

Thermodynamische Analyse von Hochtemperaturwärmepumpen unter Verwendung von HFO und HCFO Kältemitteln

Masterarbeit zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science in Engineering (M.Sc.)

Fachhochschule Vorarlberg Energietechnik und Energiewirtschaft

Betreut von DI Babette Hebenstreit (FH Vorarlberg) Dr. Cordin Arpagaus (NTB Buchs)

Vorgelegt von Kevin Diewald

Dornbirn, 13.08.2019

Vorwort

Diese Arbeit entstand durch die Zusammenarbeit des NTB Buchs in der Schweiz und der FH Vorarlberg in Österreich. Gerade in der heutigen Zeit ist die Zusammenarbeit über Grenzen hinaus wichtig, um einen Wissenstransfer zu gewährleisten und um Problemstellungen, seien es Probleme jeglicher Art unabhängig von dieser Arbeit, gemeinsam zu lösen. Aus diesem Grund möchte ich meinen beiden Betreuer*innen Babette Hebenstreit und Cordin Arpagaus für die hervorragende Unterstützung, sowohl fachlich als auch organisatorisch, herzlich bedanken. Auch möchte ich mich bei allen bedanken, die diese Arbeit in diesem Rahmen möglich gemacht haben.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Korrekturleser*innen Manuel, Patric, Magdalena und Patrick recht herzlich bedanken, die teilweise Kauderwelsch lesen bzw. korrigieren mussten. Ich hoffe ihr konntet aufgrund der Formulierungen ab und an auch mal lächeln.

Entschuldigen möchte ich mich bei meiner Freundin, Familie und Freunden, die während des gesamten Studiums und vor allem in den letzten Monaten vor Beendigung dieser Arbeit sehr zurückstecken mussten und mich trotzdem immer unterstützt haben. Herzlichen Danke dafür!

Kurzreferat

Thermodynamische Analyse von Hochtemperaturwärmepumpen unter Verwendung von HFO und HCFO Kältemitteln

Da konventionelle Kältemittel im Vergleich zu CO₂ ein großes Treibhauspotential (GWP) aufweisen, gewinnen neue, alternative Kältemittel, sogenannte low-GWP Kältemittel, stärker an Bedeutung. Zu diesen low-GWP Kältemitteln gehören u.a. die Fluide der HFO und HCFO Kältemittel. Durch ihre thermophysikalischen Eigenschaften eignen sie sich insbesondere für die Anwendung in industriellen Hochtemperaturwärmepumpen (HTWP), die im Temperaturbereich von 100 °C bis 160 °C ein großes Potenzial in der Nahrungsmittel-, Papier- und Chemieindustrie zur Prozesswärmebereitstellung aufweisen. In dieser Masterarbeit werden die Kältemittel R1336mzz(Z), R1233zd(E), R1224yd(Z), R1234ze(Z) und R514A auf ihre Anwendbarkeit in drei verschiedenen Kältekreiskonfigurationen untersucht. Dabei soll herausgefunden werden, welches Kältemittel sich unter Berücksichtigung des COPs, der volumetrischen Heizleistung, der Verdichtungsverhältnisse und Verdichtungsendtemperaturen am besten eignet. Der Kreislauf mit internem Wärmeübertrager (IHX) findet bereits Anwendung in HTWP und dient zum grundlegenden Vergleich der Kältemittel. Die beiden neuen Kreisläufe eignen sich u.a. für große Spreizungen an der Senke. Eine in dieser Arbeit betrachteten Kältekreiskonfiguration besteht aus zwei parallel angeordneten IHX Kreisläufen (2KP) und die andere aus einer zweistufigen Kreislaufkonfiguration (2SE).

Mithilfe des Programms EES wird für die Kreisläufe ein Modell erstellt, mithilfe dessen der Senkentemperaturbereich von 100 °C bis 160 °C und der Quellentemperaturbereich von 40 °C bis 80 °C untersucht werden kann. Die Auswertung der Simulationen kam zu dem Ergebnis, dass R514A bis zu einer Senkentemperatur von 130 °C und R1336mzz(Z) ab dieser Senkentemperaturen im IHX und 2SE Kreislauf die besten COP Werte aufweist. Zudem sind die Verdichtungsendtemperaturen und das Verdichtungsverhältnis günstig, die volumetrische Heizleistung hingegen am geringsten. Im 2KP Kreislauf besitzt die Kältemittelkombination R1336mzz(Z)/R514A die besten COP Werte. Der 2KP Kreislauf weist die besten COP Werte der betrachteten Kältekreiskonfigurationen auf. Im Betriebspunkt bei einer Senkentemperatur von 130 °C (Δ T Senke 60 K) und einer Quellentemperatur von 60 °C (Δ T Quelle 10 K) liegt der COP des IHX bei 3,95, der des 2SE bei 4,05 und der des 2KP bei 4,26. R1233zd(E) überzeugt im IHX und 2SE Kreislauf mit einer deutlich höheren VHC im Vergleich zu R1336mzz(Z), bei etwas geringeren COP Werten. Die Untersuchung zeigt auch, dass die Auswahl einer Kältekreiskonfiguration und eines Kältemittels stark von den Betriebstemperaturen abhängt.

Abstract

Thermodynamic analysis of high temperature heat pumps using HFO and HCFO refrigerants

Since conventional refrigerants have a large global warming potential (GWP) compared to CO2, new, alternative refrigerants, so-called low-GWP refrigerants, are gaining in importance. These low-GWP refrigerants include the fluids of HFO and HCFO refrigerants. Due to their thermophysical properties, they are particularly suitable for use in industrial high-temperature heat pumps, which have great potential for supplying process heat in the food, paper and chemical industries in the temperature range from 100 °C to 160 °C. This master thesis examines the refrigerants R1336mzz(Z), R1233zd(E), R1224yd(Z), R1234ze(Z) and R514A for their applicability in three different refrigerant circuit configurations. The aim is to find out which refrigerant is best suited considering the COP, volumetric heating capacity, compression ratios and final compression temperatures. The circuit with an internal heat exchanger (IHX) is already used in high temperature heat pumps up to sink temperatures of 130 °C and is used for the basic comparison of refrigerants. The two new circuits are suitable, for example, for large temperature differences at the sink. One circuit consists of two parallel IHX circuits (2KP) and the other one of a two-stage circuit configuration (2SE).

The EES program is used to create a model of the circuits that can be used to study the sink temperature range from 100 °C to 160 °C and the source temperature range from 40 °C to 80 °C. The evaluation of the simulations concluded that R514A had the best COP values in the IHX and 2SE circuit up to sink temperatures of 130°C. For a sink temperature of 130 °C and higher R1336mzz(*Z*) has the best COP values in these circuits. In addition, the discharge temperatures and the compression ratio are favorable, while the volumetric heating capacity is the lowest. In the 2KP circuit, the refrigerant combination R1336mzz(*Z*)/R514A has the best COP values. The 2KP circuit has the best COP values of the considered refrigerant circuit configurations. At the operating point at a sink temperature of 130 °C (Δ T sink 60 K) and a source temperature of 60 °C (Δ T source 10 K), the COP value of the IHX is 3.95, the 2SE is 4.05 and the 2KP is 4.26. R1233zd(E) convinces in the IHX and 2SE circuit with a significantly higher VHC compared to R1336mzz(*Z*) at slightly lower COP values. The investigation also shows that the selection of a refrigerant circuit configuration and a refrigerant depends strongly on the operating temperatures.

Inhaltsverzeichnis

Abbild	ungsverzeichnis	VII
Tabelle	enverzeichnis	XI
Abkürz	zungsverzeichnis	XII
1. Aus	gangslage	1
2. The	oretischer Hintergrund	3
2.1	Basis-Wärmepumpenkreislauf	3
2.2	Kältemittel	5
2.2 2.2 2.2 2.2 2.3	 2.1 Ökologische Eigenschaften von Kältemitteln 2.2 Sicherheitstechnische Eigenschaften von Kältemitteln 2.3 Thermophysikalische Eigenschaften von Kältemitteln 2.4 Anwendung in Hochtemperaturwärmepumpen Untersuchte Kältemittel 	6 8 9 11 16
2.4	Marktübersicht zu Hochtemperaturwärmepumpen	19
2.5	Kreislaufkonfigurationen für Hochtemperaturwärmepumpen	20
2.5 2.5 2.5 2.6	 5.1 Kreislauf mit internem Wärmeübertrager (IHX) 5.2 Two-stage extraction cycle (2SE) 5.3 Zweikreisiger paralleler Kreislauf (2KP) Forschungsfrage 	20 22 25 26
3. Moc	leli	27
4. Sim	ulationsergebnisse	32
4.1	Ergebnisse im Kreislauf mit internem Wärmeübertrager (IHX)	32
4.2	Ergebnisse im two-stage extraction (2SE) Kreislauf	42
4.3	Ergebnisse im zweikreisig parallelem (2KP) Kreislauf	52
5. Disł	kussion	58
6. Zus	ammenfassung	65
7. Aus	blick	66
Literat	urverzeichnis	68
Anhan	g	70
Eidess	tattliche Erklärung	81

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bas	sis-Wärmepumpenkreislauf (links) mit den zugehörigen	
	Hauptkomponenten und das entsprechende log(p)-h Diagramm des	
	Kreislaufs (rechts).	4
Abbildung 2: Pha	ase-Down der F-Gase Verordnung bezogen auf 100% des CO2-	
	Äquivalents der Kältemittel im Jahr 2015 und deren Reduktion bis 2030)
	auf 21% [11]	7
Abbildung 3: log(p)-h Diagramme der betrachteten Kältemittel	7
Abbildung 4: T-s	Diagramme der betrachteten Kältemittel	8
Abbildung 5: IHX	-Kreislauf mit dem zusätzlichen, internen Wärmeübertrager (IHX) links	
	und rechts das log(p)-h Diagramm mit der zusätzlichen Unterkühlung	
	(3 – 4) bzw. Überhitzung (6 – 1)	21
Abbildung 6: Sch	ematische Darstellung des two-stage compressed extraction cycle nach	1
	Fukuda et al. [8] links und rechts das dazugehörige log(p)-h Diagramm	
		23
Abbildung 7: Bet	rachteter two-stage extraction cycle (2SE) in Anlehnung an Fukuda et a	
	[8] und Suemitsu et al. [32] links und rechts das dazugehörige log(p)-h	
	Diagramm	24
Abbildung 8: Sch	ematische Darstellung der zweikreisigen parallelen (2KP)	
	Kältekreiskonfiguration nach Helminger et al. [18] links und rechts das	
	dazugehörige log(p)-h Diagramm2	25
Abbildung 9: Moo	dell der betrachteten Wärmeübertrager	28
Abbildung 10: Sc	hematische Darstellung des Systems zur Berechnung des idealen	
	COPs.	30
Abbildung 11: CO	OP Werte der betrachteten Kältemittel bei einer Quellentemperatur von	
	60 °C und einem ΔT an der Quelle von 10 K über den	
	Senkentemperaturen von 100 °C bis 160 °C und einer	
	Senkeneintrittstemperatur von 70 °C im IHX Kreislauf. Auf der	
	sekundären y-Achse ist der ideale COP dargestellt, der	
	thermodynamisch erreicht werden kann	33
Abbildung 12: CO	OP und VHC der betrachteten Kältemittel im Betriebspunkt bei einer	
	Quelleneintrittstemperatur von 60 °C, einem ΔT an der Quelle von 10 k	, ,
	einer Senkentemperatur am Eintritt von 70 $^\circ$ C und am Austritt von	
	130 °C im IHX Kreislauf	34

Abbildung 13: Verdichtungsverhältnis der betrachteten Kältemittel über den	
Temperaturbereich bei einer Quellentemperatur von 60 °C und e	inem
ΔT an der Quelle von 10 K im IHX Kreislauf	36
Abbildung 14: Verdichtungsendtemperaturen der betrachteten Kältemittel über der	n
Temperaturbereich bei einer Quellentemperatur von 60 °C, einer	n ∆T an
der Quelle von 10 K und einer Eintrittstemperatur der Senke von	70 °C
im IHX Kreislauf	
Abbildung 15: COP der betrachteten Kältemittel über dem Temperaturbereich bei	einer
Quellentemperatur von 80°C, einer variablen Überhitzung des	
Sauggases und einer Eintrittstemperatur der Senke von 70 °C im	1 IHX
Kreislauf	
Abbildung 16: COP Werte der betrachteten Kältemittel bei Quellentemperaturen vo	on links
40 °C und rechts 50 °C bei einer Quellenspreizung von 10 K und	einer
Temperatur am Senkeneintritt von 70 °C im IHX	39
Abbildung 17: VHC der betrachteten Kältemittel bei Quellentemperaturen von links	₀ 40 °C
und rechts 50 °C bei einer Quellenspreizung von 10 K und einer	
Temperatur am Senkeneintritt von 70 °C im IHX	40
Abbildung 18: Verdampfungsdruck der betrachteten Kältemittel zu den	
Quelleneintrittstemperaturen bei einer Senkentemperatur von 13	0 °C
und einem ΔT von 60 K im IHX Kreislauf	40
Abbildung 19: Schematische Darstellung des angepassten 2SE Kreislauf ohne HE	X links
und das dazugehörige log(p)-h Diagramm rechts	42
Abbildung 20: COP Werte (links) der betrachteten Kältemittel über den	
Senkentemperaturbereich (links) und der COP über dem	
Mitteldruckniveau (rechts) bei einer Senkentemperatur von 130 $^\circ$	C, einer
Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT an der Quelle von 10	0 K und
einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C	43
Abbildung 21: COP Werte der betrachteten Kältemittel bei einer Quellentemperatu	r von
60 °C und einem ΔT an der Quelle von 10 K über den	
Senkentemperaturen von 100 °C bis 160 °C und einer	
Senkeneintrittstemperatur von 70 °C im IHX Kreislauf	44
Abbildung 22: COP der betrachteten Kältemittel in Abhängigkeit des Mitteldruckniv	eaus
(Druck am Austritt der ersten Verdichtungsstufe) im 2SE Kreislau	ıf mit
HEX bei einer Senkentemperatur von 130 °C, einem ΔT der Sen	ke von
60 K, einer Quellentemperatur von 80 °C und einem ΔT der Quel	le von
10 K	45

Abbildung 23: Verdichtungsverhältnis der betrachteten Kältemittel über dem	
Senkentemperaturbereich bei einer Senkeneintrittstemperatur von	
70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT an der Quelle	
von 10 K im 2SE Kreislauf46	6
Abbildung 24: Verdichtungsverhältnis der betrachteten Kältemittel in der LS (links) und HS	3
(rechts) über den Senkentemperaturen bei einer	
Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C	2
und einem ΔT an der Quelle von 10 K im 2SE Kreislauf43	7
Abbildung 25: Mitteldruck der betrachteten Kältemittel links über den idealen und rechts	
über den geometrischen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C,	
einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT an der Quelle von	
10 K im 2SE Kreislauf48	8
Abbildung 26: Verdichtungsend- (Td) und Saugastemperaturen (Ts) der betrachteten	
Kältemittel über den Temperatur-bereich bei einer	
Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C	2
und einem ΔT an der Quelle von 10 K im 2SE Kreislauf	9
Abbildung 27: Volumetrische Heizleistung der betrachteten Kältemittel über den	
Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C,	
einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT von 10 K im 2SE	
Kreislauf50	0
Abbildung 28: Verhältnis der volumetrischen Heizleistungen (HS/LS) der betrachteten	
Kältemittel über den Senkentemperaturen bei einer	
Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C	2
und einem ΔT von 10 K im 2SE Kreislauf5	1
Abbildung 29: COP Werte der betrachteten Kältemittelkombinationen über den	
Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C,	
einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT an der Quelle von	
10 K im 2KP Kreislauf52	2
Abbildung 30: COP Werte der ausgewählten Kältemittelkombinationen über den	
Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 80 °C,	
einer Quellentemperatur von 80 °C und einem angepassten ΔT an der	
Quelle im 2KP Kreislauf53	3
Abbildung 31: Verdichtungsverhältnisse der HS über den Senkentemperaturen bei einer	
Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C	2
und einem ΔT der Quelle von 10 K im 2KP Kreislauf54	4

Abbildung 32: Verdichtungsend- und Sauggastemperaturen (Ts) der HS über den
Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C,
einer Quellentemperatur von 60 °C und deinem ΔT der Quelle von 10 K
im 2KP Kreislauf55
Abbildung 33: COP und VHC der ausgewählten Kältemittelkombinationen über den
Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C,
einer Quellentemperatur von 60 $^\circ C$ und deinem ΔT der Quelle von 10 K
im 2KP Kreislauf57
Abbildung 34: COP Werte der ausgewählten Kältemittel über den Senkentemperaturen
bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur
von 60 °C und einem ΔT an der Quelle von 10 K in den betrachteten
Kreislaufkonfigurationen und die thermodynamisch möglichen COP
Werte auf der Sekundärachse60
Abbildung 35: Vergleich der log(p)-h Diagramme der 2KP und 2SE Kreisläufe mit dem
Kältemittel R1336mzz(Z) bei einer Senkentemperatur von 130 °C, einem
ΔT der Senke von 60 K, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem
ΔT der Quelle von 10 K [34]61

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Überblick über die charakteristischen Eigenschafen von Kältemitteln nach
Klöcker [7]6
Tabelle 2: Einteilung der Kältemittel nach Toxizität und Brennbarkeit gemäß DIN EN 378
[9]9
Tabelle 3: Ausgewählte Kältemittel nach Arpagaus et al. und deren Eigenschaften [3] 12
Tabelle 4: Betrachtete Kältemittel für die Anwendung in HTWP. 16
Tabelle 5: Konstante Temperaturdifferenzen für die Beschreibung der Wärmeübertrager
Tabelle 6: Parameter für die Beschreibung der Quelle und Senke
Tabelle 7: Vergleich der wichtigsten Leistungsparameter im Betriebspunkt W60/W130 der
betrachteten Kältemittel im IHX Kreislauf (relativ zu R245fa)
Tabelle 8: Ausgewählte Kältemittel in den jeweiligen Kältekreiskonfigurationen
Tabelle 9: Wichtigste Leistungsparameter der betrachteten Kreislaufkonfigurationen mit
den ausgewählten Kältemitteln bei einer Senkentemperatur von 130 C,
einem ΔT der Senke von 60 K, einer Quellentemperatur von 60 °C und
einem ΔT der Quelle von 10 K
Tabelle 10: Enthalpie und Massenstrom der ausgewählten Kältemittel im 2KP und 2SE
Kreislauf zur Berechnung der COP Werte im Betriebspunkt nach
Abbildung 3562

Abkürzungsverzeichnis

2KP	zweikreisig parallel
2SE	two-stage extraction
2SCE	two-stage compressed extraction
COP	Coefficient of Performance
EES	Engineering Equation Solver
GWP	Global Warming Potential
HCFO	Hydrochlorfluorolefine
HF	Flusssäure
HFKW	Teilfluorierte Kohlenwasserstoffe
HFO	Hydrofluorolefine
HS	High Stage
HTWP	Hochtemperaturwärmepumpe
IHX	Internal Heat Exchanger
LS	Low Stage
ODP	Ozon Depletion Potential
TFA	Trifluoressigsäure
VHC	Volumetric Heating Capacity

1. Ausgangslage

Im Neubau von Wohngebäuden sind Wärmepumpen bereits Standard und gelten als wichtige Technologie weg von fossilen Energieträgern zur Heizungswärme- und Brauchwarmwassererzeugung. In der Industrie hingegen finden Wärmepumpen durch die hohen erforderlichen Temperaturen > 100 °C noch keine große Anwendung, wenngleich das Potenzial gegeben ist. Aufgrund der der hohen erforderlichen Temperaturen wird in der Industrie von Hochtemperaturwärmepumpen (HTWP) gesprochen. HTWP werden vor allem mit industriellen Anwendungen zur Prozesswärmeerzeugung in Verbindung gebracht. Dort können HTWP Abwärme nutzen, die auf einem für industrielle Prozesse nicht mehr nutzbaren Temperaturniveau ist, um wieder Prozesswärme zu erzeugen. Die heutige Prozesswärmebereitstellung in industriellen Prozessen erfolgt größtenteils fossil, wodurch sich durch einen Umstieg auf HTWP die Energie- und Ressourceneffizienz steigern und die CO₂-Emmissionen reduzieren ließe. [1]. Nellissen und Wolf [2] sehen das größte Potenzial in der energieintensiven Lebensmittel- und Tabakindustrie, sowie der Papier- und Chemieindustrie [2]. Arpagaus et al. [3] sehen das größte Potenzial in der Lebensmittel-, Papier- und Chemieindustrie zur Prozesswärmeerzeugung und Wärmerückgewinnung für Trocknungs-, Sterilisations- und Verdampfungsprozesse [3].

Wenn bei HTWP von Potenzial gesprochen wird, muss zuerst der Temperaturbereich definiert werden. Nellissen und Wolf [2] haben in einer europaweiten Studie das Potenzial von Wärmepumpen für den industriellen Einsatz untersucht. Dabei kommen sie zu dem Ergebnis, dass Wärmepumpen bis zu einer Senkentemperatur von 150 °C ein jährliches Potenzial von 626 PJ aufweisen. Davon entfallen 59 % auf Temperaturen < 80 °C für die Raumwärme und das Brauchwarmwasser, 22 % entfallen auf Senkentemperaturen von 80 °C bis 100 °C und 19 % auf Senkentemperaturen zwischen 100 °C und 150 °C. Temperaturen bis 80 °C können mit heutigen Wärmepumpen bereits erreicht werden, daher konzentriert sich die Forschung auf Temperaturen > 80 °C [2].Temperaturen oberhalb von 160 °C sind für Wärmepumpen bislang unzugänglich, da die erforderliche Technik und die Kältemittel noch nicht vorhanden sind. Aus diesem Grund definieren Arpagaus et al. Senkentemperaturen für HTWP zwischen 100 °C bis 160 °C [1].

In Österreich sind Industrieunternehmen für etwa ein Drittel des Energiebedarfs verantwortlich (300 PJ), davon werden etwa 74 % für Prozesswärme aufgewendet [4]. Diese Prozesswärme wird zu einem großen Teil aus fossilen Energieträgern erzeugt. Die Abwärme der Prozesse wird dagegen aufgrund der relativ niedrigen Temperaturen zu wenig genutzt bzw. kann nicht genutzt werden [5]. Genau an diesem Punkt können industrielle Hochtemperaturwärmepumpen ansetzen und die Abwärme effizient nutzbar machen. Basierend auf dem Strommix in Österreich werden bei der Erzeugung von 1kWh Strom durchschnittlich 64 g CO₂ emittiert [6], dem gegenüber stehen bei der Nutzung von Erdgas zur Prozesswärmeerzeugung 249 g/kWh [5]. Daraus lässt sich ableiten, dass bei der Nutzung von HTWP ein großes Potenzial zur Reduktion der Treibhausgasemissionen möglich ist.

Abgesehen vom dargelegten Potenzial von HTWP, treiben auch gesetzliche Bestimmungen die Forschung und Entwicklung voran. Vor allem der Einsatz umweltfreundlicher Kältemittel u.a. in HTWP wird vorangetrieben. Die Verordnung (EU) Nr. 517/2014 des Europäischen Parlaments und des Rates über fluorierte Treibhausgase trat am 01. Januar 2015 in Kraft. Sie wird auch als F-Gase Verordnung bezeichnet. Die F-Gase Verordnung hat das Ziel, durch Minderung der Emissionen von fluorierten Kohlenwasserstoffen, die Umwelt durch eine Reduktion der CO₂-Emissionen zu schützen. Konkret umfassen diese Maßnahmen eine schrittweise Beschränkung, auch Phase-Down genannt, der am Markt verfügbaren Mengen an teilfluorierten Kohlenwasserstoffen (HFKW) durch Auflagen von Verwendungs- und Inverkehrbringungsverbote. Diese sind gültig, sofern technisch machbare, klimafreundliche Alternativen vorhanden sind und Regelungen zur Dichtheitsprüfung, Zertifizierung, Entsorgung und Kennzeichnung eingehalten werden. Der Phase-Down sieht eine schrittweise Reduzierung der HFKWs bis zum Jahr 2030 vor, wovon alle Kältemittel betroffen sind, die ein Treibhauspotenzial aufweisen [1]. Aus diesem Grund sind alternative, umweltfreundlichere Kältemittel u.a. für den Einsatz in HTWP erforderlich.

Daher werden in dieser Arbeit vier alternative Kältemittel für HTWP Anwendungen untersucht, die ein langfristiger Ersatz für HFKW Kältemittel darstellen. Diese Kältemittel werden in drei verschiedenen Kältekreiskonfigurationen für den Einsatz in HTWP analysiert. Zwei dieser Kreisläufe eignen sich vor allem für hohe Temperaturspreizungen an der Senke, die für industrielle Anwendungen erforderlich sind. Hierfür wird der Senkentemperaturbereich von 100 °C bis 160 °C bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C untersucht. Diese alternativen Kältemittel werden in den Kreislaufkonfigurationen hinsichtlich ihrer COP Werte, volumetrischen Heizleistung, Verdichtungsverhältnis und Verdichtungsendtemperatur untersucht und verglichen. Abschließend erfolgt ein Vergleich der Ergebnisse aus den unterschiedlichen Kreisläufen. Dadurch soll die günstigste Kombination aus Kältemittel und Kreislaufkonfiguration ermittelt werden.

2. Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel wird der theoretische Hintergrund zu den Begrifflichkeiten, der Funktion einer Wärmepumpe und die Beurteilung von Kältemitteln beschrieben. Zu Beginn wird die grundlegende Funktion einer Wärmepumpe mit ihren Hauptkomponenten erläutert. Ausgehend von diesem Basiskreislauf werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit die betrachteten Kältekreiskonfigurationen entwickelt und beschrieben. Daraufhin soll das Arbeitsfluid einer Wärmepumpe, das Kältemittel, vorgestellt werden. Hierbei wird auf die grundlegende Definition eines Kältemittels sowie auf die wichtigsten gesetzlichen Rahmenbedingungen für Kältemittel eingegangen, die einen Einfluss auf die Auswahl des Kältemittels haben. Des Weiteren werden die wichtigsten thermophysikalischen Eigenschaften eines Kältemittels beschrieben, die den Einsatz beeinflussen und die Auswahl ermöglichen. Anschließend wird auf den Begriff Hochtemperaturwärmepumpe (HTWP) eingegangen und erläutert, was darunter zu verstehen ist.

2.1 Basis-Wärmepumpenkreislauf

Wärmepumpen wandeln Wärme von einem niedrigen Temperaturniveau auf ein höheres Temperaturniveau um. Dabei zirkuliert ein Arbeitsfluid, Kältemittel genannt, in einem geschlossenen Kreislauf. Durch Änderung des Aggregatzustands kann das Kältemittel Wärme auf einem niedrigen Temperaturniveau aufnehmen und diese auf einem höheren Temperaturniveau wieder abgeben [7]. Abbildung 1 zeigt links den Basis-Wärmepumpenkreislauf und rechts das dazugehörige log(p)-h Diagramm schematisch.

Wie aus dem Basis-Wärmepumpenkreislauf ersichtlich ist, setzt sich dieser aus vier Hauptkomponenten zusammen. Dem Verdichter (Prozess 1 - 2), dem Kondensator (Prozess 2 - 3) auf der Senkenseite, einem Expansionsventil (Prozess 3 - 4) und einem Verdampfer (Prozess 4 - 1) auf der Quellenseite. Der Kondensator und der Verdampfer sind Wärmeübertrager.



Abbildung 1: Basis-Wärmepumpenkreislauf (links) mit den zugehörigen Hauptkomponenten und das entsprechende log(p)-h Diagramm des Kreislaufs (rechts).

Im Verdichter wird das gasförmige Kältemittel komprimiert, wodurch der Druck ansteigt. Diese Druckerhöhung führt dazu, dass die Temperatur des Kältemittels steigt. Anschließend gelangt das unter hohem Druck stehende, heiße und gasförmige Kältemittel in den Kondensator. In diesem kondensiert das Kältemittel und gibt seine Wärme an eine Senke ab, wodurch sich diese erwärmt. Im Expansionsventil wird das nun flüssige Kältemittel entspannt, dadurch fällt der Druck und die Temperatur. Das sich nun auf einem niedrigeren Druck- und Temperaturniveau befindende Kältemittel nimmt im Verdampfer Wärme von einer Quelle auf und verdampft. Abschließend wird das gasförmige Kältemittel vom Verdichter angesaugt und der Kreislauf beginnt von neuem [7].

Zur Beschreibung des Wärmepumpenkreislaufes wird oftmals das log(p)-h Diagramm verwendet, da aus diesem die spezifischen Wärmemengen (Enthalpiedifferenz) anhand der Strecken abgelesen werden können. Dadurch kann der Kreislauf leicht berechnet werden. Formel (1) zeigt die Berechnung des Coefficent of Performance (COP) des Kreislaufs. Dieser gibt die Effizienz an und wird als Leistungszahl bezeichnet. Der COP berechnet sich aus dem Quotienten der Enthalpiedifferenz am Kondensator und der Enthalpiedifferenz am Verdichter [7].

$$COP = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1} \tag{1}$$

Mit dem COP kann die Effizienz einzelner Wärmepumpen in einem jeweiligen stationären Betriebspunkt verglichen werden. Er gilt sowohl für Haushalts-, Brauchwarmwasser und Hochtemperaturwärmepumpen. HTWP zeichnen sich, wie in Kapitel 1 bereits beschrieben, durch die Erzeugung von hohen Senkentemperaturen aus und sind für den industriellen Einsatz gedacht. Grundlage für eine HTWP, wie auch für alle anderen Kompressionswärmepumpen, ist der in Abbildung 1 beschriebene Kreislauf und ein geeignetes Arbeitsfluid, dass bei den geforderten Quellenund Senkentemperaturen zum Einsatz kommen kann. In dieser Arbeit wird in Anlehnung an Arpagaus et al. [3] davon ausgegangen, dass einer HTWP für die industriellen Anwendung Quellentemperaturen von 40 °C bis 80 °C zur Verfügung stehen. Zudem soll die HTWP Senkentemperaturen im Bereich von 100 °C bis 160 °C erzeugen können. In diesem Temperaturbereich liegt auch die Untersuchung von Nellissen und Wolf [2]. Die Erweiterung des Senkentemperaturbereich von 150 °C auf 160 °C erfolgt in Anlehnung an Arpagaus et al. [3] und Fukuda et al. [8]. Für die Erreichung der Senkentemperaturen sind u.a. die thermophysikalischen Eigenschaften der Kältemittel verantwortlich.

2.2 Kältemittel

Gemäß DIN EN 378 Teil 1 "Kälteanlagen und Wärmepumpen" wird als Kältemittel ein Fluid bezeichnet, das in einer Kälteanlage (auch Wärmepumpe) zur Wärmeübertragung eingesetzt wird. Das Kältemittel nimmt bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck (im Verdampfer) Wärme auf und gibt diese bei hoher Temperatur und hohem Druck (im Kondensator) wieder ab, wobei dies üblicherweise mit Aggregatszustandsänderungen des Fluides verbunden ist [9].

In Wärmepumpen kann generell jeder Stoff als Kältemittel verwendet werden, der sich je nach Anwendungsbereich bei technisch möglichen Drücken und ausreichend tiefen Temperaturen verdampfen lässt. Dabei sind bei der Auswahl des Kältemittels neben den benötigten Temperatur- und Druckbereichen auch ökonomische, ökologische und sicherheitstechnische Aspekte zu beachten [1, 7]. In Tabelle 1 wird nach Klöcker [7] ein Überblick über die charakteristischen Eigenschaften von Kältemitteln gegeben. Die Aufzählung der Eigenschaften erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Grundsätzlich sollte ein Kältemittel möglichst viele dieser Eigenschaften auf sich vereinen.

Kriterien	Eigenschaften
thermophysikalische Eigen-	hohe Verdampfungsenthalpie
schaften	hohe volumenstrombezogene Heizleistung
	niedrige isentrope Verdichtungsendtemperaturen
	hohe ideale Leistungszahl
	niedrige dynamische Viskosität
	hohe Wärmeleitfähigkeit
	• günstige Lage des Siede- und kritischen Punktes
chemische Eigenschaften	chemische und thermische Beständigkeit
	nicht brennbar und nicht explosiv
	gute Werkstoffverträglichkeit
	• gute Mischbarkeit mit dem Kältemittelschmieröl
	inert gegenüber dem Kältemittelschmieröl
ökologische Eigenschaften	kein Ozonzerstörungspotenzial (ODP = 0)
	geringes Treibhauspotenzial GWP
	keine Gefährdung durch Abbauprodukte
physiologische Eigenschaften	toxikologisch unbedenklich
ökonomische Eigenschaften	hohe Verfügbarkeit
	geringe Kosten
	geringe Gefährdung durch flüchtige organische
	Verbindungen (Volatile Organic Compounds
	VOC)

Tabelle 1: Überblick über die charakteristischen Eigenschafen von Kältemitteln nach Klöcker [7].

Explizit ist zu erwähnen, dass von den zurzeit zur Verfügung stehenden Kältemitteln keines alle Aspekte erfüllt. Aus diesem Grund müssen die verschiedenen Eigenschaften der Kältemittel gegeneinander abgewogen und der mögliche Einsatzbereich betrachtet werden. Daher muss ein Kompromiss zwischen den Kriterien und der geplanten Anwendung gefunden werden [7].

2.2.1 Ökologische Eigenschaften von Kältemitteln

Die ökologischen Eigenschaften der Kältemittel beziehen sich auf die Interaktion mit der Umwelt. Aus diesem Grund nimmt die Gesetzgebung für Kältemittel gewisse Regularien vor, um den Einfluss so gering wie möglich zu halten. Dies liegt vor allem daran, dass bei der Befüllung, bei Leckagen und bei der Entsorgung Kältemittel in die Umgebung gelangen kann. Selbst im jahrelangen störungsfreien Betrieb wird bei hermetisch dichten Anlagen gemäß DIN EN 378 [9] von eine Leckagerate von 3 g Kältemittel pro Jahr ausgegangen [1]. Aus diesen Gründen sind unter Betrachtung der ökologischen Eigenschaften heutzutage nur noch chlorfreie Kältemittel zugelassen. Diese Kältemittel weisen keine ozonschädigende Wirkung (ODP = 0) auf. Das Montreal Protokoll [10] von 1987 regelt dieses Verbot von chlorierten Kältemitteln.

Durch die Verordnung (EU) Nr. 517/2014, auch F-Gase Verordnung genannt, des Europäischen Parlaments und des Rates über fluorierte Treibhausgase, ist vor allem die Betrachtung des Treibhauspotenzials der Kältemittel in den Vordergrund gerückt. Die F-Gase Verordnung hat das Ziel, durch Minderung der Emissionen von fluorierten Kohlenwasserstoffen, die Umwelt durch eine Reduktion der CO₂-Emissionen zu schützen. Konkret umfassen diese Maßnahmen eine schrittweise Beschränkung, auch Phase-Down (Abbildung 2) genannt, der am Markt verfügbaren Mengen an (HFKW) durch Auflagen von Verwendungsund Inverkehrbringungsverbote. Diese sind gültig, sofern technisch machbare, klimafreundliche Alternativen vorhanden sind und Regelungen zur Dichtheitsprüfung, Zertifizierung, Entsorgung und Kennzeichnung eingehalten werden. Der Phase-Down sieht eine schrittweise Reduzierung der HFKWs bis zum Jahr 2030 vor, wovon alle Kältemittel betroffen sind, die ein Treibhauspotenzial aufweisen [11].



Abbildung 2: Phase-Down der F-Gase Verordnung bezogen auf 100% des CO2-Äquivalents der Kältemittel im Jahr 2015 und deren Reduktion bis 2030 auf 21% [11].

Für die Betrachtung der unterschiedlichen Kältemittel in der F-Gase Verordnung wird das jeweilige Global Warming Potential (GWP) der Kältemittel herangezogen und ist hierfür maßgebend. Der GWP-Wert bezeichnet das Klimaerwärmungspotential eines Treibhausgases im Verhältnis zu CO₂, dessen GWP mit der Zahl 1, als Basis der Berechnungsgrundlagen definiert worden ist und über einen Zeitraum von 100 Jahren betrachtet wird. Der GWP-Wert von Kältemitteln erstreckt sich bei HFKW von einigen hundert CO₂-Äquivalent z.B. von R245fa bis zu mehreren tausend bei R410A. Im Gegensatz zu diesen Kältemitteln ist der GWP-Wert von natürlichen Kältemitteln, wie beispielsweise R600, vernachlässigbar klein [7]. Durch den Phase-Down dürfen jedoch ab 2022 in neuen, gewerblich genutzten Kälteanlagen, und damit auch Wärmepumpen, nur noch Kältemittel mit einem GWP < 150 verwendet werden [12].

Aufgrund des Phase-Down sind in den letzten Jahren verstärkt alternative Kältemittel mit geringem GWP, auch low-GWP Kältemittel genannt, entwickelt und auf den Markt gebracht worden. Zu diesen neuen Kältemittel gehören u.a. für HTWP Anwendungen die sogenannten Hydrofluorolefine (HFO) und Hydrochlorfluorolefine (HCFO). Sie sind aus denselben Elementen wie die HFKW aufgebaut, besitzen jedoch eine Doppelbindung im Molekül, die die Stabilität verringert und dadurch einen deutlich geringeren GWP (< 10) zur Folge haben. Diese Kältemittel eignen sich durch ihre thermophysikalischen Eigenschaften vor allem für die Anwendung in HTWP [1].

2.2.2 Sicherheitstechnische Eigenschaften von Kältemitteln

Nicht nur die Verwendung der Kältemittel aufgrund ihrer ökologischen Eigenschaften, und damit der Interaktion mit der Umwelt, wird durch die Gesetzgebung reguliert, sondern auch die chemischen Eigenschaften in Bezug auf die Sicherheit der Kältemittel und damit die Interaktion mit dem Menschen. So werden alle Kältemittel nach DIN EN 378 [9] und ASH-RAE anhand ihrer chemischen Eigenschaften in Kategorien eingeteilt. Besonders Augenmerk wird dabei auf die Toxizität und Brennbarkeit der Kältemittel gelegt. Tabelle 2 zeigt die Einteilung der Kältemittel nach DIN EN 378 [1] in Bezug auf ihre Brennbarkeit und To-xizität.

			Toxizität		
			geringer	höher	
	keine Flamm	enausbreitung	A1	B1	
	geringe	Geringe Flammaus-	A2L	B2L	
	Brennbar-	breitungsgeschwindig-			
Brennbarkeit	keit	keit < 10 cm/s			
		Mittlere Flammausbrei-	A2	B2	
		tungsgeschwindigkeit			
	höhere Brenr	nbarkeit	A3	B3	

Tabelle 2: Einteilung der Kältemittel nach Toxizität und Brennbarkeit gemäß DIN EN 378 [9].

Je nach Einteilung in eine Klasse unterliegen die Kältemittel mehr oder weniger strengen Auflagen. Diese beziehen sich auf die Füllmenge des Kältekreises und den jeweiligen Aufstellungsort. Die Anforderungen an Sicherheitstechnik, Füllmenge und Aufstellungsort steigen mit zunehmender Toxizität und Brennbarkeit [9] und sind damit bei der Konstruktion einer Wärmepumpe kostentreibend. So unterliegt beispielsweise das natürliche Kältemittel R290 (Propan), welches in die Sicherheitsklasse A3 eingeteilt ist, einer Füllmengenbeschränkung von maximal 150 g. Diese Füllmengenbeschränkung gilt für einen Raum, der keine besonderen Anforderungen ausweist [9].

2.2.3 Thermophysikalische Eigenschaften von Kältemitteln

Während die bisher beschriebenen Eigenschaften (ökologische und sicherheitstechnische) der Kältemittel die Umweltverträglichkeit und das Gefährdungspotenzial beschrieben haben, sind für den Wärmepumpenbetrieb selbst die thermophysikalischen Eigenschaften wichtig. Diese bestimmen die im Folgenden beschriebenen Kennzahlen einer Wärmepumpe. Arpagaus [1] fasst diese für den Einsatz in HTWP zusammen. Wichtig ist dabei, vorab die erforderlichen Prozesstemperaturen zu definieren, um ein geeignetes Kältemittel für eine HTWP auswählen zu können. Für eine möglichst hohe Vorlauftemperatur zur Prozesswärmebereitstellung ist eine hohe kritische Temperatur (> 150 °C) erforderlich. Zudem sollte die gewünschte Kondensationstemperatur 10 bis 15 K unterhalb der kritischen Temperatur liegen, um einen effizienten, unterkritischen Betrieb zu gewährleisten und um die Kondensationsenthalpie effektiv ausnutzen zu können [1].

Der kritische Druck sollte im Gegensatz zu der kritischen Temperatur so gering wie möglich sein (< 30 bar), da dieser den Materialeinsatz beeinflusst. Je höher der designte Anlagendruck, desto höher muss auch die Druckfestigkeit der einzelnen Komponenten sein. Dadurch steigt wiederum der Materialeinsatz für höhere Wandstärken und somit auch der Preis der HTWP. Auf der anderen Seite sollte der Druck im Kältekreis nicht unter den atmosphärischen Druck fallen, um das Ansaugen von Fremdgasen, vor allem Luft, zu vermeiden [1].

Des Weiteren sollte auch das Verdichtungsverhältnis (Formel (2)) so gering wie möglich sein, um die Verdichterleistung und dadurch den Einsatz von elektrischer Antriebsenergie zu minimieren. Je höher das Verdichtungsverhältnis ist, desto höher ist auch die mechanische Belastung, die auf das Material und den Verdichter wirkt. Zudem reduziert ein geringeres Verdichtungsverhältnis die Verluste, die bei der Expansion entstehen [13] [14]. Ein Verdichtertyp kann zudem nur in einem gewissen Bereich des Verdichtungsverhältnisses eingesetzt werden. So liegt das mögliche Verdichtungsverhältnis von Scrollverdichtern mit konstanter Drehzahl zwischen 1,8 - 3,37 und bei drehzahlgeregelten Scrollverdichtern zwischen 1,4 - 7,4. Obwohl Scrollverdichter die höchsten isentropen Leistungszahlen aufweisen, finden sie in der industriellen HTWP Anwendung kaum Bedeutung, da sie in der Leistungsgröße limitiert sind. Zum Einsatz kommen hingegen Hubkolben- und Schraubenverdichter. Diese arbeiten mit Verdichtungsverhältnissen zwischen 6,2 - 10,6 bzw. 1,9 - 4,17 [15]. Das Verdichtungsverhältnis, in Formel (2) dargestellt, ist der Quotient aus dem Kondensations- zum Verdampfungsdruck.

$$p_{ratio} = \frac{p_{cond}}{p_{evap}} \tag{2}$$

Ebenso wie der Prozessdruck hat auch die volumetrische Heizleistung (VHC) Einfluss auf das Systemdesign. Berechnet wird die VHC nach Arpagaus et al. [16] und Kondou et al. [13], [14] aus der Saugdichte am Verdichtereintritt und der Enthalpiedifferenz am Kondensator (Formel (3)).

$$VHC = \rho_{Sauggas} \cdot (h_{cond,in} - h_{cond,out})$$
(3)

Eine möglichst hohe volumetrische Heizleistung ist anzustreben, da diese die Größe der Komponenten bestimmt. Vor allem bei der Auslegung des Verdichters ist die VHC entscheidend, da sie die Größe und damit auch die Kosten bestimmt [1]. Zudem benötigt ein größerer Verdichter mehr Strom und eine aufwendigere Dämmung zur Vermeidung von Wärmeverlusten. Dadurch beeinflusst die VHC auch den COP. Das technisch untere Limit der VHC ist vom Verdichter abhängig und liegt typischerweise zwischen 500 kJ/m³ und 1000 kJ/m³ [17].

Weitere wichtige Kriterien, die bei der Auswahl eines Kältemittels beachtet werden sollten, sind die Verfügbarkeit, die Kosten und die Verträglichkeit der Kältemittel mit den verwendeten Materialien und Kältemittelschmierölen [12].

2.2.4 Anwendung in Hochtemperaturwärmepumpen

Zum einen müssen Kältemittel gewisse thermophysikalische Eigenschaften aufweisen, um Anwendung in Wärmepumpen zu finden. Zum anderen wird der Einsatz von gesetzlichen Rahmenbedingungen reguliert. Insbesondere für Hochtemperaturanwendungen zur industriellen Prozesswärmebereitstellung müssen Temperaturen bis zu 150 °C erreicht werden. Dies wiederum erfordert eine hohe kritische Temperatur.

Vor allem durch die F-Gase Verordnung müssen Kältemittel, die zukünftig in HTWP für den gewerblichen Einsatz vorgesehen werden einen GWP < 150 aufweisen. Diese gesetzliche Anforderung schränkt die Auswahl deutlich ein. Heutzutage werden hauptsächlich HFKW wie R245fa oder vereinzelt bereits natürliche Kältemittel wie R717(Ammoniak) eingesetzt. Die HFKW weisen jedoch einen deutlich höheren GWP-Wert auf, im Fall von R245fa ein GWP von 858, wodurch sie in naher Zukunft von der F-Gase Verordnung reglementiert werden. Dies wiederum bedingt die Notwendigkeit nach alternativen Kältemitteln mit niedrigem GWP Wert und geeigneten charakteristischen Eigenschaften [1].

Die natürlichen Kältemittel wie Wasser (R718), Ammoniak (R717), Kohlendioxid (R744), Butan (R600) und Isobutan (R600a) weisen ein deutlich geringeres bis gar kein Treibhauspotenzial auf und können durch ihre thermophysikalischen Eigenschaften in HTWP eingesetzt werden. Allerdings sind Butan und Isobutan in der Sicherheitsklasse A3 eingeteilt und unterliegen somit starken Füllmengenbeschränkungen beziehungsweise spezielle Anforderungen an den Aufstellungsort. Bei Kohlendioxid ist ein transkritischer Prozess erforderlich um 120 °C zu erreichen. Zudem zeigt es deutlich höhere Drucklagen, wodurch spezielle Anforderungen an die Konstruktion des Kältekreises bestehen. Ammoniak ist in der Sicherheitsklasse B2L eingeteilt, weist erhöhte Drucklagen auf und ist mit Buntmetallen nicht kombinierbar. Zudem liegt der Druck bei einer Temperatur von 110 °C bereits bei 76 bar, dadurch sind erhöhte Anforderungen an die mechanische Stabilität des Systems gefordert. Um Wasser als Kältemittel zu verwenden, müsste der Betriebsdruck am Verdampfer unter dem atmosphärischen Druck liegen, dies wiederum ist konstruktiv anspruchsvoll [1].

In den letzten Jahren sind vermehrt neue Kältemittel für HTWP entwickelt worden, dabei handelt es sich vor allem um HFO und HCFO. Diese Kältemittel weisen ein sehr geringes Treibhauspotenzial (GWP < 10) und hervorragende thermophysikalische Eigenschaften für

die Anwendung in HTWP auf. In den Publikationen [3,8,13,16,18–20] wird die Eignung dieser Kältemittel in HTWP Anwendungen untersucht und nachgewiesen.

Arpagaus et al. [12] untersuchen diverse Kältemittel auf ihre Anwendbarkeit in HTWP. Dabei kommen sie zu dem Ergebnis, dass sich die Fluidgruppe der HFO und HCFO und die natürlichen Kältemittel für die Anwendung in HTWP eignen. Weiterführend betrachten Arpagaus et al. [3] die Fluidgruppe der HFO und HCFO genauer. Hierbei kommen sie zu dem Ergebnis, dass die in Tabelle 3 dargestellten Kältemittel am vielversprechendsten sind. Zudem ist in Tabelle 3 das HFKW Kältemittel R245fa zum Vergleich aufgeführt, da es bisher in HTWP zur Anwendung kommt.

Kältemittel	Тур	T _{krit}	p _{krit}	ODP	GWP	SK ¹	SP ²
		[°C]	[bar]	(R11=1)	(CO ₂ =1)		[°C]
R245fa	HFKW	154,0	36,5	0	858	B1	14,9
R1336mzz(Z)	HFO	171,3	29,0	0	2	A1	33,4
R1234ze(Z)	HFO	150,1	35,3	0	< 1	A2L	9,8
R1234ze(E)	HFO	109,4	36,3	0	< 1	A2L	-19,0
R1233zd(E)	HCFO	165,6	35,7	0,00034	1	A1	18,0
R1224yd(Z)	HCFO	155,5	33,4	0,00012	< 1	A1	14,0

Tabelle 3: Ausgewählte Kältemittel nach Arpagaus et al. und deren Eigenschaften [3].

¹SK = Sicherheitsklasse gemäß DIN EN 378-1:2018-04

²SP = Siedepunkt bei Normdruck 1,013 bar

Zum gleichen Ergebnis kommen Mauteu-Royo et al. [19], die R1224yd(Z), R1233zd(E) und R1336mzz(Z) für die Anwendung in HTWP untersuchten und mit R245fa verglichen. Fukuda et al. [20] betrachten ebenfalls für HTWP Anwendungen die Kältemittel R1234ze(E) und R1234ze(Z), mit dem Resultat der generellen Eignung dieser Kältemittel für HTWP.

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, weisen alle Kältemittel bis auf R1234ze(E) eine kritische Temperatur über 150 °C auf. Da die kritische Temperatur von R1234ze(E) mit 109,4 °C deutlich unter 150 °C liegt, ist eine unterkritische Anwendung im Temperaturbereich nach Nellissen und Wolf [2] kaum möglich. Aus diesem Grund wird R1234ze(E) nicht weiter betrachtet. R245fa ist zum Vergleich aufgeführt, da es bisher Anwendung in HTWP findet. Durch den GWP von 858 unterliegt es den direkten Restriktionen der F-Gase Verordnung. Die Lebensdauer in der Atmosphäre beträgt 7,7 Jahre. Zudem ist R245fa in der Sicherheitsklasse B1 eingeteilt, wodurch es zwar nicht brennbar, aber leicht toxisch ist. Dadurch gelten im Umgang mit diesem Kältemittel strengere Vorgaben [12].

2.2.4.1 Hydrofluorolefine

Wie in Tabelle 3 zu sehen ist, gehören die Kältemittel R1336mzz(Z) und R1234ze(Z) zu der Fluidgruppe der HFO Kältemittel. R1336mzz(Z) weist von allen betrachteten Kältemitteln die höchste kritische Temperatur, von 171,3 °C, und den niedrigsten kritischen Druck, von 29,0 bar, auf. Aufgrund der hohen kritischen Temperatur sind Senkentemperaturen von > 150 °C möglich. Der Siedepunkt bei Normaldruck von 33,4 °C ist im Vergleich zu den anderen betrachteten Kältemittel höher, wodurch die Anwendungen auf der Quellenseite limitiert wird. Durch die geringe Lebenszeit in der Atmosphäre von 22 Tagen, einem ODP von Null und einem GWP = 2 unterliegt R1336mzz(Z) gemäß F-Gase Verordnung keinen Restriktionen und kann daher als zukunftssicher angesehen werden. Zudem ist es gemäß DIN EN 378 in die Sicherheitsklasse A1 eingeteilt und unterliegt damit keinen Füllmengenbeschränkungen und es sind keine speziellen Anforderungen an den Aufstellungsort vorgegeben. Die Materialverträglichkeit von R1336mzz(Z) mit Kupfer und Stahl ist gegeben, zudem treten geringe Wechselwirkungen mit Elastomeren und Kunststoffen auf. Als Schmierstoff wird Polyolesteröl empfohlen [12].

Die kritische Temperatur von R1234ze(Z) ist mit 150,1 °C kleiner als die von R1366mzz(Z) und der kritische Druck ist mit 35,3 bar größer. Dadurch können in einem unterkritischen Betrieb Temperaturen von 150 °C nicht erreicht werden. Allerdings sind Temperaturen bis 140 °C möglich [12]. R1234ze(Z) weist von den betrachteten Kältemitteln den geringsten Siedepunkt auf, wodurch eine Anwendung bei niedrigen Quellentemperaturen ermöglicht wird. Die Lebensdauer in der Atmosphäre beträgt zehn Tage [3], der GWP ist kleiner eins und der ODP ist null. Somit unterliegt es, wie R1336mzz(Z) auch, gemäß F-Gase Verordnung keinen Restriktionen. Allerdings ist R1234ze(Z) nach DIN EN 378 in die Sicherheitsklasse A2L eingeteilt, da es eine geringe Brennbarkeit aufweist [12]. Durch diese Einteilung ist es Füllmengenbeschränkungen unterlegen, beziehungsweise müssen je nach Füllmenge bestimmte Anforderungen an den Aufstellungsort eingehalten werden. So wird gemäß DIN EN 378 zwischen einem Personenaufenthaltsbereich und einem Maschinenraum unterschieden. Zudem kann in Abhängigkeit des Aufstellungsorts und der Füllmenge eine mechanische Belüftung vorgeschrieben werden [9]. Dies erhöht die Sicherheit bei einer Leckage, ist allerdings mit zusätzlichen Kosten verbunden. Die Materialverträglichkeit mit den gängigen Werkstoffen ist gegeben [12].

R514A ist ein weiteres HFO Kältemittel, das sich für die Anwendung in HTWP eigenen könnte, jedoch nicht von Arpagaus et al. [3] betrachtet wurde. Es ist eine Mischung aus 74,7 % R1336mzz(Z) und 25,3 % trans-1,2-Dichlorethylen. Dadurch weist es ähnliche thermophysikalische Eigenschaften auf wie R1366mzz(Z). Obwohl es eine Mischung ist, liegt

der Temperaturgleit unter 0,1 K. R514A ist mit einem GWP = 2 und einem ODP = 0 identisch zu R1336mzz(Z). Die kritische Temperatur von R514A liegt mit 178,4 °C etwas über der von R1366mzz(Z), wodurch es für höhere Senkentemperaturen geeignet sein könnte. Der Siedepunkt bei Normaldruck liegt bei 29,3 °C. R514A ist wie R245fa auch in der Sicherheitsklasse B1 eingeteilt, da es eine erhöhte Toxizität aufweist und nicht brennbar ist [21,22]. Die erhöhte Toxizität stellt gemäß Juhasz et al. [21] und Kunjak et al. [22] kein Problem dar, da R245fa bereits für andere Anwendungen verwendet wird und ebenfalls in der Sicherheitsklasse B1 eingeteilt ist. Juhasz et al. [21] und Kunjak et al. [22] betrachten dieses Kältemittel in Chiller-Anwendungen. R514A findet für die Anwendung in HTWP keinerlei Beachtung, dies kann u.a. daran liegen, dass R514A ein neues Kältemittel ist und der Fokus zunächst auf der Anwendung in Chillern liegt. Aufgrund der ähnlichen Eigenschaften von R514A zu R1336mzz(Z), welches in HTWP Anwendungen bereits Beachtung findet, wird es in dieser Arbeit ebenfalls untersucht.

2.2.4.2 Hydrochlorfluorolefine

Im Unterschied zu den HFO Kältemittel enthalten die HCFO Kältemittel ein Chlor-Atom, wodurch der ODP nicht null ist. Damit stehen diese Kältemittel im direkten Widerspruch zu den gesetzlichen Anforderungen, die einen ODP = 0 vorschreiben. Allerdings ist der ODP der betrachteten Kältemittel, wie in Tabelle 3 aufgeführt, annähernd null. Durch die Beschlüsse des Montreal Protokoll ist jedoch ein ODP = 0 vorgeschrieben, wodurch die HCFO eigentlich verboten sind. Dennoch gibt es nationale Bestimmungen, die die Verwendung von Kältemittel mit einem OPD < 0,0005 erlauben [23]. Dies liegt u.a. an der geringen Lebenszeit der Kältemittel in der Atmosphäre.

R1233zd(E) weist mit 165,5 °C nach R 514A und R1336mzz(Z) die dritthöchste kritische Temperatur der betrachteten Kältemittel auf. Dadurch sind wie bei R514A und R1336mzz(Z) Senkentemperaturen von > 150 °C möglich. Der kritische Druck von 35,7 bar ist nahezu identisch mit dem von R1234ze(Z). R1233zd(E) ist in die Sicherheitsklasse A1 eingeteilt und unterliegt somit keinen Füllmengenbeschränkungen oder Restriktionen an den Aufstellungsort. Der GWP-Wert ist kleiner eins und der ODP kann mit 0,00034 als quasi null angenommen werden. Dies liegt an der kurzen Lebensdauer des Kältemittels von 40,4 Tagen in der Atmosphäre. Bezüglich der Materialverträglichkeit müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden, da es nach 7 Tagen bei 250 °C bereits Verfärbungen und Trübungen in Verbindung mit Kupfer und Stahl aufweist [12].

R1224yd(Z) zeigt mit einer kritischen Temperatur von 155,5 °C und einem kritischen Druck von 33,4 bar ebenfalls sehr gute Eigenschaften für HTWP. Der kritische Druck ist nach dem

von R1336mzz(Z) am günstigsten. Durch die kritische Temperatur können Senkentemperaturen von > 140 °C erreicht werden. Zudem ist es in der Sicherheitsklasse A1 eingeteilt und ist somit, wie auch R1336mzz(Z) und R1233zd(Z), keinen Füllmengenbeschränkungen und Restriktionen an den Aufstellungsort unterlegen. Der GWP ist wie bei R1233zd(Z) kleiner eins und der ODP kann mit 0,00012 ebenfalls als null angesehen werden. Dies liegt an der geringen Lebensdauer von 21 Tagen in der Atmosphäre [12].

Ein Thema, das abgesehen vom GWP und ODP immer wieder mediale Präsenz findet, sind die Zerfallsprodukte der Kältemittel und deren Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt. In der EU wurde dieses Thema vor allem durch die Verwendung des HFO R1234yf in Autoklimaanlagen publik und der damit verbundenen Klage des europäischen Gerichtshofs gegen das deutsche Kraftfahrtbundesamts [24]. Die Zerfallsprodukte sind u.a. Trifluoressigsäure (TFA) und Flusssäure (HF). Da diese starke Säuren sind, werden bei einer Leckage Auswirkungen auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit befürchtet. Gasförmiges TFA verteilt sich in der Atmosphäre sehr schnell und reichert sich durch Niederschlag in Land- und Oberflächengewässer an. TFA bildet mit Mineralien im Boden und Oberflächengewässern Trifluoracetatsalze. Diese sammeln sich zu Salzseen und reichern sich im Meer an [25]. Die Auswirkungen auf die Umwelt wurden in Studien untersucht und für vernachlässigbar befunden, da TFA in der Natur in großen Mengen in Ozeanen vorkommt [26–28]. Henne et al. [29] betrachten für Europa das Szenario, 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 [29]. Betrachtet werden muss jedoch die Zerfallsgeschwindigkeit. Die Lebensdauer von HFKW wie R245fa in der Atmosphäre sind lang, wodurch sie einen hohen GWP besitzen. Dies hat zur Folge, dass die Zerfallsprodukte weit verteilt auftreten. R245fa weist im Zerfallsprodukt einen TFA Gehalt von < 10 % auf. HFO und HCFO hingegen zerfallen deutlich schneller (geringer GWP) in ihre Endprodukte, wodurch diese lokal am Emissionsort auftreten und direkte Auswirkungen haben können [25]. Von den in dieser Arbeit betrachteten Kältemittel weisen Stand jetzt nur R1233zd(E) (max. 2 % [25]) eine TFA Gehalt im Zerfallsprodukt auf. Aus diesem Grund können diese Kältemittel als sicher angenommen werden [25–31]. Allerdings stehen die Untersuchungen noch am Anfang und genaue Auswirkungen durch den schnellen Zerfall auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt sind noch nicht hinreichend bekannt.

2.3 Untersuchte Kältemittel

Für die Analyse werden die Kältemittel nach Tabelle 4 betrachtet. Da R245fa bereits in HTWP angewendet wird, ist es ebenfalls aufgeführt. Dadurch kann ein geeignetes Ersatzkältemittel im IHX Kreislauf evaluiert werden. In Tabelle 4 sind nochmals die wichtigsten Eigenschaften der betrachteten Kältemittel aufgeführt.

Kältemittel	Тур	T _{krit}	P _{krit}	ODP	GWP	SK1	SP ²
		[°C]	[bar]	(R11=1)	(CO ₂ =1)		[°C]
R245fa	HFKW	154,0	36,5	0	858	B1	14,9
R1336mzz(Z)	HFO	171,3	29,0	0	2	A1	33,4
R1234ze(Z)	HFO	150,1	35,3	0	< 1	A2L	9,8
R514A	HFO	178,4	34,0	0	2	B1	29,3
R1233zd(E)	HCFO	165,6	35,7	0,00034	1	A1	18,0
R1224yd(Z)	HCFO	155,5	33,4	0,00012	< 1	A1	14,0

Tabelle 4: Betrachtete Kältemittel für die Anwendung in HTWP.

¹SK = Sicherheitsklasse gemäß DIN EN 378-1:2018-04

²SP = Siedepunkt bei Normdruck 1,013 bar

Diese dargestellten Eigenschaften machen die betrachteten Kältemittel interessant für HTWP Anwendungen. Vor allem das Kältemittel R514A hat noch keine Aufmerksamkeit in diesem Bereich erhalten. In Abbildung 3 sind die log(p)-h Diagramme der betrachteten Kältemittel übereinandergelegt und dargestellt. Aus dem log(p)-h Diagramm können u.a. das Druckniveau und die Enthalpiedifferenzen des Nassdampfgebiets (durch die Kurve beschrieben) herausgelesen werden.



Abbildung 3: log(p)-h Diagramme der betrachteten Kältemittel.

Wie aus den Eigenschaften der Kältemittel hervorgeht und in Abbildung 3 dargestellt ist, zeigen alle Kältemittel ähnliche Druckniveaus und Enthalpiedifferenzen (im Nassdampfgebiet). Lediglich R1224yd(Z) weist das kleinste Nassdampfgebiet und damit die geringsten Enthalpiedifferenzen auf. R1234ze(Z) hingegen hat das breiteste Nassdampfgebiet und damit die höchsten Enthalpiedifferenzen. Ebenfalls zu sehen ist das teilweise stark überhängende Nassdampfgebiet der Kältemittel. Vor allem R1336mzz(Z) sticht hier hervor. Dies erklärt auch die Bedeutung einer ausreichend großen Sauggasüberhitzung, um eine trockene Verdichtung zu gewährleisten.

Deutlich wird die erforderliche Überhitzung des Sauggases im T-s Diagramm (Abbildung 4) der Kältemittel ersichtlich, dabei ist die positive Steigung der Sattdampflinie ($dT/ds \ge 0$) zu erkennen. Die größte Steigung weist R1336mzz(Z) gefolgt von R514A auf, dies hat die Notwendigkeit einer ausreichend großen Überhitzung zur Folge. Die negative Steigung der Sattdampflinie bei R1234ze(Z) ist der Grund, warum die Überhitzung minimal gehalten werden kann. R1233zd(E) und R1224yd(Z) verfügen hingegen nur über eine leicht positive Steigung der Sattdampfline.



Abbildung 4: T-s Diagramme der betrachteten Kältemittel.

Die höchste kritische Temperatur weist R514A gefolgt von R1336mzz(Z) auf und kann sich dadurch, wie R1336mzz(Z) auch, für Anwendungen mit Senkentemperaturen über 150 °C eignen. Die kritische Temperatur von R1233zd(E) liegt ebenfalls > 15 K oberhalb von 150 °C, wodurch eine unterkritische Anwendung bis zu dieser Temperatur ohne weiteres möglich ist. R1224yd(Z) und R1234ze(Z) zeigen hingegen kritische Temperaturen knapp über 150 °C, wodurch eine unterkritische Anwendung bis 150 °C erschwert wird bzw. im Fall von R1234ze(Z) ausschließt. Nachfolgend werden die Kältemittel im IHX Kreislauf genauer betrachtet. Die log(p)-h und T-s Diagramme haben gezeigt, dass alle betrachteten, alternativen Kältemittel ähnliche Eigenschaften aufweisen wie R245fa. Lediglich die kritische Temperatur von R1234ze(Z), ist größer als die von R245fa.

Wie bei der Betrachtung der Kältemittel festgestellt wurde, eignen sie sich für Anwendungen in HTWP. Alle Kältemittel haben eine hohe kritische Temperatur und liegen damit im Temperaturbereich, der von Nellissen und Wolf [2] als vielversprechend erachtet wird. Die ausgewählten Kältemittel weisen einen GWP \leq 2 und einen ODP von null beziehungsweise quasi null auf, wodurch sie keinerlei Beschränkungen der F-Gase Verordnung unterliegen und als zukunftssicher gelten.

2.4 Marktübersicht zu Hochtemperaturwärmepumpen

Arpagaus et al. [12] kamen im Zuge einer Marktstudie zu dem Ergebnis, dass HTWP für die industrielle Anwendung bereits vereinzelt am Markt angeboten werden. Die am Markt verfügbaren HTWP wurden hinsichtlich der Vorlauftemperatur, des Kältemittels, der Kreislaufkonfiguration und des COPs untersucht. Von den 23 untersuchten HTWP erreichen lediglich 43 % Temperaturen über 100 °C [12]. Betrachtet man den Temperaturbereich nach Nellissen und Wolf [2] reduziert sich die Anzahl der HTWP, die die maximale Vorlauftemperatur von 150 °C erreichen können, auf zwei. Zwei weitere HTWP erreichen Vorlauftemperaturen von 130 °C, gefolgt von vier HTWP mit 120 °C und einer mit 110 °C. In knapp 50 % der HTWP werden die HFKW Kältemittel R134a und R245fa verwendet. Diese dürfen jedoch ab 2022 in neuen gewerblich genutzten Kälteanlagen nicht mehr verwendet werden.

In vier HTWP werden bereits die HFO Kältemittel R1336mzz(Z) und R1234ze(E) eingesetzt. Für die verbleibenden HTWP werden die natürlichen Kältemittel R717 (NH₃), R718 (H₂O) und R744 (CO₂) verwendet. Allerdings handelt es sich bei der HTWP mit R718 um eine Kombination aus einer Absorptions- und Kompressionswärmepumpe. Bei R717 und R744 ist, wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, der Einsatzbereich beschränkt [12], zudem ist R717 in der Sicherheitsklasse B2L eingeteilt [9]. Die maximale Vorlauftemperatur nach Nellissen und Wolf [2] von 150 °C wird nur mit dem Kältemittel R1336mzz(Z) erreicht. Eine HTWP Konfiguration von Kobe Steel kann zwar Prozesswärme bis 165 °C bereitstellen, allerdings wird nur bis zu einer maximalen Senkentemperatur von 120 °C eine Wärmepumpe verwendet. Die noch verbleibende Temperaturdifferenz wird durch einen separaten Wasser-Verdichter überwunden. Diese Wärmepumpe verwendet das Kältemittel R245fa [12].

Demnach ist am Markt nur eine HTWP verfügbar [12], die den kompletten Temperaturbereich nach Nellissen und Wolf [2] abdeckt. Dies lässt den Schluss zu, dass im Bereich von HTWP für die industrielle Anwendung noch Handlungs- bzw. Forschungsbedarf besteht.

2.5 Kreislaufkonfigurationen für Hochtemperaturwärmepumpen

Abgesehen vom Temperaturbereich und dem Kältemittel spielt die Kältekreiskonfiguration eine wichtige Rolle, da sie nicht nur für die Anschaffungs-, sondern auch für die Betriebskosten verantwortlich ist. Zudem kann sie die maximale Vorlauftemperatur durch das maximale Verdichtungsverhältnis limitieren. Je aufwendiger ein Kältekreis konzeptioniert ist beziehungsweise je mehr Komponenten verwendet werden, desto teurer ist die Anschaffung. Jedoch sind nicht nur die Anschaffungskosten zu beachten, sondern auch die späteren Betriebskosten. Diese bestehen zum großen Teil aus der vom Verdichter aufgenommenen Energie, bei einer Kompressionswärmepumpe in Form von Strom, und werden durch die Effizienz beeinflusst. Ein hohes Verdichtungsverhältnis wirkt sich demnach negativ auf die Betriebskosten aus. Dem gegenüber steht jedoch ein möglichst hoher Temperaturhub, der erreicht werden soll. Dadurch muss ein Kompromiss im Rahmen der Thermodynamik zwischen Verdichtungsverhältnis und Temperaturhub gefunden werden. Dies kann durch die Variation der Kältekreiskonfiguration erfolgen.

Die von Arpagaus et al. [12] betrachteten und am Markt verfügbaren HTWP basieren auf einem einstufigen Kältekreis nach Abbildung 1 oder auf einem sogenannten IHX-Kreislauf (internal heat exchanger), der in nachfolgendem Kapitel näher betrachtet wird. Mit diesen Kältekreiskonfigurationen werden jedoch nur Senkentemperaturen bis 130 °C erreicht [12]. Um Senkentemperaturen über 130 °C erreichen zu können, müssen demnach andere Kältekreiskonfigurationen in Betracht gezogen werden. Aus diesem Grund werden im folgenden vielversprechende Kältekreiskonfigurationen hinsichtlich der Anwendung für HTWP untersucht.

2.5.1 Kreislauf mit internem Wärmeübertrager (IHX)

Der IHX Kreislauf ist eine im Vergleich zum Basis-Wärmepumpenkreislauf (Abbildung 1) leicht veränderte Kältekreiskonfiguration und in Abbildung 5 dargestellt. Im IHX Kreislauf ist ein zusätzlicher, interner Wärmeübertrager, der IHX (engl. internal heat exchanger), enthalten. Dieser Wärmeübertrager ist nach dem Kondensator (Prozess 3-4) beziehungsweise dem Verdampfer (Prozess 6-1) installiert vgl. Abbildung 5 [3,8,18].



Abbildung 5: IHX-Kreislauf mit dem zusätzlichen, internen Wärmeübertrager (IHX) links und rechts das log(p)-h Diagramm mit der zusätzlichen Unterkühlung (3 – 4) bzw. Überhitzung (6 – 1).

Der IHX dient dazu, das kondensierte Kältemittel zu unterkühlen, damit am Eintritt des Expansionsventils (Position 4) hundert Prozent flüssiges Kältemittel vorhanden ist. Dadurch wird das Regelungsverhalten des Expansionsventils verbessert. Des Weiteren dient der IHX dazu das Kältemittel weiter zu Überhitzen (Prozess 6-1 im log(p)-h Diagramm). Die Sauggasüberhitzung ist gemäß Mateu-Royo et al. [19] die Hauptaufgabe des IHX, da die betrachteten Kältemittel (HFO und HCFO) eine positive Steigung der Sattdampflinie $(d^T/d_s \ge 0)$ aufweisen [3,19]. Dies hat zur Folge, dass eine ausreichend hohe Sauggasüberhitzung gewährleistet sein muss, um eine trockene Verdichtung am Verdichterein- und -austritt zu gewährleisten und so den Verdichter vor mechanischer Beschädigung durch Flüssigkeitsschläge zu schützen [3,19]. Der IHX verbessert zudem die Energieeffizienz des Systems und führt zu höheren Verdichtungsendtemperaturen im Vergleich zu der Kältekreiskonfiguration ohne IHX. Die höheren Verdichtungsendtemperaturen, wodurch der Anwendungsbereich in HTWP erweitert wird [19].

Dieser Kreislauf wird unter anderem von Arpagaus et al. [3] und Mateu-Royo et al. [19] betrachtet, um die Anwendbarkeit und die Eigenschaften der Kältemittel in HTWP miteinander zu vergleichen. Vor allem die Leistungszahl und die Betriebssicherheit verbessert sich im Vergleich zu einer Kältekreiskonfiguration ohne IHX [19]. Mateu-Royo et al. [19] untersuchten das HFO R1336mzz(Z) und die HCFO R1233zd(E) und R1224yd(Z) Kältemittel u.a. hinsichtlich ihres COP in den Kältekreiskonfigurationen mit und ohne IHX. Sie betrachteten den Temperaturbereich am Verdampfer zwischen 45 und 75 °C und am Kondensator von 115 bis 145 °C (vergleichbar mit Nellissen und Wolf [2]). Mateu-Royo et al. [19] kamen zu dem Ergebnis, dass sich der COP bei R1233zd(E) um 27 % steigern lässt. Mit

R1336mzz(Z) wird der COP um 21 % und mit R1224yd(Z) um 17 % gesteigert. Aufgrund der überhängenden Nassdampfgebiete der Kältemittel betrachteten Mateu-Royo et al. [19] die minimal nötige Überhitzung, um eine trockene Verdichtung zu gewährleisten. R1224yd(Z) weist mit 4,4 K die geringste minimale Sauggasüberhitzung auf. R1336mzz(Z) benötigt mit 19,2 K die größte Sauggasüberhitzung. R1224yd(Z) benötigt eine Sauggasüberhitzung von 7,1 K und liegt damit zwischen den beiden Kältemitteln [19].

Der IHX-Kreislauf weist im Vergleich zum Basiskreislauf ohne IHX nur eine zusätzliche Komponente auf, dies macht ihn wie die Marktanalyse von Arpagaus et al. [12] zeigt, preislich interessant für HTWP. Des Weiteren erhöht sich im IHX Kreislauf die Leistungszahl und die minimal nötige Sauggasüberhitzung kann dadurch gewährleistet werden.

2.5.2 Two-stage extraction cycle (2SE)

In Japan konzentriert sich die HTWP-Forschung durch Kondou et al. [13,14] und Fukuda et al. [8] auf spezielle Kältekreiskonfigurationen. Vor allem Konfigurationen mit mehreren Stufen (sogenannte extraction cycles), kaskadierte Kältekreise und mehrere Kältekreise in Reihe (sogenannte tandem cycles) werden untersucht. Diese Kreisläufe eignen sich überwiegend für hohe Spreizungen auf der Senke und hohe Temperaturhübe zwischen Quelle und Senke. Allerdings sind diese Konfigurationen sehr aufwendig und kostenintensiv, da sie viele Komponenten benötigen. Daher besteht die Herausforderung darin, einen Kompromiss zwischen Aufwand und Ertrag zu finden. Für die Bewertung der Kreisläufe hinsichtlich Effizienz werden low-GWP Kältemittel verwendet, hauptsächlich die HFOs R1234ze(E), R1234ze(Z) oder das natürliche Kältemittel R717 (NH₃), daneben aber auch das HFKW R365mfc [8,13,14]. R365mfc spielt für die weitere Betrachtung in dieser Arbeit keine Rolle, da es einen GWP = 804 besitzt und zudem in der Sicherheitsklasse A2 eingeteilt ist [3].

Fukuda et al. [8] führten eine thermodynamische Analyse von HTWP unter Verwendung von low-GWP Kältemitteln mit Fokus auf dem Betriebspunkt W80/W160 durch. In diesem Betriebspunkt steht eine Abwärmequelle mit einer Temperatur von 80 °C zur Verfügung, die die HTWP verwendet, um auf der Wärmesenke komprimiertes Wasser von 70 °C auf 160 °C zu erwärmen. Um diese Bedingungen zu erreichen werden zwei spezielle Kältekreiskonfigurationen untersucht. Eine der beiden Konfigurationen ist ein IHX-Kreislauf mit zwei in Reihe geschalteten Verdichtern (single-stage compressed cycle). Dadurch wird das Verdichtungsverhältnis pro Verdichter reduziert, wodurch ein höherer Temperaturhub möglich ist. Der zweite Kreislauf ist in Abbildung 6 dargestellt. Fukuda et al. [8] bezeichnen diese Konfiguration des Kältekreises als two-stage compressed extraction cycle (2SCE). Für die Untersuchung werden die Kältemittel R1234ze(Z), R1233zd(E) und R365mfc verwendet [8].



Abbildung 6: Schematische Darstellung des two-stage compressed extraction cycle nach Fukuda et al. [8] links und rechts das dazugehörige log(p)-h Diagramm.

Der Kreislauf ist so aufgebaut, dass ein Verdampfer die Abwärme aufnimmt und zwei Verdichter, die in Reihe geschaltet sind, das Kältemittel auf einen Zwischendruck komprimieren. Daraufhin wird der Kältemittelmassenstrom aufgeteilt. Ein Teil des verdichteten Kältemittels wird in der niedrigen Stufe (LS) in einen Kondensator (Cond 2) geleitet, in welchem es seine Wärme an eine Wasserstrom abgibt. Der zweite Teil des Kältemittelmassenstroms wird nochmals durch zwei Verdichter komprimiert, um eine höhere Temperatur zu erreichen. Diese Wärme wird in der hohen Stufe (HS) in einem weiteren Wärmeübertrager (Cond 3) durch Kondensation an die Senke abgegeben. Das nun flüssige Kältemittel wird mittels eines Expansionsventils auf den Zwischendruck expandiert und mit dem Kältemittelmassenstrom aus Cond 2 gemischt. Das Kältemittel gelangt anschließend in den IHX, um einen Teil seiner Wärme auf das Sauggas zu übertragen und dieses zu überhitzen. Abschließend wird das Kältemittel durch einen weiteren Wärmeübertrager (Cond 1) geleitet, um eine vollständige Ausnutzung der enthaltenen Wärme zu ermöglichen und um das Kältemittel zu unterkühlen. Das unterkühlte und flüssige Kältemittel wird anschließend zurück auf den Ausgangsdruck expandiert und in den Verdampfer geleitet. Dort nimmt es wieder Wärme aus der Quelle auf [8].

Wie aus dem Kreislauf ersichtlich ist, sind für die Erwärmung des Prozesswassers von 70 °C auf 160 °C drei Wärmeübertrager vorgesehen (Cond 1, Cond 2 und Cond 3). Durch diese Konfiguration der in Reihe angeordneten Wärmeübertrager ist es, wie von Fukuda et al. [8] beschrieben, möglich die hohe Spreizung auf der Senke von 90 K zu erreichen. Der

COP des 2SCE Kreislaufs erhöht sich für die Kältemittel R1234ze(Z) und R1233zd(E) im Vergleich zum single-stage compressed cycle um 8 % bzw. 8,9 % [8].

Suemitsu et al. [32] von Mitsubishi Heavy Industries Thermal Systems betrachten die Kältekreiskonfiguration aus Abbildung 6 ohne IHX und ohne doppelter Verdichtung pro Verdichtungsstufe. Sie untersuchten das HFO R1336mzz(Z) auf seine thermische Stabilität mit Schmieröl, um bei hohen Temperaturen eine ausreichende Schmierung des Verdichters zu gewährleisten. Zudem wurde diese Kältekreiskonfiguration so designt, um einen COP \geq 3,5 zu erreichen [32].

Für die weitere Betrachtung in dieser Arbeit werden die Kreisläufe nach Fukuda et al. [8] und Suemitsu et al. [32] angepasst. Es wird aus den beiden Verdichtungsstufen jeweils ein Verdichter entnommen, um dem Kreislauf Komplexität zu nehmen und ihn finanziell attraktiver zu gestalten, da der Verdichter das teuerste Bauteil im Kältekreis ist [33]. Der angepasste Kreislauf wird fortan als two-stage extraction (2SE) Kreislauf bezeichnet und ist in Abbildung 7 dargestellt.



Abbildung 7: Betrachteter two-stage extraction cycle (2SE) in Anlehnung an Fukuda et al. [8] und Suemitsu et al. [32] links und rechts das dazugehörige log(p)-h Diagramm.

Aus dem Kondensator zwischen den Punkten 5 – 6 wurde ein reiner Flüssigkeits-Wärmeübertrager (HEX), da das Kältemittel durch die zwei Kondensatoren (Cond LS und Cond HS) und den IHX bereits am Punkt 5 unterkühlt und damit flüssig ist.

Für die weitere Betrachtung des Kältekreises wird das Betriebsfeld nach Nellissen und Wolf [2] angepasst. Zudem werden die betrachteten Kältemittel nach Arpagaus et al. [3] erweitert.
2.5.3 Zweikreisiger paralleler Kreislauf (2KP)

Eine weitere Möglichkeit hohe Temperaturspreizungen auf der Senke und hohe Temperaturhübe zu erreichen, ist die parallele Anordnung von einzelnen Basis- (Abbildung 5Abbildung 1) und IHX Kreisläufen (Abbildung 5). Hierbei wir die Senke über mehrere Wärmeübertrager, ähnlich dem 2SE Kreislauf, erwärmt. Eine solche Kreislaufkonfiguration betrachten Kondou et al. [13,14], indem sie zwei Basis- und einen IHX Kreislauf parallel anordnen. Allerdings ist eine solche Konfiguration nicht nur in Konstruktion und Regelung aufwendig, sondern erfordert auch hohe Investitionskosten. Aus diesem Grund wird auf eine Kältekreiskonfiguration nach Helminger et al. [18] zurückgegriffen (Abbildung 8). Helminger et al. betrachten verschiedene HTWP Konfigurationen zur Biogasaufbereitung, darunter den in Abbildung 8 dargestellten zweikreisigen parallelen (2KP) Kreislauf. Für die Betrachtung der Kreisläufe werden Quellentemperaturen von 35 °C bis 55 °C und Senkentemperaturen zwischen 105 °C und 115 °C untersucht [18].



Abbildung 8: Schematische Darstellung der zweikreisigen parallelen (2KP) Kältekreiskonfiguration nach Helminger et al. [18] links und rechts das dazugehörige log(p)-h Diagramm.

Wie aus Abbildung 8 hervorgeht, besteht der 2KP Kreislauf aus zwei parallel angeordneten IHX Kreisläufen, die über den Quellen- und Senkenmassenstrom miteinander verbunden sind. Der Senkenmassenstrom wird zunächst im Kondensator der niedrigeren Stufe (Cond LS) auf eine Mitteltemperatur erwärmt, bevor er im Kondensator der hohen Stufe (Cond HS) auf die gewünschte Senkentemperatur erwärmt wird (T_{Sink,out}). Dadurch sind, ähnlich wie bei beim two-stage extraction cycle (Abbildung 7), hohe Temperaturspreizungen auf der Senke möglich. Die Quelle wird im Verdampfer der hohen Stufe (Evap HS) zuerst auf eine Mitteltemperatur abgekühlt bevor sie im Verdampfer der niedrigen Stufe (Evap LS) weiter fällt wird [18].

Durch diese Konfiguration wird ein großer IHX Kreislauf über zwei kleinere realisiert. Dadurch muss nicht ein Verdichter allein das gesamte Druckverhältnis überwinden, sondern kann ebenso wie der Temperaturhub auf zwei Verdichter bzw. Kreisläufe aufgeteilt werden. Verglichen mit einem großen IHX Kreislauf kann bei gleich großen Kreisläufen und demselben Kältemittel ca. die Hälfte der Heizleistung mit einem höheren COP erzeugt werden. Hierdurch wird sich die Gesamteffizienz verbessern [18].

Helminger et al. [18] betrachten in ihrem Modell die Kältemittel R600 und R1234ze(Z) und berechnen den kombinierten COP, da bei der betrachteten Biogasaufbereitung sowohl Kühl- als auch Heizenergie benötigt wird. Aus diesem Grund können die Ergebnisse für R1234ze(Z) nicht verwendet werden. Nichtsdestotrotz kommen Helminger et al. zu dem Ergebnis, dass diese HTWP Konfiguration ihre Stärken vor allem bei hohen senkenseitigen Temperaturspreizungen hat [18].

Um den Kreislauf weiter auf seine Eignung für HTWP Anwendungen zu untersuchen, wird das Betriebsfeld nach Nellissen und Wolf [2] erweitert. Zudem macht eine weitere Betrachtung der möglichen Kältemittel nach Arpagaus et al. [12] Sinn, um die vielversprechendste Kältemittelkombination zu finden.

2.6 Forschungsfrage

Die Literaturrecherche hat gezeigt, dass HTWP für industrielle Anwendungen ein großes Potenzial aufweisen. Dabei sind Senkentemperaturen ab 100 °C interessant, insbesondere aber solche ab 130 °C, da am Markt bereits HTWP mit Senkentemperaturen bis 130 °C angeboten werden. Zudem ist die Spreizung auf der Senke wichtig, weil für ihre Erwärmung eine hohe Spreizung erforderlich ist. Daher wurden die Kältekreiskonfigurationen nach Fukuda et al. [8] und Helminger et al. [18] gewählt, um diese Senkenspreizungen bei möglichst hohem COP überwinden zu können. Außerdem ist aufgrund der F-Gase Verordnung die Wahl eines geeigneten alternativen Kältemittels für HTWP Anwendungen erforderlich. Bei der Literaturrecherche kristallisierten sich die Fluide der HFO und HCFO Gruppe als vielversprechend heraus. Daher stellt sich folgend Forschungsfrage

"Welche Kältekreiskonfiguration, unter Verwendung eines low-GWP Kältemittels der Fluidgruppe HFO und HCFO, weist für die Anwendung in industriellen Hochtemperaturwärmepumpen die günstigsten COP und VHC Werte, Verdichtungsendtemperaturen und Verdichtungsverhältnisse auf?"

3. Modell

Die Kältekreiskonfigurationen werden im Programm Engineering Equation Solver (EES, Version 10.268) [34] entwickelt und simuliert. EES ist ein allgemeines Gleichungslösungsprogramm, das u.a. gekoppelte nichtlineare Gleichungen lösen kann. Zudem kann im EES die Konsistenz der Einheiten überprüft, Optimierungen durchgeführt und Diagramme erstellt werden. Ein weiteres Merkmal von EES ist die hochgenaue thermodynamische Datenbank für die betrachteten Kältemittel [34]. Die Kreisläufe werden in stationären Betriebszuständen simuliert, unter Berücksichtigung der folgenden Vereinfachungen [3,8]:

- Keine Wärmeverluste in Rohrleitungen und Komponenten
- Kein Druckverlust in den Wärmeübertragern und Rohrleitungen
- Die Entspannung des Kältemittels im Expansionsventil erfolgt isenthalp
- Der Kompressor weist eine konstante isentrope Effizienz von 0,7 auf

Für die Betrachtung der Wärmeübertrager werden ebenfalls Annahmen getroffen, um diese simulieren zu können. In Abbildung 9 sind die Modelle der Wärmeübertrager dargestellt.

Kondensator

Für den Kondensator wird ein konstantes $\Delta T_{Cond} = T_{Cond} - T_{Sink,out}$ definiert. Diese Temperaturdifferenz beschreibt den Unterschied zwischen der Kondensationstemperatur (T_{Cond}) und der Austrittstemperatur (Wasser) am Kondensator (T_{Sink,out}). Ebenfalls wird am Kondensator ein konstantes $\Delta T_{Cond,out}$ festgelegt, welches die Differenz aus der Kältemitteltemperatur am Austritt und der Eintrittstemperatur des Wassers (T_{Sink,in}) beschriebt ($\Delta T_{Cond,out} = T_{Cond,out} - T_{Sink,in}$).

Verdampfer

Die Verdampfungstemperatur (T_{Evap}) errechnet sich aus der Austrittstemperatur der Quelle ($T_{Source,out}$) und einem konstanten ΔT_{Evap} ($T_{Evap} = T_{Source,out} - \Delta T_{Evap}$). Zudem wird eine konstante Überhitzung des Kältemittels $\Delta T_{SH,Evap}$ vorgegeben $T_{Evap,out} = T_{evap} + \Delta T_{SH,Evap}$.

IHX

Für den IHX, in dem das flüssige Kältemittel aus dem Kondensator das gasförmige Kältemittel aus dem Verdampfer erwärmt bzw. überhitzt, wird ein konstantes ΔT_{IHX} definiert. Dadurch wird die maximal mögliche Temperatur des Kältemittels am Verdichtereintritt berechnet.

HEX

Der HEX ist nur im 2SE Kreislauf vorhanden. In diesem gibt das unterkühlte Kältemittel einen Teil seines Energieinhalts an das Wasser auf der Senkenseite ab. Es wird ein ΔT_{HEX} definiert, das die maximale Kältemitteltemperatur durch die Senkeneintrittstemperatur berechnet.



Abbildung 9: Modell der betrachteten Wärmeübertrager.

In Tabelle 5 sind die konstanten Temperaturdifferenzen am Kondensator, Verdampfer, IHX und HEX dargestellt.

	1	5	5
ΔT_{Cond}	2 K	$\Delta T_{Cond,out}$	5 K
ΔT_{Evap}	3 K	$\Delta T_{SH,Evap}$	5 K
ΔT _{IHX}	3 K	ΔT_{HEX}	2 K

Tabelle 5: Konstante Temperaturdifferenzen für die Beschreibung der Wärmeübertrager

Für die Simulation wurden die Quellen- und Senkentemperaturen nach Tabelle 6 variiert. Dabei wurde der Temperaturbereich von Nellissen und Wolf [2] durch die betrachtete Senkentemperatur von Arpagaus et al. [3] und Fukuda et al. [8] erweitert. Die Temperatur am Eintritt der Senke wurde dabei, wie bei Fukuda et al. [8], auf 70 °C fixiert.

Tabelle 6: Parameter für die Beschreibung der Quelle und Senke

T _{Sink,out}	100 – 160°C	T _{source,in}	40 – 80°C
T _{Sink,int}	70 °C	ΔT_{Source}	10 K [*]

* sofern ausreichend für Überhitzung

Durch die Fixierung der Eintrittstemperatur an der Senke und der Variation der Austrittstemperaturen ergibt sich eine Spreizung von 30 K bis 90 K. Zudem ergibt sich ein Temperaturhub zwischen Quelle und Senke von 20 K bis 120 K ($T_{Hub} = T_{Sink,out} - T_{Source,in}$). An der Quelle wurde nach Fukuda et al. [8] eine Spreizung von 10 K gewählt. Um jedoch eine trockene Verdichtung zu gewährleisten, wird, sofern erforderlich, die Spreizung am Verdampfer vergrößert. Durch eine erhöhte Temperaturdifferenz an der Quelle sinkt die Verdampfungstemperatur, wodurch bei konstanter Temperatur am Eintritt der Quelle die Leistung des IHX steigt. Dadurch wird eine ausreichende Überhitzung gewährleistet. Dies wirkt sich jedoch u.a. negativ auf den COP aus.

Um eine Energiebilanz an den Wärmeübertragern durchführen zu können, wird der Massenstrom der Senke in Anlehnung an Fukuda et al. [8] mit 0,2 kg/s definiert. Damit das Wasser bei 160 °C noch flüssig vorhanden ist, wird ein Wasserdruck von 10 bar angenommen [8]. Der Simulationscode der betrachteten Kreisläufe im EES ist im Anhang aufgeführt und kann dort eingesehen werden.

Der Mitteldruck im 2SE Kreislauf wird über das geometrische Mittel ermittelt und ergibt sich aus Formel (4). Die Berechnung erfolgt durch den Verdampfungsdruck und den Kondensationsdruck der zweiten Stufe. Dadurch müssen beide Verdichter dasselbe Verdichtungsverhältnis aufbringen. Zudem wird dadurch der Kondensationsdruck nach der ersten Verdichtungsstufe definiert.

$$p_{int} = \sqrt{p_{evap} \cdot p_{cond2}} \tag{4}$$

Der COP des 2SE Kreislauf berechnet sich aus nachstehender Formel:

$$COP_{2SE} = \frac{(h_2 - h_3) \cdot \dot{m}_{LS} + (h_9 - h_{10}) \cdot \dot{m}_{HS} + (h_5 - h_6) \cdot \dot{m}_{R,ges}}{(h_2 - h_1) \cdot \dot{m}_{R,ges} + (h_8 - h_2) \cdot \dot{m}_{HS}}$$
(5)

Im 2KP Kreislauf wird nach Helminger [18] der Volumenstrom der beiden Verdichter zu je 50 % aufgeteilt. In dieser Arbeit wurde dies gelöst, indem die Temperatur am Austritt der Quellen im HS Kreislauf aus der Mitteltemperatur (Formel (6)) zwischen Quelleneintritt- und -austritt berechnet wird.

$$T_{Source,m} = \frac{T_{Source,in} + T_{Source,out}}{2}$$
(6)

Um den Simulationsaufwand für den 2KP Kreislauf etwas zu verringern, wurden nicht alle Kältemittelkombinationen im 2KP Kreislauf untersucht. Es wurde eine Vorauswahl nach den

thermophysikalischen Eigenschaften der Kältemittel vorgenommen. So werden nur die drei Kältemittel R1366mzz(Z), R514A und R1233zd(E) in der HS verwendet, da diese die Senkentemperatur von 160 °C erreichen. Mit den anderen beiden Kältemitteln R1234ze(Z) und R1224yd(Z) ist dies unterkritisch nicht möglich.

Der COP des 2KP Kreislauf berechnet sich wie folgt:

$$COP_{2KP} = \frac{(h_2 - h_3) \cdot \dot{m}_{LS} + (h_{12} - h_{13}) \cdot \dot{m}_{HS}}{(h_2 - h_1) \cdot \dot{m}_{LS} + (h_{12} - h_{11}) \cdot \dot{m}_{HS}}$$
(7)

Die COP Werte im IHX Kreislauf werden zudem mit dem idealen COP, der thermodynamisch möglich ist, verglichen. Die Berechnung der idealen COP Werte erfolgte über den 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik für ein offenes System. Das System ist nachfolgend schematisch in Abbildung 10 dargestellt.



Abbildung 10: Schematische Darstellung des Systems zur Berechnung des idealen COPs.

Aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik [35] wird die erforderliche ideale elektrische Leistung abgeleitet.

$$\dot{W}_{elektrisch,ideal} = \dot{m}_{W,Sink} \cdot \left(h_{Sink,in} - h_{Sink,out} \right) + \dot{m}_{W,Source}$$

$$\cdot \left(h_{Source,in} - h_{Source,out} \right)$$
(8)

Aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik [35] ergibt sich folgendes:

$$\dot{m}_{W,Source} = -\dot{m}_{W,Sink} \cdot \left(\frac{s_{Sink,in} - s_{Sink,out}}{s_{Source,in} - s_{Source,out}}\right)$$
(9)

Durch Einsetzten von Formel (9) in Formel (8) wird die notwendige ideale elektrische Leistung, die aufgewendet werden muss, ermittelt. Die Wärmeleistung ergibt sich ebenfalls aus dem 1.Hautsatz der Thermodynamik:

$$\dot{Q}_{Sink} = \dot{m}_{W,Sink} \cdot \left(h_{Sink,in} - h_{Sink,out} \right)$$
(10)

Der ideale COP berechnet sich aus dem Quotienten der Wärmeleistung und der aufzuwendenden elektrischen Leistung.

$$COP_{ideal} = \frac{\dot{Q}_{Sink}}{\dot{W}_{elektrisch,ideal}}$$
(11)

Für die Betrachtung des idealen COPs von Wärmepumpen mit hohen Spreizungen auf der Senke und Quelle wird gemäß Reinholdt et al. [36] der Lorenz-COP verwendet, da der Carnot-Wirkungsgrad aufgrund der hohen Spreizungen nicht verwendet werden kann. Der Carnot-Wirkungsgrad wird zwischen zwei isothermen berechnet, bei einer hohen Spreizung ist dies allerdings nicht möglich. Der Lorenz-COP ergibt sich aus Formel (12) mit den logarithmischen Mitteltemperaturen der HS und LS [36].

$$COP_{Lorenz} = \frac{T_{lm,HS}}{T_{lm,HS} - T_{lm,LS}}$$
(12)

Die logarithmische Mitteltemperatur der HS errechnet sich wie folgt:

$$T_{lm,HS} = \frac{T_{sink,out} - T_{sink,in}}{\ln T_{sink,out} - \ln T_{sink,in}}$$
(13)

Die logarithmische Mitteltemperatur der LS ergibt sich nach Formel (14).

$$T_{lm,lS} = \frac{T_{source,out} - T_{source,in}}{\ln T_{source,out} - \ln T_{source,in}}$$
(14)

Die Werte des Lorenz-COP und des über den 1. und 2. Hauptsatz berechneten COP unterscheiden sich um ca. 0,01 und werden daher als identisch angenommen. Reinholdt et al. [36] führen zudem einen Gütegrad aus dem COP der Wärmepumpe und dem idealen COP beziehungsweise Lorenz-COP ein. Dieser berechnet sich nach Formel (15).

$$\eta_{G\ddot{u}tegrad} = \frac{COP_{HTWP}}{COP_{ideal}}$$
(15)

Der Gütegrad liegt für herkömmliche Wärmepumpen zwischen 50 % und 60 % [36].

4. Simulationsergebnisse

Wie in Kapitel 2.1 Marktübersicht zu Hochtemperaturwärmepumpen beschrieben, basiert der Großteil der am Markt angebotenen HTWP auf dem IHX Kreislauf. Aus diesem Grund ist ein Vergleich der möglichen alternativen Kältemittel mit R245fa im IHX Kreislauf erforderlich. Dadurch wird ein erster Eindruck zu den wichtigsten Leistungsparametern der alternativen Kältemittel im Vergleich zu R245fa gegeben.

4.1 Ergebnisse im Kreislauf mit internem Wärmeübertrager (IHX)

Für den Vergleich der Kältemittel im IHX Kreislauf (Abbildung 5) wurde der Betriebspunkt W60/W130 gewählt. Der Betriebspunkt liegt in der Mitte des betrachteten Temperaturspektrums sowohl auf der Quelle als auch auf der Senke. Außerdem gibt es bei Senkentemperaturen oberhalb von 130 °C das größte Entwicklungspotenzial, da für diesen Temperaturbereich zum heuteigen Stand kaum HTWP am Markt verfügbar sind (vgl. Arpagaus [1]). In Tabelle 7 sind die wichtigsten Leistungsparameter (COP, VHC, Verdichtungsverhältnis und Verdichtungsendtemperatur) der betrachteten Kältemittel im gewählten Betriebspunkt W66/W130 im IHX Kreislauf dargestellt. Die in Klammer angegebenen Prozentwerte sind die Abweichungen zu R245fa.

Parameter	R1336mzz(Z)	R514A	R1224yd(Z)	R1233zd(E)	R1234ze(Z)
COP [-]	3,95 (+2%)	3,92 (+1%)	3,88 (0%)	3,85 (-1%)	3,73 (-4%)
VHC [kJ/m ³]	1911 (-44%)	2181 (-37%)	3204 (-7%)	2908 (-15%)	3779 (+10%)
p _{ratio} [-]	8,66 (+12%)	8,14 (+5%)	7,22 (-7%)	7,39 (-5%)	7,11 (-8%)
T _{Discharge} [°C]	139 (-9%)	153 (0%)	152 (0%)	158 (+4%)	179 (+18%)

Tabelle 7: Vergleich der wichtigsten Leistungsparameter im Betriebspunkt W60/W130 der betrachteten Kältemittel im IHX Kreislauf (relativ zu R245fa).

R1336mzz(Z) zeichnet sich in diesem Betriebspunkt durch den besten COP der betrachteten Kältemittel aus und liegt 2 % über dem von R245fa. Der COP von R514A liegt noch 1 % über dem von R245fa und R1224yd(Z) weist den gleichen COP wie R245fa auf. R1233zd(E) und R1234ze(Z) hingegen zeigen einen geringeren COP, wobei R1234ze(Z) von allen am schlechtesten abschneidet.

In Abbildung 11 sind die COP Werte über den Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C und einer Quellentemperatur von 60 °C dargestellt. Auf der sekundären y-Achse ist der ideale COP aufgetragen, der maximal erreicht werden kann.



Abbildung 11: COP Werte der betrachteten Kältemittel bei einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT an der Quelle von 10 K über den Senkentemperaturen von 100 °C bis 160 °C und einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C im IHX Kreislauf. Auf der sekundären y-Achse ist der ideale COP dargestellt, der thermodynamisch erreicht werden kann.

Bei Senkentemperaturen bis 110 °C zeigt R514A, knapp gefolgt von R1336mzz(Z) den höchsten COP. Ab 110 °C kehrt sich dies um und die Differenz wächst bis zu einer Senkentemperatur von 160 °C an. Der COP von R1336mzz(Z) liegt dann um 2,5 % über dem von R514A. R1234ze(Z) weist über den gesamten Temperaturbereich den geringsten COP auf. Zudem ist ein unterkritischer Betrieb nur bis 145 °C möglich. R1224yd(Z) und R245fa sind ebenfalls in ihrer Anwendung bei 150 °C limitiert, weiterhin haben sie über den Temperaturbereich nahezu identische COP Werte. R1233zd(E) hingegen weist bei niedrigeren Senkentemperaturen noch den drittbesten COP auf, verschlechtert sich allerdings im Vergleich zu R1224yd(Z) und R245fa mit zunehmender Senkentemperatur. Jedoch ist ein unterkritischer Einsatz bis 160 °C möglich.

Der ideale COP liegt bei einer Senkentemperatur von 100 °C bei zwölf. Damit beträgt der Gütegrad für R514A bei dieser Temperatur 43 %. Für R1234ze (Z) ist der Gütegrad bei dieser Temperatur bei 41 % Bei einer Senkentemperatur von 160 °C wird mit R1336mzz(Z) ein Gütegrad von 52 % erreicht.

Bei der VHC hingegen weist R1234ze(Z), als einziges untersuchtes Kältemittel, eine 10 % höhere volumetrische Heizleistung als R245fa auf. Die VHC der anderen betrachteten Kältemittel liegen teils deutlich unter der von R245fa. R1336mzz(Z) hat eine um 44 % geringere volumetrische Heizleistung als R245fa. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass u.a. der Verdichter von R1336mzz(Z) bei gleicher angenommener Heizleistung deutlich größer dimensioniert werden muss als beispielsweise der von R1234ze(Z).

In Abbildung 12 ist der COP und die VHC der betrachteten Kältemittel im Betriebspunkt dargestellt. Die Kältemittel können in drei Gruppen eingeteilt werden, die jeweils durch einen Kreis gekennzeichnet sind. R1336mzz(Z) und R514A zeigen die besten COP Werte auf, jedoch auch die kleinesten VHCs. R1233zd(E) und R1224yd(Z) sind mit R245fa in einer Gruppe und daher sind COP und VHC vergleichbar. R1234ze(Z) hingegen fällt mit dem deutlich geringerem COP und einer höheren VHC etwas aus der Reihe.



Abbildung 12: COP und VHC der betrachteten Kältemittel im Betriebspunkt bei einer Quelleneintrittstemperatur von 60 °C, einem Δ T an der Quelle von 10 K, einer Senkentemperatur am Eintritt von 70 °C und am Austritt von 130 °C im IHX Kreislauf.

Die VHC aller betrachteten Kältemittel liegt noch über der minimalen technisch möglichen VHC von 500 kJ/m³ – 1000 kJ/m³ [17]. In Tabelle 7 ist ergänzend dazu das Verdichtungsverhältnis und die Verdichtungsendtemperatur dargestellt. Das mögliche Verdichtungsverhältnis wird vom Verdichter vorgegeben, zudem gibt es ein ideales Verdichtungsverhältnis, das sich im mittleren Spektrum des Einsatzbereichs befindet. Die Verdichtungsverhältnisse der betrachteten Kältemitte liegen, wie aus den log(p)-h Diagrammen (Abbildung 3) bereits abgeleitet werden konnte, nahe beieinander. R1336mzz(Z) weist mit +12 % die größte Abweichung und R1233zd(E) und R514A mit +5 % die kleinsten Abweichungen von R245fa auf. R1234ze(Z) hat in diesem Betriebspunkt das günstigste Verdichtungsverhältnis. Bei diesen Verdichtungsverhältnissen ist der Einsatz von Hubkolbenverdichtern noch möglich, allerdings würde mit steigender Senken- bzw. fallender Quellentemperatur das Verdichtungsverhältnis zunehmen und die isentrope Effizienz des Verdichters abnehmen. Daher ist mit zunehmendem Temperaturhub eine alternative Kältekreiskonfiguration zu bevorzugen.

Die Verdichtungsendtemperaturen sind vor allem aufgrund der Eigenschaften des Kältemittelschmieröls des Verdichters relevant. Zu hohe Verdichtungsendtemperaturen können zur Degradation des Kältemittelschmieröls oder einer Reaktion des Kältemittels mit dem Öl führen, wodurch eine Schmierung des Verdichters nicht mehr möglich wäre und dieser zerstört würde. Suemitsu [32] untersucht die Interaktion des Kältemittels R1336mzz(Z) mit einem geeigneten Schmieröl und kommt zu dem Ergebnis, dass bis 220 °C keine bzw. nur eine vernachlässigbare Interaktion stattfindet [32]. Mit einer Verdichtungsendtemperatur im Betriebspunkt von 139 °C zeigt R1336mzz(Z) die günstigste Bedingung, R1234ze(Z) hingegen mit einer Verdichtungsendtemperatur von 179 °C die ungünstigste. Mit steigender Senken- bzw. fallender Quellentemperatur kann dies problematisch werden. Die anderen Kältemittel liegen mit einer Verdichtungsendtemperatur um 155 °C nahe beieinander.

Abbildung 13 zeigt das Druckverhältnis der betrachteten Kältemittel im Temperaturbereich von 100 °C bis 160 °C. Auffällig ist, dass mit zunehmender Senkentemperatur die Kurvenschar weiter auseinander geht. R1336mzz(Z) weist über den kompletten Temperaturbereich das höchste Druckverhältnis auf, R1234ze(Z) das niedrigste. Gemäß Dumont [15] können Hubkolben- und Schraubenverdichter bis zu Verdichtungsverhältnissen von 10,5 bzw. 4 eingesetzt werden, wobei das optimale Verdichtungsverhältnis um 9 bzw. 3 liegt [15]. Diese Zahlen decken sich mit den Erkenntnissen der Marktanalyse nach Arpagaus [1]. Daher werden in den am Markt verfügbaren HTWP vorwiegend Hubkolben- oder Schraubenverdichter eingesetzt. Je nach Kältemittel können dadurch in einem IHX Kreislauf Senkentemperaturen von 130 °C bis 140 °C erreicht werden. Ab diesen Temperaturen sind alternative Kältekreiskonfigurationen erforderlich, um das Verdichtungsverhältnis zu reduzieren.



Abbildung 13: Verdichtungsverhältnis der betrachteten Kältemittel über den Temperaturbereich bei einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT an der Quelle von 10 K im IHX Kreislauf.

In Abbildung 14 sind die Verdichtungsendtemperaturen der betrachteten Kältemittel über den Senkentemperaturbereich aufgetragen. Auffällig sind die Verdichtungsendtemperaturen von R1234ze(Z) und R1336mzz(Z), wenn auch mit unterschiedlichen Ergebnissen. So hat R1234ze(Z) die mit Abstand höchsten Verdichtungsendtemperaturen. Diese erreichen bei einer Senkentemperatur von 145 °C fast 200 °C, dadurch können im Lebenszyklus der HTWP Probleme mit der Schmierung auftreten. R1336mzz(Z) hingegen besitzt aufgrund des deutlich überhängenden Nassdampfgebiets (Abbildung 3) bei 160 °C Senkentemperatur eine Verdichtungsendtemperatur von nur 165 °C. Dadurch sollten nach Suemitsu [32] keine Probleme mit dem Schmieröl auftreten. Die Verdichtungsendtemperaturen der anderen Kältemittel liegen nahe beieinander. R1233zd(Z) und R515A, die ebenfalls Senkentemperaturen von 160 °C erreichen können, liegen bei dieser Senkentemperatur noch bei einer Verdichtungsendtemperatur unter 190 °C.



Abbildung 14: Verdichtungsendtemperaturen der betrachteten Kältemittel über dem Temperaturbereich bei einer Quellentemperatur von 60 °C, einem ΔT an der Quelle von 10 K und einer Eintrittstemperatur der Senke von 70 °C im IHX Kreislauf.

Die Ergebnisse der Betrachtung des IHX Kreislauf decken sich mit denen von Arpagaus et al. [3], die die Kältemittel R133mzz(Z), R12336zd(E), R1224yd(Z) und R1234ze(Z) im Vergleich zu R245fa untersuchten.

Aus den Ergebnissen dieser Betriebsbereichanalyse geht hervor, dass R1336mzz(Z) die höchsten COP Werte und die niedrigsten Verdichtungsendtemperaturen aller betrachteten Kältemittel erreicht, umgekehrt jedoch die kleinste volumetrische Heizleistung und das größte Druckverhältnis besitzt. Dem gegenüber ist die VHC von R1234ze(Z) am höchsten, die COP Werte am geringsten und die Verdichtungsendtemperaturen am ungünstigsten. R1224yd und R1233zd(E) sind simultan zu R245fa und weisen sehr ähnliche Ergebnisse auf. Von diesen dreien hebt sich R1233zd(E) dadurch hervor, dass es für den Einsatz bis zu Senkentemperaturen von 160 °C geeignet ist. Das Verdichtungsverhältnis aller Kältemittel schränkt den Einsatz in einem IHX Kreislauf ein, wodurch alternative Kältekreiskonfigurationen betrachtet werden müssen, um den Einsatzbereich zu erweitern.

Im Hinblick auf das stark überhängende Nassdampfgebiet der beiden Kältemittel R1336mzz(Z) und R514A ist eine genauere Analyse erforderlich. Es soll gezeigt werden wie sich dies auf den COP auswirkt. Hierfür werden die Quellentemperaturen nach Tabelle

6 variiert. In Abbildung 15 ist der COP der betrachteten Kältemittel bei einer Quellentemperatur von 80 °C (bisher 60 °C) über den Senkentemperaturen von 100 °C bis 160 °C dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass R1336mzz(Z) die schlechtesten COP Werte darlegt, auch die COP Werte von R514A sind im Vergleich zu Abbildung 11 geringer. So ist der COP von R1336mzz(Z) bei einer Senkentemperatur von 160 °C um 19 % geringer als der von R1233zd(E).



Abbildung 15: COP der betrachteten Kältemittel über dem Temperaturbereich bei einer Quellentemperatur von 80°C, einer variablen Überhitzung des Sauggases und einer Eintrittstemperatur der Senke von 70 °C im IHX Kreislauf.

In diesem speziellen Betriebsbereich hat das stark überhängende Nassdampfgebiet der beiden Kältemittel R1336mzz(Z) und R514A einen negativen Einfluss auf den COP des IHX Kreislaufs. Dies liegt daran, dass aufgrund der Quellentemperatur von 80 °C, der Quellenspreizung von 10 K und der Senkeneintrittstemperatur von 70 °C der IHX keine Wärme übertragen und dadurch keine ausreichende Überhitzung des Sauggases stattfinden kann. In der Praxis, wie auch in der Simulation, wird in diesen Fällen die Verdampfungstemperatur bewusst verringert, steuerbar durch den Massenstrom der Quelle. Dadurch entsteht jedoch, wie in Abbildung 15 dargestellt, auch ein größerer Temperaturhub, wodurch der COP fällt. Bei R1336mzz(Z) ist dies ab einer Quellentemperatur von 70 °C und einer Senkentemperatur von 125 °C der Fall, bei R514A ab einer Quellentemperatur von 80 °C.

In Abbildung 16 sind die COP Werte der betrachteten Kältemittel im IHX Kreislauf für einen erweiterten Quellentemperaturbereich dargestellt, um zu überprüfen ob aufgrund des überhängenden Nassdampfgebiets weitere negative Auswirkungen bestehen. Hierzu sind im linken Teil bei einer Quellentemperatur von 40 °C und im rechten Teil bei 50 °C die COP Werte der betrachteten Kältemittel über dem Senkentemperaturbereich aufgetragen. Das Δ T an der Quelle beträgt 10 K und die Senkeneintrittstemperatur 70 °C.



Abbildung 16: COP Werte der betrachteten Kältemittel bei Quellentemperaturen von links 40 °C und rechts 50 °C bei einer Quellenspreizung von 10 K und einer Temperatur am Senkeneintritt von 70 °C im IHX.

Wie aus den beiden Graphen hervorgeht, sind im Vergleich zu Abbildung 15 die COP Werte von R1336mzz(Z) und R514A wieder besser als die der anderen Kältemittel. Durch die hohe Temperaturdifferenz zwischen Senke und Quelle wird eine ausreichende Überhitzung durch den IHX erreicht. Die COP Verteilung der Kältemittel ist mit der aus Abbildung 11 vergleichbar. Durch den höheren Temperaturhub bei diesen Quellentemperaturen liegen die COP Werte der Kältemittel unter denen bei höheren Quellentemperaturen.

Bei diesen tiefen Quellentemperaturen müssen zudem die Verdampfungsdrücke und die VHCs, die sich aus dem Verdampfungsdruck berechnet, betrachtet werden. Da vor allem R1336mmzz(Z) und R514A im Vergleich zu den anderen Kältemitteln einen höheren Siedepunkt ausweisen (vgl. Tabelle 4), kann diese den Einsatz bei den tiefen Quellentemperaturen einschränken. Aus diesem Grund sind in Abbildung 17 zunächst die VHCs der betrachteten Kältemittel bei Quellentemperaturen von 40 °C (links) und 50 °C (rechts) dargestellt.



Abbildung 17: VHC der betrachteten Kältemittel bei Quellentemperaturen von links 40 °C und rechts 50 °C bei einer Quellenspreizung von 10 K und einer Temperatur am Senkeneintritt von 70 °C im IHX.

Die VHC Werte bestätigen die Erkenntnisse aus Abbildung 12. R1336mzz(Z) weist die kleinste und R1234ze(Z) die höchste VHC auf. Zudem sind die drei Gruppen aus Abbildung 12 zu erkennen. Die VHC von R1336mzz(Z) liegt bei einer Quellentemperatur von 40 °C noch über der technisch möglichen Grenze von 500 kJ/m³, jedoch unter der VHC von 1000 kJ/m³, die Dumont [15] definiert. Daher ist bei diesen niedrigen Quellentemperaturen ein Einsatz von R1336mzz(Z) und auch R514A für die betrachteten Senkentemperaturen zu vermeiden. Ebenfalls sind auch die COP Werte aller Kältemittel bei Quellentemperaturen von 40 °C gering.



Abbildung 18: Verdampfungsdruck der betrachteten Kältemittel zu den Quelleneintrittstemperaturen bei einer Senkentemperatur von 130 °C und einem ΔT von 60 K im IHX Kreislauf.

Ein weiterer wichtiger Betriebsparameter ist der in Abbildung 18 dargestellte Verdampfungsdruck. Wie beschrieben, sollte dieser über dem atmosphärischen Duck liegen, damit ein Eindringen von Luft in den Kältekreis ausgeschlossen wird.

Im betrachteten Quellentemperaturbereich von 40 °C bis 80 °C liegen nur R1336mzz(Z) und R514A in gewissen Betriebspunkten unterhalb des atmosphärischen Drucks. R1336mzz(Z) liegt dabei fast bis zu einer Quellentemperatur von 50 °C darunter. R1234ze(Z) zeigt den höchsten Verdampfungsdruck, wodurch die höchste VHC erklärt werden. R1224yd(Z) und R1233zd(E) können ebenfalls über den kompletten Quellentemperaturbereich eingesetzt werden. Der Kurvenverlauf von R1336mzz(Z) und R514A ab 70 °C erklärt sich durch die notwendige höhere Überhitzung des Sauggases und der damit verbundenen tieferen Verdampfungstemperatur.

Diese Effekte (u.a. notwendige Überhitzung und Verdampfungsdruck) zeigen, dass bei einer Bewertung von Kältemitteln und Kreisläufen nicht nur der COP Berücksichtigung finden muss, sondern viele weitere Faktoren Einfluss auf die Kältekreiskonfiguration haben. Daher ist es wichtig, den Betriebsbereich der Wärmepumpe zu definieren, eine geeignete Kältekreiskonfiguration und das geeignete Kältemittel auszuwählen. Nachfolgend wird die Kältekreiskonfiguration nach Fukuda et al. [8] und Suemitsu [32] betrachtet.

4.2 Ergebnisse im two-stage extraction (2SE) Kreislauf

Fukuda et al. [8] betrachten die Kreislaufkonfiguration bei einer Senkentemperatur von 160 °C, einem ΔT an der Senke von 90 K, einer Quellentemperatur von 80 °C und einem ΔT an der Quelle von 10 K. Sie untersuchen u.a. das Kältemittel R1233zd(E). In dieser Studie erreicht dieses Kältemittel in diesem Betriebspunkt einen COP von 4,55. Der in dieser Arbeit betrachtete Kreislauf erreicht im betrachteten Betriebspunkt einen COP von 4,40. Dieser liegt damit 3,3 % unterhalb des COP nach Fukuda et al. [8]. Die Differenz ergibt sich aus der unterschiedlichen Betrachtung der Wärmeübertragung und der Betrachtung des geometrischen Mitteldrucks. Darauf wird im Laufe des Kapitels weiter eingegangen.

Während der Analyse der Simulationsdaten hat sich herausgestellt, dass sich der HEX bei diesem Modell je nach Kältemittel ab Quellentemperaturen < 80 °C negativ auf die Leistung auswirkt. Unter dieser Quellentemperatur wird Wärme vom Wasser an das Kältemittel abgegeben, wodurch der COP negativ beeinflusst wird. Um dies zu vermeiden, kann entweder der IHX oder der HEX umgangen werden. Da der IHX für die Überhitzung der Kältemittel notwendig ist, wurde entschieden den HEX ab Quellentemperaturen von < 80 °C nicht zu berücksichtigen. Demnach wird die Senke direkt in den Kondensator des Mitteldruckniveaus (Cond LS) geleitet. Die angepasste Kreislaufkonfiguration ist in Abbildung 19 mit dem dazugehörigem log(p)-h Diagramm dargestellt.



Abbildung 19: Schematische Darstellung des angepassten 2SE Kreislauf ohne HEX links und das dazugehörige log(p)-h Diagramm rechts.

In Abbildung 20 sind links die COP Werte der Kältemittel über den Senkentemperaturbereich bei einer Quellentemperatur von 60 °C, einem ΔT der Quelle von 10 K und einer Eintrittstemperatur der Senke von 70 °C abgebildet. Im rechten Bild sind die COP Werte über dem Mitteldruckniveau bei einer Senkentemperatur von 130 °C, einem ΔT an der Senke von 60 K, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT an der Quelle von 10 K dargestellt. Die Markierungen zeigen den COP in diesem Betriebspunkt bei Verwendung des geometrischen Mitteldrucks.



Abbildung 20: COP Werte (links) der betrachteten Kältemittel über den Senkentemperaturbereich (links) und der COP über dem Mitteldruckniveau (rechts) bei einer Senkentemperatur von 130 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT an der Quelle von 10 K und einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C.

Wie aus Abbildung 20 hervorgeht, stimmen die in diesem Betriebspunkt optimalen COP Werte der Kältemittel nicht mit denen überein, welche mit dem geometrischen Mitteldruck berechnet wurden. Die Abweichung der COP Werte in diesem Betriebspunkt betragen ca. 1 % vom optimalen Wert. Der Mitteldruck weicht hingegen um ca. 15 % bis 20 % vom optimalen Wert ab, wodurch sich wiederum das Verdichtungsverhältnis ändert. Aufgrund der Abweichungen der COP Werte vom optimalen COP sind diese in Abbildung 21 beim optimalen Mitteldruck dargestellt.



Abbildung 21: COP Werte der betrachteten Kältemittel bei einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT an der Quelle von 10 K über den Senkentemperaturen von 100 °C bis 160 °C und einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C im IHX Kreislauf.

Die COP Werte von R514A sind bis zu einer Senkentemperatur von 130 °C die höchsten, anschließend sind die COPs von R1336mzz(Z) höher. Bei einer Senkentemperatur von 160 °C ist der COP von R514A um 1,1 % kleiner als der von R1336mzz(Z). R1234ze(Z) weist wieder die geringsten COP Werter aller betrachteter Kältemittel auf. R1233zd(E) und R1224yd(Z) zeigen fast identische COP Werte, allerdings erreicht R1233zd(E) im Vergleich zu R1224zd(Z) Senkentemperaturen von bis 160 °C.

Der Unterschied zwischen den optimalen COP Werten und jenen, die über den geometrischen Mitteldruck errechnet wurden, unterscheiden sich je nach Senkentemperatur teilweise erheblich. Vergleicht man Abbildung 20 und Abbildung 21 genauer, ist beispielsweise der COP von R514A bei einer Senkentemperatur von 100 °C um 8,6 % geringer als der optimale COP beim optimalen Mitteldruck. Dies liegt u.a. daran, dass der Mitteldruck beim optimalen COP höher liegt. Bei größerem Mitteldruck steigt die Kondensationstemperatur und das Wasser kann im Kondensator der LS stärker erwärmt werden, wodurch weniger Kältemittel über die HS verdichtet werden muss. Bei einer Senkentemperatur von 160 °C beträgt der Unterschied nur noch 0,1 %. Derselbe Trend ist bei den anderen Kältemitteln ebenfalls zu verzeichnen, demnach nimmt mit steigender Senkentemperatur die Genauigkeit der Berechnungsmethode über den geometrischen Mitteldruck zu. Gleiches gilt für steigende Quellentemperaturen. In Abbildung 22 sind die COP Werte der betrachteten Kältemittel über dem Mitteldruck bei einer Senkentemperatur von 130 °C, einem Δ T auf der Senke von 60 K, einer Quellentemperatur von 80 °C und einem Δ T der Quelle von 10 K dargestellt. Die Markierungen auf den Graphen zeigen den COP Wert beim geometrischen Mitteldruck.



Abbildung 22: COP der betrachteten Kältemittel in Abhängigkeit des Mitteldruckniveaus (Druck am Austritt der ersten Verdichtungsstufe) im 2SE Kreislauf mit HEX bei einer Senkentemperatur von 130 °C, einem Δ T der Senke von 60 K, einer Quellentemperatur von 80 °C und einem Δ T der Quelle von 10 K.

Wie aus Abbildung 22 hervorgeht, liegt der optimale COP der jeweiligen Kältemittel sehr nahe am geometrischen Mitteldruck. So beträgt beispielsweise die Abweichung vom optimalen COP bei R514A 0,033 %, bei R1233zd(E) 0,034 %. Aus Abbildung 22 geht ebenfalls hervor, dass R1336mzz(Z) gefolgt von R514A in diesem Betriebspunkt (W80/W160) den besten COP besitzt. In diesem Betriebspunkt weisen diese beiden Kältemittel im IHX Kreislauf die schlechtesten COP Werte auf (vgl. Abbildung 15). Der Unterschied zum IHX Kreislauf besteht darin, dass im 2SE Kreislauf der IHX eine ausreichend große Überhitzung erzeugt. Dadurch ist die Quellenspreizung von 10 K ausreichend, um eine trockene Verdichtung zu gewährleisten.

Den Effekt, dass mit steigender Senken- und Quellentemperatur auch die Genauigkeit der Berechnungsmethode über den geometrischen Mitteldruck ansteigt, liegt u.a. daran, dass

der Mitteldruck das Temperaturniveau der ersten Stufe definiert. Der Mitteldruck (Kondensationsdruck der ersten Verdichtungsstufe) beschriebt die Kondensationstemperatur dieser Stufe, welche durch den Kondensationsdruck berechnet. Liegt der Mitteldruck und damit auch die Kondensationstemperatur im Bereich der Senkeneintrittstemperatur oder unter dieser, kann der erste Kondensator und auch der HEX keine Wärme übertragen bzw. würde sich der Wärmefluss umkehren, wodurch der Kreislauf keinen Sinn mehr machen würde. Je nach Kältemittel und Senkentemperatur ist dies bei der betrachteten Senkeneintrittstemperatur von 70 °C bei Quellentemperaturen von \leq 50 °C der Fall. Dieser Effekt tritt nur auf, wenn man davon ausgeht, dass beide Verdichter dasselbe Verdichtungsverhältnis aufweisen sollen. Bei Betrachtung des optimalen Mitteldrucks muss jedoch auf das Verdichtungsverhältnis pro Stufe geachtet werden, damit es noch im technisch möglichen Bereich liegt.

Durch die Verwendung des geometrischen Mitteldrucks ergeben sich im 2SE Kreislauf dieselben Verdichtungsverhältnisse pro Verdichtungsstufe. Zudem ist das Verdichtungsverhältnis pro Stufe im Vergleich zum IHX Kreislauf deutlich geringer. In Abbildung 23 sind die Verdichtungsverhältnisse der betrachteten Kältemittel über die Senkentemperaturen dargestellt.



Abbildung 23: Verdichtungsverhältnis der betrachteten Kältemittel über dem Senkentemperaturbereich bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT an der Quelle von 10 K im 2SE Kreislauf.

Wie aus Abbildung 23 hervorgeht, befinden sich die Verdichtungsverhältnisse der Kältemittel im Bereich von 1,9 bis 3,9. Für diese Anwendung würden sich nach Dumont [15] Schraubenverdichter eignen. Das Verdichtungsverhältnis liegt ab einer Senkentemperatur von 130 °C im optimalen Einsatzbereich eines Schraubenverdichters [15]. R1336mzz(Z) weist, wie im IHX Kreislauf auch, im 2SE Kreislauf das höchste, R1234ze(Z) das geringste Verdichtungsverhältnis auf. Allerdings liegen die Verdichtungsverhältnisse von R1234ze(Z), R1224yd(Z) und R1233zd(E) sehr nahe beieinander. Das Verdichtungsverhältnis von R514A liegt zwischen dieser Gruppe und R1336mzz(Z). Durch den Einsatz einer zweiten Verdichtungsstufe im 2SE Kreislauf konnte das Verdichtungsverhältnis der drei Kältemittel, die eine Senkentemperatur von 160 °C (R1336mzz(Z), R514A und R1233zd(E)) erreichen, im Vergleich zum IHX Kreislauf, um 70 % bis 75 % reduziert werden.

In Abbildung 24 sind die Verdichtungsverhältnisse der Verdichtungsstufen, bei Verwendung des optimalen Mitteldrucks über den Senkentemperaturen aufgetragen. Im linken Bild sind die Verdichtungsverhältnisse der unteren Stufe (LS) und im rechten die der oberen Stufe (HS) dargestellt.



Abbildung 24: Verdichtungsverhältnis der betrachteten Kältemittel in der LS (links) und HS (rechts) über den Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem Δ T an der Quelle von 10 K im 2SE Kreislauf.

Aus den idealen Verdichtungsverhältnissen ergibt sich, dass das Verdichtungsverhältnis in der LS im Einsatzbereich eines Schraubenverdichters liegt. In der HS liegt das Verdichtungsverhältnis bis 120 °C unterhalb des möglichen Verdichtungsverhältnises eines Schraubenverdichters. Im Senkentemperaturbereich zwischen 130 °C und 150 °C wäre der Einsatz eines Schraubenverdichters möglich, ab 150 °C wird der Einsatz erschwert, da das Verdichtungsverhältnis knapp über 4,2 liegt (vgl. Dumont [15]). Des Weiteren kann abgeleitet werden, dass der ideale Mitteldruck über den Senkentemperaturbereich bei konstanter Quellentemperatur relativ konstant ist und nicht wie bei der Verwendung des geometrischen Mitteldrucks konstant zu nimmt. Dies würde bedeuten, dass der Verdichter der LS

immer dieselbe Größe aufweist, der Verdichter in der HS jedoch in der Größe stark variieren müsste. In der Praxis könnte dies über einen drehzahlgeregelten Verdichter gelöst werden.



Abbildung 25: Mitteldruck der betrachteten Kältemittel links über den idealen und rechts über den geometrischen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT an der Quelle von 10 K im 2SE Kreislauf.

Abbildung 25 zeigt links den idealen Mitteldruck und rechts den geometrischen Mitteldruck. Die Erkenntnisse aus Abbildung 24 werden durch Abbildung 25 bestätigt. Der ideale Mitteldruck ist bei diesen Betriebsbedingungen relativ konstant, der geometrische nimmt kontinuierlich zu.

In Abbildung 26 sind die Verdichtungsend- (Td) und Sauggastemperaturen (Ts) der zweiten Stufe über den Senkentemperaturen bei einer Quellentemperatur von 60 °C, einer Spreizung an der Quelle von 10 K und einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C dargestellt. Wie schon im IHX Kreislauf sind auch im 2SE Kreislauf die Verdichtungsendtemperaturen von R1234ze(Z) mit Abstand am höchsten. Diese liegt mit einer Temperatur von 206 °C bei einer Senkentemperatur von 140 °C bereits über denen von R1233zd(E), R514A und R1336mzz(Z) bei einer Senkentemperatur von 160 °C. R1233zd(E) und R514A liegen in diesem Betriebspunkt ebenfalls mit 204 °C und 200 °C über bzw. bei 200 °C. Mit fallender Quellentemperatur steigt die Verdichtungsendtemperatur zunehmend an. Aus diesem Grund muss eine sorgfältige Auswahl des Kältemittelschmieröls erfolgen, um einen sicheren Betrieb auf lange Sicht zu gewährleisten. Nach Suemitsu [32] treten bei R1336mzz(Z) bis 220 °C keine Reaktionen mit dem Kältemittelschmieröl auf. Aus diesem Grund wurde zur Sicherheit eine maximale Verdichtungsendtemperatur (T_discharge_max) von ca. 200 °C definiert.

Auf der Saugseite definiert der Verdichter die maximale Temperatur, damit der Verdichtermotor noch ausreichen gekühlt werden kann. Diese Temperatur liegt gemäß Arpagaus et al. [16] bei dem von ihm verwendeten Hubkolbenverdichter bei 110 °C (T_suction_max). Aufgrund der Kältekreiskonfiguration des 2SE wird diese Temperatur je nach Kältemittel bereits bei Senkentemperaturen von ca. 110 °C bis 130 °C erreicht. R1234ze(Z) weist die höchsten und R1336mzz(Z) die geringsten Sauggastemperaturen auf. Durch die Kältekreiskonfiguration und den daraus resultierenden hohen Sauggastemperaturen sind spezielle Verdichter mit angepasster Motorkühlung erforderlich. Diese wiederum sind in den Investitionskosten höher als herkömmliche Verdichter.

R1336mzz(Z) weist auch im 2SE Kreislauf wieder die mit Abstand niedrigsten Verdichtungsendtemperaturen auf. Diese liegt bei einer Senkentemperatur von 160 °C bei unter 180 °C, das dem stark überhängendem Nassdampfgebiert zu verdanken ist.



Abbildung 26: Verdichtungsend- (Td) und Saugastemperaturen (Ts) der betrachteten Kältemittel über den Temperatur-bereich bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem Δ T an der Quelle von 10 K im 2SE Kreislauf.

Die bis zu diesem Punkt dargestellten Ergebnisse legen dar, dass R1336mzz(Z) das vielversprechendste unter den betrachteten Kältemitteln ist. Die COP Werte sind in beiden betrachteten Betriebszuständen die höchsten, zudem ist aufgrund der Kältekreiskonfiguration eine ausreichend hohe Sauggasüberhitzung gewährleistet. Auch die Verdichtungsendtemperaturen sind mit Abstand am geringsten, wodurch keine negative Interaktion mit dem Kältemittelschmieröl stattfinden kann. R514A weist die zweitbesten und R1233zd(E), allein aufgrund des ebenfalls hohen Einsatzbereichs, die drittbesten Eigenschaften auf. R1234ze(Z) spielt aufgrund seines geringeren Einsatzbereichs und der deutlich höheren Verdichtungsendtemperaturen in dieser Kältekreiskonfiguration keine Rolle.

Aufgrund der technischen Durchführbarkeit von IHX Kreisläufen bis zu Senkentemperaturen von 130 °C ist erst ab dieser Temperatur eine Betrachtung anderer Kältekreiskonfigurationen sinnvoll, da die Investitionskosten des IHX Kreislaufs deutlich geringer sind. Eine für die Kosten verantwortliche Eigenschaft der Kältemittel ist die volumetrische Heizleistung, die die Dimensionierung des Kältekreises und der Komponenten maßgeblich beeinflusst. In Abbildung 27 sind die VHCs der betrachteten Kältemittel der ersten (LS) und zweiten (HS) Verdichtungsstufe dargestellt.



Abbildung 27: Volumetrische Heizleistung der betrachteten Kältemittel über den Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT von 10 K im 2SE Kreislauf.

Wie auch im IHX Kreislauf weist R1234ze(Z) in beiden Stufen die größten VHC auf und bietet dadurch das Potenzial zu einer sehr kompakten Bauweise des Kältekreises und damit verbundenes Einsparpotenzial bei den Komponenten. R1336mzz(Z) und R514A zeigen wiederum die geringsten VHCs. Dies führt bei gleicher Heizleistung zu einer im Vergleich zu R1234ze(Z) größeren Dimensionierung des Kältekreislaufs und der Komponenten, wodurch folglich höhere Kosten resultieren. R1224yd(Z) und R1233zd(E) liegen mit ihren VHC dazwischen. Die VHC der unteren Stufe liegen alle über der von Reissner [17] beschriebenen unteren technischen Grenze der Verdichter. Der große Unterschied zwischen der ersten und zweiten Verdichtungsstufe liegt vor allem an der Dichte der Kältemittel am Verdichtereintritt. Die Steigung der VHC mit der Senkentemperatur erklärt sich mit der Steigerung der Enthalpiedifferenz mit zunehmender Senkentemperatur. Einen genaueren Aufschluss über die Dimensionierung der beiden Stufen liefert das Verhältnis der beiden VHC aus den jeweiligen Verdichtungsstufen. Das Verhältnis ist in Abbildung 28 dargestellt.



Abbildung 28: Verhältnis der volumetrischen Heizleistungen (HS/LS) der betrachteten Kältemittel über den Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem Δ T von 10 K im 2SE Kreislauf.

R1336mzz(Z) weist das größte VHC Verhältnis zwischen der ersten und zweiten Verdichtungsstufe auf, R1234ze(Z) das geringste. Dies bedeutet zum einen, dass der Verdichter der zweiten Verdichtungsstufe bei gleicher Leistung deutlich kleiner dimensioniert werden kann. Zum anderen besteht bei R1336mzz(Z) im Vergleich zu den anderen betrachteten Kältemitteln das größte Potenzial zur Größenreduktion in der zweiten Verdichtungsstufe und dadurch das verhältnismäßig größte Einsparpotenzial. R514A, R1233zd(E) und R1224yd(Z) folgen R1366mzz(Z) diesbezüglich in dieser Reihenfolge. Allerdings ist die VHC von R1233zd(E) deutlich größer als die der anderen beiden Kältemittel, die eine Senkentemperatur von 160 °C erreichen. Dadurch kann der etwas schlechtere COP durch die Investitionskosten aufgewogen werden.

4.3 Ergebnisse im zweikreisig parallelem (2KP) Kreislauf

Der Vorteil dieser Kältekreiskonfiguration liegt gemäß Helminger et al. [18] darin, dass sich das Verdichtungsverhältnis und der Temperaturhub im Vergleich zu einem einzelnen großen Kreislauf auf zwei Kreisläufe aufteilen kann. Zudem kann durch die gewählte Aufteilung ein Kreislauf mit einem höheren COP betrieben werden [18].

Abbildung 29 zeigt die COP Werte der betrachteten Kältemittelkombinationen in der HS und der LS über den Senkentemperaturen von 100 °C bis 160 °C bei einer Quellentemperatur von 60 °C und einem Δ T der Quelle von 10 K.



Abbildung 29: COP Werte der betrachteten Kältemittelkombinationen über den Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem Δ T an der Quelle von 10 K im 2KP Kreislauf.

Aus Abbildung 29 ist ersichtlich, dass die COP Werte der Kältemittelkombinationen sehr nahe beieinander liegen. Aus der Legende geht die Reihe der COP Werte (hoch zu niedrig) bei einer Senkentemperatur von 160 °C hervor. Bei dieser Senkentemperatur weist die Kältemittelpaarung HS:R1336mzz(Z)/LS:R1336mzz(Z) den höchsten und die Paarung HS:R1233zd(E)/LS:R1234ze(Z) den niedrigsten COP auf, welcher um 3,5 % geringer ist. Bei einer Senkentemperatur von 100 °C ist der COP der Kältemittelkombination HS:R514A/

LS:R514A am größten und der von HS:R1233zd(E)/LS:R1234ze(Z) am niedrigsten. Bei dieser Temperatur ist der COP um 35 % geringer. Die ersten Ergebnisse zeigen die Tendenz auf, dass mit R1233zd(E) in der HS die geringsten COP Werte erreicht werden. Auch zeigt sich, dass mit R1234ze(Z) in der LS geringere COP Werte erwartet werden können. Zudem decken sich die Ergebnisse mit denen aus dem IHX Kreislauf. Im IHX Kreislauf wiest das Kältemittel R514A bei niedrigen Senkentemperaturen die besten COP Werte auf und bei hohen Senkentemperaturen R1336mzz(Z). Da die Leistungszahlen sehr nahe beieinander liegen müssen genauere Untersuchungen durchgeführt werden, um eine geeignete Kältemittelkombinationen auszuwählen.

Bei geringeren Quellentemperaturen zeigt sich dieselbe Tendenz. Die Untersuchung im IHX Kreislauf (der 2KP Kreislauf besteht aus zwei IHX Kreisläufen) ergaben für die Kältemittel R1336mzz(Z) und R514A bei einer Quellentemperatur von 80 °C die Notwendigkeit einer höheren Überhitzung, um eine trockene Verdichtung zu gewährleisten. Aus diesem Grund sind in Abbildung 30 die COP Werte der Kältemittelkonfigurationen bei einer Quellentemperatur von 80 °C aufgetragen.



Abbildung 30: COP Werte der ausgewählten Kältemittelkombinationen über den Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 80 °C, einer Quellentemperatur von 80 °C und einem angepassten ΔT an der Quelle im 2KP Kreislauf.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich vor allem für R1336mzz(Z) in der LS ein negativer Effekt einstellt, der mit steigender Senkenaustrittstemperatur zunimmt. Vor allem die drei Kältemittelkombinationen aus HS:R1336mzz(Z)/LS:R1336mzz(Z), HS:R514A/LS:R1336mzz) und HS:R1233zd(E)/LS:R1336mzz(Z) erfordern eine höhere Überhitzung. Der COP von HS:R1233zd(E)/LS:R1336mzz(Z) bei einer Senkentemperatur von 160 °C ist im Vergleich zur besten Paarung (HS:R1336mzz(Z)/LS:R514A) um 9,6 % kleiner. Aus diesem Grund werden diese Paarungen nicht weiter berücksichtigt.

In Abbildung 31 sind die Verdichtungsverhältnisse in der HS über den Senkentemperaturen bei einer Quellentemperatur von 60 °C und einem Δ T der Quelle von 10 K aufgezeigt. Wie in Kapitel 3 definiert, kommen in der HS aufgrund ihrer thermophysikalischen Eigenschaften nur die drei Kältemittel R1336mzz(Z), R514A und R1233zd(E) zur Anwendung. Deswegen sind auch nur diese in einer exemplarischen Kombination aufgeführt.



Abbildung 31: Verdichtungsverhältnisse der HS über den Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT der Quelle von 10 K im 2KP Kreislauf.

Die Verteilung der Verdichtungsverhältnisse geben die Erkenntnisse aus dem IHX und 2SE Kreislauf wieder. Für R1336mzz(Z) ist das höchste, für R1233zd(E) das geringste Verdichtungsverhältnis erforderlich. Im Vergleich zum IHX Kreislauf ist das Verdichtungsverhältnis erwartungsgemäß kleiner, da sich der Temperaturhub und damit auch das Verdichtungsverhältnis auf die beiden Kreisläufe aufteilt. Im Vergleich zum 2SE Kreislauf liegt es im 2KP Kreislauf deutlich höher. Aus diesem Grund können nur Hubkolbenverdichter eingesetzt werden, die ein maximales Verdichtungsverhältnis von 10,6 ermöglichen [15]. Allerdings liegt der optimale Betriebsbereich bei einem Verdichtungsverhältnis von 9. Für diesen Wert könnten mit R1336mzz(Z) nur Senkentemperaturen bis 140 °C erreicht werden, bei einem maximal möglichen Verhältnis nach Dumont [15] wären 150 °C möglich. Bei R514A zeigt sich ein ähnliches Bild, jedoch können Temperaturen von 150 °C erreicht werden. Mit R1233zd(E) kann die Senkentemperatur von 160 °C - ausgehend von der Limitierung bei 10,6 - knapp nicht erreicht werden. Zusätzlich gilt es zu beachten, dass mit fallender Quellentemperatur das Verdichtungsverhältnis steigt. In der LS liegt das Verdichtungsverhältnis deutlich unter dem der HS. Es liegt je nach Kältemittel bei einer Senkentemperatur von 160 °C (Δ T = 90 K) und einer Quellentemperatur von 60 °C (Δ T = 10 K) zwischen 2,8 und 5,6.

In Abbildung 32 sind die Verdichtungsend- und Sauggastemperaturen der HS bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem Δ T der Quelle von 10 K abgebildet. Wie in Abbildung 31 sind wieder nur exemplarische Kältemittelpaarungen mit den betrachteten Kältemitteln in der HS dargestellt.



Abbildung 32: Verdichtungsend- und Sauggastemperaturen (Ts) der HS über den Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und deinem ΔT der Quelle von 10 K im 2KP Kreislauf.

Die Verdichtungsendtemperaturen von R1233zd(E) sind, wie schon im IHX Kreislauf, die höchsten der betrachteten Kältemitteln, die eine Senkentemperatur von 160 °C erreichen können. R1336mzz(Z) weist hingegen die geringsten und damit günstigsten Verdichtungs-160 °C endtemperaturen auf, diese beträft bei Senkentemperatur 195,8 °C (T discharge max). Die Verdichtungsendtemperaturen von R1233zd(E) und R514A liegen ab einer Senkentemperatur von ca. 145 °C über 200 °C, die aufgrund der Untersuchung von Suemitsu [32] als Limit definiert wurde. Zudem gilt zu beachten, dass mit sinkender Quellentemperatur die Verdichtungsendtemperaturen steigen. Aus diesem Grund kommen nur Kältemittelkombinationen in Betracht, die R1336mzz(Z) in der HS haben. Die Sauggastemperaturen liegen aufgrund des Temperaturbereichs in der LS sehr nahe beieinander, beziehungsweise unterscheiden sich kaum. Ab einer Senkentemperatur von ca. 150 °C wird die maximale Sauggastemperatur (T_suction_max) gemäß Arpagaus et al. [16] erreicht. Die Überschreitung ist < 5 K, wodurch in Absprache mit dem Verdichterhersteller keine speziellen Verdichter erforderlich sein sollten.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse bleiben nur noch Kältemittelkombinationen mit R1336mzz(Z) in der HS übrig. In der LS können die Kältemittel R514A, R1233zd(E), R1224yd(Z) und R1234ze(Z) zur Anwendung kommen. R1336mzz(Z) wird in der LS nicht mehr betrachtet, da es durch die höhere Überhitzung bei einer Quellentemperatur von 80 °C deutlich schlechtere COP Werte aufweist (vgl. Abbildung 30). Um eine Auswahl aus den verbleibenden Kältemittelkombinationen treffen zu können, sind in Abbildung 33 die COP Werte und VHCs der ausgewählten Kältemittelkombinationen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem Δ T der Quelle von 10 K dargestellt.

Die COP Werte der Kombination mit R514A sind am höchsten und die mit R1234zs(Z) am niedrigsten. Allerdings ist der COP von HS:R1336mzz(Z)/LS:R1234ze(Z) bei einer Senkentemperatur von 160 °C nur um 1,7 % kleiner als der von HS:R1336mzz(Z)/LS:R514A. Bei einer Senkentemperatur von 100 °C ist der COP um 1,9 % geringer. Die COP Werte von R1224yd(Z) und R1233zd(E) sind über den kompletten Senkentemperaturbereich nahezu identisch. Da die Unterschiede der COP Werte sehr gering sind, wir deine genaue Betrachtung der VHC durchgeführt. Wie schon im IHX Kreislauf festgestellt, ist die VHC von R1234ze(Z) am höchsten und liegt ca. 17 % über der von R1224yd(Z), ca. 29 % über der von R1233ze(E) und ca. 72 % über der von R514A. Dadurch zeigt R1234ze(Z) in der LS die kompakteste Komponentendimensionierung und damit die voraussichtlich geringsten Investitionskosten. Die VHC von R1336mzz(Z) in der HS ist hingegen gering, liegt allerdings noch über dem technisch möglichen Bereich von 500 kJ/m³ – 1000 kJ/m³ (vgl. Reissner [17]).



Abbildung 33: COP und VHC der ausgewählten Kältemittelkombinationen über den Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und deinem Δ T der Quelle von 10 K im 2KP Kreislauf.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass zwar das Verdichtungsverhältnis von R1336mzz(*Z*) im Vergleich zu den anderen beiden in Frage kommenden Kältemittel in der HS am höchsten ist, allerdings noch im Einsatzbereich von Hubkolbenverdichtern liegt. Zudem sind die Verdichtungsendtemperaturen von R1336mzz(*Z*) deutlich geringer, wodurch gemäß Suemitsu [32] eine Reaktion mit dem Kältemittelschmieröl verhindert werden sollte. Von den in Frage kommenden Kältemittelkombinationen wiest HS:R1336mzz(*Z*)/LS:R514A die besten COP Werte, allerdings auch die geringste VHC auf. Aufgrund des deutlichen Reduktionspotentials und des damit verbundenen Einsparpotenzials bei den Investitions-kosten von R1234ze(*Z*) im Vergleich zu R514A in der LS ist ein um ca. 1,7 % geringerer COP hinnehmbar.

5. Diskussion

Nachdem die betrachteten Kältemittel in den vorhergehenden Kapiteln miteinander verglichen und die geeigneten Kältemittel für die jeweilige Kältekreiskonfiguration bestimmt wurden, erfolgt in diesem Kapitel der Vergleich der vielversprechendsten Kältemittel in den jeweiligen Kältekreiskonfigurationen. Für die weitere Betrachtung sind vor allem Senkentemperaturen ab 130 °C relevant, da die Marktanalyse nach Arpagaus et al. [1,12] gezeigt hat, dass bereits HTWP am Markt verfügbar sind, die 130 °C erreichen. In Tabelle 8 sind diese ausgewählten Kältemittel dargestellt.

	R1336mzz(Z)
ITA	R1233zd(E)
285	R1336mzz(Z)
232	R1233zd(E)
21/10	HS:R1336mzz(Z) LS:R514A
2117	HS:R1336mzz(Z) LS:R1234ze(Z)

Tabelle 8: Ausgewählte Kältemittel in den jeweiligen Kältekreiskonfigurationen.

R1336mzz(Z) wird für den 2SE Kreislauf ausgewählt, da es ab den relevanten Senkentemperaturen den höchsten COP aller Kältemittel erreicht. R1233zd(E) weist von jenen Kältemitteln, die Senkentemperaturen von 160 °C erreichen können, die höchste VHC auf. Aus diesem Grund besteht bei gleicher Heizleistung ein Einsparpotenzial bei den Investitionskosten vor allem gegenüber R1336mzz(Z). Im 2KP Kreislauf wird die Kältemittelkombination HS:R1336mzz(Z):LS:R514A aufgrund der hohen COP Werte und der günstigen Verdichtungsendtemperaturen ausgewählt. Die Kältemittelkombination HS:R1336mzz(Z)/ LS:R1234ze(Z) hingegen liefert nicht die besten COP Werte aller betrachteten Varianten, genau genommen sind die COP Werte die geringsten der ausgewählten Kombinationen im 2KP Kreislauf. Allerdings zeichnet sich diese Kältemittelkombination durch sehr hohe VHCs in der LS aus. Zudem sind hier die Verdichtungsendtemperaturen günstig.

Aufgrund der vielen Einflussfaktoren (COP, VHC, Verdichtungsverhältnis und Verdichtungsendtemperaturen) werden pro Kältekreiskonfiguration zwei Varianten ausgewählt und miteinander verglichen. Um hierfür einen ersten Eindruck zu erlangen, wird der Betriebspunkt W60/W130 ausgewählt. Die Temperaturspreizung an der Quelle beträgt 10 K, die an der Senke 60 K. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse dieser Betriebspunktanalyse zu sehen.

		COP	VHC		Pratio		T _{Discharge}
			LS	HS	LS	HS	
	-	[-]	[kJ/m ³]	[kJ/m ³]	[bar]	[bar]	[°C]
IHX	R1336mzz(Z)	3,95	1911 2908		8,66		139
	R1233zd(E)	3,85			7,39		158
2SE	R1336mzz(Z)	4,05	1725	5205	3,52	2,46	152
	R1233zd(E)	3,95	2575	7165	3,31	2,23	172
2KP	HS:R1336mzz(Z)	4,26	1956	2912	3,82	7,36	162
	LS:R514A						
	HS:R1336mzz(Z)	4,18	3462	1954	3,82	7,36	162
	LS:R1234ze(Z)						

Tabelle 9: Wichtigste Leistungsparameter der betrachteten Kreislaufkonfigurationen mit den ausgewählten Kältemitteln bei einer Senkentemperatur von 130 C, einem ΔT der Senke von 60 K, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT der Quelle von 10 K.

Wie aus Tabelle 9 hervor geht, liegen die COP Werte des 2SE Kreislaufs ca. 2,5 % über denen des IHX Kreislaufs. Zudem fällt auf, dass im 2SE Kreislauf die VHC der HS deutlich größer ist. So ist die VHC der beiden Kältemittel im 2SE Kreislauf um das 2,7-fache für R1336mzz(Z) und um das 2,5-fache für R1233zd(E) größer als im IHX Kreislauf. Das Verdichtungsverhältnis im 2SE Kreislauf ist das geringste aller Kältekreiskonfigurationen, daher muss ein realer Verdichter weniger elektrische Energie für die Verdichtung aufwenden. Für den Einsatz eignen sich Schraubenverdichter, die im Vergleich zu Kolbenverdichtern einen besseren isentropen Wirkungsgrad aufweisen. Allerdings sind aufgrund der höheren Sauggastemperaturen spezielle Verdichter mit optimierter Motorkühlung erforderlich. Die Verdichtungsendtemperaturen von R1233zd(E) im 2SE Kreislauf sind bei diesem Betriebspunkt am höchsten, aber noch unter 200 °C. Die höchsten COP Werte aller Kreislaufkonfigurationen werden im 2KP Kreislauf mit der Kältemittelkombination HS:R1336mzz(Z)/ LS:R514A erreicht. Der COP liegt 5,2 % über dem von R1336mzz(Z) im 2SE Kreislauf und 7,8 % über dem im IHX Kreislauf. Auch der COP Wert der Kombination HS:R1336mzz(Z)/ LS:R1234ze(Z) ist im Vergleich zum 2SE Kreislauf höher. Das Verdichtungsverhältnis hingegen ist im Vergleich zum 2SE Kreislauf größer. Zum Einsatz können Hubkolbenverdichter kommen.

Abbildung 34 zeigt die COP Werte der ausgewählten Kältemittel und Kreislaufkonfigurationen nach Tabelle 8 im Senkentemperaturbereich bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT an der Quelle von 10 K. Weiterhin sind die thermodynamisch möglichen COP Werte auf der Sekundärachse aufgetragen. Betrachtet wird nur der Senkentemperaturbereich ab 130 °C, da erst ab dieser Temperatur eine alternative Kältekreiskonfiguration in Betracht kommt. Wie aus Tabelle 9 bereits hervorgeht, ist der COP im 2KP Kreislauf mit der Kältemittelkombination HS:R1336mzz(Z)/ LS:R514A am höchsten. Der COP liegt bei einer Senkentemperatur von 130 °C 1,8 % über dem zweitbesten COP von HS:R1336mzz(Z)/LS:R1234ze(Z). Auffällig sind die COP Werte im IHX, diese weisen im Vergleich zu den anderen Varianten einen geringeren Abfall über den Senkentemperaturbereich auf. Dies führt dazu, dass R1336mzz(Z) im IHX Kreislauf bei einer Senkentemperatur von 160 °C den zweitbesten COP besitzt. Bei 160 °C ist der COP, im Vergleich zu 130 °C (7,2 %), nur noch um 0,9 % geringer als der von HS:R1336mzz(Z)/ LS:R514A. Auch R1233zd(E) im IHX Kreislauf, das bis zu 130 °C die schlechtesten COP Werte zeigt, liegt bei 160 °C 0,7 % über dem von R1233zd(E) im 2SE Kreislauf, bei 130 °C lag er noch 2,5 % darunter. Allerdings haben die Ergebnisse im IHX Kreislauf gezeigt, dass ein Einsatz ab Senkentemperaturen von 130 °C nur erschwert möglich ist.



Abbildung 34: COP Werte der ausgewählten Kältemittel über den Senkentemperaturen bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem Δ T an der Quelle von 10 K in den betrachteten Kreislaufkonfigurationen und die thermodynamisch möglichen COP Werte auf der Sekundärachse.

Der Gütegrad von HS:R1336mzz(Z)/LS:R514A im 2KP Kreislauf liegt bei einer Senkentemperatur von 130 °C bei 51 %, für R1336mzz(Z) im IHX Kreislauf lediglich bei 47 %. Damit
wurde der Gütegrad für die vielversprechendsten Kältemittel im 2KP Kreislauf im Vergleich zum IHX Kreislauf um 4 %-Punkte gesteigert. Im 2SE Kreislauf beträgt der Gütegrad von R1336mzz(Z) 48 % und konnte demnach um 1 %-Punkt erhöht werden.

Um einen Vergleich der Kreisläufe im log(p)-h Diagramm darstellen zu können, sind in Abbildung 35 der 2KP und der 2SE Kreislauf für das Kältemittel R1336mzz(Z) bei einer Senkentemperatur 130 °C, einem Δ T der Senke von 60 K, einer Quellentemperatur von 60 °C und einer Quellenspreizung von 10 K abgebildet. Zwar wurde im 2KP Kreislauf die Kältemittelkombination aus R1336mzz(Z) in der HS und LS ausgeschlossen, allerdings kann eine andere Kombination durch die unterschiedlichen log(p)-h Diagramme nicht anschaulich dargestellt werden.



Abbildung 35: Vergleich der log(p)-h Diagramme der 2KP und 2SE Kreisläufe mit dem Kältemittel R1336mzz(Z) bei einer Senkentemperatur von 130 °C, einem ΔT der Senke von 60 K, einer Quellentemperatur von 60 °C und einem ΔT der Quelle von 10 K [34].

Der 2KP Kreislauf ist in Rot und der 2SE Kreislauf in Grün dargestellt. In dem betrachteten Betriebspunkt liegt der COP des 2KP Kreislaufs bei 4,25 (vgl. Kältemittelkombination HS:R1336mzz(Z)/LS:R514A COP von 4,26) und der des 2SE Kreislauf bei 4,05. Demnach ist der COP im 2SE Kreislauf um 4,7 % geringer. Die COP Werte resultieren aus den in Tabelle 10 dargestellten Werten.

Die unterschiedlichen COP Werte ergeben sich aus den verschiedenen Enthalpiedifferenzen und vor allem den unterschiedlichen Massenströmen in den Teilkreisläufen. Im 2KP Kreislauf verteilen sich die Massenströme fast gleichmäßig auf den LS und HS Kreislauf, während im 2SE Kreislauf ca. 69 % über den HS Kondensator gehen (Prozess 8 – 9). Die Wärmeleistungen der beiden Kreisläufe sind aufgrund der Vorgaben identisch, demnach liegt der Unterschied in der aufgenommenen Leistung der Kreisläufe. Hierbei ist zu beachten, dass im 2SE Kreislauf der gesamte Kältemittelmassenstrom durch den unteren Verdichter komprimiert und gefördert werden muss. Zudem zirkuliert im 2SE Kreislauf in Summe ein um 2,5 % geringerer Kältemittelmassenstrom.

Kreislauf	Position	h	'n
-	-	[kJ/kg]	[kg/s]
	1	442	
2KP LS	2	477	0,131
	3	295	
	11	470	
2KP HS	12	521	0,143
	13	335	
	1	455	0,267
	2	487	0,267
2SE	3	295	0,083
	8	509	0,184
	9	322	0,184

Tabelle 10: Enthalpie und Massenstrom der ausgewählten Kältemittel im 2KP und 2SE Kreislauf zur Berechnung der COP Werte im Betriebspunkt nach Abbildung 35.

Ein weiterer Grund für die unterschiedlichen COP Werte im 2KP und 2SE Kreislauf ist das verwendete Modell. An der Quelle wird von einem Δ T von 10 K ausgegangen. Dieses Δ T verteilt sich im 2KP Kreislauf auf zwei Verdampfer, wodurch die Verdampfungstemperatur im ersten Verdampfer höher ist als die des 2SE Kreislaufs. Würden die beiden Verdampfer im 2KP Kreislauf wie bei Kondou und Koyama [13,14] entkoppelt und im Betriebspunkt W60/W130 (Δ T der Senke von 60 K, Quellentemperatur von 60 °C mit einem Δ T von 10 K je Verdampfer) betrachtet werden, würde der COP für die Kältemittelkombination HS:R1336mzz(Z)/LS:R514A nur noch 4,09 betragen. In diesem Fall würde er im Vergleich zu R1336mzz(Z) im 2SE (COP = 4,05) immer noch um ca. 1 % größer sein.

Würde die Quelle im 2KP Kreislauf weiterhin nach Abbildung 8 gekoppelt sein und jeder Verdampfer sei auf ein ΔT von 10 K ausgelegt, würde der Verdampfer der HS auf dem Temperaturniveau des 2SE Kreislauf verdampfen. Die Verdampfungstemperatur des LS Verdampfers würde dadurch tiefer liegen, wodurch der COP fällt. Für diesen Fall beträgt

der COP der Kältemittelkombination HS:R1336mzz(Z)/LS:R514A nur noch 3,81, somit würde er 5,9 % unter dem COP von R1336mzz(Z) im 2SE Kreislauf liegen.

Einordnung der Ergebnisse in die Literatur

Fukuda et al. [8] erreicht bei dem von ihnen betrachteten Betriebspunkt (Senkentemperatur 160 °C, Δ T Senke von 90 K, einer Quellentemperatur von 80 °C und deinem Δ T von 10 K) mit dem Kältemittel R1233zd(E) einen COP von 4,55. In dieser Untersuchung erreicht R1233zd(E) einen COP von 4,45 und ist damit um 2,2 % niedriger. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass Fukuda eine etwas andere Betrachtung der Wärmeübertrager vornehmen. So wird beispielsweise ein Δ T am Verdampfereintritt (quellenseitig) zwischen Quelle und Kältemittel von 5 K vorgegangen. Dadurch beträgt die überhitzte Sauggastemperatur am Verdampferaustritt 75 °C. Bei der Betrachtung in dieser Arbeit beträgt diese Temperatur 72 °C. Aus diesem Grund ist die Abweichung zwischen dem Ergebnis von Fukuda und dieser Arbeit nachvollziehbar und in einem akzeptablen Rahmen.

Die Untersuchungen am Kreislauf haben gezeigt, dass die Verwendung des geometrischen Mitteldrucks in dem von Fukuda et al. [8] betrachteten Betriebspunkt annähernd den besten COP erzeugen. In diesem Betriebspunkt teilt sich auch das Verdichtungsverhältnis zu gleichen Teilen auf die beiden Verdichter auf, dadurch können diese in einem idealen Bereich betrieben werden. Weichen jedoch die Betriebsbedingungen vom Betriebspunkt ab, ergeben sich bei der Betrachtung des optimalen COPs andere Verdichtungsverhältnisse. Dadurch muss für jeden Betriebspunkt geprüft werden ob das Verdichtungsverhältnis technisch möglich ist. Außerdem muss die Wärmepumpe speziell für diesen Betriebspunkt ausgelegt sein. Die Verwendung des geometrischen Mitteldrucks ist stark limitiert, vor allem bei einer großen Differenz zwischen der Senkeneintritts- und Quellentemperatur. Bei entsprechend tiefer Quellentemperatur ist der Verdampfungsdruck klein, wodurch sich ein geometrischer Mitteldruck einstellen kann, bei dem die Temperatur im Kondensator der ersten Stufe (Cond LS) unter der Senkeneintrittstemperatur liegt, dadurch würde sich einen negativen Effekt einstellen.

Kondou und Koyama [13,14] betrachten ebenfalls diverse Kreislaufkonfigurationen für HTWP. Vor allem wurden verschiedene Variationen aus Extraktion- und Kaskaden-Kreisläufen werden untersucht. Auch eine parallele Anordnung von zwei Basiskreisläufen und einem IHX Kreislauf wurde analysiert. Sie betrachten ebenfalls denselben Betriebspunkt wie Fukuda (W80/W160). Betrachtet wurden die Kältemittel R1234ze(E), R1234ze(Z) und R365mfc. Letzteres spielt aufgrund des GWPs von 804 in der EU keine Rolle. Sie verwendeten ein anderes Modell, indem Sie eine Temperaturdifferenz zwischen Verdichtungsendtemperatur und Kondensationstemperatur vorgaben. Die COP Werte der besten Kombinationen aus den Kältemitteln liegen im Betriebspunkt zwischen 4,22 und 4,77. Die COP Werte in dieser Arbeit liegen im betrachteten Betriebspunkt ebenfalls in diesem Bereich, wenngleich der 2KP Kreislauf besser ist als der 2SE Kreislauf. Kondou und Koyama [13,14] kommen zu dem Ergebnis, dass bei den betrachteten Kältemitteln die Extraktions-Kreisläufe bessere COP Werte aufweisen als der parallel angeordnete Kreislauf.

Ein Verglich für die in dieser Arbeit betrachteten Kältemittel fehlt, da in diesen Kreislaufkonfigurationen bzw. in dem betrachteten Temperaturbereich, vor allem bezüglich der großen Senkenspreizungen, bis jetzt keine Untersuchungen durchgeführt worden sind. Insbesondere für das Kältemittel R514A gibt es keinen Vergleich, da das Kältemittel bislang noch nicht in HTWP Anwendungen untersucht wurde. Auch die Kältemittel R1233zd(E) und R1224yd(Z) wurden in dem betrachteten Temperaturbereich noch nicht analysiert. Arpagaus et al. [3] betrachteten, bis auf R514A, die betrachteten Kältemittel in diversen Kreislaufkonfigurationen, allerdings nur bei Senkenspreizungen bis maximal 30 K.

6. Zusammenfassung

Im IHX Kreislauf überzeugte das Kältemittel R1336mzz(Z) ab Senkentemperaturen von 130 °C mit den höchsten COP Werten und den günstigsten Verdichtungsendtemperaturen der betrachteten Kältemittel. Daher eignet R1336mzz(Z) vor allem für hohe Senkentemperaturen, wenngleich die VHC die niedrigste ist. Die COP Werte von R514A sind bis zu einer Senkentemperatur von 120 °C die höchsten. Aus diesem Grund ist es für den Ersatz von R245fa in HTWP bis 120 °C geeignet. Ebenfalls anwendbar für diesen Temperaturbereich ist R1224yd(Z), obwohl es etwas schlechtere COP Werte als R514A und R1336mzz(Z) aufweist. Allerdings ist die VHC um ca. 47 % (R514A) bzw. um ca. 68 % (R1336mzz(Z)) höher, wodurch die Investitionskosten reduziert werden können.

Im 2SE Kreislauf sind die COP Werte von R1336mzz(Z) ebenfalls am höchsten, auch die Verdichtungsendtemperaturen sind günstig. R1233zd(E) erreicht ebenfalls Senkentemperaturen von 160 °C und weist bei etwas schlechteren COP Werten eine höhere VHC auf. Der 2SE Kreislauf eignet sich vor allem für einen hohen Temperaturhub, da sich das erforderliche Verdichtungsverhältnis auf zwei Verdichter aufteilt, die in Reihe geschaltet sind. Durch diese Anordnung muss allerdings auf die Sauggastemperatur des zweiten Verdichters geachtet werden, um eine ausreichende Motorkühlung zu gewährleisten. In den Untersuchungen kam es zu Sauggastemperaturen über 110 °C, wodurch eine spezielle Motor-kühlung erforderlich ist.

Im 2KP Kreislauf wurden diverse Kältemittelkombinationen auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die günstigsten Eigenschaften mit R1336mzz(Z) in der HS erreicht werden. Die höchsten COP Werte werden mit der Kältemittelkombination aus HS:R1336mzz(Z)/LS:R514A erreicht. Diese liegen allerdings nur ca. 2 % über denen der Kältemittelpaarung HS:R1336mzz(Z)/LS:R1234ze(Z), die durch R1234ze(Z) in der LS eine um ca. 77 % höhere VHC besitzt. Dadurch weist es im Vergleich zu R514A eine deutlich kompaktere Auslegung der Komponenten auf, wodurch Investitionskosten eigespart werden können. Die maximalen Sauggastemperaturen liegen unter denen des 2SE Kreislaufs, auf diesem Grund sind keine Verdichter mit spezieller Motorkühlung erforderlich. Die Verdichtungsverhältnisse hingegen liegen zwischen denen des IHX und 2SE Kreislaufs.

Sind hohe Temperaturhübe notwendig empfiehlt sich der 2SE Kreislauf, da sich das Verdichtungsverhältnis über den Temperaturhub auf zwei Verdichter verteilt. Allerdings sind konstante Quellen- und Senkentemperaturen erforderlich, um das ideale Mitteldruckniveau wählen zu können. Ist das Einsatzgebiet breiter liegt der Vorteil beim 2KP Kreislauf, da dieser nicht nur die höheren COP Werte aufweist, sondern auch robuster im Betrieb ist.

7. Ausblick

Die Literaturrecherche ergibt für HTWP ein großes Anwendungspotenzial in der Industrie zur Prozesswärmebereitstellung in der Lebensmittel-, Papier- und Chemieindustrie. Die Literaturrecherche zeigt aber auch, dass HTWP am Markt noch nicht weit verbreitet sind. Auch der Temperaturbereich bedarf einer Erweiterung, vor allem zu höheren Senkentemperaturen. Die Ergebnisse aus dem IHX Kreislauf und der Marktanalyse lassen vermuten, dass der IHX Kreislauf für Senkentemperaturen bis 130 °C verwendet werden kann und bis zu diesen Temperaturen die geringsten Gesamtkosten zur Folge hat. Allerdings wird aufgrund der F-Gase Verordnung eine Alternative für R245fa erforderlich sein. Hierfür ist R514A eine interessante Alternative, da es bis Senkentemperatur < 120 °C die besten COP Werte liefert.

Ein Thema, das über die Betrachtung in dieser Arbeit hinaus geht, ist die Kostenbetrachtung. Nicht nur ein Kostenvergleich der einzelnen Kältekreiskonfigurationen, hinsichtlich Anzahl der Komponenten und Aufwand, sondern auch der Vergleich der Komponentenkosten der einzelnen Kältemittel untereinander sollte durchgeführt werden. Diese Kosten sind aufgrund der unterschiedlichen VHCs der betrachteten Kältemittel wichtig, da diese bei gleicher Heizleistung für die Dimensionierung der Komponenten verantwortlich ist. R1336mzz(Z) hat im IHX und 2SE Kreislauf die besten COP Werte, allerdings auch die geringste VHC. Die VHC Werte im 2SE und 2KP Kreislauf zeigen, dass je nach Kreislaufkonfiguration Unterschiede bestehen. So sind sie in der LS des 2SE Kreislaufs unter denen des 2KP Kreislaufs, in der HS darüber. Dies erfordert unterschiedliche Dimensionierungen in den einzelnen Stufen und demnach unterschiedliche Verdichter, deren Investitionskosten verglichen werden müssen. Gleiches gilt für die Kältemittel untereinander.

Die Ergebnisse der Untersuchungen in dieser Arbeit können hinsichtlich der Realität noch angepasst werden, da beispielsweise der Verdichter mit einem konstanten isentropen Wirkungsgrad von 0,7 betrachtet wird. Weiterführend können am Markt verfügbare Verdichter evaluiert und ausgewählt werden. Das Modell kann mit den realen Leistungsdaten des Verdichters verfeinert werden. Dies würde sich auf die COP Werte der Kreisläufe auswirken, da beispielsweise die isentrope Effizienz eines Schraubenverdichters besser ist als die eines Hubkolbenverdichters. Außerdem können die Einflüsse, u.a. der Verdichtungsverhältnisse, berücksichtigt und eine genauere Evaluation der COP Werte, der einzelnen Kreislaufkonfigurationen in den unterschiedlichen Betriebspunkten und der Kältemittel vorgenommen werden. Ebenfalls kann eine genauere Betrachtung der Wärmeübertrager und der Wärmeübertragungseigenschaften der Kältemittel für eine detailliertere Untersuchung Berücksichtigung finden. Diese Arbeit liefert damit eine Basis für die Evaluation von Kältemitteln und Kältekreiskonfigurationen für HTWP Anwendungen im Temperaturbereich der Senke von 100 °C bis 160 °C, bei einer Senkeneintrittstemperatur von 70 °C. Zudem werden Quellentemperaturen von 40 °C bis 80 °C betrachtet. Im IHX Kreislauf werden aufgrund der F-Gase-Verordnung umweltschonendere Kältemittel benötigt, hierfür werden in dieser Arbeit mit den neuen HFO und HCFO Kältemitteln Alternativen betrachtet. Des Weiternen werden Kreislaufkonfigurationen mit möglichen Kältemitteln für hohe Senkenspreizungen analysiert. Ein weiterer Schritt in Richtung der Markteinführung wäre eine umfangreiche Kostenanalyse, wofür diese Arbeit eine Grundlage liefert. Weiterhin wird eine Verfeinerung des Modells mit realen Verdichterdaten zu genaueren Ergebnissen führen.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Arpagaus, Hochtemperatur-Wärmepumpen: Marktübersicht, Stand der Technik und Anwendungspotenziale, VDE Verlag GmbH, Berlin Offenbach, 2019.
- [2] I.M.P. Nellissen, M.S. Wolf, Heat pumps in non-domestic applications in Europe: Potential for an energy revolution, (2015).
- [3] C. Arpagaus, M. Prinzing, R. Kuster, M. Uhlmann, J. Schiffmann, High temperature heat pumps – Theoretical study on low GWP HFO and HCFO refrigerants, in: IIR Int. Congr. Refrig., Montreal, 2019: p. 8. doi:10.18462/iir.icr.2019.259.
- [4] E-CONTROL, Der Energieverbrauch des produzierenden Gewerbes in Österreich, Energieverbrauch Produzierenden Gewerbes Österr. (n.d.). https://www.e-control.at/industrie/oeko-energie/energieeffizienz/energieverbrauch (accessed June 9, 2019).
- [5] D.C. Arpagaus, Literaturstudie zum Stand der Technik, der Forschung, des Anwendungspotenzials und der Kältemittel, NTB - Interstaatliche Hochschule für Technik Buchs, Buchs, 2017.
- [6] E-CONTROL, Stromkennzeichnungsbericht 2018, E-CONTROL, Wien, 2018. https://www.e-control.at/documents/20903/388512/e-control-Stromkennzeichnungsbericht-2018.pdf/ddefad7a-219f-9360-0806-b26458b0ff6b (accessed June 9, 2019).
- [7] W. Pohlmann, Institut für Kälte-, Klima- und Energietechnik, eds., Pohlmann, Taschenbuch der Kältetechnik: Grundlagen, Anwendungen, Arbeitstabellen und Vorschriften, 21., überarb. und erw. Aufl, VDE-Verl, Berlin, 2013.
- [8] S. Fukuda, C. Kondou, N. Takata, S. Koyama, Thermodynamic Analysis on High Temperature Heat Pump cycles using Low-GWP refrigerants for Heat recovery, in: IEA Heat Pump Conf., IEA, Rotterdam, 2017: p. 7.
- [9] DIN EN 378-1:2018-04, Kälteanlagen und Wärmepumpen_- Sicherheitstechnische und umweltrelevante Anforderungen_- Teil_1: Grundlegende Anforderungen, Begriffe, Klassifikationen und Auswahlkriterien; Deutsche Fassung EN_378-1:2016, 2018. doi:10.31030/2823383.
- [10] Benedick, Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, Int. Negot. 1 (1996) 231–246. doi:10.1163/15718069620847781.
- [11] Verordnung (EU) Nr. 517/2014 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. April 2014 über fluorierte Treibhausgase und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 842/2006, 2014.
- [12] C. Arpagaus, F. Bless, M. Uhlmann, J. Schiffmann, S.S. Bertsch, High temperature heat pumps: Market overview, state of the art, research status, refrigerants, and application potentials, Energy. 152 (2018) 985–1010. doi:10.1016/j.energy.2018.03.166.
- [13] C. Kondou, S. Koyama, Thermodynamic Assessment of High-Temperature Heat Pumps for Heat Recovery, in: Int. Refrig. Air Cond. Conf., International Refrigeration and Air Conditioning Conference, Purdue, 2014: p. 10.
- [14] C. Kondou, S. Koyama, Thermodynamic assessment of high-temperature heat pumps using Low-GWP HFO refrigerants for heat recovery, Int. J. Refrig. 53 (2015) 126–141. doi:10.1016/j.ijrefrig.2014.09.018.
- [15] O. Dumont, Investigation of a heat pump reversible in an organic Rankine cycle and its application in the building sector, Dissertation, UNIVERSITY OF LIÈGE, 2017.
- [16] C. Arpagaus, R. Kuster, M. Prinzing, M. Uhlmann, E. Büchel, S. Frei, S.S. Bertsch, High temperature heat pump using HFO and HCFO refrigerants – system design and experimental results, in: IIR Int. Congr. Refrig., Montreal, 2019: p. 8. doi:10.18462/iir.icr.2019.242.
- [17] F. Reißner, Development of a Novel High Temperature Heat Pump System, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität, 2015.
- [18] F. Helminger, D.M. Lauermann, A. Baumhakel, D.G. Drexler, Konfigurations- und Leistungsvergleich von Hochtemperaturwärme- pumpen zur Biogas-Aufbereitung, in: DKV-Tag. Aachen, DKV, Aachen, 2018: p. 12.
- [19] C. Mateu-Royo, J. Navarro-Esbrí, A. Mota-Babiloni, M. Amat-Albuixech, F. Molés, Thermodynamic analysis of low GWP alternatives to HFC-245fa in high-temperature

heat pumps: HCFO-1224yd(Z), HCFO-1233zd(E) and HFO-1336mzz(Z), Appl. Therm. Eng. 152 (2019) 762–777. doi:10.1016/j.applthermaleng.2019.02.047.

- [20] S. Fukuda, C. Kondou, N. Takata, S. Koyama, Low GWP refrigerants R1234ze(E) and R1234ze(Z) for high temperature heat pumps, Int. J. Refrig. 40 (2014) 161–173. doi:10.1016/j.ijrefrig.2013.10.014.
- [21] J. JUHASZ, K. KONTOMARIS K., A non-flammable low GWP refrigerant for centrifugal chillers and high temperature heat pumps: R1336mzz(Z)., IIR Int. Conf. Appl. HFO Refrig. (2018) 7. doi:10.18462/iir.hfo.2018.1135.
- [22] S. KUJAK, K. SCHULTZ, E. SORENSON, Experiences with next generation low GWP refrigerants in centrifugal chillers., IIR Int. Conf. Appl. HFO Refrig. (2018) 8. doi:10.18462/iir.hfo.2018.1110.
- [23] SR 814.81 Verordnung vom 18. Mai 2005 zur Reduktion von Risiken beim Umgang mit bestimmten besonders gefährlichen Stoffen, Zubereitungen und Gegenständen (Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung, ChemRRV), (2019). https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20021520/index.html#app31ahref4 (accessed July 15, 2019).
- [24] Europäische Kommission, Kommission verklagt DEUTSCHLAND vor dem EU-Gerichtshof wegen Nichtumsetzung der Richtlinie über Klimaanlagen in Kraftfahrzeugen, Ind. Komm. Verklagt Dtschl. Vor Dem EU-Gerichtshof Wegen Nichtumsetzung Richtlin. Über Klimaanlagen Kraftfahrzeugen. (2015). https://europa.eu/rapid/press-release_IP-15-6290_DE.htm (accessed August 8, 2019).
- [25] S. Eyerer, F. Dawo, J. Kaindl, C. Wieland, H. Spliethoff, Experimental investigation of modern ORC working fluids R1224yd(Z) and R1233zd(E) as replacements for R245fa, Appl. Energy. 240 (2019) 946–963. doi:10.1016/j.apenergy.2019.02.086.
- [26] T.J. Wallington, M.P. Sulbaek Andersen, O.J. Nielsen, Atmospheric chemistry of shortchain haloolefins: Photochemical ozone creation potentials (POCPs), global warming potentials (GWPs), and ozone depletion potentials (ODPs), Chemosphere. 129 (2015) 135–141. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.06.092.
- [27] K.R. Solomon, G.J.M. Velders, S.R. Wilson, S. Madronich, J. Longstreth, P.J. Aucamp, J.F. Bornman, Sources, fates, toxicity, and risks of trifluoroacetic acid and its salts: Relevance to substances regulated under the Montreal and Kyoto Protocols, J. Toxicol. Environ. Health Part B. 19 (2016) 289–304. doi:10.1080/10937404.2016.1175981.
- [28] D. Fleet, D.J. Hanlon, D.K. Osborne, M. La Vedrine, P. Ashford, Study on environmental and health effects of HFO refrigerants, Norwegian Environment Agency, 2017.
- [29] S. Henne, D.E. Shallcross, S. Reimann, P. Xiao, D. Brunner, S. O'Doherty, B. Buchmann, Future Emissions and Atmospheric Fate of HFC-1234yf from Mobile Air Conditioners in Europe, Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 1650–1658. doi:10.1021/es2034608.
- [30] F.F. Østerstrøm, S.T. Andersen, T.I. Sølling, O.J. Nielsen, M.P. Sulbaek Andersen, Atmospheric chemistry of Z- and E-CF ₃ CH□CHCF ₃, Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 735–750. doi:10.1039/C6CP07234H.
- [31] M. Baasandorj, A.R. Ravishankara, J.B. Burkholder, Atmospheric Chemistry of (Z)-CF3CH=CHCF3_OH Radical Reaction Rate Coefficient and Global Warming Potential.pdf, The Journal of Physical Chemistry A ARTICLE (2011) 11. doi:10.1021/jp206195g.
- [32] R. Suemitsu, Performance of centrifugal chiller and development of heat pump using a low-GWP refrigerant, HTP Magazine. (2018) 4.
- [33] C. Arpagaus, F. Bless, J. Schiffmann, S.S. Bertsch, Multi-temperature heat pumps: A literature review, Int. J. Refrig. 69 (2016) 437–465. doi:10.1016/j.ijrefrig.2016.05.014.
- [34] EES: Engineering Equation Solver | F-Chart Software : Engineering Software, (n.d.). http://fchartsoftware.com/ees/index.php/ (accessed July 12, 2019).
- [35] M.J. Moran, ed., Fundamentals of engineering thermodynamics, 7th ed, Wiley, Hoboken, N.J.?, 2011.
- [36] L. REINHOLDT, J. KRISTOFERSSON, B. ZÜHLSDORF, Et Al., Heat pump COP, part 1: generalized method for screening of system integration potentials., IIR Gustav Lorentzen Conf. (2018) 8. doi:10.18462/iir.gl.2018.1380.

Anhang

"EES Code IHX Kreislauf, 13.08.2019, Kevin Diewald"

"Refrigerants" r\$ = 'HFO1336mzz(Z)' ${r$ = 'R1233zd(E)'}$ {r\$ = 'R1224yd(Z)'} ${r$ = 'R1234ze(Z)'}$ {r\$ = 'R514A'} {r\$ = 'R245fa'} {r\$ = 'R410A'} {r\$ = 'R134a'} "Inputs" "Quelle" T_source_in = 60 [C] DELTAT_source = 10 [C] DELTAT_evap = 3 [C] $DELTAT_SH = 5 [C]$ "Senke" $T_sink_out = 130 [C]$ T sink in = 70 [C] $\{ DELTAT sink = 5 [C] \}$ DELTAT_sink = T_sink_out - T_sink_in DELTAT_cond = 2 [C] DELTAT_cond_out = 5 [C] DELTAT_lift = T_sink_out - T_source_in DELTAT_IHX = 3 [C] eta_is = 0.7 [-] p W = 10 [bar] $m_dot_W = 0.2 [kg/s]$ p_W_Q = 10 [bar] "State 1" p[1] = p_evap $T[1] = T[3] - DELTAT_IHX$ h[1] = enthalpy(r\$, P=p[1], T=T[1]) s[1] = **entropy**(r\$, **P**=p[1], **h**=h[1]) rho[1] = **density**(r\$, **P**=p[1], **h**=h[1]) "State 2" T_cond = T_sink_out + DELTAT_cond p_cond = **pressure**(r\$, **T**=T_cond, **x**=1) $p[2] = p_cond$ h2s = enthalpy(r\$, **P**=p[2], s=s[1]) eta_is = (h2s - h[1])/(h[2]-h[1]) T[2] = temperature(r\$, *P*=p[2], *h*=h[2]) x[2] = quality(r\$,*P*=p[2], *h*=h[2]) "State 3" p[3] = p condT[3] = T_sink_in + DELTAT_cond_out h[3] = enthalpy(r\$, P=p[3], T=T[3])

"h2 wird ausgerechnet"

"State 4" p[4] = p condh[4] = h[3] + h[6] - h[1]T[4] = temperature(r\$, *P*=p[4], *h*=h[4]) "State 5" $p[5] = p_evap$ h[5] = h[4]T[5] = temperature(r\$, P=p[5], h=h[5]) "State 6" T source out = T source in - DELTAT source T_evap = T_source_out - DELTAT_evap T[6] = T_evap + DELTAT SH {DELTAT_eva_o = 5 [C] "Fukuda Annahme" T[6] = T source in - DELTAT eva o "Fukuda Annahme"} p evap = **pressure**(r\$,**T**=T evap,**x**=0) p[6] = p evaph[6] = enthalpy(r\$, P=p[6], T=T[6]) "Results" p_ratio_1 = p_cond / p_evap COP = (h[2] - h[3]) / (h[2] - h[1])VHC = (h[2] - h[3]) * rho[1] "Volumetrische Heizleistung" T_discharge = T[2] "1.HS + 2.HS für idealen COP" "Senke" h_W_S_in = enthalpy(Water,T=T_sink_in,P=p_W) h_W_S_out = enthalpy(Water,T=T_sink_out,P=p_W) s W S in = entropy(Water, T=T sink in, P=p W) s_W_S_out = entropy(Water,T=T_sink_out,P=p_W) "Quelle" h W Q in = enthalpy(Water, T=T source in, P=p W Q) h W Q out = enthalpy(Water, T=T source out, P=p W Q) s W Q in = entropy(*Water*, T=T source in, P=p W Q) s_W_Q_out = entropy(*Water*,*T*=T_source_out,*P*=p_W_Q) $(-1)^*W_dot = (m_dot_W^*(h_W_S_in - h_W_S_out))$ (m_dot_W*((s_W_S_in s_W_S_out)/(s_W_Q_in - s_W_Q_out))*(h_W_Q_in - h_W_Q_out)) $Q_dot_W_S = m_dot_W^*(h_W_S_out - h_W_S_in)$ Q dot W_S_1 = m_dot W * cp(Water, T=T_sink_in, P=p_W) * (T_sink_out - T_sink_in) COP ideal = Q dot W S / W dot "Lorenz COP" T Im L = (T source out - T source in) / (In(T source out+273.15) - In(T source in+273.15)) $T_lm_H = (T_sink_out - T_sink_in) / (In(T_sink_out+273.15) - In(T_sink_in+273.15))$ COP Lorenz = T Im H/(T Im H - T Im L)g ideal = COP / COP ideal g_Lorenz = COP / COP_Lorenz

"EES Code 2KP Kreislauf, 13.08.2019, Kevin Diewald"

```
"Refrigerants LS"
{r_LS} = 'HFO1336mzz(Z)'
{r_LS} = {R1233zd(E)}
{r_LS$ = 'R1224yd(Z)'}
{r_LS} = 'R1234ze(Z)'
r_LS$ = 'R514A'
"Refrigerants HS"
r HS$ = 'HFO1336mzz(Z)'
\{r HS\} = 'R1233zd(E)'\}
\{r HS\} = 'R1224yd(Z)'\}
{r HS$ = 'R1234ze(Z)'}
{r HS$ = 'R514A'}
"Inputs"
T_source_in = 60 [C]
{T_source_out = 70 [C]}
DELTAT_source = 10 [C]
DELTAT_source = T_source_in - T_source_out
T_sink_out = 130 [C]
T sink in = 70 [C]
{DELTAT_sink_ges = 10 [C]}
{DELTAT_sink_ges = T_sink_out - T_sink_in}
DELTAT_evap = 3 [C]
DELTAT_SH = 5 [C]
DELTAT IHX = 3 [C]
DELTAT cond = 2 [C]
DELTAT_cond_out = 5 [C]
eta_is = 0.7 [-]
p_W = 10 [bar]
m_dot_W_S = 0.2 [kg/s]
"Low Stage - LH"
"State 1"
p[1] = p_evap_LS
T[1] = T[3] - DELTAT_IHX
h[1] = enthalpy(r_LS$, P=p[1], T=T[1])
s[1] = entropy(r_LS$, P=p[1], h=h[1])
"State 2"
T_cond_LS = T_sink_1_2 + DELTAT_cond
p cond LS = pressure(r LS$, T=T cond LS, x=1)
p[2] = p \text{ cond } LS
h2s = enthalpy(r LS$, P=p[2], s=s[1])
eta is = (h2s - h[1])/(h[2]-h[1])
                                                                "h2 wird ausgerechnet"
T[2] = temperature(r_LS$, P=p[2], h=h[2])
T_discharge_LS = T[2]
(h[2] - h[3]) * m dot LS = m dot W S * cp(Water, T=T sink in, P=p W) * (T sink 1 2 - T sink in)
x[2]= quality(r_LS$,P=p[2], h=h[2])
```

```
"State 3"
p[3] = p \text{ cond } LS
T[3] = T_sink_in + DELTAT_cond_out
h[3] = enthalpy(r_LS$, P=p[3], T=T[3])
h cond_LS_f = enthalpy(r_LS$, x=0, T=T_cond_LS)
h_cond_LS_g = enthalpy(r_LS$, x=1, T=T_cond_LS)
"State 4"
p[4] = p_cond_LS
h[4] = h[3] + h[6] - h[1]
T[4] = temperature(r_LS$, P=p[4], h=h[4])
"State 5"
p[5] = p evap LS
h[5] = h[4]
T[5] = temperature(r LS$, P=p[5], h=h[5])
(h[6] - h[5]) * m dot LS = m dot W Q * cp(Water,T=T source 1 2,P=p W) * (T source 1 2 -
T source out)
"State 6"
T_evap_LS = T_source_out - DELTAT_evap
T[6] = T_evap_LS + DELTAT_SH
p_evap_LS = pressure(r_LS$, T=T_evap_LS, x=0)
p[6] = p evap LS
h[6] = enthalpy(r_LS$, P=p[6], T=T[6])
"HS"
"State 11"
p[11] = p evap HS
T[11] = T[13] - DELTAT IHX
h[11] = enthalpy(r_HS$, P=p[11], T=T[11])
s[11] = entropy(r HS$, P=p[11], h=h[11])
"State 12"
T cond HS = T sink out + DELTAT cond
p_cond_HS = pressure(r_HS$, T=T_cond_HS, x=1)
p[12] = p_cond_HS
h12s = enthalpy(r_HS$, P=p[12], s=s[11])
eta_is = (h12s - h[11])/(h[12]-h[11])
                                                              "h12 wird ausgerechnet"
T[12] = temperature(r_HS$, P=p[12], h=h[12])
(h[12] - h[13]) * m_dot_HS = m_dot_W_S * cp(Water,T=T_sink_1_2,P=p_W) * (T_sink_out -
T sink 1 2)
x[12] = quality(r_HS$, P=p[12], h=h[12])
T_discharge_LH = T[12]
"State 13"
p[13] = p_cond_HS
T[13] = T_sink_1_2 + DELTAT_cond_out
h[13] = enthalpy(r_HS$, P=p[13], T=T[13])
h cond HS f = enthalpy(r HS$, x=0, T=T cond HS)
h_cond_HS_g = enthalpy(r_HS$, x=1, T=T_cond_HS)
```

"State 14" p[14] = p cond HSh[14] = h[13] + h[16] - h[11]T[14] = temperature(r_HS\$, P=p[14], h=h[14]) "State 15" p[15] = p_evap_HS h[15] = h[14]T[15] = temperature(r_HS\$, P=p[15], h=h[15]) (h[16] - h[15]) * m dot HS = m dot W Q * cp(Water, T=T source in, P=p W) * (T source in -T source 1 2) "State 16" T source 1 2 = (T source in + T source out)/2 T evap HS = T source 1 2 - DELTAT evap T[16] = T evap HS + DELTAT SH p_evap_HS = **pressure**(r_HS\$,**T**=T_evap_HS,**x**=0) p[16] = p evap HSh[16] = enthalpy(r_HS\$, P=p[16], T=T[16]) "Results" p_ratio_HS = p_cond_HS / p_evap_HS COP_HS = (h[12] - h[13]) / (h[12] - h[11]) p ratio LS = p cond LS / p evap LS $COP_LS = (h[2] - h[3]) / (h[2] - h[1])$ rho LS = density(r LS\$, P=p[1], h=h[1]) VHC_LS = (h[2] - h[3]) * rho_LS rho HS = density(r HS\$, P=p[11], h=h[11]) VHC_HS = (h[12] - h[13]) * rho_HS r = m dot LS/m dot HS COP_ges = ((h[12] - h[13])*m_dot_HS + (h[2] - h[3])*m_dot_LS) / ((h[12] - h[11])*m_dot_HS + (h[2] - h[1])*m_dot_LS) DELTAT_lift = T_sink_out - T_source_in $kCOP = ((h[12] - h[13])*m_dot_HS + (h[2] - h[3])*m_dot_LS + (h[16] - h[15])*m_dot_HS + (h[6] - h[16])*m_dot_HS + (h[6]$ h[5])*m_dot_LS) / ((h[2] - h[1])*m_dot_LS + (h[12] - h[11])*m_dot_HS) h_W_sink_in = enthalpy(*Water*, *P*=p_W, *T*=T_sink_in)

h_W_sink_m = enthalpy(*Water*, *P*=p_W, *T*=T_sink_1_2) h_W_sink_out = enthalpy(*Water*, *P*=p_W, *T*=T_sink_out) "EES Code 2SE ohne HEX, 13.08.2019, Kevin Diewald"

"Refrigerants" r\$ = 'HFO1336mzz(Z)' ${r$ = 'R1233zd(E)'}$ {r\$ = 'R1224yd(Z)'} ${r$ = 'R1234ze(Z)'}$ ${r$ = 'R514A'}$ "Inputs" T source in = 60 [C] DELTAT source = 10 [C] T sink out = 130 [C] T sink in = 70 [C] {DELTAT_sink = T_sink_out - T_sink_in} DELTAT_evap = 3 [C] DELTAT SH = 5 [C] DELTAT HX = 3CCDELTAT_HEX = 2 [C] DELTAT cond = 2 [C] DELTAT cond out = 5 [C] eta is = 0.7 [-] p W = 10 [bar] $m_dot_W = 0.2 [kg/s]$ "State 1" p[1] = p[7]"Verdampfungsdruck" T[1] = T[4] - DELTAT IHXh[1] = enthalpy(r\$, P=p[1], T=T[1])s[1] = entropy(r\$, P=p[1], h=h[1])"State 2" {p int = 5.60 [bar]} "idealer Mitteldruck zur Vorgabe" p_int = sqrt(p_cond_2 * p_evap) "Variabler Parameter" p_geo = sqrt(p_cond_2 * p_evap) $p[2] = p_{int}$ h2s = enthalpy(r\$, P=p[2], s=s[1]) $eta_is = (h2s - h[1])/(h[2]-h[1])$ "h2 wird ausgerechnet" T[2] = temperature(r\$, P=p[2], h=h[2]) s[2] = entropy(r\$, P=p[2], h=h[2])x[2]= quality(r\$, P=p[2], h=h[2]) "State 3" p[3] = p_int T_cond_1 = temperature(r\$, P=p[2], x=1) T sink m = T cond 1 - DELTAT cond T[3] = T_sink_in + DELTAT_cond out h[3] = enthalpy(r\$, P=p[3], T=T[3])(h[2] - h[3]) * m dot L = m dot W * cp(Water,T=T sink in,P=p W) * (T sink m - T sink in) h cond LS f = enthalpy(r, x=0, T=T cond 1) h cond LS g = enthalpy(r, x=1, T=T cond 1) "State 4" p[4] = p int m dot R = m dot L + m dot H m_dot_R * h[4] = m_dot_L * h[3] + m_dot_H * h[10] "daraus resultiert h4" T[4] = temperature(r\$, P=p[4], h=h[4])

"State 5" p[5] = p int h[5] = h[4] + h[7] - h[1]T[5] = temperature(r\$,P=p[5], h=h[5])"State 6" h[6] = h[5]p[6] = p_evap T[6] = temperature(r\$, P=p[6], h=h[6]) "State 7" T_source_out = T_source_in - DELTAT_source T_evap = T_source_out - DELTAT_evap p evap = pressure(r, T=T evap, x=0) p[7] = p evapT[7]= T evap + DELTAT SH $\{\text{DELTAT eva } o = 5 [C] \}$ "Fukuda Annahme" T[7] = T source in - DELTAT eva o "Fukuda Annahme"} h[7] = enthalpy(r\$, P=p[7], T=T[7])"State 8" T_cond_2 = T_sink_out + DELTAT_cond p cond 2 = pressure(r,T=T cond 2,x=1) $p[8] = p_cond_2$ h8s = enthalpy(r\$, P=p[8], s=s[2])eta is = (h8s - h[2])/(h[8] - h[2])"h8 wird berechnet" T[8] = temperature(r\$, P=p[8], h=h[8])x[8]= quality(r\$, P=p[8], h=h[8]) "State 9" $p[9] = p_cond_2$ T[9] = T sink m + DELTAT cond out h[9] = enthalpy(r\$, P=p[9], T=T[9])(h[8] - h[9]) * m_dot_H = m_dot_W * cp(Water,T=T_sink_m,P=p_W) * (T_sink_out - T_sink_m) h cond HS f = enthalpy(r, x=0, T=T cond 2) h cond HS g = enthalpy(r, x=1, T=T cond 2) "State 10" p[10] = p_ int h[10] = h[9]x[10]= quality(r\$, P=p[10], h=h[10]) T[10] = temperature(r\$, P=p[10], h=h[10])"Results" p_ratio_1 = p_int / p_evap p ratio 2 = p cond 2/p int COP = ((h[8]-h[9])*m_dot_H + (h[2]-h[3])*m_dot_L) / ((h[2]-h[1])*m_dot_R + (h[8]-h[2])*m_dot_H) $r = m_dot_L/(m_dot_L + m_dot_H)$ $Q_dot_H = ((h[8]-h[9])*m_dot_H + (h[2]-h[3])*m_dot_L)$ $Q_dot_cond2 = m_dot_H * (h[8] - h[9])$ Q dot cond1 = m dot $L^{*}(h[2] - h[3])$ Q_dot_ges = Q_dot_cond2 + Q_dot_cond1 W dot 2 = m dot $H^*(h[8] - h[2])$ W dot 1 = m_dot_R * (h[2] - h[1]) W dot ges = W dot 2 + W dot 1

COP_ges = Q_dot_ges/W_dot_ges

rho_LS = density(r\$, P=p[1], h=h[1]) VHC_LS = (h[2] - h[3]) * rho_LS

rho_HS = density(r\$, P=p[2], h=h[2]) VHC_HS = (h[8] - h[9]) * rho_HS

h_W_sink_in = enthalpy(Water, p=p_W, T=T_sink_in) h_W_sink_m = enthalpy(Water, p=p_W, T=T_sink_m) h_W_sink_out = enthalpy(Water, p=p_W, T=T_sink_out)

"EES Code 2SE mit HEX, 13.08.2019, Kevin Diewald"

```
"Refrigerants"
r$ = 'HFO1336mzz(Z)'
{r$ = 'R1233zd(E)'}
{r$ = 'R1224yd(Z)'}
{r$ = 'R1234ze(Z)'}
{r$ = 'R514A'}
"Inputs"
T source in = 60 [C]
DELTAT source = 10 [C]
T sink out = 110 [C]
T sink in = 100 [C]
{DELTAT_sink = T_sink_out - T_sink_in}
DELTAT_evap = 3 [C]
DELTAT SH = 5 [C]
DELTAT HX = 3CC
DELTAT_HEX = 2 [C]
DELTAT cond = 2 [C]
DELTAT cond out = 5 [C]
eta is = 0.7 [-]
p W = 10 [bar]
m_dot_W = 0.2 [kg/s]
"State 1"
p[1] = p[8]
T[1] = T[4] - DELTAT IHX
h[1] = enthalpy(r$, P=p[1], T=T[1])
s[1] = entropy(r$, P=p[1], h=h[1])
"State 2"
p int = 7.7 [bar]
{p_int = sqrt(p_cond_2 * p_evap)}
                                                                 "Variabler Parameter"
{p[2] = pressure(r$,T=(T_sink_2 + DELTAT_cond), x=1)}
                                                                 "Kondou"
p_geo = sqrt(p_cond_2 * p_evap)
p[2] = p_{int}
h2s = enthalpy(r$, P=p[2], s=s[1])
                                                                 "h2 wird ausgerechnet"
eta_is = (h2s - h[1])/(h[2]-h[1])
T[2] = temperature(r$, P=p[2], h=h[2])
s[2] = entropy(r$, P=p[2], h=h[2])
x[2]= quality(r$, P=p[2], h=h[2])
"State 3"
p[3] = p int
T cond 1 = temperature(r, P=p[2], x=1)
T_sink_2 = T_cond_1 - DELTAT_cond
T[3] = T sink 1 + DELTAT cond out
h[3] = enthalpy(r$, P=p[3], T=T[3])
(h[2] - h[3]) * m dot L = m dot W * cp(Water,T=T sink 1,P=p W) * (T sink 2 - T sink 1)
"State 4"
p[4] = p int
m_dot_R = m_dot_L + m_dot_H
m_dot_R * h[4] = m_dot_L * h[3] + m_dot_H * h[11]
                                                                 "daraus resultiert h4"
T[4] = temperature(r\$, P=p[4], h=h[4])
```

"State 5" p[5] = p int h[5] = h[4] + h[8] - h[1]T[5] = temperature(r\$,P=p[5], h=h[5])"State 6" $p[6] = p_{int}$ (h[5] - h[6]) * m_dot_R = m_dot_W * cp(Water,T=T_sink_in,P=p_W) * (T_sink_1 - T_sink_in) T[6] = T_sink_in + DELTAT_HEX h[6] = enthalpy(r\$, P=p[6], T=T[6]) "State 7" h[7] = h[6]p[7] = p evapT[7] = temperature(r\$, P=p[7], h=h[7])"State 8" T_source_out = T_source_in - DELTAT_source T_evap = T_source_out - DELTAT_evap p_evap = pressure(r\$, T=T_evap, x=0) $p[8] = p_evap$ T[8]= T_evap + DELTAT_SH {DELTAT_eva_o = 5 [C] "Fukuda Annahme" T[8] = T_source_in - DELTAT_eva_o "Fukuda Annahme"} h[8] = enthalpy(r\$, P=p[8], T=T[8]) "State 9" T_cond_2 = T_sink_out + DELTAT_cond p_cond_2 = pressure(r\$,T=T_cond_2,x=1) $p[9] = p_cond_2$ h9s = enthalpy(r\$, P=p[9], s=s[2]) $eta_is = (h9s - h[2])/(h[9]-h[2])$ "h9 wird berechnet" T[9] = temperature(r\$, P=p[9], h=h[9]) x[9] = quality(r\$, P=p[9], h=h[9])"State 10" p[10] = p cond 2T[10] = T_sink_2 + DELTAT_cond_out h[10] = enthalpy(r\$, P=p[10], T=T[10])(h[9] - h[10]) * m_dot_H = m_dot_W * cp(Water,T=T_sink_2,P=p_W) * (T_sink_out - T_sink_2) "State 11" p[11] = p_int h[11] = h[10]x[11]= quality(r\$, P=p[11], h=h[11]) T[11] = temperature(r\$, P=p[11], h=h[11]) "Results" p_ratio_1 = p_int / p_evap p_ratio_2 = p_cond_2 /p_int COP = ((h[9]-h[10])*m dot H + (h[2]-h[3])*m dot L + (h[5]-h[6])*m dot R) / ((h[2]-h[1])*m dot R + (h[9]-h[2])*m dot H) r = m dot L/(m dot L + m dot H) $Q_dot_H = ((h[9]-h[10])*m_dot_H + (h[2]-h[3])*m_dot_L + (h[5]-h[6])*m_dot_R)$ $Q_dot_cond2 = m_dot_H * (h[9] - h[10])$ Q dot cond1 = m dot L^* (h[2] - h[3]) $Q_dot_HEX = m_dot_R * (h[5] - h[6])$

Q_dot_ges = Q_dot_cond2 + Q_dot_cond1 + Q_dot_HEX

 $W_dot_2 = m_dot_H * (h[9] - h[2])$ $W_dot_1 = m_dot_R * (h[2] - h[1])$

W_dot_ges = W_dot_2 + W_dot_1

COP_ges = Q_dot_ges/W_dot_ges

rho_LS = density(r\$, P=p[1], h=h[1]) VHC_LS = (h[2] - h[3]) * rho_LS

rho_HS = density(r\$, P=p[2], h=h[2]) VHC_HS = (h[9] - h[10]) * rho_HS

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich vorliegende Masterarbeit / Bachelorarbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Dornbirn, am 13.08.2019

Kevin Diewald