22 CHClF <sub>2</sub>	HFCs R134a CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	HFOs R1234yf CF <sub>3</sub> CF=CH <sub>2</sub>	Natürliche KM KWs, CO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>
Chlorgehalt	Hoch	Geringer	-	„-“	-
ODP	Hoch	Geringer	-	„-“	-
GWP	Hoch	Hoch	Hoch	Gering	~ 1

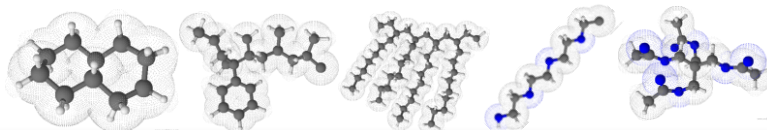
**Montreal Protokoll**
**Kyoto Protokoll (F-Gase Verordnung)**  
**Phase Out**

# Arbeitsfluide der Kältetechnik



## ► Kältemaschinenöle

	Mineralöl	Synthetische Öle			
	MO	AB	PAO	PAG	POE
Biologische Abbaubarkeit	--	--	--	+	++
Viskositäts-Temperaturverhalten	-	-	+	+	+
Mischbarkeit mit KW	++	++	++	-	+



# Arbeitsfluide der Kältetechnik



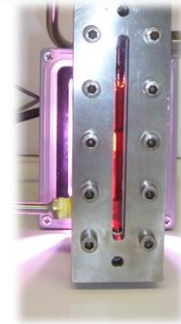
## ▶ Kühlsolen

- ▶ Wärmeträgerfluide bzw. Kälte­träger
- ▶ Neu:
  - ▶ Fluide auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen
  - ▶ **Nanofluide**



## ▶ Absorptionskälte­lösungen

- ▶ Erzeugung von Kälte aus Abwärme durch Ausnutzung der Absorption von Kältemitteln in geeigneten Lösungsmitteln
- ▶ Beispiele:  $\text{NH}_3$  in Wasser oder Wasser in LiBr-Lösung
- ▶ Neu:
  - ▶ Ionic Liquids (IL) als Absorptionsmittel



druckfester Durchsicht-Autoklav mit Nanofluid

## ▶ Nanofluide

- ▶ Nano Wärmeträger - Nano Öle – Nano Kältemittel – Nano ILs

# Werkstoffe der Kältetechnik



## ▶ Metalle

- ▶ Eisenwerkstoffe
- ▶ Aluminiumlegierungen
- ▶ Kupfer, Messing etc.
- ▶ Lotwerkstoffe und Flussmittel
- ▶ Bearbeitungshilfsmittel: z. Bsp. Ziehöle



## ▶ Elastomere

- ▶ O-Ring Materialien
- ▶ Schlauchmaterialien
- ▶ Verbundmaterialien

## ▶ Klebwerkstoffe

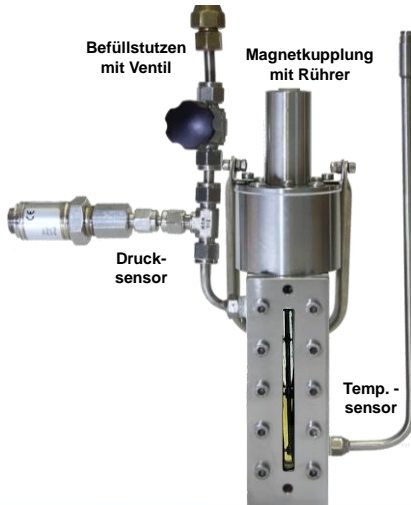


**Auslagerungsversuche → (Materialeigenschaften vorher/nachher)**

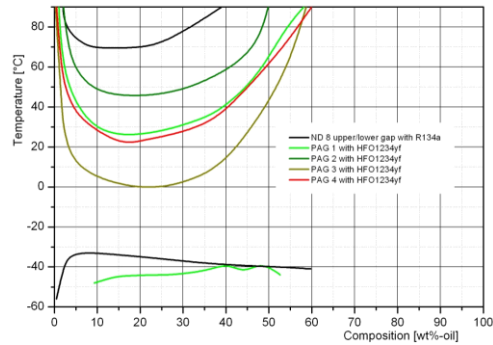
# Mischbarkeit – Löslichkeit (1/2)



## ▶ Hochdruckautoklav gefüllt mit Öl<sub>(l)</sub> & Kältemittel<sub>(l),(g)</sub> (KM)



- ▶ DIN 51514
- ▶ Druck: 1..150 bar
- ▶ Temperatur: -40...150 °C



# Wunsch / IDEE: Druckfeste DSC



## ▶ Untersuchungsmöglichkeiten druckfeste DSC

- ▶ Pourpointbestimmung von Öl-KM Gemischen
- ▶ Flockpunktbestimmung
- ▶ Gashydratbildung
- ▶ Erstellung von Phasendiagrammen
- ▶ Elastomeruntersuchungen unter realen Bedingungen

## ▶ Umsetzung bisher bei $\mu$ DSC

Setaram AN 643 - Influence of pressure on wax precipitation in crude oil with HP-MicroDSC (Lit.: www.setaram.com)

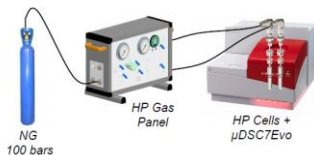
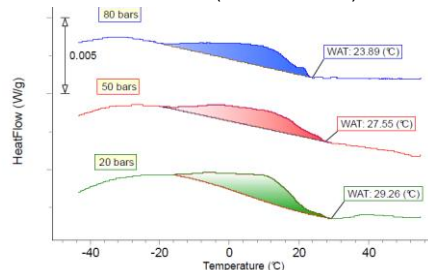


Fig. 1 – Set-up for high pressure DSC tests

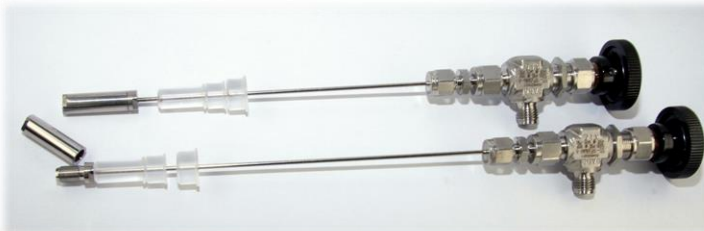


druckfester Durchsichtautoklav für (Pourpoint-/Flockpunktbestimmung)



## Probleme: Druckfeste DSC

- ▶ **Herstellung definierter Öl-Kältemittelmischungen**
  - ▶ Kältemittel: - Unter Druck stehende Flüssigkeit
  - kondensiert in Apparatur (Tiegel)
  - **Volumenvergrößerung der flüssigen Phase**
  - Konzentrationsverschiebung**
- ▶ Zeotrope Mischungen: - **Entnahme nur aus Flüssigphase**
- ▶ Verdampfung: - **endotherm** → **Kondensation von Feuchtigkeit**
- ▶ **Probleme mit  $\mu$ DSC Tiegeln lösbar:**



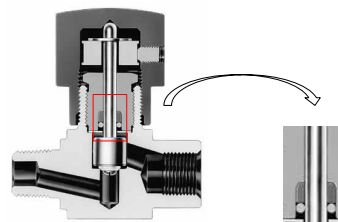
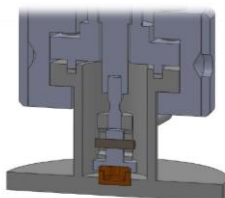
- ILK Entwicklung:**
- 100 bar
  - metallisch dichtend
  - -40...100 °C

## Probleme: Druckfeste DSC

- ▶ **Problem druckfeste Tiegel Q200**
  - ▶ Zu klein
  - ▶ Kältemittel verdampft vor Verschließen
  - ▶ Keine genaue Konzentrationseinstellung möglich



- ▶ **IDEE: Füllen und Verschließen der Tiegel im Gemisch aus Kältemittel und Öl**
  - ▶ Sozusagen: - im Autoklav, unter „Wasser“



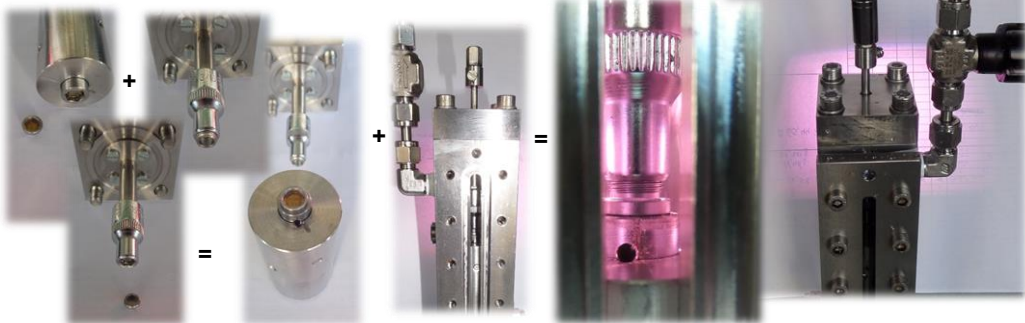
<https://www.swagelok.de/de-DE>

## Probleme: Druckfeste DSC



### ► Lösung

- Achsdurchführung gemäß Swagelock™ - Ventil
- Befüllung in Sichtautoklav
- Halterung der Tiegel/Deckel mit Magneten
- Flüssigkeit sowohl innerhalb, als auch außerhalb der Tiegel
- Nach Verschließen → Ablassen der Fluide + Reinigen der Tiegel

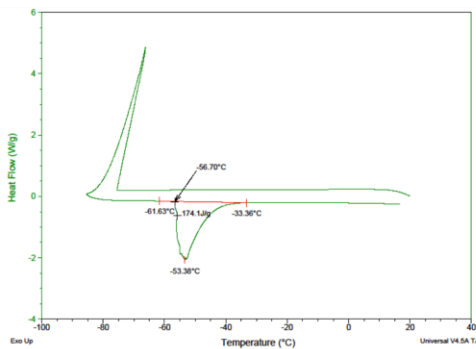


## Experimentelles: Fluid-Fluid Mischung



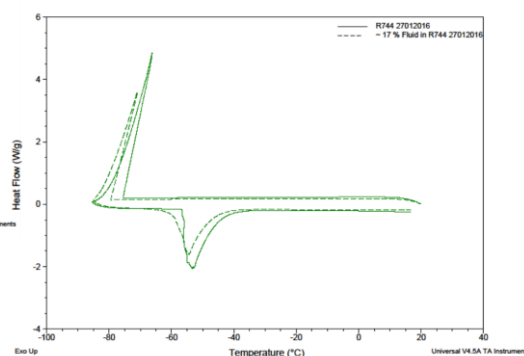
### ► Erste Messungen

- Schmelzpunkt CO<sub>2</sub> bei 5,2 bar (theoretisch -56,6 °C; Experiment **-56,7 °C**)



- CO<sub>2</sub> – Novec 649 (Dodecafluoro-2-methylpentan-3-one)

- Verschiebung der Schmelztemperatur
- Verbreiterung des Schmelzpeaks



- Methode funktioniert !

- Auch T<sub>G</sub> von Elastomeren ?

## Experimentelles: Elastomere



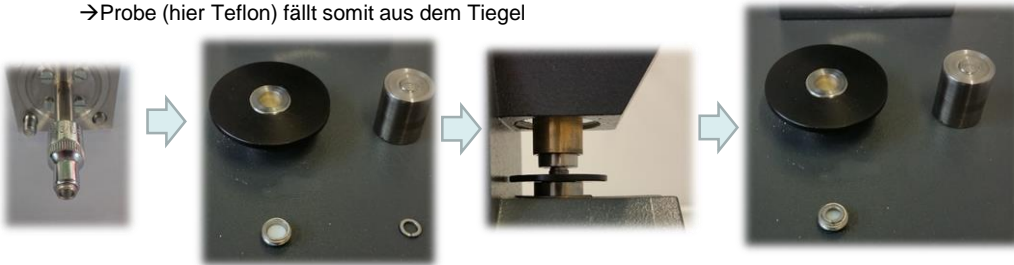
### ► DSC O-Ringe Proben aus Fahrzeugen

- Glasübergangstemperaturen  $T_g$
- $\Delta T \sim +1 \text{ }^\circ\text{C}$

	Fahrzeug 1		Fahrzeug 2	
	schwarz	braun	schwarz	braun
<b>Referenz</b>	-25,6 °C	-25,3 °C	-25,6 °C	-25,3 °C
<b>nachher</b>	-24,5 °C	-24,4 °C	-24,4 °C	-25,0 °C

### ► Ist $\Delta T$ von $T_g$ unter Kältemittelatmosphäre etwa größer ?

- Versuch macht klug
- Problem: Tiegel hängt in Befüllapparat  
→ Probe (hier Teflon) fällt somit aus dem Tiegel

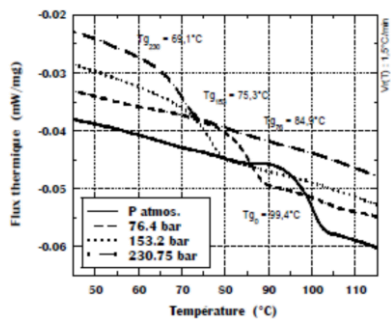


## Experimentelles: Elastomere

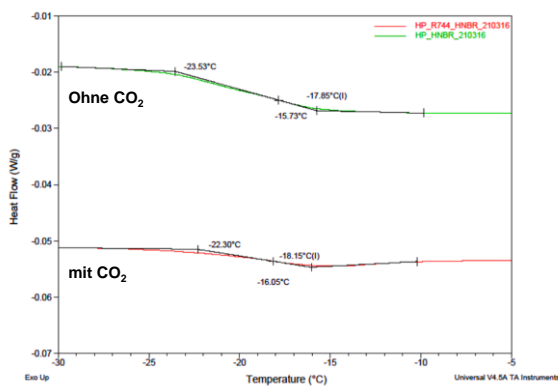


### ► Ist $\Delta T$ von $T_g$ unter Kältemittelatmosphäre etwa größer ?

- Hinweise auf Verschiebung von  $T_g$  in mehreren Veröffentlichungen gefunden



HIGH PRESSURE DSC Applications to Material Characterization and Reaction Simulation - Setaram 2012



### ► Erste Messung mit einem HNBR Material mit CO<sub>2</sub>

- Fast keine Verschiebung des Glasüberganges beobachtet



## Dampfdruck - Löslichkeit (2/2)



### ▶ Messung des Dampfdruckes mit direkter Methode



- ▶ Einwaage der Komponenten
  - Volume Autoklave ~ 0,5 l → Konzentration
  - Wenig Gasvolumen
  - Mathematische Korrektur
- ▶ Magnetrührer
- ▶ Pt 100 (-60 – 150 °C;  $\Delta T < 0,05$  K)
- ▶ Früher: DMS Druck Sensor < 120 °C
  - $\Delta p < 0,15$  % FS, bis zu 160 bar
- ▶ **oder** Hochtemperatur Drucksensor
  - Bis zu 300 °C
  - $\Delta p < 0,15$  % FS; 10, 30, 100, 300 bar



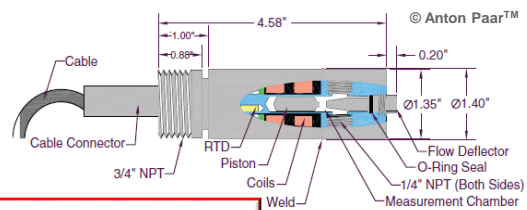
© Keller™

## Dichte und Viskosität



### ▶ Kombiniertes Prüfstand

- ▶ Messbedingungen
  - ▶ Druck: 0..160 bar
  - ▶ Temperatur: -20..160 °C
  - ▶ Dichte: 0,100...3,000 g/cm<sup>3</sup>
  - ▶ Viskosität: 0.25...20000 cP



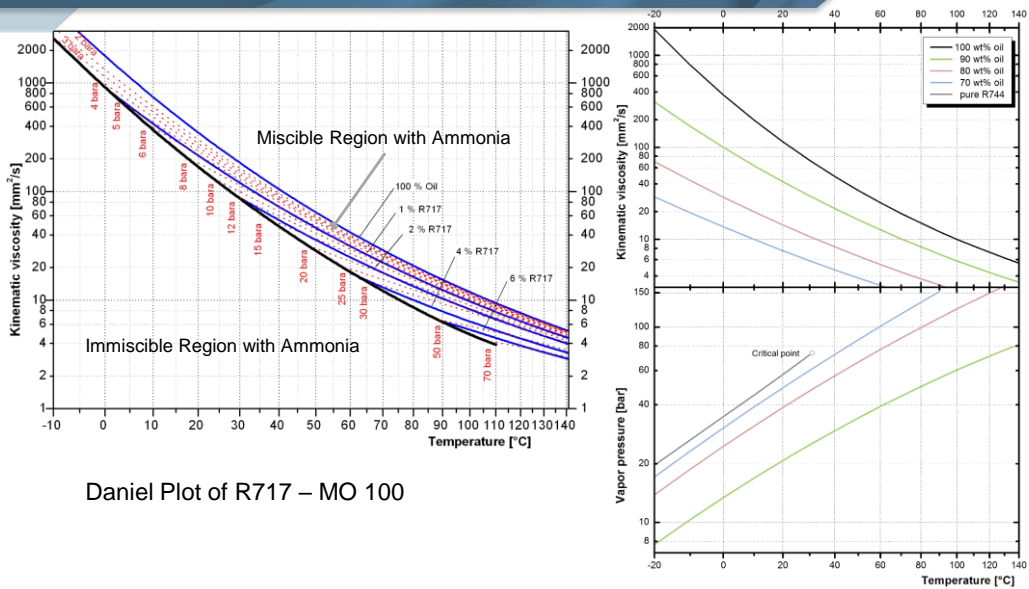
© Anton Paar™

© Cambridge Viscosity™ by PAC™

### In Mischungslücke: Separation

- "keine" Untersuchungen möglich, da Teile bei RT
- z.Bsp. für NH<sub>3</sub> (R717) nur reine Öle untersucht (bis 2014)
- Weiterentwicklung für bei RT nicht mischbare Systeme ist erfolgt

# Daniel Plot / Daniel Chart



# Elektrische Eigenschaften



## Anforderung der Industrie (MAC)

<b>Druck</b>	<b>0 – 140 bar</b>
<b>Temperatur</b>	<b>-30 °C – 90 °C; next: 130 °C</b>
<b>Medien</b>	<b>Flüssigkeiten und Gase (rein oder Mischungen)</b>

## Measurement conditions regarding DIN EN 60247

<b>Dielektrizitätskonstante, Verlustfaktor</b>	<b>AC, 1 V, 1 kHz</b>
<b>Volumen- bzw DC-Widerstand</b>	<b>DC, 250 V/mm (0.5 V/mm)</b>
<b>Kalibrierung mit n-Heptane nach jeder Reinigung</b>	





- ▶ **Bestimmung der thermischen Eigenschaften von modernen Fluiden der Kältetechnik**
  - ▶ Moderne Arbeitsstoffe der Kältetechnik
  - ▶ Mischbarkeit ( $KM_{(l)}/\ddot{O}l_{(l)}$ ) bzw. Löslichkeit ( $KM_{(g)}/\ddot{O}l_{(l)}$ )
  - ▶ Hochdruck DSC für verflüssigte Gase
    - ▶ Methode entwickelt für  $\mu$ DSC und „normale“ DSC
    - ▶ Erste Messungen erfolgversprechend
    - ▶ DSC Messung von Elastomeren unter Realbedingungen
  - ▶ Messung und Interpretation eines Daniel Plots
  - ▶ Messung elektrischer Eigenschaften



ILK Dresden 

**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit**

Institut für Luft- und Kältetechnik  
gemeinnützige Gesellschaft mbH  
Bertolt-Brecht-Allee 20, 01309 Dresden

Steffen Feja  
Tel.: +49 351 / 4081-767  
E-Mail: steffen.feja@ilkdresden.de

www.ilkdresden.de