

# Auswirkungen neuer Kältemittel auf die Umwelt

## Einschätzung zur zukünftigen Verwendung von synthetischen Kältemitteln

Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Kauffeld,  
Sebastian Gund M.Sc.,  
Hochschule Karlsruhe

Trotz der EU F-Gase-Verordnung (Nr. 517/2014) (oder gerade wegen dieser) stehen Kälteanlagenbetreiber und -hersteller weiterhin vor der Frage, welche Kältemittel heute und zukünftig eingesetzt werden sollten. Als HFKW-Ersatzstoffe werden synthetische HFO-Kältemittel, sogenannte „Niedrig-GWP“-Kältemittel von der chemischen Industrie angeboten. Ausgehend von neueren Studien australischer, britischer, deutscher und Schweizer Wissenschaftler wird im Folgenden die aktuelle Situation im Kältemittelmarkt betrachtet und eine Einschätzung zu den zukünftig noch wirtschaftlich einsetzbaren und zulässigen Kältemitteln gegeben.

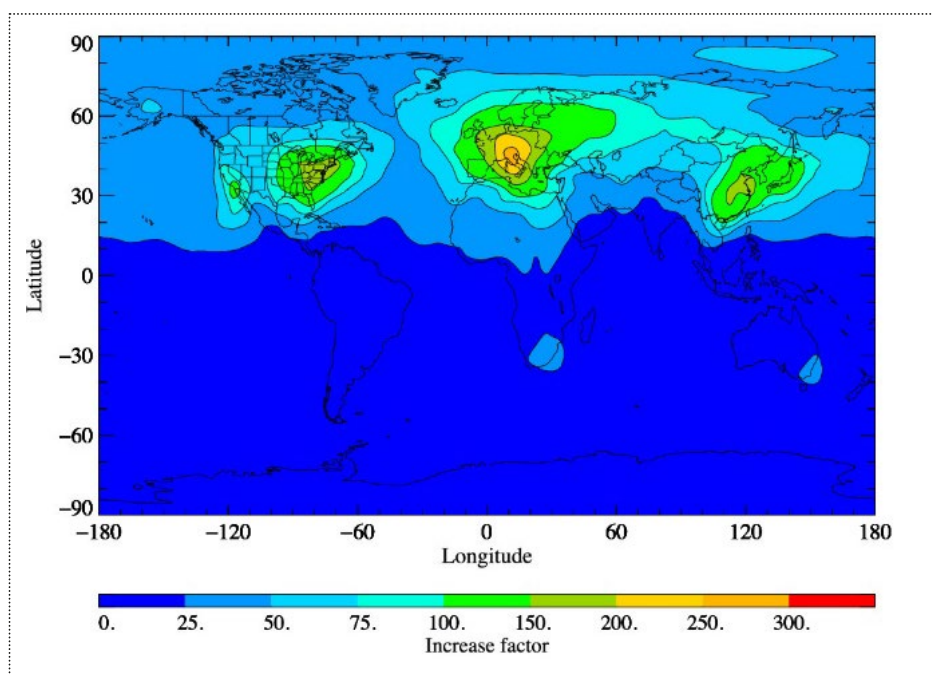


Abb. 1: Vorhergesagte TFA-Zunahme in der Troposphäre (die untersten 8 km der Atmosphäre) bei jährlichen R134a-Emissionen von 210.000 Tonnen pro Jahr und zukünftigen R1234yf-Emissionen in gleicher Höhe bei vollständigem Ersatz von R134a durch R1234yf [3]. Von Holland et al. werden für die Zukunft sogar noch höhere R1234yf-Emissionen prognostiziert (Nachdruck mit Genehmigung von ACS Earth & Space Chemistry. Copyright 2021 American Chemical Society.)

FCKW und HFCKW sind wegen ihres Ozonabbaupotentials (ODP) im Rahmen des Montreal-Protokolls und entsprechenden nationalen Verordnungen seit über 20 Jahren in der EU in Neuanlagen nicht mehr zulässig. Die von der chemischen Industrie als Ersatzstoffe angebotenen HFKW sind inzwischen wegen ihres hohen Treibhauspotentials (GWP = Global Warming Potential) international durch den Kigali-Zusatz zum Montreal Protokoll bzw. innerhalb der EU

durch die F-Gase-Verordnung reglementiert und es findet ein entsprechender Phase-Down statt. Aktuell dürfen deshalb in der EU nur noch 45 % der CO<sub>2</sub>-äquivalenten Menge von 2015 in den Verkehr gebracht werden. Leider gibt es umfangreiche illegale HFKW-Importe in die EU – laut EFCTC (European Fluorocarbons Technical Committee) gab es in den Jahren 2018 und 2019 insgesamt bis zu 73 Mt CO<sub>2</sub>-Äquivalente HFKW-Schwarzimporte [1].

### HFOs – Hydrofluorolefine

Von der chemischen Industrie und diversen, insbesondere japanischen und amerikanischen, Kälte- und Klimaanlageherstellern werden aktuell HFO als Niedrig-GWP-Kältemittel propagiert. Diese zumeist auf Propan (z.B. R1234yf) und seltener auf Ethen (z.B. R1132a) oder Buten (z.B. R1336mzz(E)) basierenden HFKW [2] besitzen, wie das Ausgangsmolekül, eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. Diese Doppelbindung macht die Moleküle instabiler und führt in der Atmosphäre zu einem raschen Zerfall – innerhalb weniger Tage anstelle von Jahren bis Jahrzehnten bei HFKW. Beim Abbau von HFO in der Atmosphäre entsteht u.a. Trifluoressigsäure (TFA(A) – Tri-fluoroacetic Acid), welche ebenfalls über mehrere Tage in der Atmosphäre verweilt [3]. Die Trifluoressigsäure schlägt sich sodann in Gewässern und am Boden nieder. Aufgrund seiner hohen Polarität und seiner geringen Abbaubarkeit ist eine Entfernung von TFA in der Trinkwasseraufbereitung schwierig [4].

Auch bei HFKW entsteht beim Abbau in der Atmosphäre Trifluoressigsäure, allerdings deutlich langsamer und damit weniger lokal und auch deutlich weniger [5]. R1234yf verursacht ca. fünfmal mehr TFA als R134a [5]. Laut Behringer et al [6] wird R1234yf vollständig in der Atmosphäre zu TFA abgebaut [6]. Leider können natürliche Abbauprozesse den Anstieg von TFA durch HFO-Emissionen nicht kompensieren [3]. Der vollständige Ersatz von R134a durch

Quelle: Holland, R. et al. [2]

R1234yf führt deshalb laut Simulationen von Holland et al. (2021) weltweit zu 33-mal so viel TFA in den unteren ca. 8 km der Atmosphäre. Durch den schnellen Zerfall von R1234yf in der Atmosphäre ist der Anstieg an TFA jedoch regional sehr unterschiedlich und insbesondere in Gegenden mit vielen Fahrzeugklimaanlagen deutlich höher, siehe Abbildung 1. In Europa werden bis zu 250-fache Anstiege vorhergesagt [3]. Dies ist – unseres Wissens nach – die erste Studie, die einen so hohen Anstieg der regionalen TFA-Ablagerungen vorhersagt. Sollten sich die Ergebnisse verifizieren lassen, würde dies höchstwahrscheinlich das Ende einer weit verbreiteten Verwendung von HFOs bedeuten.

Messungen von TFA in Regenwasser an acht verschiedenen, systematisch über Deutschland verteilten Messstellen des Deutschen Wetterdienstes (DWD) zeigen einen 4-fach höheren TFA-Eintrag ins Regenwasser im aktuellen Messzeitraum von 2018 bis 2020 im Vergleich zu 1995/1996. Es zeigt sich, dass die ermittelten TFA-Konzentrationen im Regenwasser signifikant höher sind, als bisher in der einschlägigen Literatur berichtet wird. Das stützt damit die Erkenntnisse, dass es in Mitteleuropa zu einem deutlich höheren Anstieg des TFA-Eintrags in die Umwelt kommen wird als bisher angenommen [6]. TFA wird in der Atmosphäre innerhalb von ca. vier Monaten abgebaut [3]. Der weitaus größte Teil des in der Luft aus HFO gebildeten TFA wird jedoch bereits vorher durch Regen, Nebel oder Schnee aus der Atmosphäre ausgewaschen, wodurch sich die Verweildauer von TFA in der Atmosphäre auf fünf bis neun Tage reduziert [3]. Ein nicht unerheblicher Teil des ausgewaschenen TFA reichert sich in Gewässern an und ein Teil davon landet irgendwann im Grundwasser. In Wasser ist TFA sehr stabil und für manche Wasserorganismen nicht besonders gesund. Auch kann es mit den bisher in der Trinkwasseraufbereitung verwendeten Reinigungsverfahren nicht aus dem Wasser entfernt werden.

Aufgrund der Langlebigkeit von TFA in der Umwelt wird jede HFO-Regulierung zu spät in Kraft getreten sein, sobald die negativen Folgen einer erhöhten TFA-Menge im Regenwasser offensichtlich werden [6]. Neben der HFO-TFA-Problematik taucht momentan eine weitere Problematik bezüglich HFOs auf: R1234ze könnte R23 als eines seiner se-

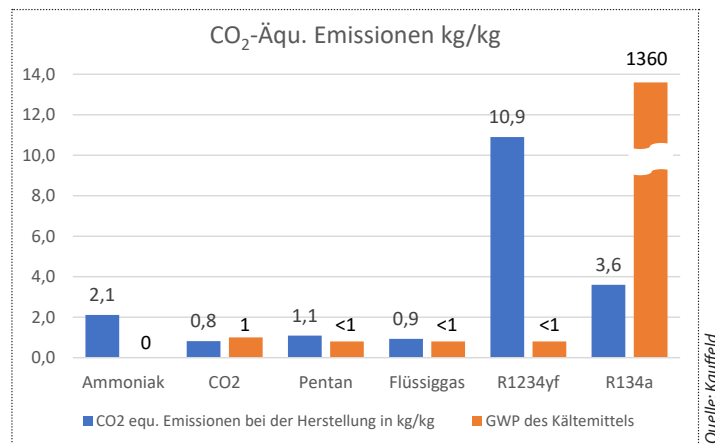


Abb. 2 [13]: Kältemittelproduktionsbedingte CO<sub>2</sub>-Äquivalente Emissionen – in blau [14, 15, 16] und GWP der betreffenden Kältemittel – in orange [17]

kundären atmosphärischen Abbauprodukte bilden [7]. R23 ist ein sehr potentes Treibhausgas mit einem GWP<sub>100</sub> von 14.800. Der GWP von R1234ze sollte somit eher im Bereich von 1.400 ± 700 liegen, wenn man die Menge an R23 berücksichtigt, die sich aus R1234ze in der Atmosphäre bilden kann [7]. Ein interessanter neuer Aspekt und – sollte sich diese australische Studie bewahrheiten – definitiv nicht zu Gunsten von HFOs.

Man kann also feststellen, dass mit den FCKW in den sechziger Jahren ihrer Verwendung als Kältemittel, Aerosole, Schaumtreibmittel etc. die Ozonschicht in der Stratosphäre geschädigt wurde, mit den HFKW in den letzten ca. 30 Jahren die unter der Ozonschicht befindliche Atmosphäre aufgeheizt wird [8] und nun mit der nächsten Generation synthetischer Kältemittel, den HFO, die unterste Schicht der Atmosphäre und die Gewässer an der Erdoberfläche geschädigt werden. Man hat sich also langsam von ca. 20 km Höhe bis auf die Erdoberfläche bewegt. Der Irrweg von für die Umwelt fremden Kältemitteln sollte also schnellstmöglich beendet werden.

### Alternativen

Eine von Mark McLinden und seinen Kollegen vom NIST und der Catholic University of America durchgeführte Analyse [9] unter Verwendung der PubChem-Datenbank – einer Auflistung mit mehr als 60 Millionen chemischen Verbindungen – ergab, dass es keine grundlegend neuen Klassen von Chemikalien für den Einsatz in Kaltdampfkompansions-Kälteanlagen gibt [10]. McLinden und Huber (2020) kommen zu dem Schluss, dass HFOs die letzte Generation von Kältemitteln sind. Andere Stoffe, die sich als Kältemittel eignen würden, gibt die Chemie nicht her. Wenn HFOs aus dem einen oder

anderen Grund aus dem Verkehr gezogen werden müssen, müssen wir auf die Kältemittel der ersten Generation zurückgreifen. Vor hundert Jahren wurden nur solche Stoffe eingesetzt, die auch in der Natur vorkommen, wie Ammoniak, CO<sub>2</sub> und Kohlenwasserstoffe. Diese Kältemittel werden deshalb umgangssprachlich als natürliche Kältemittel bezeichnet, obwohl sie zumeist ebenfalls synthetisch hergestellt werden. Da die gleichen Moleküle jedoch auch in der Natur vorkommen, könnte man sie als naturidentische Kältemittel bezeichnen. Für alle diese Stoffe beträgt das Treibhauspotential (GWP) deutlich weniger als zehn – für CO<sub>2</sub> per Definition 1 und für Ammoniak sogar Null.

Leider gibt es keine einzige naturidentische Alternative, die HFKWs in allen Anwendungen ersetzen kann, genauso wie es kein einziges HFKW-Kältemittel gibt, welches in allen Anwendungen eingesetzt werden kann. Welches Kältemittel am besten geeignet ist, hängt von einer Reihe von Faktoren ab, wie z.B. der lokalen wirtschaftlichen und regulatorischen Situation sowie von klimatischen und anderen Faktoren. Niedrig-GWP-Kältemittel bieten eine geringere Umweltbelastung durch direkte Emissionen. Darüber hinaus bieten viele Niedrig-GWP-Technologien im Vergleich zu herkömmlichen HFKW-Technologien zusätzliche indirekte Emissionsreduzierungen durch erhöhte Energieeffizienz [11]. Kälteanlagen mit Ammoniak oder Kohlenwasserstoffen erzielen 10 bis 15 % höhere Energieeffizienz, wodurch eventuelle energetische Nachteile durch Kälteübertragungszyklen in der Regel mehr als kompensiert werden. Bei richtiger Auslegung und korrektem Betrieb können solche indirekten Kühlsysteme energieeffizient sein und bieten den Vorteil der thermischen Energiespeicherung.

## Indirekte Beiträge zum Treibhauseffekt

Neben dem direkten GWP eines Kältemittels und dem indirekten Beitrag zur globalen Erwärmung über den Energieverbrauch [12] der Kälte- oder Klimaanlage tragen Kältemittel auch während ihres Herstellungsprozesses zur globalen Erwärmung bei. Abbildung 2 zeigt einige Beispiele für CO<sub>2</sub>-Äquivalente Emissionen während des Herstellungsprozesses. Es ist deutlich zu erkennen, dass die natürlichen Arbeitsmittel (Ammoniak, CO<sub>2</sub> und Kohlenwasserstoffe) die geringsten CO<sub>2</sub>-Äquivalenten Emissionen aufweisen.

## Schlussfolgerungen

Zusammenfassend kann man also sagen, dass es keinen Grund gibt, nicht auf naturidentische Kältemittel zu setzen. Genau wie die Verwendung der FCKW und der HFKW sich wegen ihres Ozonabbau- bzw. Treibhauspotentials als Irrweg herausgestellt haben, werden die HFO nach Einschätzung der Autoren wegen ihrer TFA-Thematik wieder verschwinden. Die Zukunft der Kältetechnik gehört somit wieder uneingeschränkt den Kältemitteln, die bereits seit über einhundert Jahren erfolgreich eingesetzt werden: Ammoniak, Kohlendioxid, Kohlenwasserstoffe und Wasser. Die umweltbelastende Wirkung der HFO-Kältemittel durch die sich bildende Trifluoressigsäure wird sehr wahrscheinlich mittelfristig dazu führen, dass in einer zukünftigen europäischen Verordnung auch die HFO-Kältemittel verboten werden und letztendlich nur noch natürliche Kältemittel zugelassen werden. Um die Gefahr von Brennbarkeit und Toxizität der Kältemittel auf ein Minimum zu reduzieren, wird man zunehmend auf Zweikreisssysteme mit Kälteträgern umstellen.

## Anmerkungen und Quellen

- [1] Neue Erkenntnisse: Kältemittel-Schwarzmarkt in der EU. Die Kälte- und Klimatechnik 04/2021, S. 18 – 21
- [2] HFO-Moleküle bestehen aus H – Wasserstoff, F – Fluor und C – Kohlenstoff (im deutschen „HFKW“ mit „K“ abgekürzt)
- [3] Holland, R.; Khan, M.A.H.; Driscoll, I.; Chantyal-Pun, R.; Derwent, R.G.; Taatjes, C.A.; Orr-Ewing, A.J.; Carl J. Percival, C.J.; Shallcross, D.E.: 2021. Investigation of the production of Trifluoroacetic Acid from two Halocarbons, HFC-134a and HFO-1234yf and its fates using a global three-dimensional chemical transport

model. ACS Earth Space Chem.

- [4] Internationale Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR): Trifluoressigsäure (TFA) in Gewässern, Trinkwasser und Abwasser
- [5] Luecken, D.J.; Waterland, R.L.; Pappasavva, S.; Taddonio, K.N.; Hutzell, W.T.; Rugh, J.P.; Andersen, S.O.: Ozone and TFA Impacts in North America from Degradation of 2,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234yf), A Potential Greenhouse Gas Replacement. Environmental Science & Technology 2010 44 (1), S. 343-348, DOI: 10.1021/es902481f
- [6] Behringer, D.; Heydel, F.; Gschrey, B.; Osterheld, S.; Schwarz, W.; Warncke, C.; Feeeling, F.; Nödler, K.; Henne, S.; Reimann, S.; Bleep, M.; Jörß, W.; Liu, R.; Ludig, S.; Rüdener, I.; Gartiser, S.: (Texte 36/2021), Report No. FB000452, Persistente Abbauprodukte halogenerter Kälte- und Treibmittel in der Umwelt: Art, Umweltkonzentrationen und Verbleib unter besonderer Berücksichtigung neuer halogenerter Ersatzstoffe mit kleinem Treibhauspotenzial, Veröffentlicht vom UBA – Umweltbundesamt Mai 2021.
- [7] Campbell, J.S.; Kable, S.H.; Hansen, C.S.: Photodissociation of CF<sub>3</sub>CHO provides a new source of CHF<sub>3</sub> (HFC-23) in the atmosphere: implications for new refrigerants. Preprint from Research Square, DOI: 10.21203/rs.3.rs-199769/v1
- [8] Auch die FCKW und HFCKW haben sehr große Treibhauspotentiale – häufig größer als die sie ersetzenden HFKW.
- [9] McLinden, M.O., Brown, J.S., Brignoli, R., Kazakov, A.F., Domanski, P.A., 2017. Limited options for low-global-warming-potential refrigerants. Nat. Comm. 8, 14476
- [10] McLinden, M.O.; Huber, M.L.: (R)Evolution of Refrigerants. J. Chem. Eng. Data 2020, 65, 4176–4193
- [9] Kauffeld, M., 2016: Current long-term alternative refrigerants and their possible applications. IIR 31<sup>st</sup> Informatory Note
- [11] In den meisten Ländern beruht die Stromerzeugung zum Teil noch auf fossilen Kraftwerken und erzeugt daher CO<sub>2</sub>-Emissionen. Für 2019 wird von der Europäischen Umweltagentur EEA ein Wert von 275 g CO<sub>2</sub>e/kWh für die EU angegeben. Durch die Umstellung auf eine Stromerzeugung ohne fossile Brennstoffe wird der indirekte Einfluss einer Kälteanlage auf die globale Erwärmung letztendlich vernachlässigbar sein. Dennoch kann der erzeugte

erneuerbare Strom nur einmal verwendet werden. Es wird daher weiterhin von größter Bedeutung sein, Kälteanlagen so energieeffizient wie möglich zu gestalten und zu betreiben.

- [12] Da die Zahlen der CO<sub>2</sub>-Äqu.-Emissionen bei der Herstellung aus drei verschiedenen Publikationen stammen, können die Zahlen in gewissem Maße variieren. Das Gesamtbild, dass HFKWs zu höheren CO<sub>2</sub>-Äquivalent-Emissionen und HFOs zu noch höheren im Vergleich zu natürlichen Kältemitteln führen, ist zweifellos, da die Chemie hinter den HFKW- und HFO-Molekülen komplexer ist.
- [14] Baral, A.; Minjares, R.; Urban, R.A.: Upstream climate impacts from production of R-134a and R-1234yf refrigerants used in mobile air conditioning systems. International Council on Clean Transportation, 2013
- [15] Wood, S.; Cowie, A.: A Review of Greenhouse Gas Emission Factors for Fertiliser Production. IEA Bioenergy Task 38, June 2004
- [16] Winnipeg Sewage Treatment Program South End Plant. Process selection report. Appendix 7, 2011
- [17] UNEP RTOC 2018: 2018 Report of the Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pumps Technical Options Committee. Kenya, 2019, ISBN: 978-9966-076-58-8

Dieser Artikel beruht auf Kauffeld, M.; Dudta, M.: Environmental impact of HFO refrigerants & alternatives for the future. Open Access Government, 11. Juni 2021, <https://www.openaccessgovernment.org/hfo-refrigerants/112698/>