



## Kältemittel: neue Vorgaben und EU-PFAS-Regeln mit Bezug zur Praxis

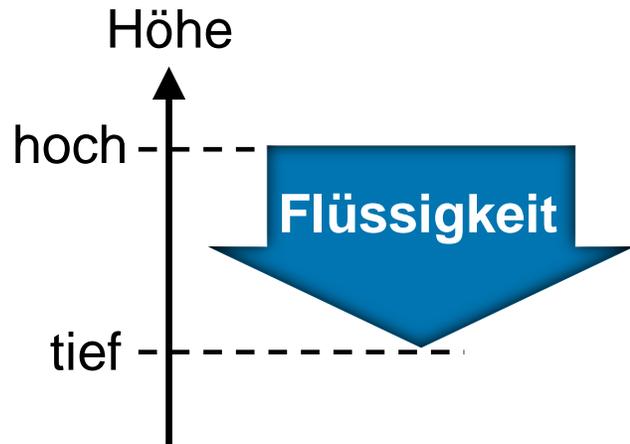
M. Loth, A. Byckov

Institut für Solarenergieforschung GmbH, Hameln

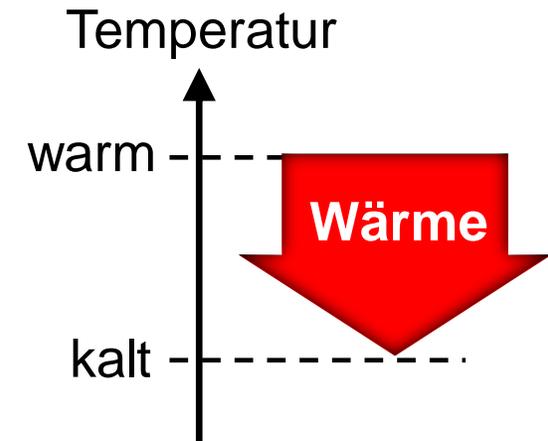


# Warum benötigt man Kältemittel?

# Physikalischer Hintergrund zum „Wärmepumpen“

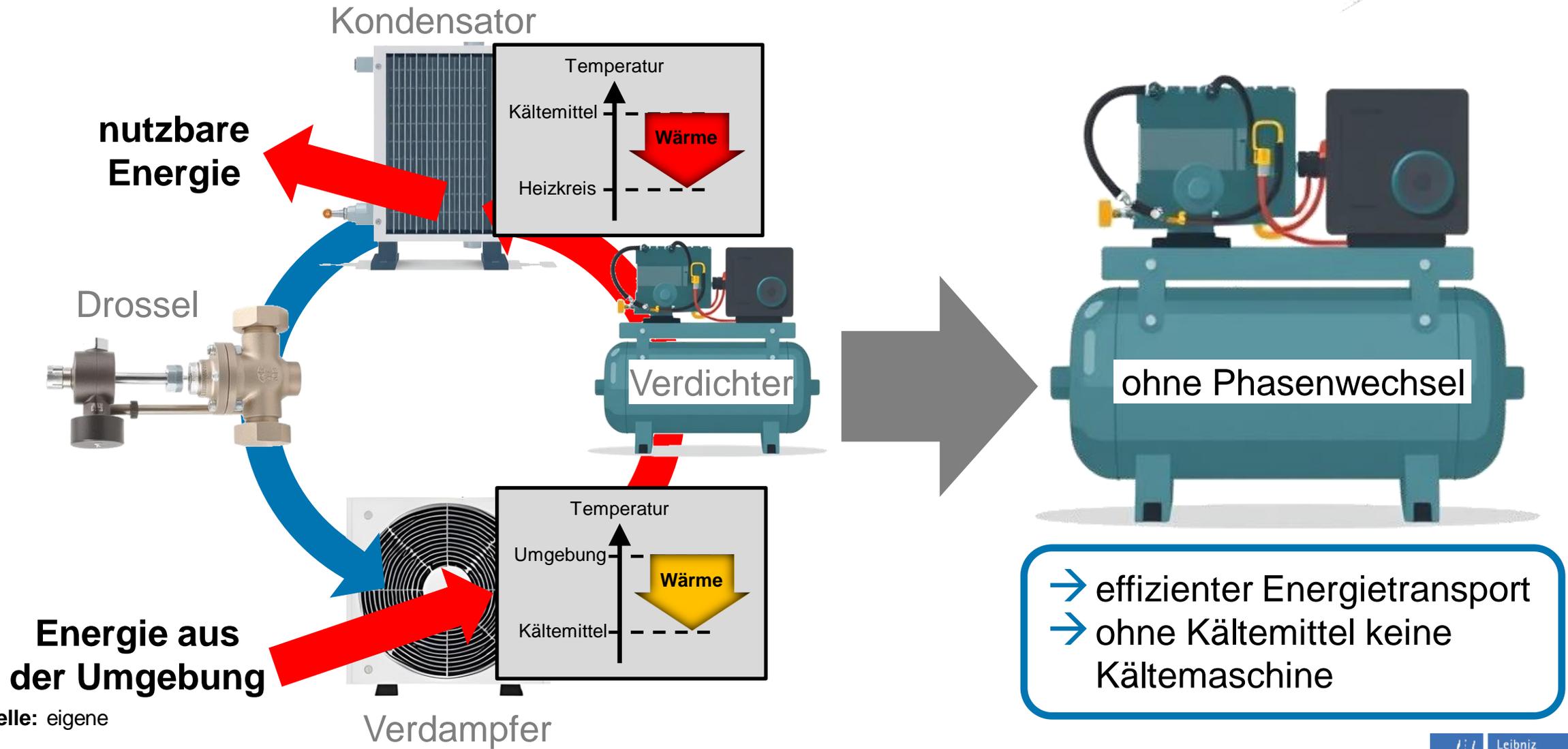


Analogie zum  
Wasserpumpen



Quelle: eigene

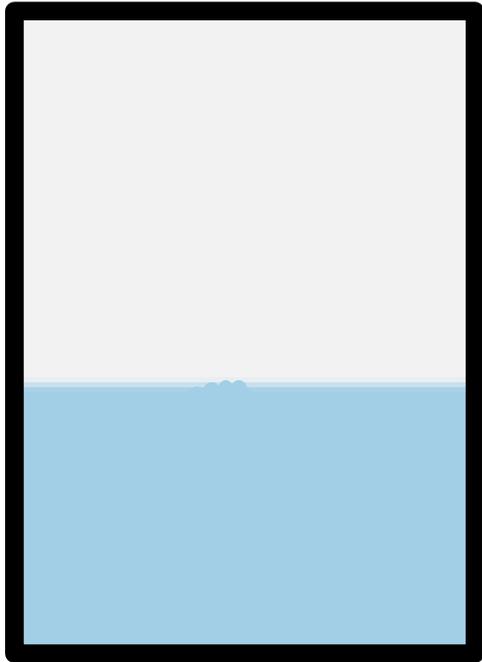
# Zentrale Aufgabe des Kältemittels im Kreisprozess



Quelle: eigene

# Wichtigste Eigenschaften des Kältemittels

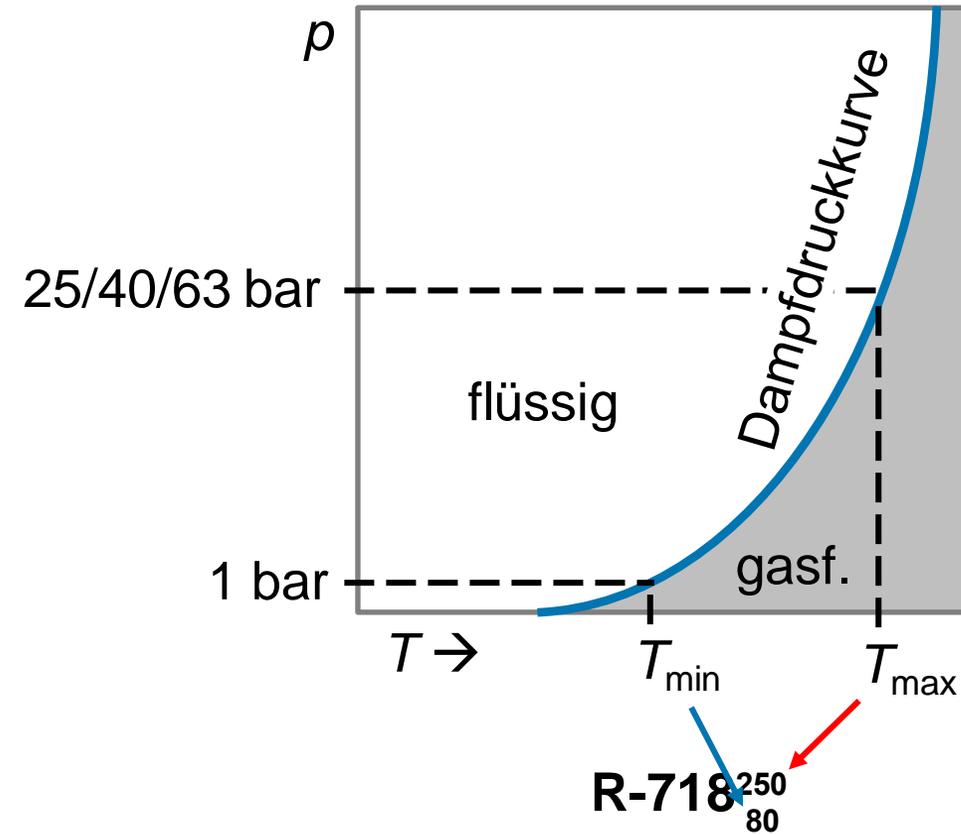
## 1. Phasenwechsel zwischen flüssiger und gasförmiger Phase



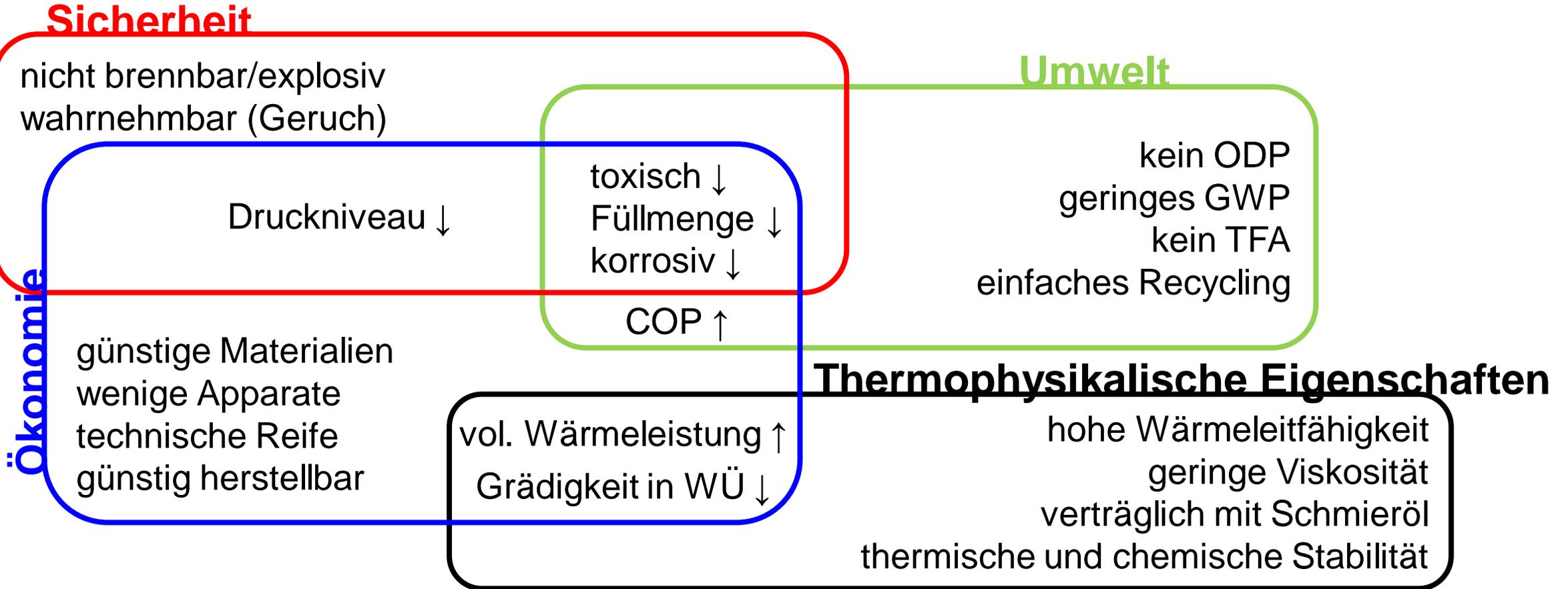
→ Effizienz steigt

→ Anlagen werden kleiner und günstiger

## 2. Optimaler Dampfdruck



# Anforderungskatalog an das „Wunschkältemittel“



Quelle: eigene

# Zwischenfazit - Warum benötigt man Kältemittel?

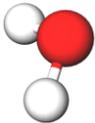
---



1. Kältemittel werden zum **Energietransport** benötigt
2. der **Phasenwechsel** zwischen Flüssigkeit und Gas **erhöht die Effizienz und Leistungsdichte**
3. es gibt **viele Anforderungen** an ein Kältemittel

# Welche Probleme verursachen Kältemitteln?

# Der Anfang ab etwa 1835



H<sub>2</sub>O



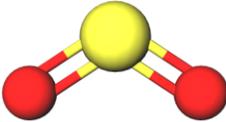
R-718<sup>250</sup><sub>80</sub>



CO<sub>2</sub>



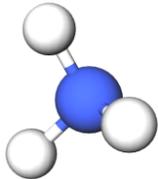
R-744<sup>120</sup><sub>-50</sub>



SO<sub>2</sub>



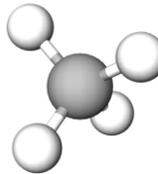
R-764<sup>100</sup><sub>-10</sub>



NH<sub>3</sub>



R-717<sup>100</sup><sub>-30</sub>



HC

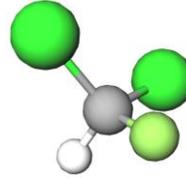
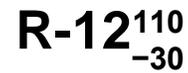
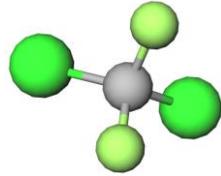


R-50<sup>-85</sup><sub>-160</sub>, R-170<sup>25</sup><sub>-90</sub>,  
R-290<sup>90</sup><sub>-42</sub>, ...



→ natürliche Kältemittel

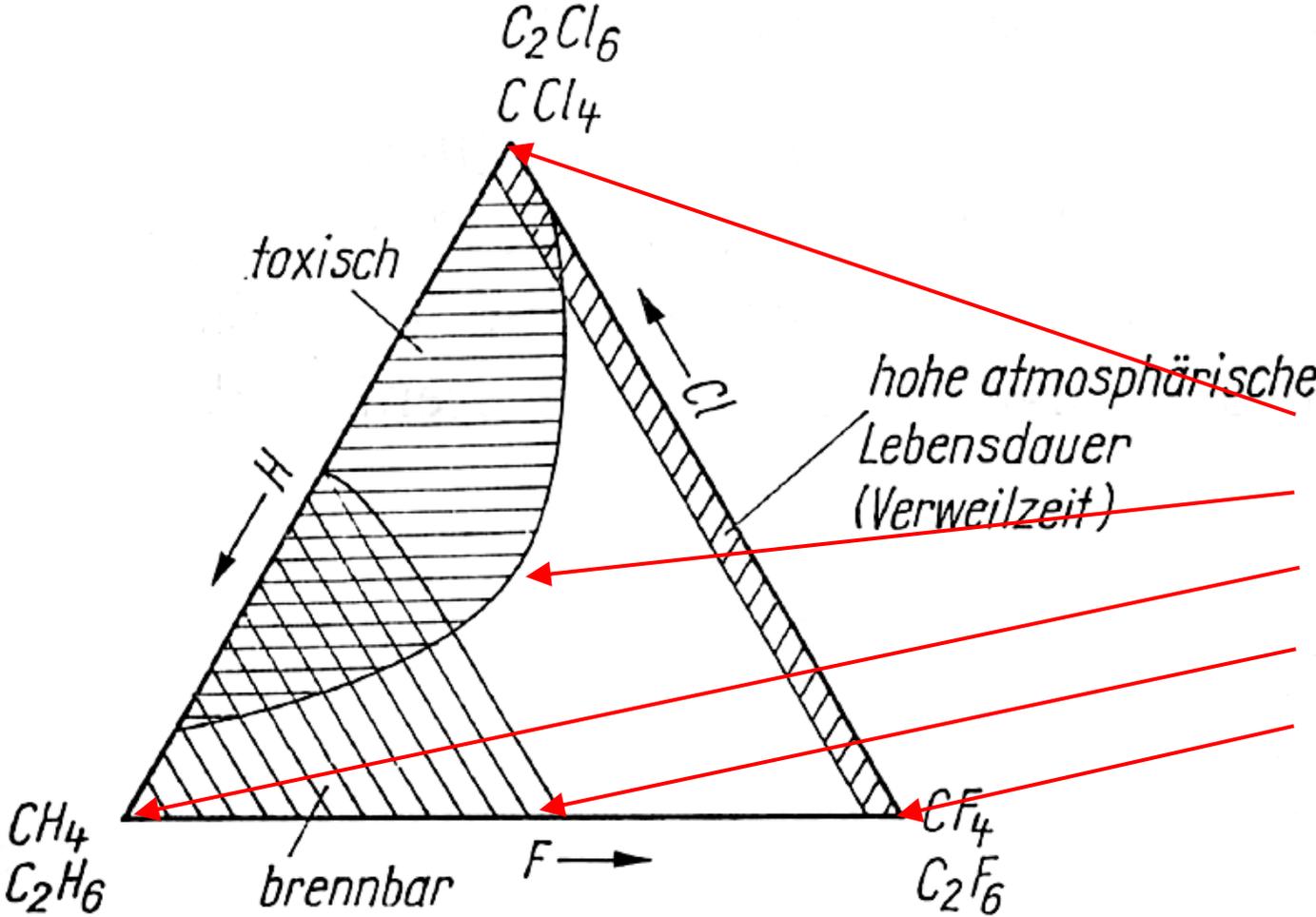
# Die Hoffnung ab Mitte der 1930er



→ synthetische Kältemittel  
(FCKW, HFCKW)

**Bildquelle:** Giunta, C. J.: Thomas Midgley, Jr., And The Invention Of Chlorofluorocarbon Refrigerants: It Ain't Necessarily So, Bull. Hist. Chem., Vol. 31, No. 2, p. 66-74 (2006)

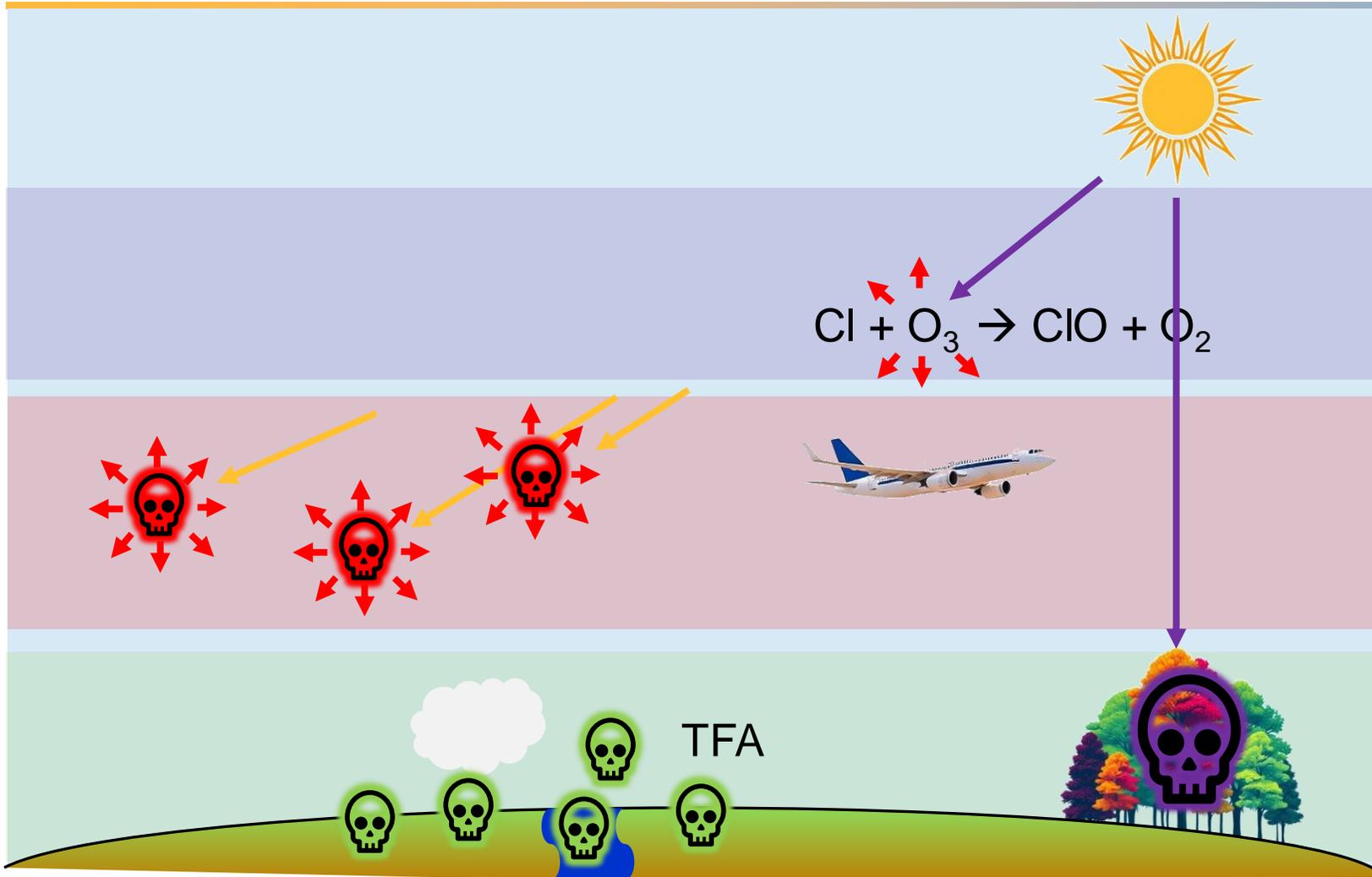
# Kältemittel nach Baukastensystem



Kältemittel	
R-10	<sup>220</sup> / <sub>75</sub>
R-12	<sup>110</sup> / <sub>-30</sub>
R-50	<sup>-85</sup> / <sub>-160</sub>
R-32	<sup>60</sup> / <sub>-50</sub>
R-14	<sup>-60</sup> / <sub>-150</sub>

Quelle: Jungnickel, H.; Agsten, R.; Kraus, W. E.: Grundlagen der Kältetechnik. 3. Auflage. Verlag Technik GmbH Berlin, ISBN 3-341-00806-3

# Viele Jahre später... die Ernüchterung



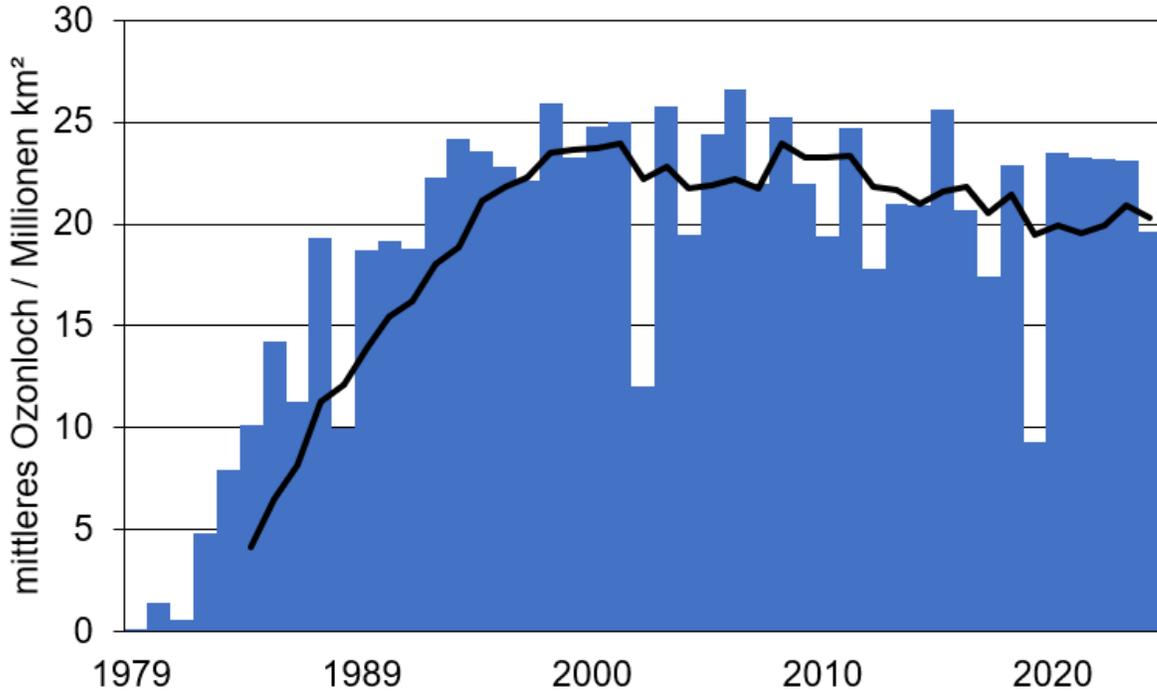
①. **Zerstörung Ozonschicht**  
→ Verbot HFCKW  
(1989 Montreal Protokoll)

②. **Beitrag Erderwärmung**  
→ Verbot nach Höhe  
(2014 F-Gase Verordnung)

③. **Giftige Abbauprodukte**  
→ Verbotsverfahren anhängig  
→ (2023 PFAS in REACH)

Quelle: eigene

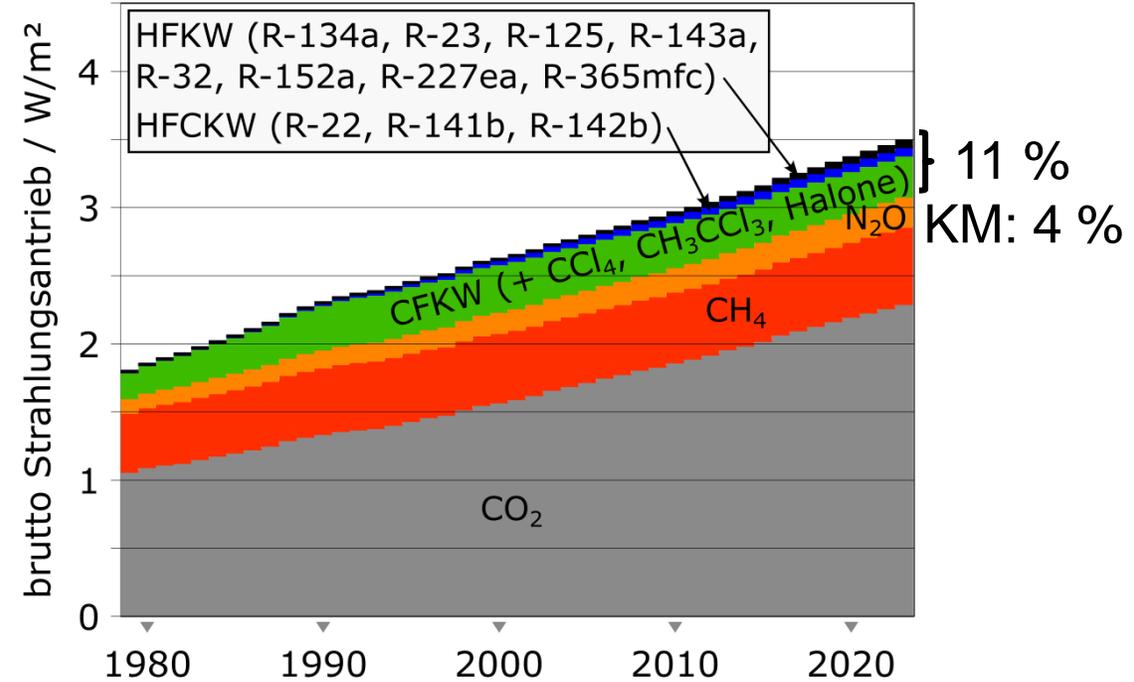
# ① Zerstörung der Ozonschicht



- prognostiziertes Schließen des Lochs bis 2066
- **R-1224yd(Z)**<sup>140</sup><sub>15</sub> (ODP = 0,00023)
- **R-1233zd(E)**<sup>150</sup><sub>25</sub> (ODP = 0,00034)

Verordnung (EU) 2024/590 erlaubt

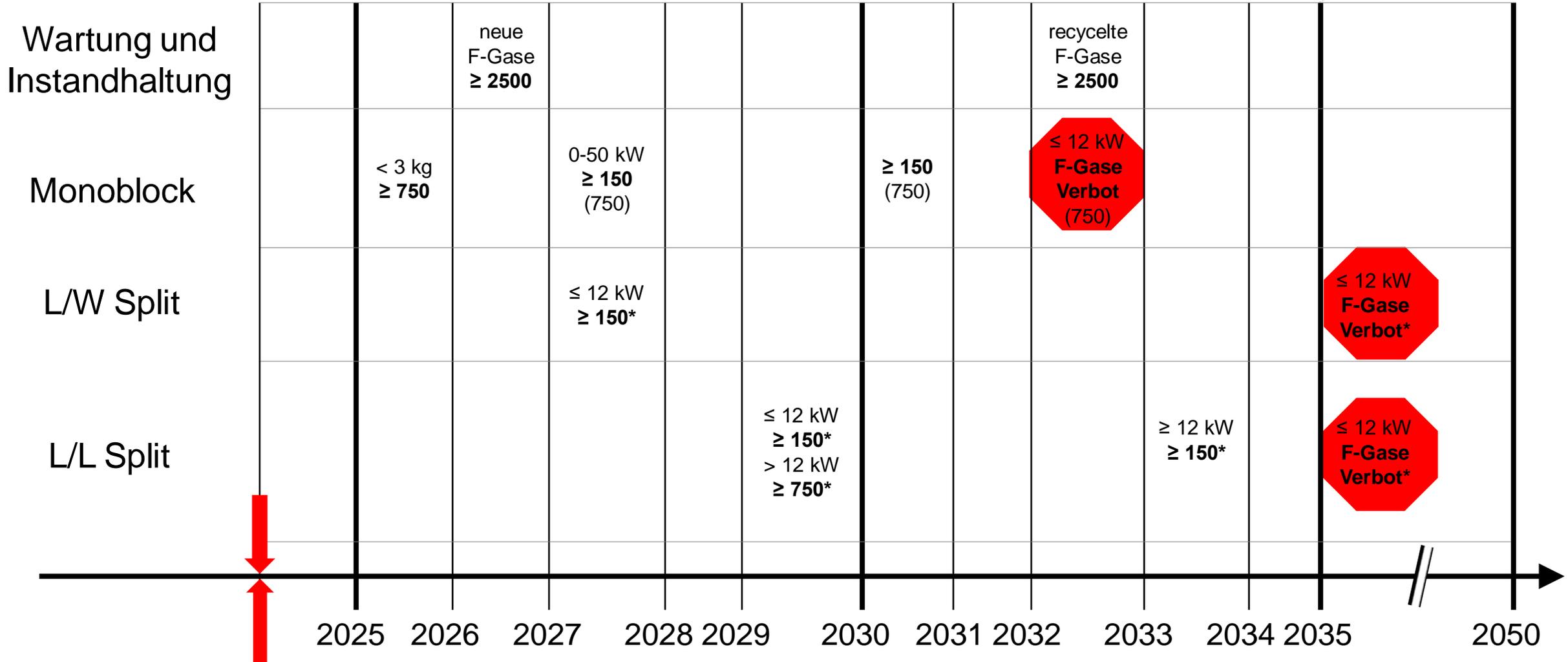
Datenquelle Grafik links: NASA Ozone Watch



- Montreal Protokoll hat überdies Temperaturanstieg von 0,5 K bis 2100 verhindert

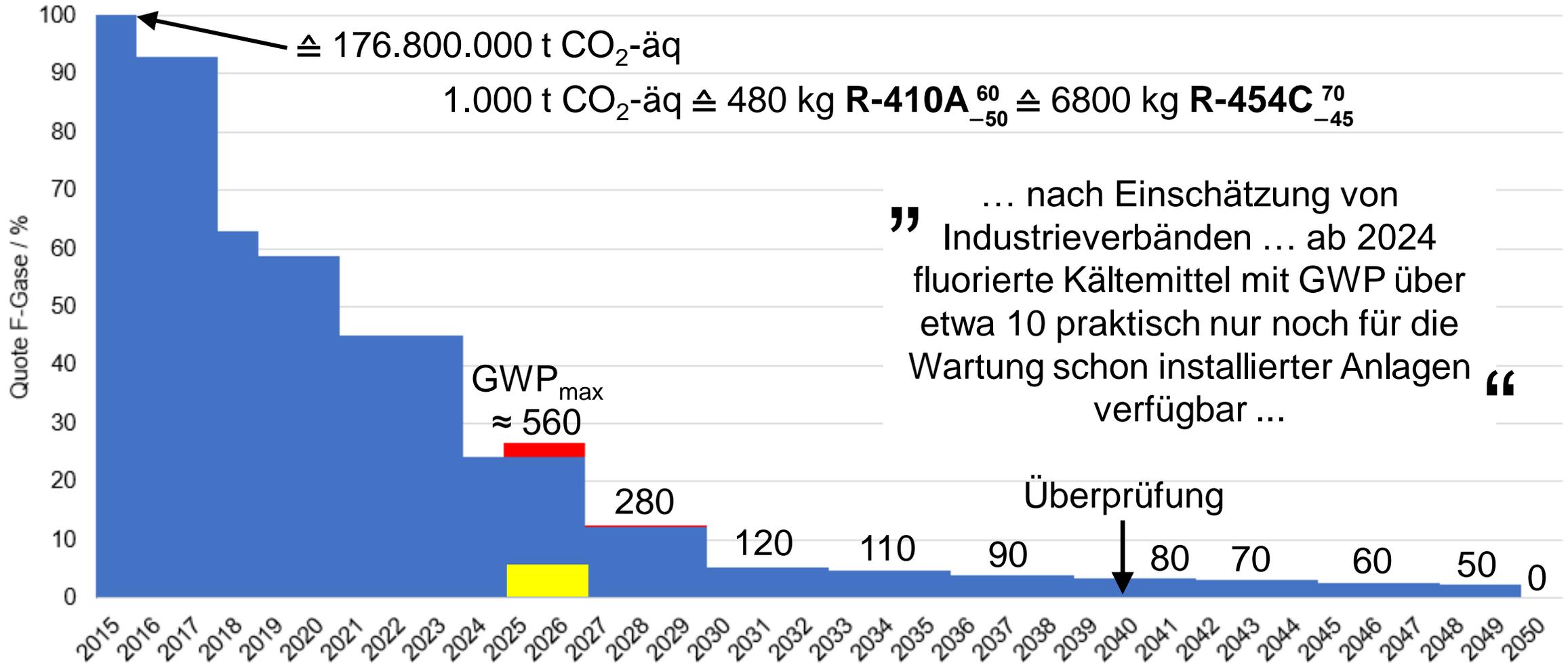
Datenquelle Grafik rechts: NOAA AGGI

## ② F-Gase-V: Einzelverbote von Wärmepumpen



Quelle: Verordnung (EU) 2024/573 vom 7.2.2024

## ② F-Gase-V: Quotenreduktion



Datenquelle Grafik: Verordnung (EU) 2024/573 vom 7.2.2024

Quelle Zitat: Bitzer Kältemittel-Report 2024-09

## ② F-Gase-V: Dichtheitskontrollen

Füllmenge	Intervall ohne LES* / Monate	Intervall mit LES / Monate
1 kg	12	24
2 kg + hermetisch dicht	12	24
10 kg	6	12
100 kg	3	6
5.000 kg <sub>CO2-äq.</sub>	12	24
10.000 kg <sub>CO2-äq.</sub> + hermetisch dicht	12	24
50.000 kg <sub>CO2-äq.</sub>	6	12
500.000 kg <sub>CO2-äq.</sub>	3	6

neu

erfolgreiche Reparatur darf frühestens nach 24 Stunden und muss spätestens nach 1. Monat überprüft werden → zwei Anfahrten

z. B. 1224yd, 1132, 1332a, 1234yf, 1234ze, 1336mzz(E) & (Z), 1233zd

\*Leckageerkennungssystem

Quelle: Verordnung (EU) 2024/573 vom 7.2.2024

# ③ Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS)

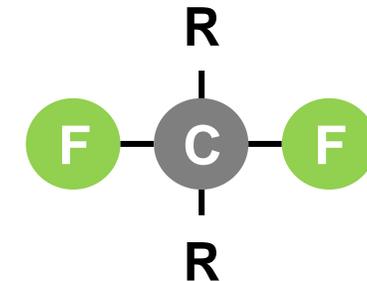
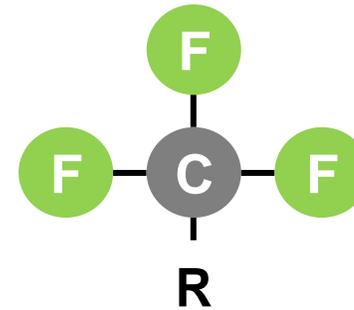
Warum so beliebt?

- hohe Stabilität (thermisch, mechanisch, chemisch)
- nicht brennbare/unmittelbar toxische Kältemittel

Warum stehen sie zur Diskussion?

- hohe Persistenz (Akkumulation in Nahrungskette)
- teils toxisch
- unklares Gefahrenpotential jedes der mehr als 10.000 PFAS

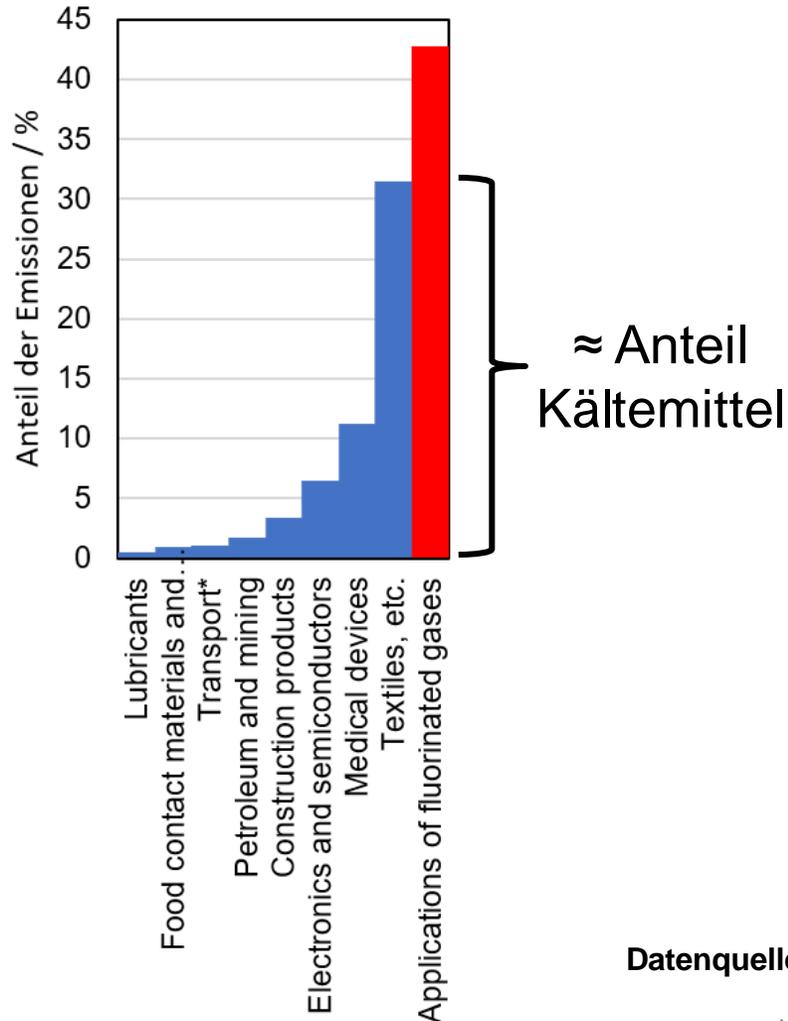
vollständig fluorierte  
Methyl- oder Methylengruppe



$R \neq H, Cl, Br, I$

# ③ REACH – PFAS Verbote

Prognose der Emissionen bis etwa 2052:



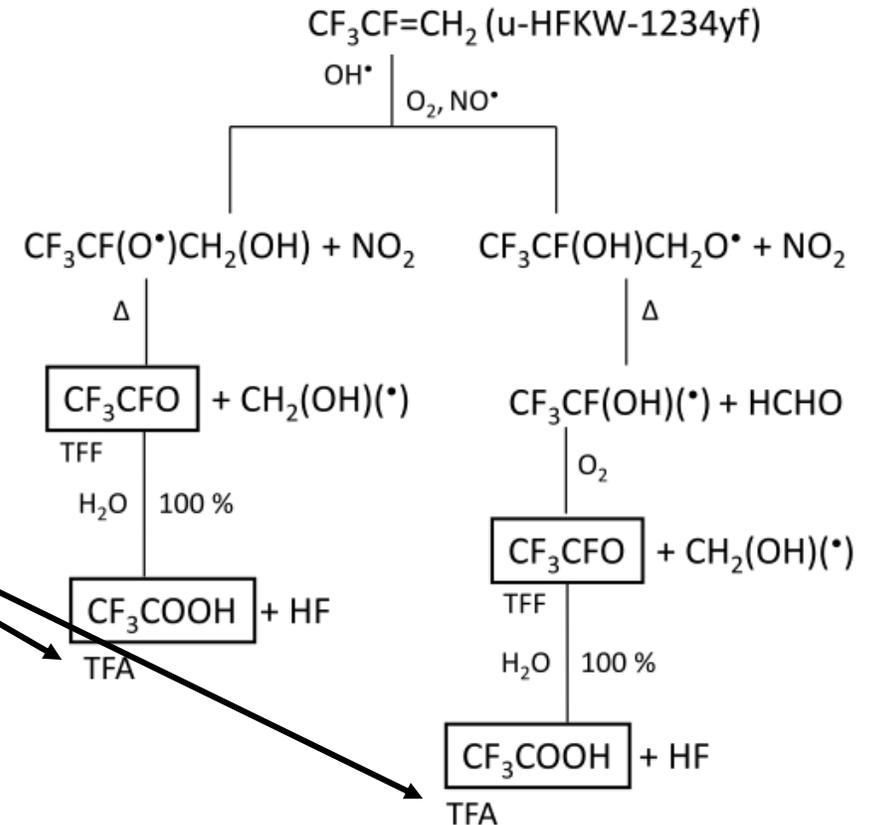
- RO1: Vollständiges Verbot aller Verwendungen (18 Monate Übergangsfrist)
- RO2: Verbot mit verwendungsspezifischen Ausnahmen (18 Monate Übergangsfrist)
  - 5 Jahre (Analyse der Alternativen)
  - 12 Jahre (Analyse der Alternativen)
  - zeitlich unbefristet (spezifische Begründung)
- 1. Entscheidung für Q1/2025 erwartet
- Extremfall F-Gase Verbot mit TFA Q3/2028

Datenquelle: ECHA, ANNEX XV RESTRICTION REPORT – Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)

# ③ TFA-Ausbringung von Kältemitteln



Kältemittel	GWP 100	Sicherheits- klasse	TFA- Ausbringung / w.-%
R-1132(E) <sup>65</sup> <sub>-50</sub>	≈ 0	B2	0
R-1224yd(Z) <sup>140</sup> <sub>15</sub>	1	A1	97
R-1234yf <sup>85</sup> <sub>-30</sub>	0,5	A2L	100
R-1234ze(E) <sup>100</sup> <sub>-15</sub>	1,4	A2L	< 10
R-1233zd(E) <sup>150</sup> <sub>25</sub>	1	A1	2
R-1130(E) <sup>230</sup> <sub>50</sub>	25	B1	0
R-1336mzz(E) <sup>125</sup> <sub>10</sub>	18	A1	< 20
R-1336mzz(Z) <sup>160</sup> <sub>40</sub>	2	A1	< 20



Quelle rechts: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/persistent-degradation-products-of-halogenated>

## ③ Steckbrief TFA

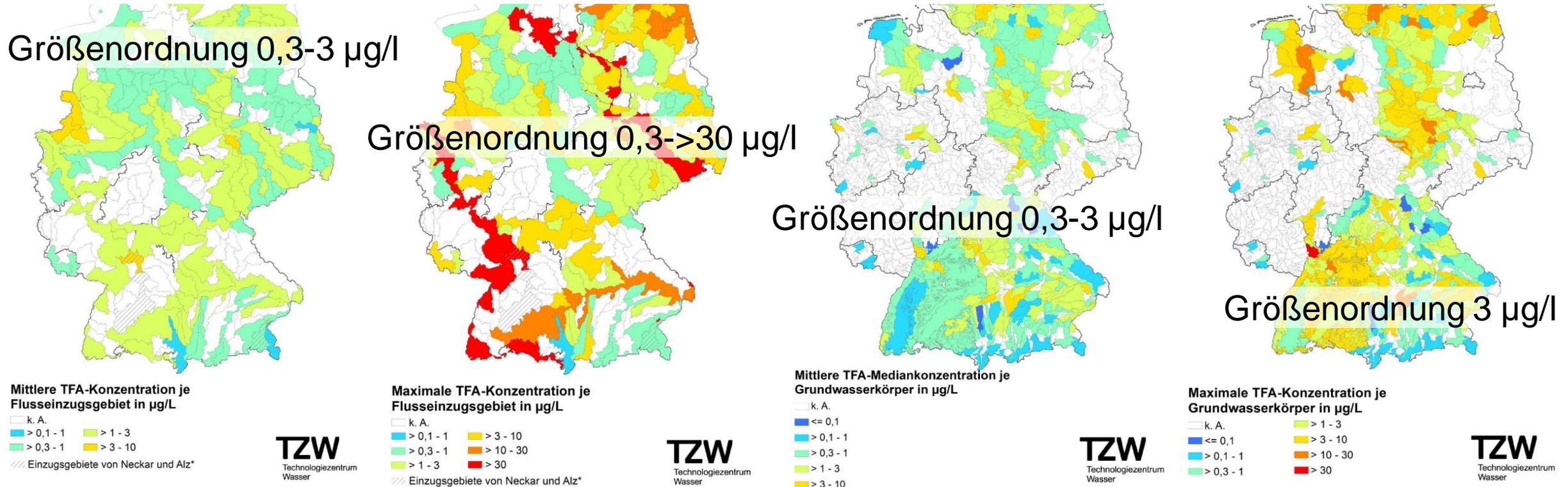


- Flüssigkeit mit hoher irreversibler Wasserlöslichkeit Quelle: NLGA, 2022
- aktuell: gesundheitsschädlich (lebertoxisch), ätzend, schädlich für Wasserorganismen
- beantragt: giftig, reproduktionstoxisch Quelle: Bundesstelle für Chemikalien (BfC), 2023
- **keine langfristigen Studien vorhanden** Quelle: 10.1021/acs.est.4c06189, 2024
  - TFA erfüllt die Kriterien für „Belastungsgrenzen der Erde“ Quelle: 10.1021/acs.est.4c06189, 2024

# ③ Messwerte TFA

USA 2023, 1. Nachweis im Menschenblut **6 ng/l**, Korrelation TFA im Trinkwasser  
 Trinkwasser: gesundh. Orientierungswert 60 µg/l, 2008 noch 1 µg/l, **10 µg/l nicht überschreiten**  
 ab 2026 neue EU Richtlinie 2020/2184:  $\sum \text{PFAS} \leq 0,5 \mu\text{g/l}$

Quelle: UBA, 2020



Quelle: Sturm et al. (2023) Trifluoracetat (TFA): Grundlagen für eine effektive Minimierung schaffen - Räumliche Analyse der Eintragspfade in den Wasserkreislauf

# Zwischenfazit - Welche Probleme verursachen Kältemitteln?



viele Einschränkungen für F-Gase innerhalb der nächsten 10 Jahre

1. Ozonschicht **erholt sich langsam auf natürliche Weise** durch Verbote von FCKW, Verbot hat auch Klima geschützt
2. Anteil der synthetischen Kältemittel  $\approx 4\%$  an Erderwärmung, **Großteil der übrigen Substanzen wie CO<sub>2</sub> ist Teil natürlicher Prozesse**
3. TFA hat **Halbwertszeit von 40.000 Jahren ( $\rightarrow$  persistent), Gefahr der Handlungsunfähigkeit zu späterem Zeitpunkt**, daher großer Handlungsdruck

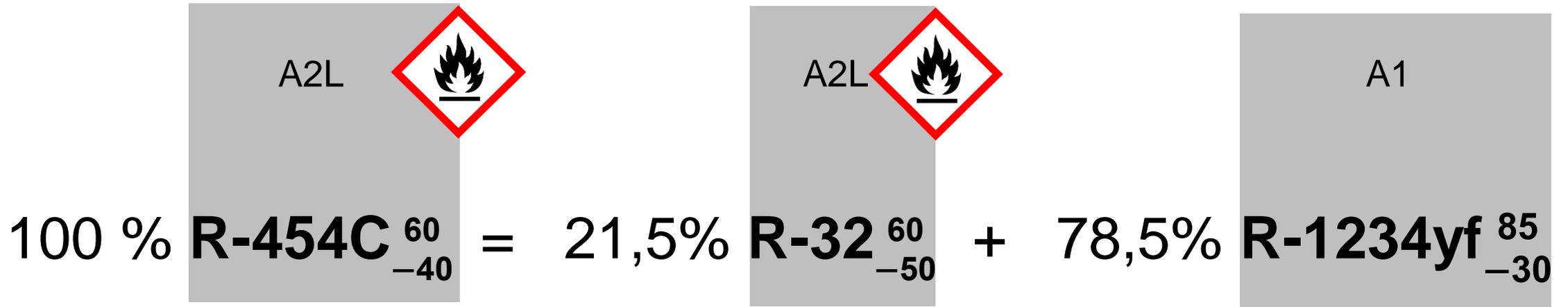
# Was wird am Kältemittelmarkt geschehen?

# Keine Alternativen zu dem vorherigen System?



Gruppe	Charakteristische Struktur	Ausschlusskriterium
Peroxide	$[-O-O-]$	nicht stabil
Alkine	$[-C\equiv C-]$	weniger stabil als Doppelbindung
Ketene	$[C=C=O]$	üblicherweise sehr reaktiv
Allene	$[>C=C=C<]$	sehr reaktiv
Alkohole	$[-OH]$	hohe kritische Temperaturen
-	$[=CF_2]$	sehr reaktiv, giftig mit Ausnahmen
-	$[=OF]$	nicht stabil, Reaktion zu Flusssäure möglich

Quelle: Domanski, P. A.: Screening for Next Generation Refrigerants. ICR2019



$$166 \text{ CO}_2\text{-äq./kg} = 0,215 \times 771 \text{ CO}_2\text{-äq./kg} + 0,785 \times 0,5 \text{ CO}_2\text{-äq./kg}$$

# Neue Kältemittel



Jahr	A1	A2L	A2/A3	B1/B2
2009	438A	1234yf	433B, 433C	
2010	407F, 417B			
2011		1234ze(E)	439A, 440A/441A, 511A	
2012	442A	512A	443A	
2013	417C, 422E	444A, 445A	419B / -	
2014	1233zd(E), 448A, 449A, 450A	446A, 447A, 444B		
2015	513A, 452A, 453A, 1336mzz(Z), 449B	451A, 451B, 454A, 454B		
2016	407G, 513B, 449C, 515A, 456A, 452A, 458A	455A, 454C, 447B, 452B, 457A		1130(E), 514A
2017	460A, 460B, 407H, 461A, 1224yd(Z)	459A, 459B, 516A	462A, 1132a / -	
2018	463A, 460C, 464A, 407I		465A/436C	
2019	1336mzz(E), 13I1, 427B, 466A, 469A, 470A, 515B	467A, 468A		
2020	470B, 471A, 472A	457B		
2021	473A, 448B, 427C, 475A, 472B	468B, 468C		
2022	476A	457C, 474A	477A, 477B	-/1132(E)
2023	480A, 481A, 482A, 485A, 486A?	455B, 457D, 474B, 478A, 479A, 488A	483A, 484A, 487A, 489A	
2024		455C, 475B, 495A	491A, 492A, 494A / 433D, 487B, 490A, 493A, 493B, 493C	

Quelle: Vonsild Consulting

# Neue Kältemittel: ohne GWP > 150



Jahr	A1	A2L	A2/A3	B1/B2
2009	438A	1234yf	433B, 433C	
2010	407F, 417B			
2011		1234ze(E)	439A, 440A/441A, 511A	
2012	442A	512A	443A	
2013	417C, 422E	444A, 445A	419B / -	
2014	1233zd(E), 448A, 449A, 450A	446A, 447A, 444B		
2015	513A, 452A, 453A, 1336mzz(Z), 449B	451A, 451B, 454A, 454B		
2016	407G, 513B, 449C, 515A, 456A, 452A, 458A	455A, 454C, 447B, 452B, 457A		1130(E), 514A
2017	460A, 460B, 407H, 461A, 1224yd(Z)	459A, 459B, 516A	462A, 1132a / -	
2018	463A, 460C, 464A, 407I		465A/436C	
2019	1336mzz(E), 13l1, 427B, 466A, 469A, 470A, 515B	467A, 468A		
2020	470B, 471A, 472A	457B		
2021	473A, 448B, 427C, 475A, 472B	468B, 468C		
2022	476A	457C, 474A	477A, 477B	-/1132(E)
2023	480A, 481A, 482A, 485A, 486A	455B, 457D, 474B, 478A, 479A, 488A	483A, 484A, 487A, 489A	
2024		455C, 475B, 495A	491A, 492A, 494A / 433D, 487B, 490A, 493A, 493B, 493C	

Quelle: Vonsild Consulting

# Neue Kältemittel: + ohne TFA



Jahr	A1	A2L	A2/A3	B1/B2
2009	438A	1234yf	433B, 433C	
2010	407F, 417B			
2011		1234ze(E)	439A, 440A/441A, 511A	
2012	442A	512A	443A	
2013	417C, 422E	444A, 445A	419B / -	
2014	1233zd(E), 448A, 449A, 450A	446A, 447A, 444B		
2015	513A, 452A, 453A, 1336mzz(Z), 449B	451A, 451B, 454A, 454B		
2016	407G, 513B, 449C, 515A, 456A, 452A, 458A	455A, 454C, 447B, 452B, 457A		1130(E), 514A
2017	460A, 460B, 407H, 461A, 1224yd(Z)	459A, 459B, 516A	462A, 1132a / -	
2018	463A, 460C, 464A, 407I		465A/436C	
2019	1336mzz(E), 131I, 427B, 466A, 469A, 470A, 515B	467A, 468A		
2020	470B, 471A, 472A	457B		
2021	473A, 448B, 427C, 475A, 472B	468B, 468C		
2022	476A	457C, 474A	477A, 477B	-/1132(E)
2023	480A, 481A, 482A, 485A, 486A	455B, 457D, 474B, 478A, 479A, 488A	483A, 484A, 487A, 489A	
2024		455C, 475B, 495A	491A, 492A, 494A / 433D, 487B, 490A, 493A, 493B, 493C	

Quelle: Vonsild Consulting

# Langfristig verfügbare Kältemittel\*

\*keine Gewähr für Vollständigkeit



R-702 Wasserstoff

R-704 Helium

R-717 Ammoniak

R-718 Wasser

R-720 Neon

R-728 Stickstoff

R-729 Luft

R-732 Sauerstoff/Methanol

R-740 Argon

R-744 Kohlenstoffdioxid

R-746 Ethanol

R-764 Schwefeldioxid

R-784 Krypton

R-50 Methan

R-170 Ethan

R-E170 Dimethylether

R-290 Propan

R-1270 Propen

R-600 Butan

R-600a Isobutan

R-601 Pentan

R-601a Isopentan

R-610 Diethylether

R-611 Methylmethanoat

R-630 Methylamin

R-631 Ethylamine

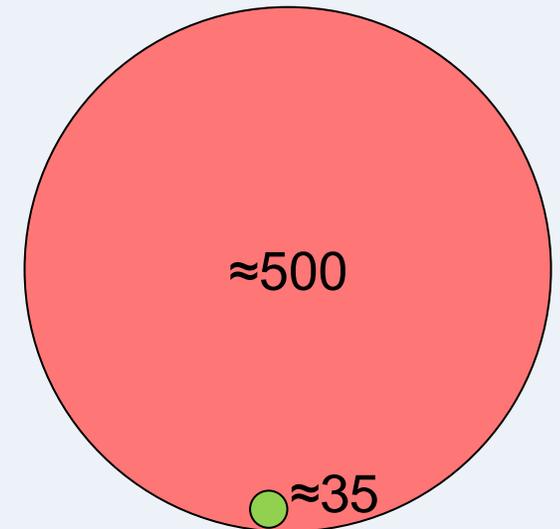
R-1130(E)

R-1132(E)

R-1132a

(R-1234ze(E))

(R-1233zd(E))



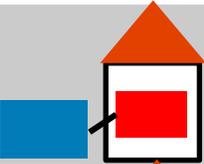
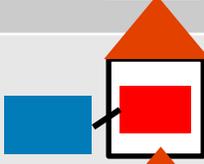
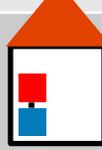
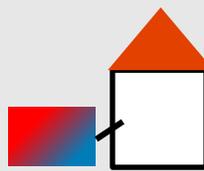
# Zwischenfazit - Was wird am Kältemittelmarkt geschehen?



1. noch **keine andere Basis-Stoffgruppe** neben den Kohlenwasserstoffen gefunden
2. GWP- und TFA-konforme Kältemittelgemische **schwer in Sicherheitsklasse A1**
3. **brennbare Kältemittel A2L/A2/A3** bleiben nach GWP- und TFA-Filter übrig

## Welche Lösungen werden erarbeitet?

# Verwendung von R-290 nach IEC 60335-2-40:2022

Produkttyp	Anwendung	Einsatz R-290 (A3)	Leckage innen?	Füllmenge	Kommentar
Luft/Luft-Split 	Wohngebäude	●	Ja	$m = f(A)$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Neuanlage: erhöhte Dichtheit</li> <li>• Renovieren: „Luftumwälzen“ und/oder „KM Freisetzung“ reduzieren</li> </ul>
Luft/Wasser-Split 	Wohngebäude	●	Ja	Nein	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Neuanlagen setzen auf Monoblock</li> <li>• „KM Freisetzung“ reduzieren einzige Option</li> </ul>
Abluft/Wasser 	-alle-	●	Ja	Nein	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausführung als „belüftetes Gehäuse“</li> </ul>
Luft/Wasser-Monoblock 	Wohngebäude	●	Nein	-	• keine Bedenken
	Gewerbe	●			• mehrere Kreisläufe bei mehr als 70-75 kW
	prof. Gewerbe	●			• EN 378 Überarbeitung abwarten
Sole/Wasser-Monoblock 	Wohngebäude	●	Ja	Nein	• > 10 kW „belüftetes Gehäuse“
	Gewerbe	●			• Außenaufstellung, „KM Freisetzung“
	prof. Gewerbe	●			• Maschinenraum

- aktuelle Überarbeitung von Gruppennorm EN 378, folgt der vorherigen IEC Produktnorm

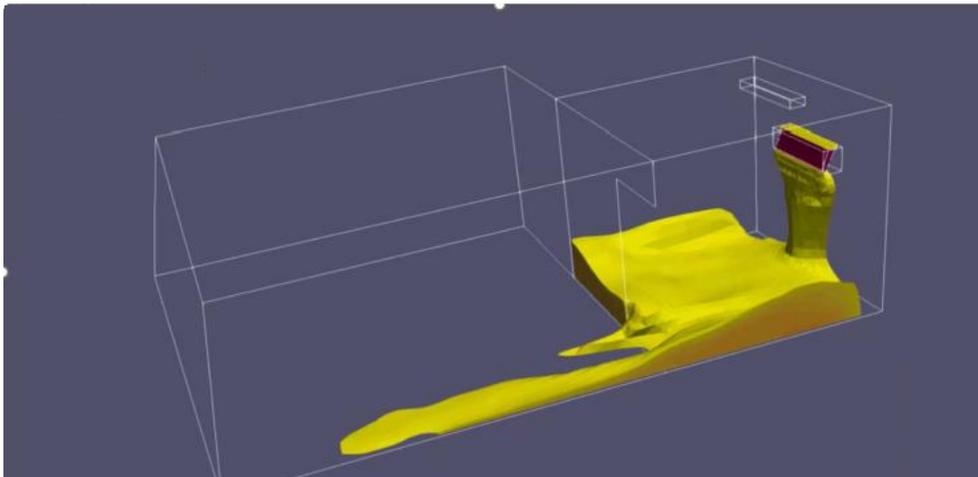
- bisher:  $m_{\text{Kältemittel,max}} = 0,2 \cdot \text{LFL}_{\text{Kältemittel}} \cdot V_{\text{Raum}}$

- neu:  $m_{\text{Kältemittel,max}} = F \cdot \text{LFL}_{\text{Kältemittel}} \cdot h \cdot A_{\text{Raum}}$

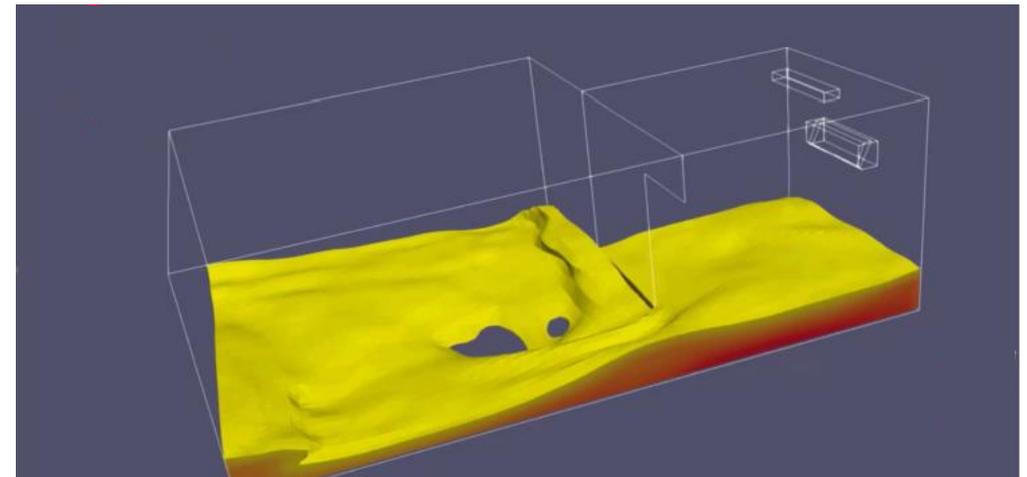
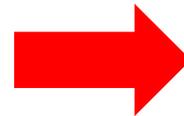
$$0,2 < F < 0,75$$

Raumbelüftung:  $h = h_{\text{Raum}}$   
ohne Raumbelüftung:  $h = h_{\text{Gerät}}$

- weitere Neuerungen z. B. Betrachtung von verbundenen Räumen



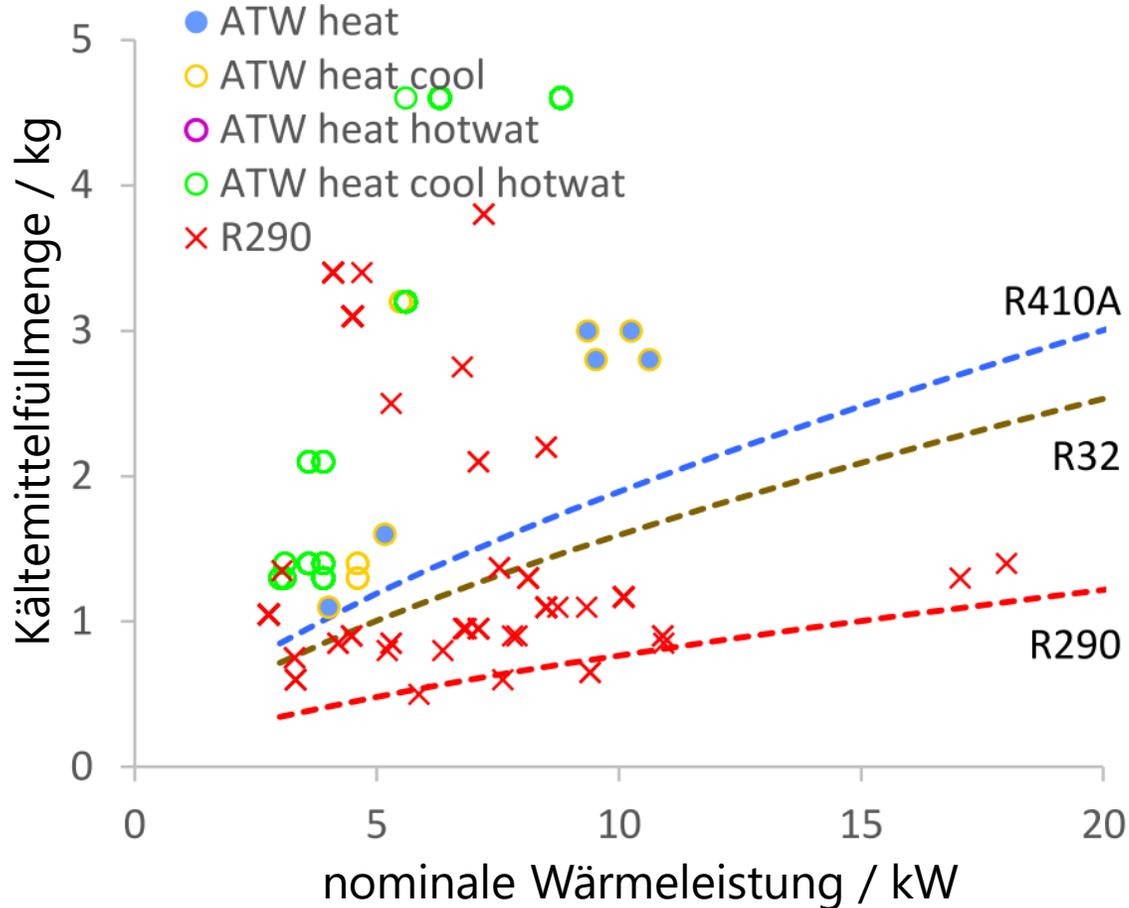
t + 1



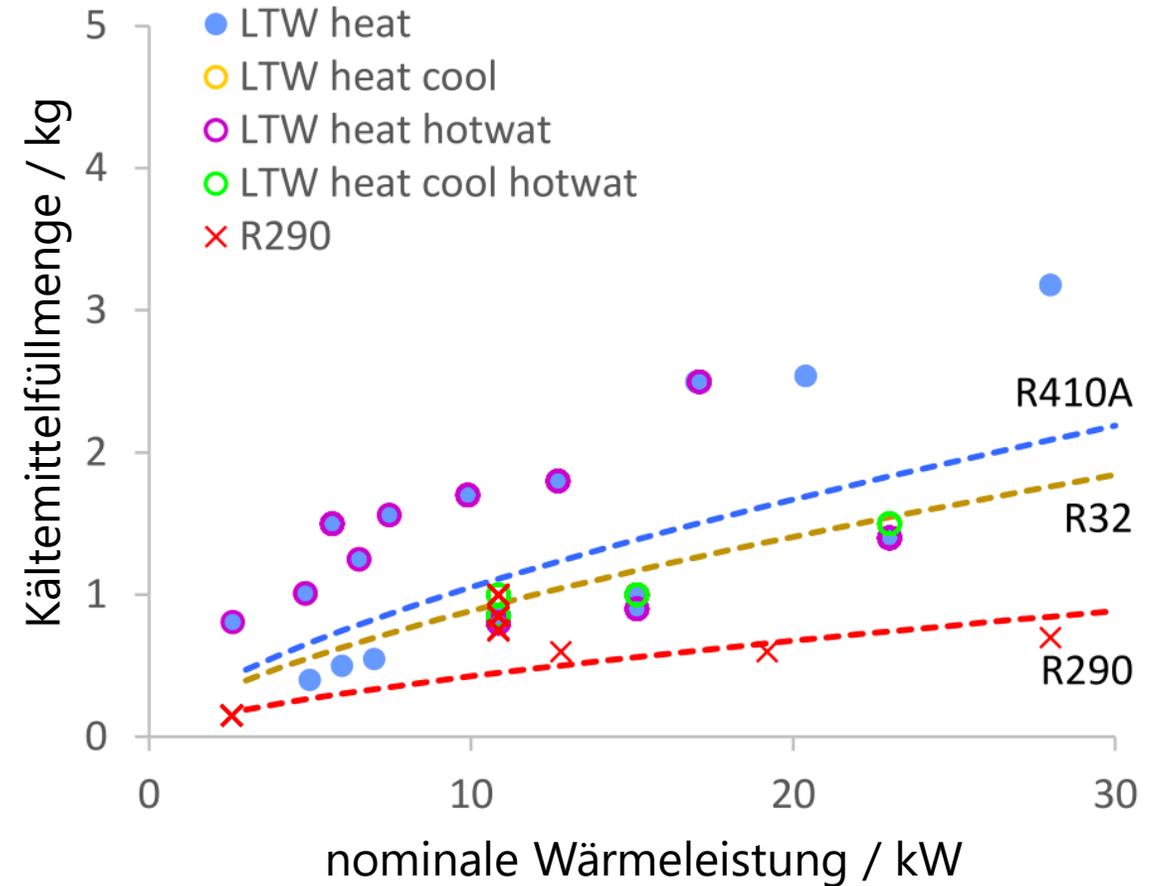
Quelle: Colbourne, D.

# Reduzierung der Füllmenge

## Luft/Wasser-WP



## Sole/Wasser-WP



Quelle: GIZ GmbH (2022) Can refrigerants with a GWP below 150 be used for Heat Pumps in Europe?

1. Änderungen der Normen führen zu **höheren Füllmengen von A2L, A2 und A3 Kältemitteln**
2. Forschung an der **Füllmengenreduzierung** zeigt hohes Potential
3. **normgerechte Aufstellorte** für mit brennbaren KM gefüllte Wärmepumpen **heute mitdenken**

# Unfälle: Dissen, 22.07.2017

Typ	außen aufgestelltes Kühlaggregat
KM, Menge	R-290, unbekannt
Verletzte	8, 2 schwer
Ursache	Ablassen von <b>R-290</b> für Wartung
Fazit	qualifiziertes Personal



Quelle: Feuerwehr Bad Rothenfelde

# Unfälle: Berlin, 19.11.2017

Typ	direktkondensierende Wärmepumpen
KM, Menge	<b>R-290</b> , > 3 kg
Verletzte	4, 1 schwer
Ursache	Leckage
Fazit	keine direktkondensierenden Wärmepumpen mit großen KM-mengen



Quelle: ifs-ev.org

# Unfälle: unbekannt, Januar 2020

Typ	außen aufgestellter Monoblock
KM, Menge	<b>R-290</b> , 0,9-1,1 kg
Verletzte	keine
Ursache	Frostschaden Kondensator, Übertritt KM in Wasser des Heizkreises
Fazit	Sicherheitsventil nicht in Gebäuden



Quelle: ifs-ev.org

- 1. vielen aktuellen synthetischen Kältemitteln** drohen innerhalb der nächsten **10 Jahren weitreichende Verbote**
- 2. Forschung** zur Gefährlichkeit von A2L/A2/A3 Kältemitteln und der Füllmengenreduzierung nimmt Fahrt auf und **führt zu ersten praxisrelevanten Veränderungen der Sicherheitsnormen**
- 3. wenn Möglich, sollten natürliche Kältemittel aus Sicht der Nachhaltigkeit bevorzugt werden**



**Vielen Dank!**