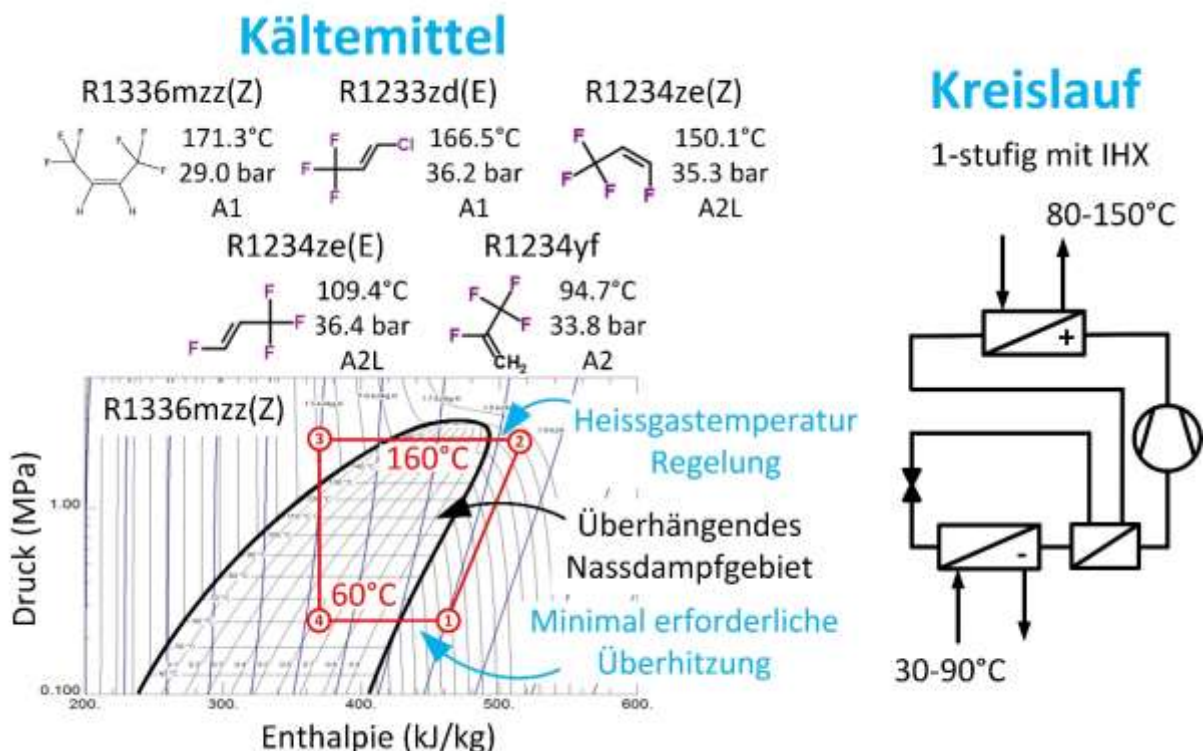


Hochtemperatur Wärmepumpen

Literaturstudie zum Stand der Technik, der Forschung,
 des Anwendungspotenzials und der Kältemittel



Ausgearbeitet durch:

Dr. Cordin Arpagaus
 Senior Research Engineer
 NTB Interstaatliche Hochschule für Technik Buchs
 Institut für Energiesysteme (IES)
 Werdenbergstrasse 4
 9471 Buchs

Tel. +41 (0)81 755 34 94
 Fax +41 (0)81 756 54 34
cordin.arpagaus@ntb.ch
www.ntb.ch/ies

Auftraggeber:

Förderverein Institut für Energiesysteme
 Werdenbergstrasse 4
 9471 Buchs

Zusammenfassung

Diese **Literaturstudie** fasst den **aktuellen Stand der Technik und der Forschung** für **Hochtemperatur Wärmepumpen (HTWP)** zusammen. Die aktuellen Einsatzgrenzen von kommerziell erhältlichen Wärmepumpen und die Betriebskennfelder von Forschungsanlagen werden im Detail beschrieben. Der **Fokus** liegt auf der **Evaluation möglicher Wärmepumpenzyklen und Kältemittel** und deren Überprüfung auf die **Eignung zum Bau einer Wärmepumpe mit Vorlauftemperaturen um 120°C**. Auf Basis dieser Literaturstudie soll es in einem nächsten Schritt möglich sein, einen HTWP Prototyp mit etwa 10 kW Heizleistung im Labor aufzubauen.

Die Motivation dieser Studie kommt aus der Tatsache, dass ein Grossteil des **Energieverbrauchs in der Industrie** zur Bereitstellung von Prozesswärme verwendet wird. Abschätzungen ergeben für die Schweiz einen Anteil von rund 53% (bzw. 87 PJ) des industriellen Nutzwärmebedarfs. In Österreich sind es rund 30% (228 PJ) und in Deutschland etwa 40% (1'917 PJ).

Verfahrenstechnische Prozesse benötigen typischerweise Temperaturen zwischen 80 bis 180°C. In der Regel fällt dabei ein grosser Teil der eingesetzten Wärme wieder auf einem tieferen Temperaturniveau als **Abwärme** an, z.B. als Kühlmedium, Abwasser oder Abluft. Aus energetischer Sicht ist industrielle Abwärme eine wertvolle Wärmequelle, da ihr Temperaturniveau von **etwa 30 bis 60°C** deutlich höher ist als jenes von Umgebungsluft (15 bis 20°C) oder Erdreich (5 bis 10°C). Durch den Einsatz von Wärmepumpen zur industriellen Wärmerückgewinnung und durch die Ausweitung des Temperaturspektrums der Wärmepumpe auf über 120°C kann ein großes, bisher brachliegendes **Potential zur Abwärmenutzung** erschlossen und ein signifikanter Beitrag zur **Vermeidung von CO₂-Emissionen** erreicht werden.

Große Potenziale ergeben sich vor allem in der **Nahrungsmittel-, der Papier-, der Metall- und der Chemieindustrie**. Interessant für den Einsatz von HTWP sind vor allem **Wasch- und Trocknungsprozesse**, sowie das **Pasteurisieren, Sterilisieren, Eindampfen und Destillieren**.

Bei der Betrachtung des Potenzials der Wärmepumpentechnologie in der Industrie ist die lieferbare **Vorlauftemperatur** ein wesentlicher Parameter. Bei einer Temperaturobergrenze bis 150°C zeigen Abschätzungen in Europa ein **technisches Potenzial** von insgesamt 626 PJ pro Jahr. 18% des Potentials beziehungsweise 113 PJ fallen in den Temperaturbereich von 100 bis 150°C, welcher für industrielle HTWP erreichbar wäre.

Trotz des grossen Potentials gibt es für die Verbreitung von HTWP **kommerzielle Barrieren**. Unter anderem ist es die Skepsis aufgrund Mangel an Wissen und Erfahrung mit Wärmepumpen, die Verfügbarkeit konkurrierender Technologien zur Erzeugung von hohen Temperaturen, die tiefen Energiepreise für fossile Brennstoffe, die fehlende Verfügbarkeit von Kältemitteln mit geringem Treibhauspotenzial, und insbesondere die dadurch noch zu geringen realisierbaren Temperaturniveaus. Das **Angebot von Wärmepumpen auf dem Markt** mit großer Leistung und hohen Vorlauftemperaturen ist in den vergangenen Jahren stetig gewachsen. Die Literaturstudie hat **19 Wärmepumpen von 12 Herstellern** ausfindig gemacht (Kobe Steel, Hybrid Energy, Mayekawa, Dür Thermea, Ochsner, Combitherm, Friothers, Star Refrigeration, GEA Refrigeration, Johnson Controls, Mitsubishi, Viessmann), welche **mindestens eine Vorlauftemperatur von 90°C** liefern.

Die japanischen Firmen Kobe Steel und Mayekawa zeigen mit den Wärmepumpen Kobelco SGH 120 und Mayekawa Eco Sirocco Pioniergeist und stellen mit **bis zu 120°C Vorlauftemperatur** den industriellen **Benchmark** dar.

Der Temperaturbereich der typischen **Wärmequellen** liegt zwischen **17°C und 65°C**. Die gemessenen **COP** Werte der verschiedenen industriellen HTWP liegen **zwischen 2.4 und 5.8** bei einem **Temperaturhub von 40 bis 95K**. Das Spektrum der **Heizleistungen** reicht von etwa **20 kW bis 20 MW**. Als **Kältemittel** werden hauptsächlich **R245fa, R717 (NH₃), R744 (CO₂ überkritisch), R134a oder R1234ze(E)** eingesetzt. Im Hinblick auf die Prävention der globalen Erwärmung (F-Gas Verordnung) werden jedoch R134a und R245fa in absehbarer Zukunft beschränkt. Daher ist die Entwicklung von **alternativen Kältemitteln mit niedrigem GWP** erforderlich.

Als Verdichter kommen in kommerziellen HTWP **ein- oder zweiwellige Schraubenverdichter, 2-stufige Turbokompressoren** und mehrere **parallel geschaltete Hubkolbenkompressoren** zum Einsatz. Die **meisten Kreisläufe sind 1-stufig** und unterscheiden sich insbesondere im verwendeten Kältemittel und Verdichtertyp. **Interne Wärmetauscher (IHX)** werden eingebaut, um eine genügende Überhitzung sicherzustellen. **Parallel geschaltete Kompressoren** werden eingesetzt, um höhere Leistungen zu erzielen. Kreislauf Optimierungen mit **Economiser, 2-stufigem Turbokompressor** und

Zwischeneinspritzung finden auch Anwendung. **2-stufige Kreisläufe** als **Kaskade** (R134a/R245fa) oder mit **Open-Flash-Economiser** werden auch grossmasstäblich umgesetzt.

Die Vielzahl von **wissenschaftlichen Forschungsarbeiten** zu HTWP in branchenrelevanten Tagungen und Journals in den letzten 5 Jahren spiegelt die aktuelle Brisanz dieser Thematik wider. **Über 125 Papers** wurden in dieser Literaturstudie verarbeitet. Jährlich werden im Schnitt etwa 12 Arbeiten zu HTWP neu publiziert. Es gibt weltweit verschiedene Forschungsprojekte im Bereich HTWP mit Vorlauftemperaturen grösser 100°C. Einige **Funktionsmuster und Prototypen bis 12 kW Heizleistung** wurden im Labormassstab bereits aufgebaut, um die technische Machbarkeit zu demonstrieren. **Grössere Prototypen schaffen mehrere 100 kW Heizleistung**. Die experimentelle Forschung wird vor allem von Forschungsgruppen in **Österreich, Deutschland, Frankreich, Japan und China** vorangetrieben. Die Schweiz wird sich in den nächsten 3 Jahren im Rahmen des SCCER - EIP¹ insbesondere mit HTWP befassen.

Die **höchste Vorlauftemperatur von 160°C** wurde mit der Laboranlage am Austrian Institute of Technology (AIT) erreicht mit dem **Hydro-Fluor-Olefin (HFO Kältemittel R1336mzz(Z))** in einem 1-stufigen Kreislauf mit IHX. Ein COP von 2.7 wurde bei einem Temperaturhub von 45K gemessen. Bei 150°C wurde ein COP von 2.4 erreicht mit einem beachtlichen Temperaturhub von 70K.

Herausragende experimentelle Forschungsarbeiten mit HTWP und Vorlauftemperaturen über 120°C wurden insbesondere von Bobelin et al. (2012), Chamoun et al. (2014, 2013, 2012a, 2012b), Fleckl et al. (2015a, 2015b), Fukuda et al. (2014), Helminger et al. (2016), Reißner et al. (2013a, 2013b), Reißner (2015), Wilk et al. (2016b), Yamazaki und Kubo (1985) publiziert.

Die untersuchten **Kreisläufe** sind **alle 1-stufig** und enthalten als Modifikation teilweise einen **IHX** und/oder einen **Economiser mit Zwischeneinspritzung in den Verdichter**. Experimentelle Studien über 2-stufige HTWP Kreisläufe sind nicht bekannt. Es ist jedoch anzunehmen, dass an mehrstufigen Kreisläufen geforscht wird, um noch höhere Temperaturhübe und eine höhere Effizienz zu erzielen, wie theoretische Simulationen aufzeigen.

Die in den Prototypanlagen eingesetzten **Kältemittel** sind **R1336mzz(Z), R718 (H₂O), R245fa, R1234ze(Z)** und **R601**, sowie Produkte ohne weitere Informationen zur chemischen Verbindung, wie **LG6** (Siemens), **ÖKO1** (enthält R245fa, Ochsner), **ECO3** (R245fa, Alter ECO) oder **HT125** (ILK Dresden).

Die experimentell erreichten **COPs** der verschiedenen Forschungsarbeiten **bei 120°C Vorlauftemperatur** liegen etwa zwischen **5.7 und 6.5 bei 30K Temperaturhub** und zwischen **2.2 und 2.8 bei 70K Temperaturhub**.

Die neue **F-Gas-Verordnung** besagt, dass bis 2022 in allen neuen Wärmepumpen nur noch Kältemittel mit einem geringen Treibhauspotenzial (**GWP < 150**) verwendet werden dürfen. Die natürlichen Kältemittel mit einem niedrigen GWP sind beispielsweise R718 (Wasser), R744 (CO₂), R717 (Ammoniak), Isobutan (R600a), Butan (R600) oder Pentan (R601). Da R600a, R600 und R601 jedoch leicht entflammbar sind (Sicherheitsklasse A3), werden diese Kältemittel nicht in großen Anlagen eingesetzt werden. R717 ist giftig und leicht entflammbar, aber wegen seiner hohen volumetrischen Heizkapazität wird es in großen Maschinen bis etwa 90°C Vorlauftemperatur erfolgreich eingesetzt.

Als am besten geeignet für den Einsatz in HTWP sind die neu entwickelten HFO Kältemittel **R1336mzz(Z), R1233zd(E), R1234ze(Z), R1234ze(E) und R1234yf**. Als wesentliche Entscheidungskriterien für den Einsatz in HTWP gelten die **thermodynamische Eignung**, die **Umweltverträglichkeit** und die **Sicherheit**. Die ersten experimentellen Nachweise mit R1336mzz(Z) und nutzbaren Temperaturen von bis zu 155°C konnte ebenfalls schon erbracht werden. Charakteristisch für diese Kältemittel ist insbesondere das **überhängende Nassdampfgebiet**, was spezielle Anforderungen an die **Überhitzungsregelung** stellt. Dies beeinflusst auch die Kreislaufwahl. Man kann davon ausgehen, dass HTWP mit Vorlauftemperaturen von 120 bis 150°C in den nächsten Jahren Marktreife erreichen werden. Verschiedene Forschungs- und Demonstrationsprojekte sind dazu aktuell im Gange oder stehen in der Konzeptphase.

Die Literaturstudie zeigt zudem das grundsätzliche **Potential für die Erstellung eines Review Papers** zum aktuellen Stand der Forschung von HTWP. Auch darf man gespannt sein auf die Resultate der Veröffentlichungen und Diskussionen an der **IEA Heat Pump Konferenz** im Mai 2017 in Rotterdam.

¹ Swiss Competence Center for Energy Research - Efficiency of Industrial Processes, www.sccer-eip.ch

Auf Basis dieser Literaturstudie wird das in Abbildung 1 dargestellte **Konzept** vorgeschlagen, um eine **HTWP Laboranlage mit 10 kW Heizleistung** aufzubauen. Für die Realisierung gibt es verschiedene **Herausforderungen**:

- 1) Damit der Wärmepumpenkreislauf auf die gewünschten Temperaturen von **80 bis 150°C Vorlauftemperatur** ausgelegt werden kann (**Wärmequelle: 30 bis 90°C**), spielen hauptsächlich das Kältemittel, sowie die Komponenten wie Verdichter, Kondensator, Expansionsventil und Verdampfer eine wesentliche Rolle bei der Auslegung.
- 2) Es werden unterschiedliche **HFO Kältemittel** in Betracht gezogen. **R1336mzz(Z), R1233zd(E), R1234ze(Z), R1234ze(E) und R1234yf** zeichnen sich insbesondere durch ihre **zukunftsichere Anwendbarkeit** (niedriger GWP) aus.
- 3) Charakteristisch für die Kältemittel ist der geeignete Zweiphasendom im p-h Diagramm (**überhängendes Nassdampfgebiet**). Damit das komprimierte Kältemittel dampfförmig in den Kondensator fließt, muss eine neuartige Heissgastemperaturregelung entwickelt werden. Diese kann als **Kombination aus Überhitzungs- und Heissgastemperaturregelung** erfolgen. Um die erforderliche minimal Überhitzung sicherzustellen kommen **1-stufige Kreisläufe mit IHX und Economiser** in Frage, sowie eine **2-stufige Kaskade** mit R1234ze(E) oder R1234yf in der 1. Stufe und R1336mzz(Z), R1234ze(Z) oder R1234zd(E) in der 2. Stufe.
- 4) Die korrekte **Auswahl des Verdichters** an das erforderliche Druckverhältnis ist massgeblich. Allgemein liegen die Herausforderungen in der Begrenzung der hohen Heissgastemperatur und die Gewährleistung der **Kühlung des Kompressor Motors**. Für die relativ kleine Heizleistung von 10 kW ist ein **Hubkolbenverdichter** vorgesehen.
- 5) Die hohe Temperatur, das Kältemittel und der Verdichter bestimmen die Auswahl des richtigen **Kältemaschinenöls**. Ein korrekt ausgewähltes Kältemaschinenöl gewährleistet die Dichtigkeit, Schmierfähigkeit und Temperaturstabilität. Meist wird das Kältemaschinenöl vom Verdichter Hersteller vorgegeben. Eine zu hohe Heissgastemperatur kann zum Verlust der Schmierfähigkeit und Dichtfähigkeit des Öls bis hin zur chemischen Zersetzung führen.

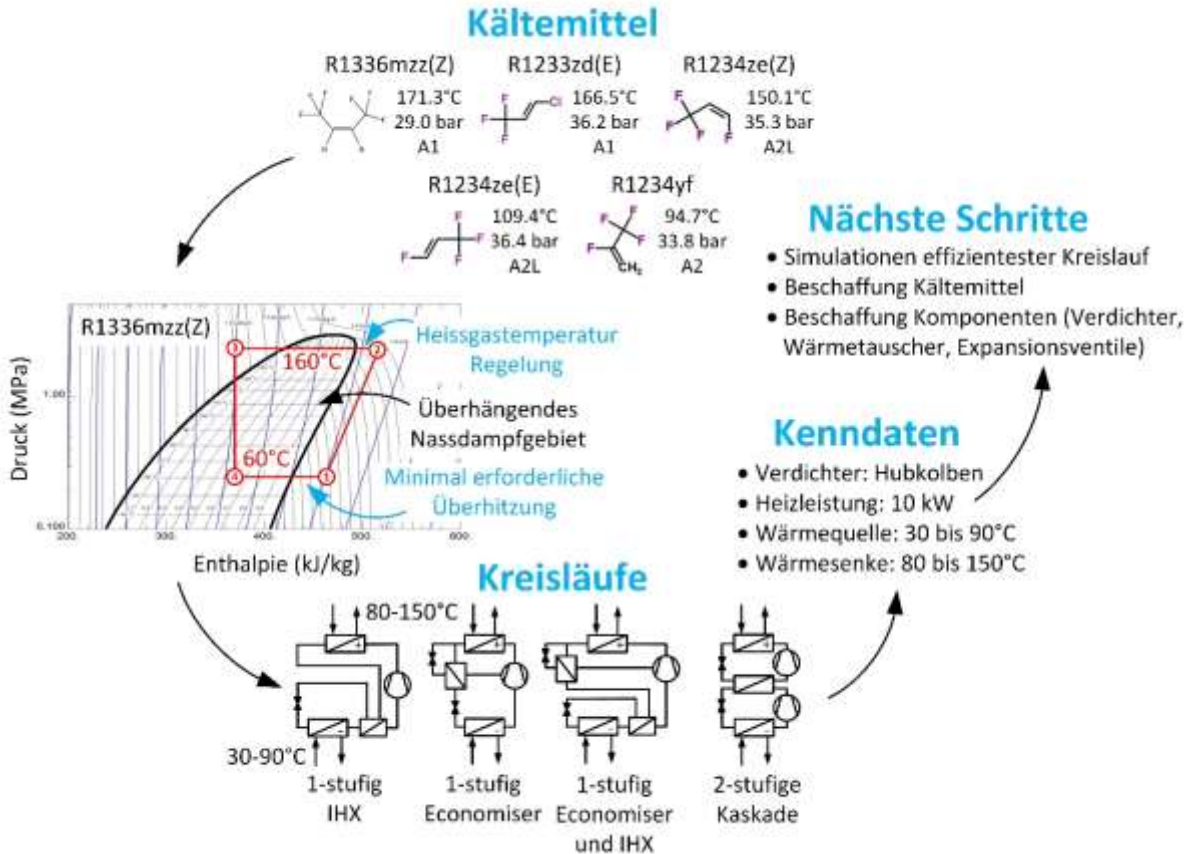


Abbildung 1: Konzept für die HTWP Laboranlage.

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	2
1 EINLEITUNG.....	7
1.1 Aufbau und Vorgehen.....	7
1.2 Ziele der Literaturstudie.....	7
1.3 Definition Hochtemperaturwärmepumpe (HTWP).....	8
1.4 Absorptionswärmepumpen.....	9
1.5 Prozesswärme in der Industrie.....	10
1.6 Anwendungen und Temperaturniveaus.....	11
1.7 Potenzial der Wärmepumpentechnologie.....	16
1.8 Hemmnisse der Verbreitung von HTWP.....	21
2 STAND DER TECHNIK	23
2.1 Produkte auf dem Markt.....	23
2.2 Fazit – Stand der Technik.....	27
2.3 Kobelco.....	28
2.4 Mayekawa.....	31
2.5 Hybrid Energy AS.....	33
2.6 Dürer Thermea GmbH.....	34
2.7 Ochsner.....	36
2.8 Combitherm GmbH.....	37
2.9 Friothers AG.....	38
2.10 Star Refrigeration.....	40
2.11 GEA Refrigeration.....	40
2.12 Johnson Controls.....	41
2.13 Mitsubishi.....	42
2.14 Viessmann.....	42
2.15 HKT Huber-Kälte-Technik-GmbH.....	43
3 STAND DER FORSCHUNG	44
3.1 Forschungsaktivitäten und Literatur.....	44
3.2 Österreich.....	45
3.2.1 AIT - Austrian Institute of Technology Wien.....	45
3.2.2 TU Graz.....	55
3.2.3 ECOP.....	58
3.3 Deutschland.....	60
3.3.1 Institut für Luft- und Kältetechnik (ILK) in Dresden.....	60
3.3.2 TU Braunschweig (Institut für Thermodynamik).....	62
3.3.3 Leibniz Universität Hannover (Institut für Thermodynamik IFT).....	62
3.3.4 Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung (IER), Uni Stuttgart.....	62
3.3.5 Friedrich-Alexander Universität Erlangen, Nürnberg.....	63
3.4 Frankreich.....	69
3.4.1 EDF / Johnson Controls (JCI).....	70
3.4.2 Alter ECO Projekt.....	72
3.4.3 PACO Projekt.....	76
3.4.4 GDF SUEZ Projekt VALENTIN.....	78
3.5 Japan.....	79
3.5.1 Systemdenken und Anwendungen.....	79
3.5.2 Pentanwärmepumpe.....	80
3.5.3 HTWP mit R1234ze(Z).....	81
3.5.4 Kältemittel mit niedrigem GWP (Simulation).....	82
3.6 Niederlande.....	85
3.7 Schweiz (NTB Buchs).....	86

3.8	China	87
3.9	Fazit – Stand der Forschung	91
4	KÄLTEMITTEL	94
4.1	Auswahlkriterien	94
4.2	Kältemittel Eigenschaften	94
4.3	Kältemittel Preise	99
4.4	Gesetzliche Regelungen (ChemRRV)	99
4.5	Volumetric heating capacity (VHC)	100
4.6	R365mfc und R245fa	101
4.7	R1234ze(Z) und R1234ze(E)	102
4.8	R1234yf	103
4.9	R1336mzz-Z	104
4.10	R1233zd(E)	105
4.11	R600 und R601	105
4.12	R134a	106
4.13	R744 (CO ₂), R718 (Wasser) und R717 (NH ₃)	106
4.14	Fazit – Kältemittel	108
5	LITERATURVERZEICHNIS	109

1 Einleitung

1.1 Aufbau und Vorgehen

Der Bericht besteht aus 4 Kapiteln.

Das **Kapitel 1** gibt eine Einführung in die Thematik. In Abschnitt 1.2 werden die Ziele der Literaturstudie beschrieben und in Abschnitt 1.3 der Begriff Hochtemperatur Wärmepumpe definiert. Der Abschnitt 1.4 befasst sich kurz mit Absorptionswärmepumpe, welche primär aber nicht im Fokus dieser Studie sind. In Abschnitt 1.5 geht es um die Analyse des Energieverbrauchs zur Bereitstellung von Prozesswärme und in Abschnitt 1.6 wird auf die typischen Temperaturniveaus der Industrieanwendungen eingegangen. In Abschnitt 1.7 wird das technische Potenzial für den Einsatz industrieller Hochtemperatur Wärmepumpen abgeschätzt. Abschnitt 1.8 zeigt Barrieren auf welche die Verbreitung von Hochtemperatur Wärmepumpen heute noch hemmen.

Das **Kapitel 2** widmet sich dem Stand der Technik und den auf dem Markt verfügbaren Wärmepumpen mit Vorlauftemperaturen von $\geq 90^\circ\text{C}$. In Abschnitt 2.1 sind die gesammelten Ergebnisse zu den einzelnen Wärmepumpen zusammengefasst. In Abschnitt 2.2 wird ein Fazit zum Stand der Technik gezogen. In den Abschnitten 2.3 bis 2.15 werden die jeweiligen Hochtemperatur Wärmepumpen im Detail vorgestellt.

Das **Kapitel 3** stellt den Stand der Forschung dar. Der Abschnitt 3.1 gibt einen Überblick zum zeitlichen Verlauf der Forschungsaktivität in Gebiet der Höchsttemperatur Wärmepumpen. Danach folgt die nach Länder gegliederte Präsentation der Forschungsarbeiten, insbesondere für die Länder Österreich (Abschnitt 3.2), Deutschland (3.3), Frankreich (3.4), Japan (3.5), Niederlande (3.6), Schweiz (3.7), China (3.8). Ein Fazit aus Sicht der Forschung in Abschnitt 3.9 runden das Kapitel ab.

Im **Kapitel 4** geht es um die Kältemittel für Hochtemperatur Anwendungen. Der Abschnitt 4.1 befasst sich mit den Auswahlkriterien. In Abschnitt 4.2 werden die Kältemittelleigenschaften erläutert und priorisiert. Der Abschnitt 4.3 gibt Information zu den Kältemittel Preisen. Die Abschnitte 4.4 bis 4.13 diskutieren die Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen Kältemittel in Bezug auf Hochtemperatur Wärmepumpen. In Abschnitt 4.14 werden die gesammelten Ergebnisse in einem Fazit zusammengefasst.

Zum Vorgehen: Die zitierten Literaturstellen und Papers wurden hauptsächlich aus Recherchen in den Datenbanken SCOPUS² und Web of Science³ beschafft. Auch wurde Google Scholar verwendet, um weitere Papers zum Thema zu finden. Als Keywords bei der Suche wurden meist „Hochtemperatur Wärmepumpe“ und „high temperature heat pump“ verwendet.

Mit einzelnen Autoren wurde direkt Kontakt aufgenommen, um weitere Informationen über die jeweilige Studie zu erhalten. Es konnten bereits erste Kontakte zu internationalen Forschungsgruppen und Herstellern geknüpft werden.

1.2 Ziele der Literaturstudie

Die Weiterentwicklung von Wärmepumpen ist ein Forschungsschwerpunkt am Institut für Energiesysteme an der NTB Buchs. Wissenschaftliche Arbeiten wurden sowohl auf der Komponentenebene, wie beispielsweise mit effizienten Miniatur-Turbokompressoren (Arpagaus et al., 2016a; Javed et al., 2016), als auch auf der Systemebene, mittels z.B. mehrstufigen Multi-Temperatur Zyklen (Arpagaus et al., 2016b, 2016c; Uhlmann et al., 2014) durchgeführt.

Für industrielle Anwendungen besteht grosses Interesse an Wärmepumpen mit höheren Vorlauftemperaturen um 120°C , zum Beispiel zur Erzeugung von Prozessdampf. Die Forschungsaktivitäten in diesem Bereich haben in den letzten Jahren zugenommen. Es hat sich als Herausforderung herausgestellt diese hohen Temperaturen zu erreichen. Für den Einsatz von Wärmepumpen in der Industrie ist die benötigte Temperatur ein wichtiger Parameter. Die erreichbare Vorlauftemperatur konnte in den vergangenen Jahren immer weiter gesteigert werden.

Ziel dieser Literaturstudie ist es abzuklären,

- 1) welche geeigneten Kreislauf Konzepte es im Bereich Hochtemperatur Wärmepumpen gibt,
- 2) wo die aktuellen Einsatzgrenzen bei kommerziell erhältlicher Wärmepumpen liegen,

² www.scopus.com

³ <http://apps.webofknowledge.com>

- 3) welche Pilotanlagen bereits existieren, die auch höhere Temperaturen erreichen können, und
- 4) welche Kältemittel geeignet sind für Hochtemperatur Anwendungen.

Bei der Recherche steht im Fokus, mögliche Wärmepumpenzyklen und Kältemittel zu finden und diese auf die Eignung zum Bau einer Wärmepumpe mit Vorlauftemperaturen um 120°C zu prüfen. Auf Basis der Vorstudie soll es in einem nächsten Schritt möglich sein einen Prototyp mit etwa 10 kW Heizleistung im IES Labor aufzubauen.

1.3 Definition Hochtemperaturwärmepumpe (HTWP)

Die Einteilung und Klassifizierung von Wärmepumpen führt über geschlossene und offene Systeme, wie in Abbildung 2 dargestellt (Nellissen and Wolf, 2015). Die Literaturstudie fokussiert auf elektrisch angetriebene geschlossene Kompressionswärmepumpen. Andere Formen wie z.B. Absorptionssysteme werden hier nur am Rande betrachtet.

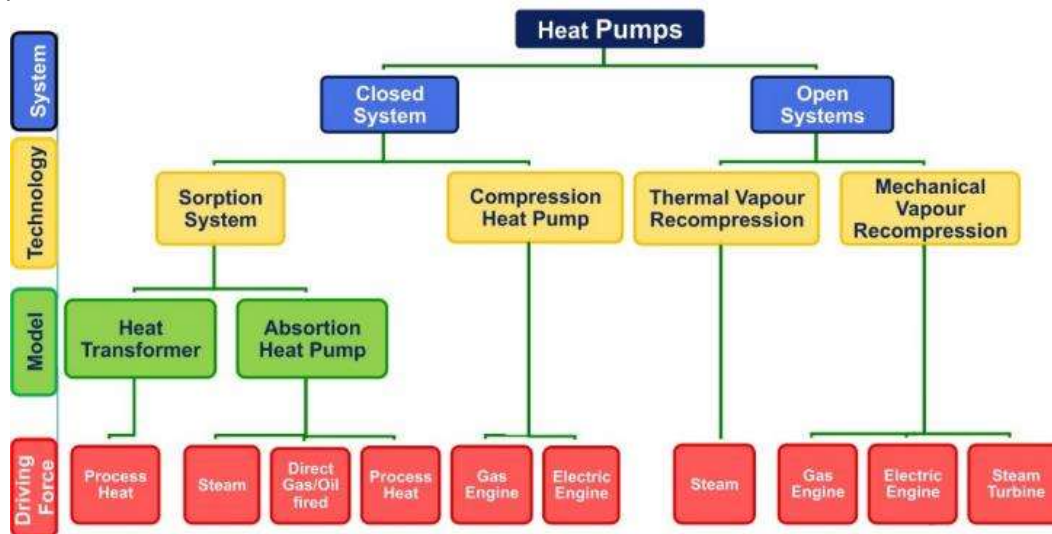


Abbildung 2: Klassifizierung von Wärmepumpen (Nellissen and Wolf, 2015).

Der Begriff „Hochtemperaturwärmepumpe“ (HTWP) bezieht sich auf Wärmepumpen, die Wärme bei hohen Temperaturen erzeugen (Bauder, 1980). Die Terminologie über das Temperaturniveau ist in der Literatur nicht konsistent. Die Grenze zur Unterscheidung von HTWP reicht von 60°C bis 100°C (Reißner, 2015). Bereits 1980 hatte (Bauder, 1980) die Möglichkeiten der Anwendung und Grenzen von HTWP mit allgemein „oberhalb 100°C“ beschrieben.

Der Begriff „VHT HP“ bzw. „Very High Temperature Heat Pump“ mit Vorlauftemperaturen zwischen 100°C und 140°C wurde insbesondere in Frankreich eingeführt (Bobelin et al., 2012; IEA, 2014a; Jakobs and Laue, 2015; Peureux et al., 2014). Auf Deutsch könnte „VHT HP“ z.B. mit „Höchsttemperaturwärmepumpe“ übersetzt werden. In der Literaturstudie wird 100°C als Grenze zur Klassifizierung einer HTWP angenommen.

Die Abbildung 3 visualisiert die Entwicklungsperspektiven der Temperaturniveaus bei Wärmepumpen in Frankreich zur Wärmerückgewinnung. Vor 2009 gab es keine Standard Wärmepumpe welche Vorlauftemperaturen über 80°C erreichte. Der große Wärmebedarf im Temperaturbereich von 80 bis 140°C führte zur Entwicklung von Wärmepumpensystemen oberhalb dieser Grenztemperatur.

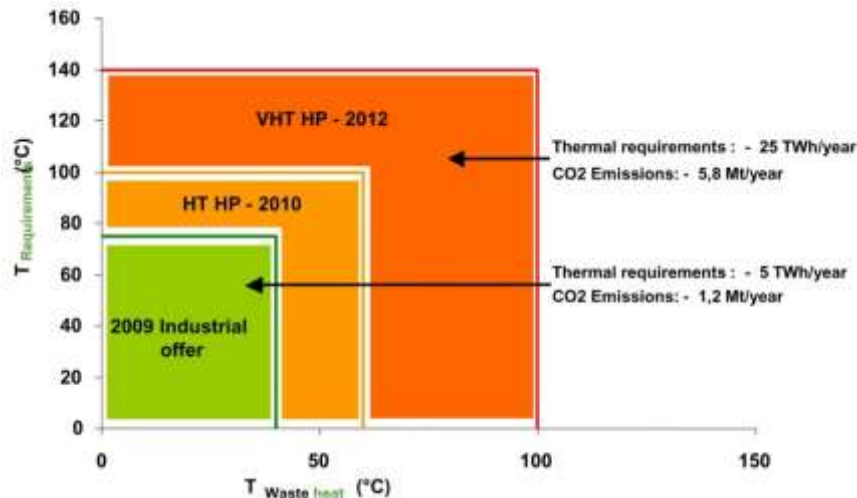


Abbildung 3: Entwicklung der Temperaturniveaus bei Wärmepumpen in Frankreich, VHT HP: very high temperature heat pump, HT HP: high temperature heat pump (Peureux et al. 2014 in Jakobs and Laue, 2015).

Gemäss (Rieberer et al., 2015) wird der Begriff „Hochtemperaturwärmepumpe“ häufig im Zusammenhang mit Industriewärmepumpen verwendet, v.a. bei der Nutzung von Abwärme für die innerbetriebliche Prozesswärmeversorgung, da das Nutztemperaturniveau und auch das Temperaturniveau der Wärmequelle deutlich über dem von standardisierten Wärmepumpen für Warmwasser und Heizung im Wohnbereich liegen.

(Jakobs, 2010) definiert den Begriff „Industriewärmepumpen“ mit „Wärmepumpen für höhere Temperaturen im mittleren und hohen Leistungsbereich, zur Wärmerückgewinnung und Temperaturerhöhung in industriellen Prozessen, die aber auch zum Heizen, Kühlen und Klimatisieren in industriellen und gewerblichen Gebäuden sowie im Geschößwohnungsbau und zur Fernwärme eingesetzt werden“.

1.4 Absorptionswärmepumpen

Die Möglichkeit industrielle Abwärme bei ausreichend hohen Temperaturen über 70°C zum Antrieb von thermischen Kältemaschinen, wie z.B. Absorptionskältemaschinen, zu nutzen stellt aus ökologischen und ökonomischen Aspekte eine weitere sehr interessante Alternative zu konventionellen Kältebereitstellung dar. Zum Thema Absorptionswärmepumpen wird an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen, wie beispielsweise (Furukawa, 1981; Heyse and Hafner, 2013; IEA, 2014b; Jensen et al., 2015a, 2015b; Kim et al., 2013, 2010; Rieberer et al., 2015; Watanabe, 2013):

- (Furukawa, 1981) erläutert wie Absorptionswärmepumpen bei Temperaturen von 5°C bis 150°C arbeiten, um Abwärme aus der Industrie zurückzugewinnen.
- (Kim et al., 2010) präsentiert einen Aufbau eines HTWP-Systems mit geothermischem Wasser als Quelle.
- (Heyse and Hafner, 2013) vom SINTEF Energy Research in Trondheim (Norwegen) beleuchtet insbesondere die Möglichkeiten der Absorptionswärmepumpen zur Erzeugung von Temperaturen über 100 °C mittels industrieller Abwärme bei niedrigeren Temperaturen.
- (Watanabe, 2013) beschreibt eine Absorptionswärmepumpe zur Dampferzeugung (120°C) mittels Abwärme Rückgewinnung (Heisswasser 80°C).
- (Kim et al., 2013) untersuchte die Betriebseigenschaften einer Hybrid HTWP bestehend aus einer Kombination aus Kompressions- und Absorptionswärmepumpe mit Abwärme. Verwendet ein Gemisch aus NH₃ und H₂O als Arbeitsfluid.
- (Jensen et al., 2015a, 2015b) stellt eine Hybrid-Hochtemperaturwärmepumpe vor die in der Lage ist, Vorlauftemperaturen von bis zu 150°C und Temperaturhübe bis 60 K zu liefern.
- (Rieberer et al., 2015) beschreibt eine Absorptionswärmepumpe mit Wärmequelle Rauchgas 50°C, Antriebsquelle Prozessdampf 165°C und Wärmesenke Fernwärme 95°C.
- (IEA, 2014b) beschreibt weitere Anwendungen von Absorptionswärmepumpen.

1.5 Prozesswärme in der Industrie

Laut Bundesamt für Statistik gehen in der **Schweiz** rund 19% des gesamten Endenergieverbrauchs an den Industriesektor (Stand 2011). Dies entspricht einer totalen Energiemenge von 164 PJ und ist somit der grösste Energieverbraucher in der Schweiz (Pulfer and Spirig, 2014).

Der Energieverbrauch der Industrie lässt sich wiederum nach Anwendungsarten unterscheiden, wobei der Grossteil durch Verbrennung fossiler Energieträger bereitgestellt wird. Die Abbildung 4 illustriert die Aufteilung des industriellen Energieverbrauchs. Der grösste Teil der fossilen und elektrischen Energie wird benötigt um Prozesswärme bereit zu stellen, d.h. rund 53% (ohne Raumwärme und Warmwasser). Dies entspricht einer Energie von 87 PJ (= 53% x 164 PJ).

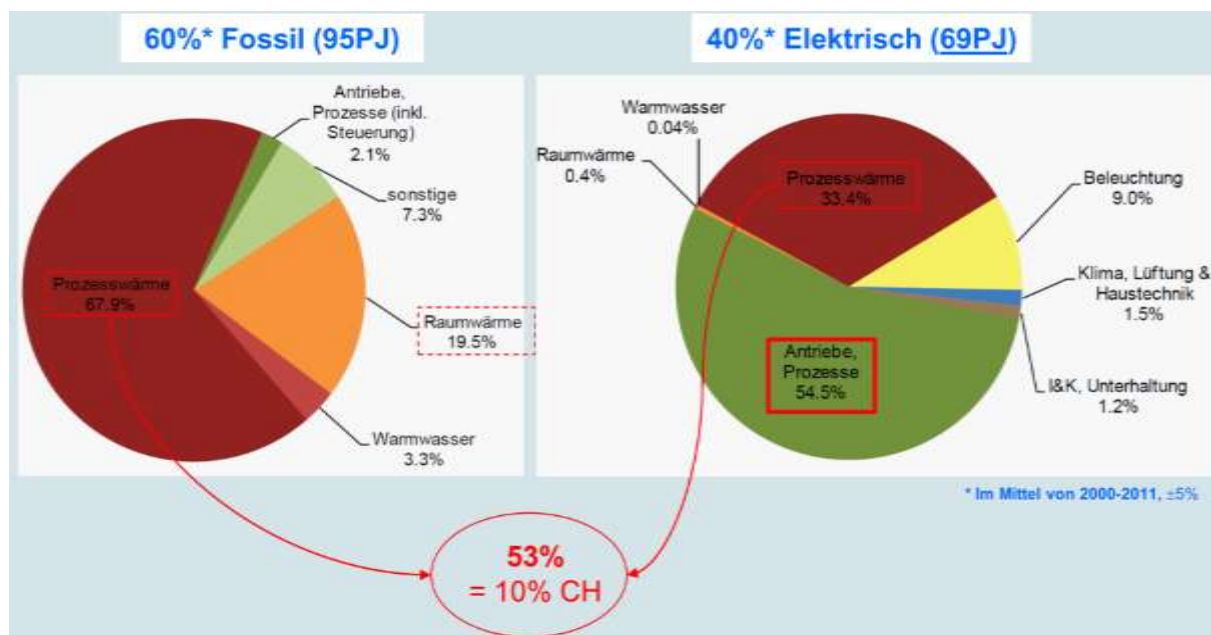


Abbildung 4: Einteilung des industriellen Energieverbrauchs in der Schweiz nach Anwendungsbereich (Stand 2011) (Pulfer and Spirig, 2014)

In **Deutschland** war die Industrie 2015 mit einem Endenergieverbrauch von 2'576 PJ für 29% des gesamten Endenergieverbrauchs verantwortlich (BMWi, 2016). Im Vergleich zu der Schweiz ist der Endenergieverbrauch grob um 16x grösser (= 2'576 PJ / 164 PJ). 53% oder 4'735 PJ der verbrauchten Endenergie wurden für die Wärmeerzeugung (Raumwärme, Warmwasser, Prozesswärme) eingesetzt. Ein Großteil dieser Wärme (1'917 PJ oder rund 40% der Energie für die Wärmeerzeugung) wird in Form von Prozesswärme bei hohen Temperaturen benötigt. Verglichen mit der Schweiz ist der Verbrauch an Prozesswärme sogar um den Faktor 22 grösser (= 1'917 PJ / 87 PJ).

In **Österreich** sind Industrieunternehmen für etwa ein Drittel des Endenergiebedarfs verantwortlich, wobei etwa 74% davon für Prozesswärme benötigt wird, die wiederum zu einem großen Teil aus fossilen Energieträgern gewonnen wird (Drexler-Schmid et al., 2016). Auf der anderen Seite wird die verursachte Abwärme wegen der relativ geringen Abwärme Temperaturen zu wenig genutzt. Um die Abwärme für einen industriellen Prozess nutzbar zu machen, sind Industriewärmepumpen eine effiziente Möglichkeit, welche die Abwärme von 50-80°C auf 100-160°C heben kann (Drexler-Schmid et al., 2016).

In Österreichs Industrie fallen ca. 30% des Nutzwärmebedarfs mit Nutztemperaturniveaus von bis zu 100°C an (Rieberer et al., 2015). Somit könnten theoretisch ca. 228 PJ pro Jahr durch Wärmepumpen mit Nutztemperaturniveaus von ca. 100°C in Österreichs Industrie abgedeckt werden.

Energieverbrauch zur Bereitstellung von Prozesswärme:

- Schweiz: 87 PJ (rund 53% des gesamten Energieverbrauch der Industrie)
- Deutschland: 1'917 PJ (rund 40% der Energie für die Wärmeerzeugung)
- Österreich: 228 PJ (rund 30% des industriellen Nutzwärmebedarfs bis 100°C)

1.6 Anwendungen und Temperaturniveaus

Verfahrenstechnische Prozesse benötigen typisch Temperaturen zwischen 80°C bis 180°C (BFE, 2013). In der Regel fällt ein grosser Teil der in einem Prozess eingesetzten Wärme auf einem (etwas) tieferen Temperaturniveau als Abwärme an (z.B. Kühlkreisläufen, Abwasser, Abwärme von Druckluftkompressoren oder feuchtebeladenen Abluftströmen). Aus energetischer Sicht ist industrielle Abwärme eine sehr wertvolle Wärmequelle, da ihr Temperaturniveau (ca. 20 bis 60°C) deutlich höher ist als z.B. jenes von Umgebungsluft oder Erdreich (Rieberer et al., 2015, 2014).

Somit kann durch den Einsatz von Wärmepumpen zur industriellen Wärmerückgewinnung ein großes, bisher brachliegendes Potential zur Abwärme Nutzung erschlossen und ein signifikanter Beitrag zur Vermeidung von CO₂-Emissionen erreicht werden, wie in Abbildung 5 bildhaft verdeutlicht (Rieberer et al., 2015). Zudem können industrielle HTWP einen wichtigen Beitrag zur Effizienzverbesserung in der Industrie leisten (BFE, 2013).

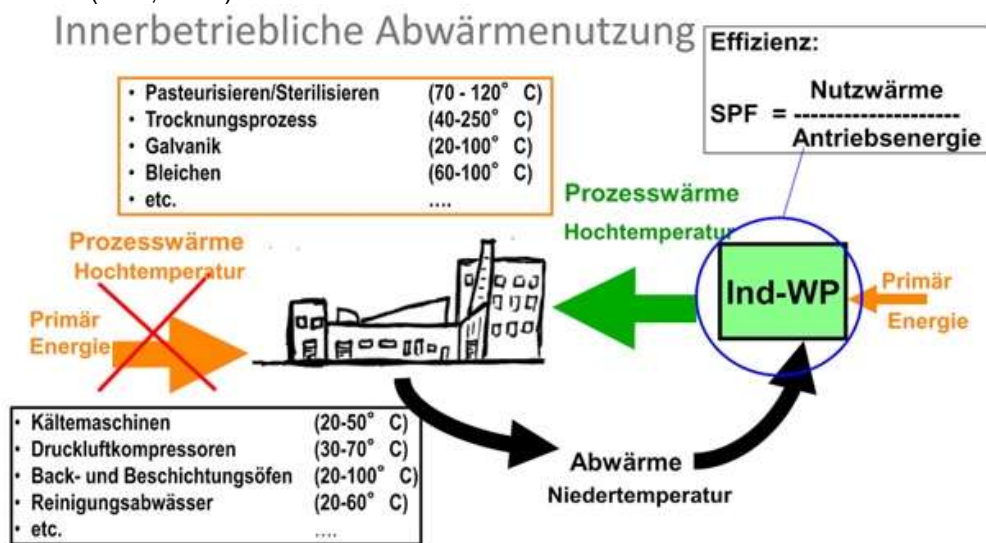


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Prinzips der innerbetrieblichen Abwärme Nutzung mittels Wärmepumpen (Rieberer et al., 2015, 2014).

Die Abbildung 6 zeigt beispielhaft den Verlauf des COP bei veränderlichen Wärmequelle- bzw. Nutztemperaturniveaus (Rieberer et al., 2015). Mit höherem Temperaturniveau der Abwärme werden theoretisch höhere COPs erzielt. Die markierten Werte zeigen den praktisch linear steigenden COP mit höherer Wärmequellentemperatur bei gleichem Temperaturhub von 40K.

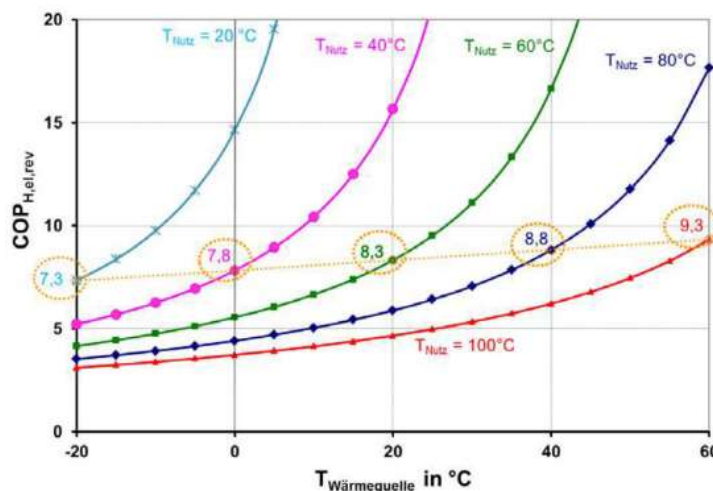
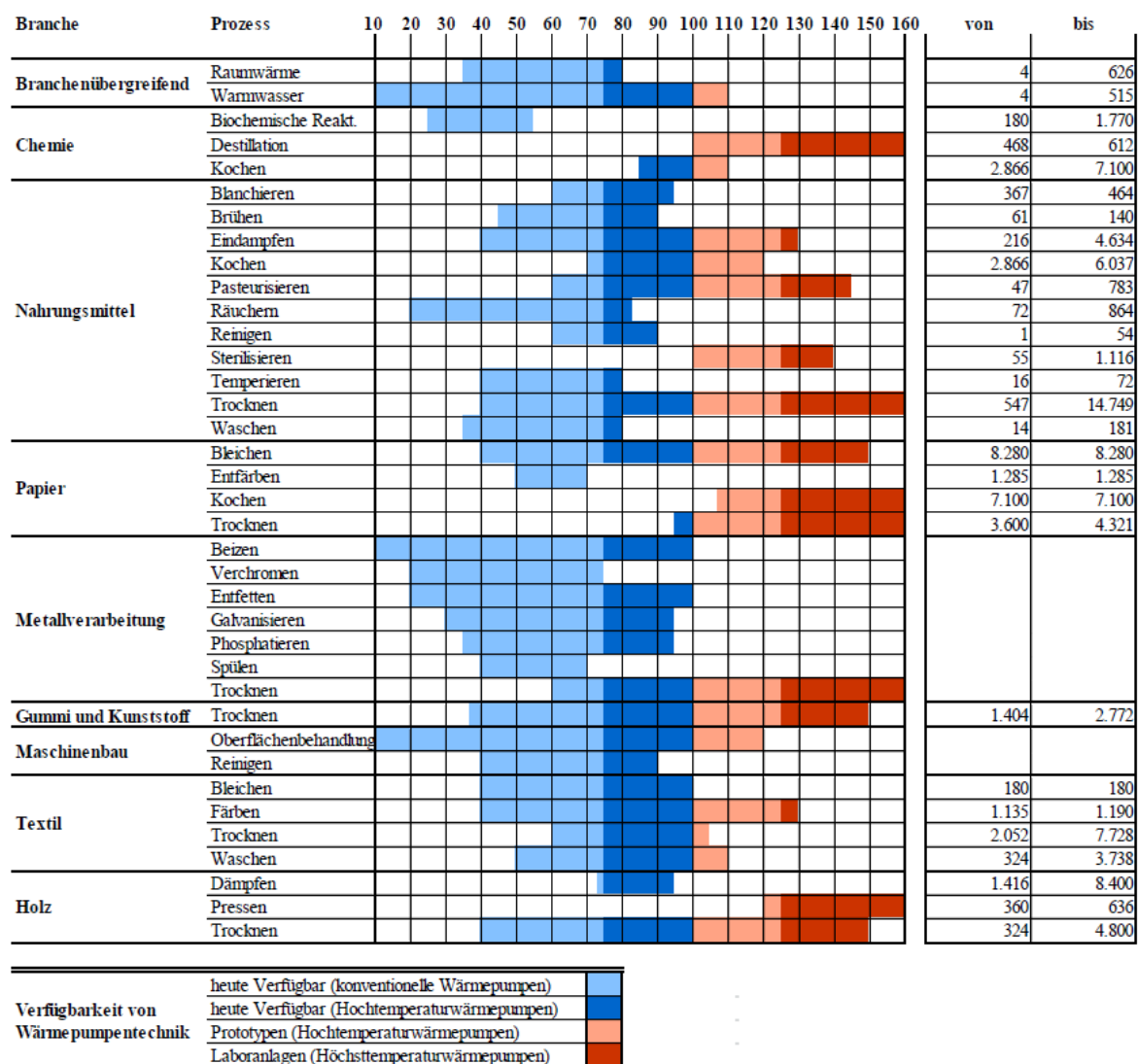


Abbildung 6: Verlauf des COP als Funktion der Nutz- und der Wärmequellentemperatur. Markierte Werte bei gleichem Temperaturhub von 40 K (Rieberer et al., 2015).

Große Potenziale ergeben sich vor allem in der Nahrungsmittel-, der Papier-, der Metall- und der Chemischen Industrie (Wolf and Fahl, 2014). Interessant für den Einsatz von HTWP sind vor allem Wasch- und Trocknungsprozesse, sowie das Pasteurisieren, Eindampfen und Destillieren. Folgende potentielle Anwendungen für HTWP wurden erkannt (Fleckl et al., 2014; Hartl et al., 2015; Lambauer et al., 2012; Ochsner, 2015; Wolf and Fahl, 2014):

- **Papierindustrie:** Abwärme Nutzung zur Prozessdampferzeugung, Wärmequelle: erwärmtes Kühlwasser 60°C, Wärmenutzung: Niederdruckdampf 130°C (Fleckl et al., 2014).
- **Papierindustrie:** Nutzung feuchter Abluft zur Prozessdampferzeugung, Wärmequelle: Abluft 76°C Taupunkttemperatur, 56% rel. Feuchte, Wärmenutzung: Niederdruckdampf 130°C (Fleckl et al., 2014).
- **Trocknung:** gasbeheizte Flugstromtrocknung, Wärmequelle: Feuchte Abluft 98°C, 17% rel. Feuchte, Wärmenutzung: Lufterhitzung von 25°C auf 150°C (Fleckl et al., 2014):
- **Trocknung:** Hochtemperaturwärmepumpe mit R245fa zur Lieferung der Grundwärme an Holztrocknungskammern (200-400 kW), Wärmequelle: Abwärme aus einem Biomassekraftwerk (50-60°C), Wärmesenke: Trocknungsraum (90-120°C), Temperaturhub: 20 bis 60K, erwarteter COP: 5, erwartete Amortisationszeit: 4 bis 5,5 Jahre (Lambauer et al., 2012)
- **Galvanik:** Einsatz von Abwärme aus verschiedenen Prozessen (Kühlsystem, 38°C Wasser) für Entfettungsbäder (<110°C) und Raumheizung, Leistung 200 kW, Kältemittel: R245fa (Lambauer et al., 2012)
- **Metallindustrie:** Lösungsmittelkondensation, Temperaturen von 120 bis 140°C, Kapazität 40 kW, Kältemittel: R245fa (Lambauer et al., 2012).
- **Metallpulverherstellung:** Abwärme aus dem Sinterprozess als Wärmequelle (45°C/90°C, 380 kW Heizleistung, 287 kW Kühlleistung, COP von 4, Typ IWHS 400 ER3) (Ochsner, 2015).
- **Automobilindustrie:** Fertigung von Bauteilen aus Verbundwerkstoffen. Im sogenannten RTM (resin transfer moulding) Verfahren werden in der Serienproduktion die erforderlichen Werkzeuge bis etwa 130°C beheizt und anschließend zum Werkzeugwechsel wieder auf etwa 70°C bis 80°C gekühlt (Hartl et al., 2015).
- **Lebensmittel- und Futtermittelindustrie:** Sterilisation von Produkten in Autoklaven. Diese werden auf etwa 125°C beheizt und anschließend wieder auf rund 30°C bis 50 °C abgekühlt. (Hartl et al., 2015).
- **Kunststoffindustrie:** Fertigung von Spritzgussbauteilen aus Kunststoff. Kunststoffgranulat wird im Extruder auf rund 200°C bis 300 °C erwärmt und in der Spritzgussform anschließend wieder auf 30°C bis 90°C abgekühlt (Hartl et al., 2015).
- **Biomasseverbrennung:** Wärmerückgewinnung in einer Rauchgaskondensationsanlage einer Biomasseverbrennungsanlage von ca. 1 MWth. Der Verdampfer der Wärmepumpe ist direkt im Rauchgasstrom der Pilotfeuerungsanlage (200 kWth) integriert und nutzt das kondensierende Rauchgas als Wärmequelle zwischen 50°C und 60°C (Fleckl et al., 2014).

In der Abbildung 7 sind typischen Betriebstemperaturen von industriellen Wärmeverbrauchern nach Industriezeigen aufgedgliedert. Die Betriebstemperaturen sind jeweils in Bandbreiten angegeben, da sie vom jeweils eingesetzten Verfahren abhängen. Die Temperaturbänder entsprechend der verfügbaren Wärmepumpentechnik eingefärbt. Ein Großteil der aufgeführten Prozesse bis 100°C kann bereits mit der heutigen Wärmepumpentechnik versorgt werden (Wolf et al., 2014). Ab 100°C sind Prototypen von Hochtemperatur Wärmepumpen in der Entwicklung und ab 125°C Laboranlagen in der Erforschung.



Datenquellen: /SolarFoods 2013/, /Lauterbach et al. 2012/, /Mandl, Kapusta 2011/, /Kapusta 2010/, /Reisenbichler 2009/, /Biesl et al. 2008/, /Vogt et al. 2008/, /Aidonis et al. 2005/, /Tech et al. 2003/, /Gloor 2000/, /LfU 2002/, /LfU 2000/, /Layer et al. 1999/, eigene Berechnungen

Abbildung 7: Temperaturen und auf die jeweilige Produktmenge bezogene Wärmeverbräuche industrieller Prozesse in Deutschland (hellblau: heute verfügbare konventionelle Wärmepumpen <70°C, dunkelblau: heute verfügbare Hochtemperatur Wärmepumpen 70-100°C, hellrot: Prototypen von HTWP 100-125°C, dunkelrot: Laboranlagen von Höchsttemperatur Wärmepumpen >125°C) (Wolf et al., 2014).

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick für unterschiedliche Branchen in Österreich, bei welchen Temperaturen Prozesswärme gebraucht wird und welche zum Teil mittels Wärmepumpen bereitgestellt werden könnten. Obwohl viele thermische Produktionsprozesse mit Temperaturniveaus unter 100°C erfolgen, wird die Wärme anstelle von Wärmepumpen dafür meist fossil gedeckt.

Aufgrund des relativ hohen Temperaturniveaus stellt industrielle Abwärme für Wärmepumpen aus exergetischer Sicht eine besonders wertvolle Wärmequelle dar (Rieberer et al., 2015). Meist liegt dabei

das Temperaturniveau mit ca. 30 bis 60°C (siehe Tabelle 2) deutlich über dem von typischerweise genutzten Wärmequellen von Heizungswärmepumpen (Außenluft, Erdreich oder Grundwasser).

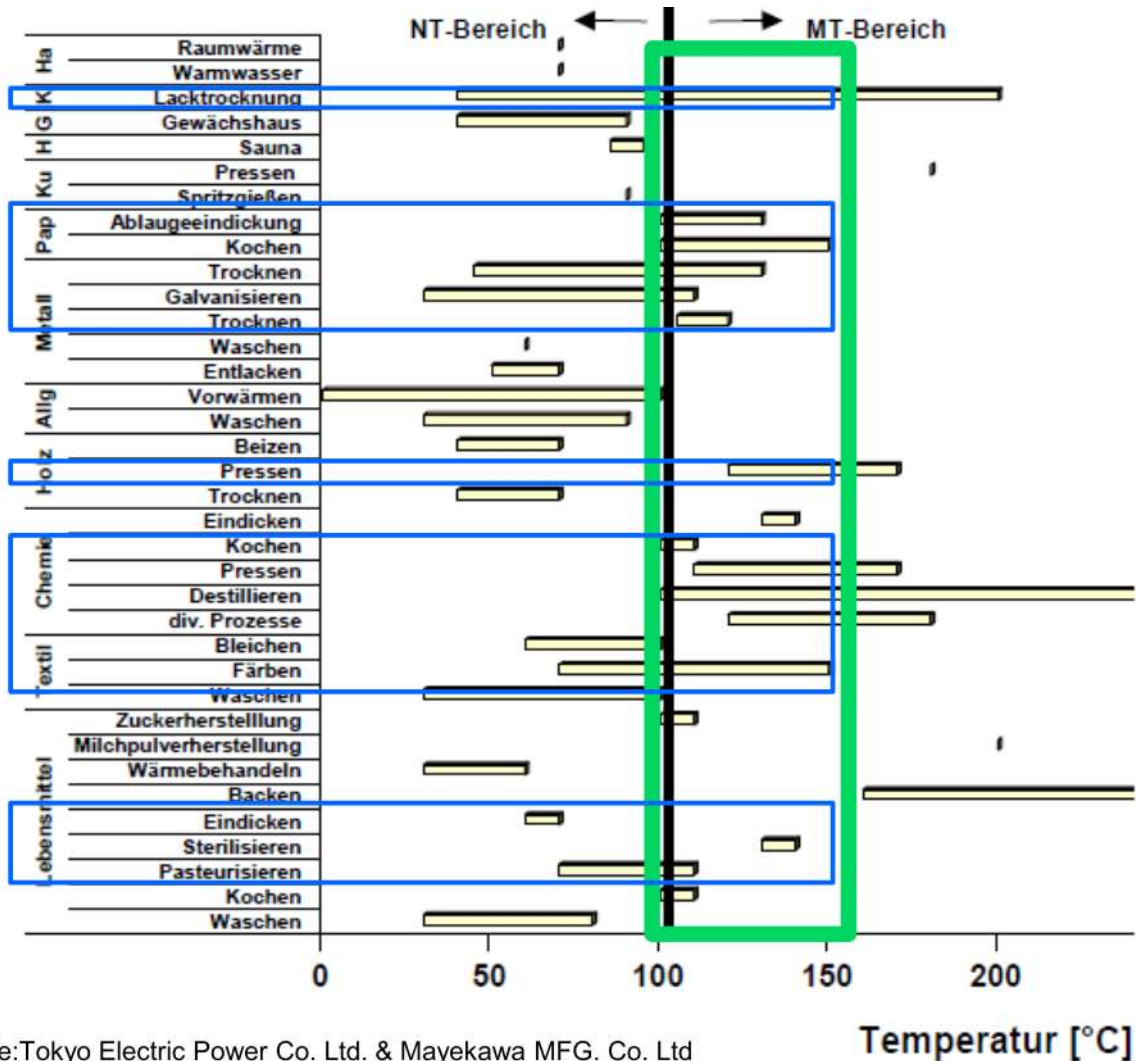
Tabelle 1: Überblick von verschiedenen thermischen Produktionsprozessen mit typischen Prozesstemperaturen für unterschiedliche Produktionsprozesse (Rieberer et al., 2015).

Branche	Beispiele für thermische Produktionsprozesse
Lebensmittel	<ul style="list-style-type: none"> • Erwärmen (20-60°C), • Pasteurisierung/Sterilisierung (70-120°C) • Kochen (100-240°C) • Destillieren (40-100°C) • Trocknen (40-250°C) • Eindampfen (40-170°C) • Waschen (30-60°C) • Aufkonzentrieren (60-70°C) • Backen (160-260°C) • Reinigung (30-70°C) • Raumheizung (20°C)
Metall	<ul style="list-style-type: none"> • Galvanik (20-100°C) • Waschen/Beizen (30-60°C) • Trocknen (60-90°C) • Reinigung (30-70°C) • Raumheizung (20°C)
Papier	<ul style="list-style-type: none"> • Erwärmen (40-80°C) • Kochen (160°C) • Trocknen (110-240°C) • Reinigung (30-70°C) • Raumheizung (20°C)
Textil	<ul style="list-style-type: none"> • Färben (40-130°C) • Waschen/Putzen (40-100°C) • Bleichen (60-100°C) • Reinigung (30-70°C) • Raumheizung (20°C)
Chemie	<ul style="list-style-type: none"> • Erwärmen (~60°C) • Kochen (95-105°C) • Destillieren (110-300°C) • Thermoumformen (130-160°C) • Aufkonzentrierung, Eindicken (125-130°C) • Reinigung (30-70°C) • Raumheizung (20°C)
Holz	<ul style="list-style-type: none"> • Trocknen (50-80°C) • Verleimen (120-180°C) • Lackieren (50-80°C)

Tabelle 2: Beispiele von industrieller Abwärme mit typischen Temperaturniveaus (Rieberer et al., 2015).

Abwärmequelle	ungefähres Temperatureniveau
Rauchgase	50 bis 400 °C
Kaltwassersätze	20 bis 45 °C
Druckluftkompressoren	30 bis 70 °C
Reinigungsabwasser	30 bis 60 °C
Kochprozesse	bis 100 °C
Antriebe	bis 100 °C
BHKWs	ca. 80 °C
Spritzguss	20 bis 80 °C

In Abbildung 8 sind die Nutzttemperaturen zwischen 100°C und 150°C für Industrieprozesse (HT-Bereich) aus Sicht Japan dargestellt (Quelle: Tokyo Electric Power & Mayekawa) (Noack, 2016). Es wird auch hier deutlich, dass in der Nahrungsmittel-, Papier- und Chemieindustrie energieintensive Produktionsprozesse zu finden sind, insbesondere Trocknen, Eindampfen, Destillation, Sterilisieren, Pasteurisieren, Kochen, Pressen, Färben oder Bleichen.



Quelle: Tokyo Electric Power Co. Ltd. & Mayekawa MFG. Co. Ltd

Abbildung 8: Industrieprozesse mit Nutzttemperaturen zwischen 100°C und 150°C (MT-Bereich) (Noack, 2016).

1.7 Potenzial der Wärmepumpentechnologie

Bei der Betrachtung des Potenzials der Wärmepumpentechnologie in der Industrie ist die lieferbare Vorlauftemperatur der wesentliche Parameter (Wolf et al., 2014). Prozesswärme wird in verschiedenen Industriezweigen auf unterschiedlichem Temperaturniveau benötigt, wie Abschnitt 1.6 aufzeigt.

In Abbildung 9 ist das technische Potenzial für den Einsatz industrieller Wärmepumpen in **Deutschland** nach Industriezweigen und Temperaturniveaus aufgeschlüsselt dargestellt (Blesl et al., 2014; IEA, 2014a; Lambauer et al., 2012; Wolf et al., 2014). Im Niedertemperaturbereich bis 70°C (d.h. Raumwärme, Warmwasser und Prozesswärme) besteht ein Potenzial von 211 PJ (11% des industriellen Wärmebedarfs in Deutschland), das mit bereits verfügbarer Wärmepumpentechnik erschlossen werden könnte. Bei Temperaturen bis 80°C zeigen Maschinenbau, Automobil-, Nahrungsmittel- und Chemieindustrie ein hohes Potenzial. Diese Temperaturen können auch durch Wärmepumpen mit konventionellen Kältemitteln erreicht werden. Das Gesamtpotential bis 80°C beträgt 272 PJ pro Jahr, was 14.4% des industriellen Wärmebedarfs in Deutschland entspricht. Weitet man die Potenzialbetrachtung bis zu 100°C aus, so kommen noch einmal 226 PJ hinzu, insbesondere dank einer deutlichen Steigerung des Potenzials in der Papierindustrie.

Erweitert man die Temperaturobergrenze auf 140 °C, so steigt das technische Potenzial auf insgesamt 611 PJ pro Jahr. Das sind 31.8% des industriellen Wärmebedarfs und 23.6% des gesamten Endenergiebedarfs in der deutschen Industrie (Wolf et al., 2014). Das zusätzliche Potenzial (weisser Balken in Abbildung 9) besteht hauptsächlich in der Nahrungsmittel- und der chemischen Industrie.

Diese Analyse verdeutlicht das große Potenzial für den Einsatz von Hochtemperatur Wärmepumpen in der Lebensmittel-, Chemie- und Papierindustrie. Der grösste Teil ist für die Pasteurisierung, Sterilisation, Trocknung und Verdickung in der Lebensmittelindustrie, zum Färben von Geweben und Kondensation von Viskosegeweben in der Textilindustrie und zum Schmelzen von Polyethylen und zur Kautschukherstellung in der chemischen Industrie erforderlich (IEA, 2014a).

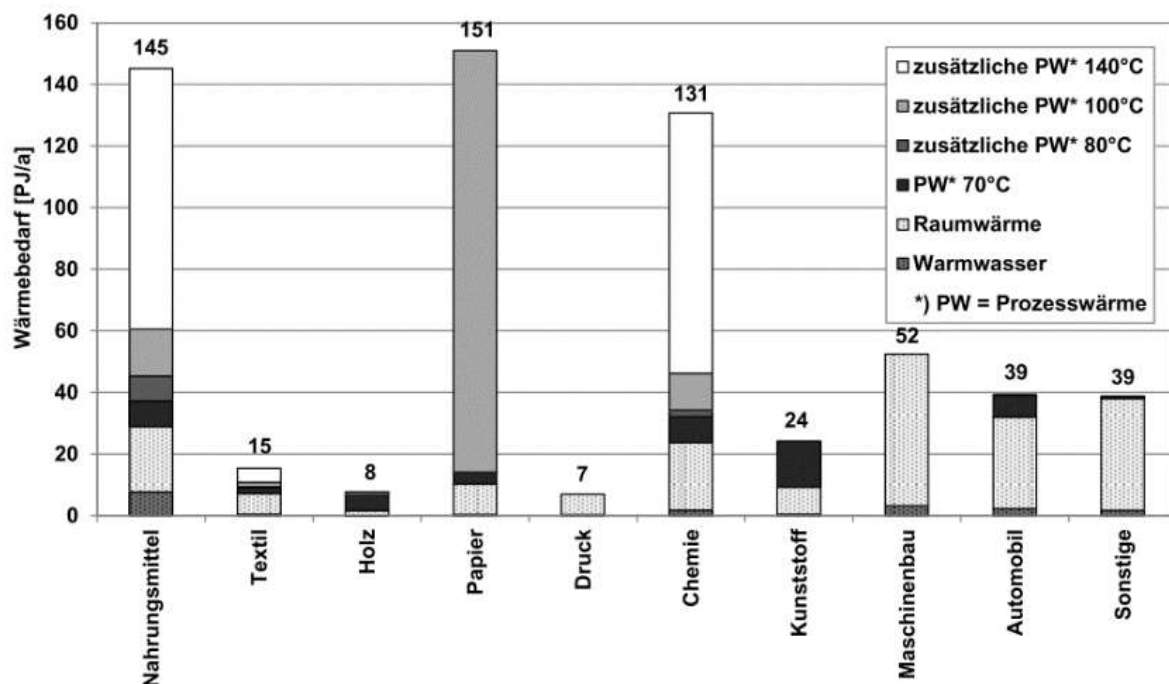


Abbildung 9: Technisches Potential für den Einsatz industrieller Wärmepumpen in Deutschland 2012. Wärmebedarf in PJ pro Jahr aufgeteilt nach Temperaturniveaus (PW: Prozesswärme) und Industriezweigen, (Blesl et al., 2014; IEA, 2014a; Lambauer et al., 2012; Wolf et al., 2014).

Der Energiebedarf für Temperaturen im Bereich von 500°C bis über 1'000°C liegt hauptsächlich in der Metall- (Stahl, Eisen, Guss) und Mineralienindustrie (wie z.B. Zement, Keramik, Erze) (Lambauer et al., 2012) (siehe Abbildung 10).

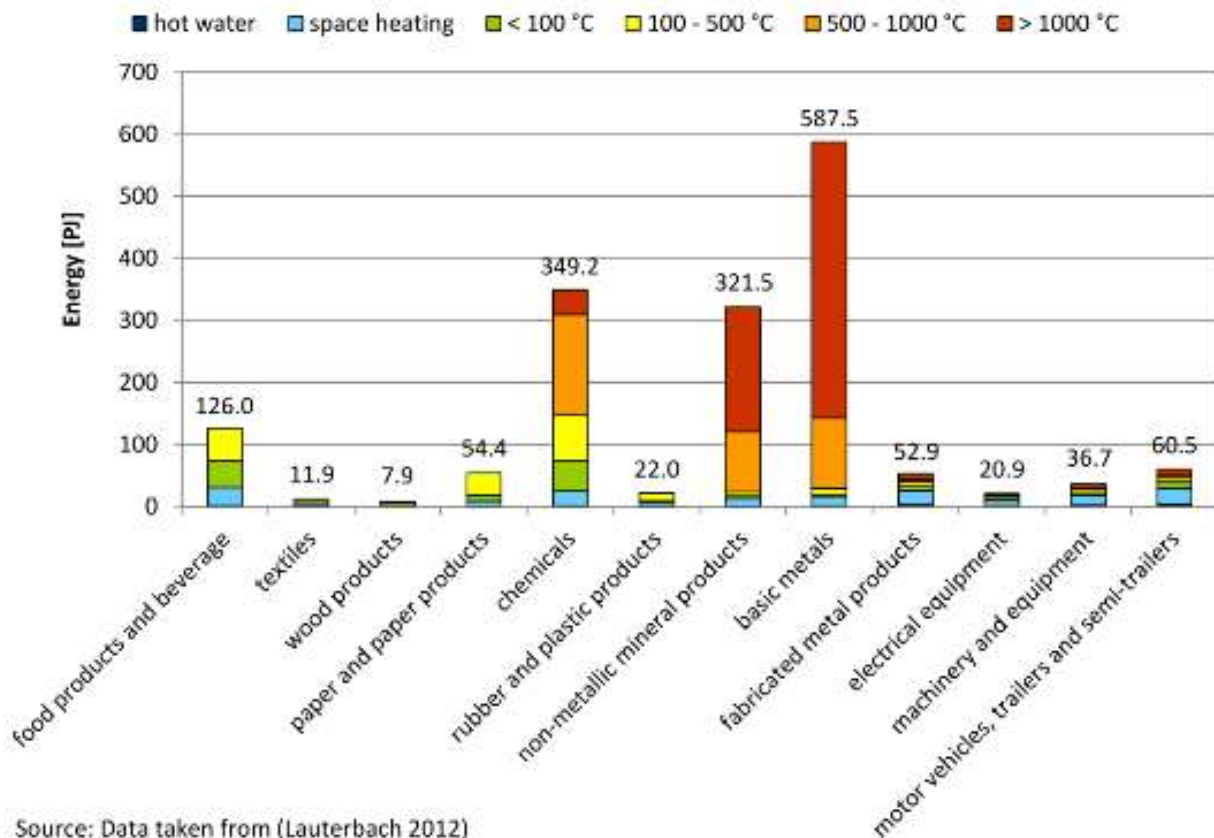


Abbildung 10: Energiebedarf in Deutschland für verschiedene Industriesektoren aufgeteilt nach Temperaturniveau (Lambauer et al., 2012).

In der **französischen Industrie** werden etwa 75% des Endenergieverbrauchs für thermische Zwecke (u.a. Öfen, Reaktoren, Kessel, Trockner) verwendet (Dupont and Sabora, 2009; IEA, 2014a). Der Großteil dieser Wärme wird durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe erzeugt und führt zu großen CO₂-Emissionen. Die Analyse von (Dupont and Sabora, 2009) liefert Wärmerückgewinnungspotentiale pro Industriebereich, die dann auf die gesamte französische Industrie extrapoliert werden.

Die Abbildung 11 illustriert die Verteilung des Wärmebedarfs in Frankreich für die einzelnen Industriezweige und Verwendungszwecke (Anwendungen) aufgeschlüsselt für den Temperaturbereich zwischen 60°C und 140°C. Der totale jährliche Wärmebedarf zwischen 60°C und 140°C wird mit rund 33 TWh (bzw. 119 PJ) angegeben (Bobelin et al., 2012; IEA, 2014a), wobei der Industriebedarf für 120-139°C fünfmal grösser ist als der Bedarf für nur 80°C (EDF, 2015).

Wärme bei 100°C bis 140°C erfordern hauptsächlich die Papier-, Metall-, Kunststoff- und Zementindustrie für die Prozesse Verdunstung, Kristallisation, Konzentration und Destillation. Im Gegensatz dazu benötigen die Industriezweige Nahrungsmittel und Getränke, Zucker, Milchprodukte und Transportgeräte vor allem Wärme zwischen 60°C bis 100°C für Flüssigkeits- und Gasheizung, Trocknen, thermische Behandlung und chemische Reaktion.

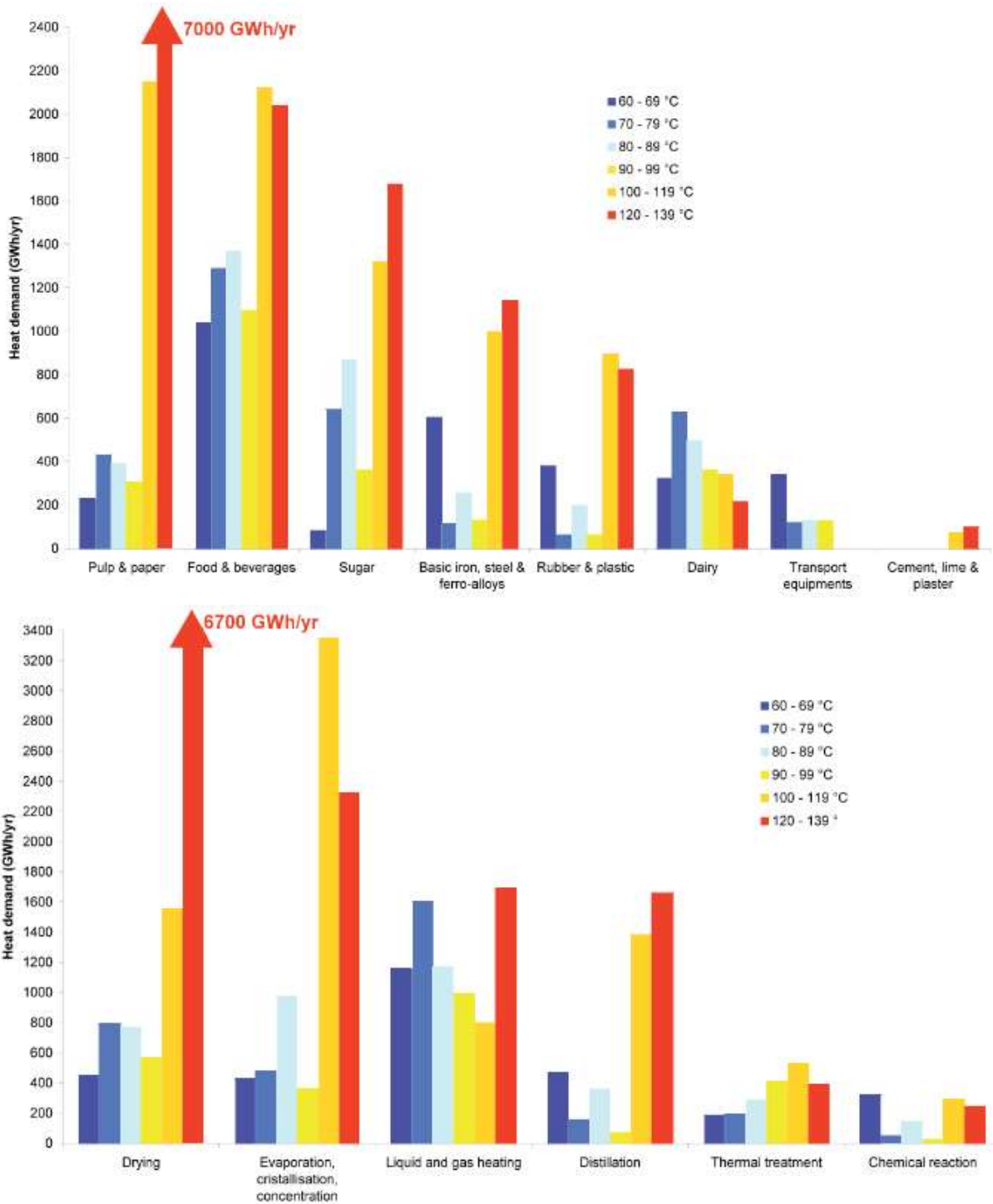


Abbildung 11: Verteilung des Wärmebedarfs (GWh pro Jahr) in Frankreich pro Industriezweig (oben) und Anwendung (unten) für den Temperaturbereich zwischen 60°C und 140°C (Dupont and Sapora, 2009).

In einer **Europastudie** zeigen (Nellissen and Wolf, 2015), welche Temperaturniveaus in welcher Industrie am meisten benötigt werden und was der gesamte Energiekonsum pro Temperaturniveau ist. Als Grundlage dienen statistischen Daten von Eurostat zum Endenergieverbrauch aus 33 Ländern im Jahre 2012. Der totale Wärmeverbrauch der Industrie von 2'000 TWh (7'200 PJ) wird dabei aufgeteilt nach Sektoren und auf die verschiedenen Temperaturniveaus.

Die Abbildung 12 stellt den abgeschätzten Nutzenergiebedarf von etwa 174 TWh (bzw. 626 PJ) in verschiedenen Industriesparten dar, welche für industrielle Wärmepumpen in Europa erreichbar wäre. Das Potenzial für Prozesswärme mit 100-150°C ist in der Lebensmittelindustrie und Papierindustrie am grössten. Auch in der Verarbeitung von Eisen, Stahl und Nichtmetallen und in der Chemieindustrie gibt es Wärmebedarf in diesem Temperaturbereich (Wilk et al., 2016b). 18% des Potentials bzw. 31 TWh (= 18% x 174 TWh) fallen in den Temperaturbereich 100°C bis 150°C, und sind somit im Bereich für HTWP. (Nellissen and Wolf, 2015) prognostizieren, dass die Verfügbarkeit von Hochtemperatur Wärmepumpen mit Vorlauftemperaturen bis 120°C bis 150°C nur noch eine Frage der Zeit ist.

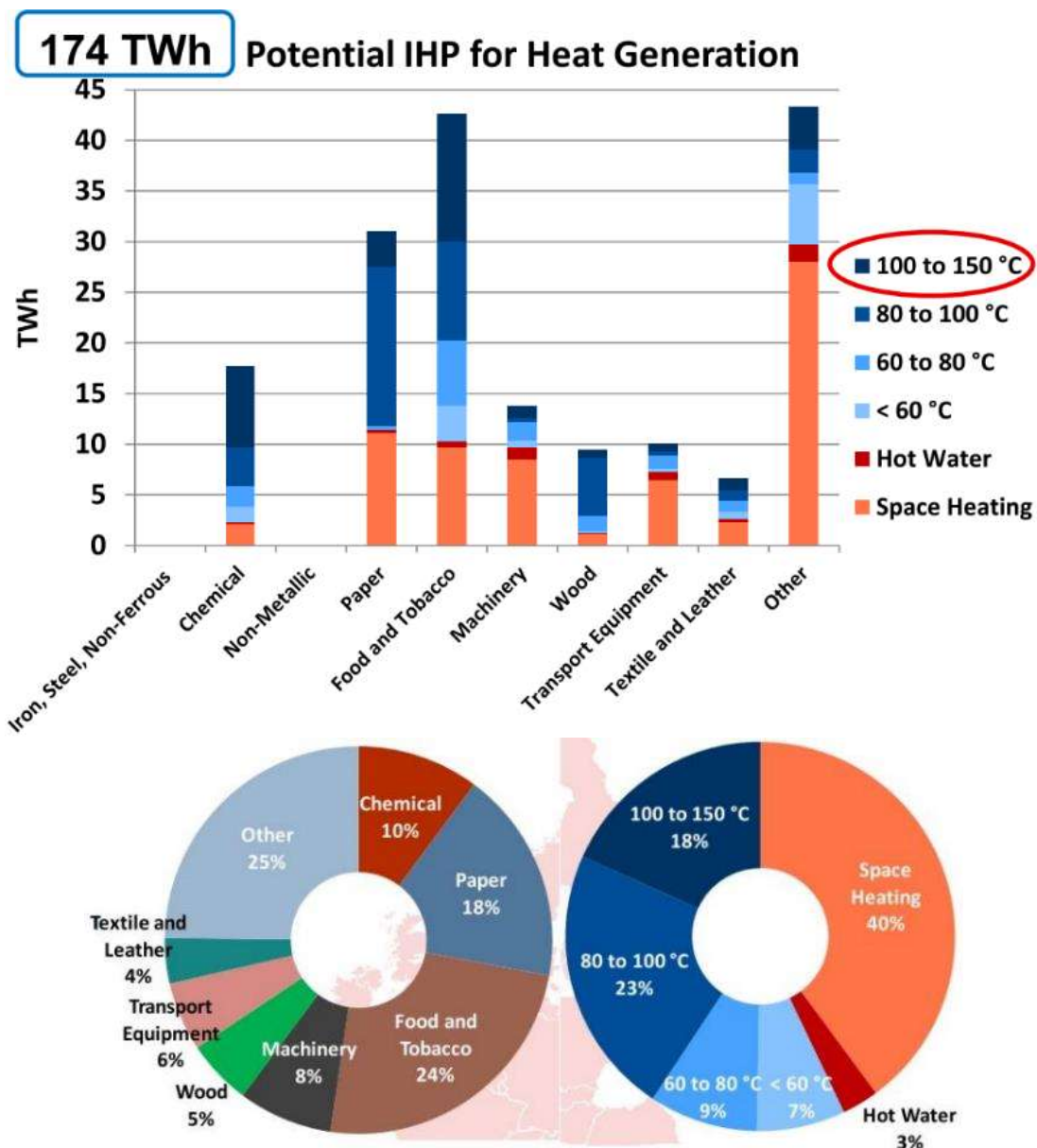
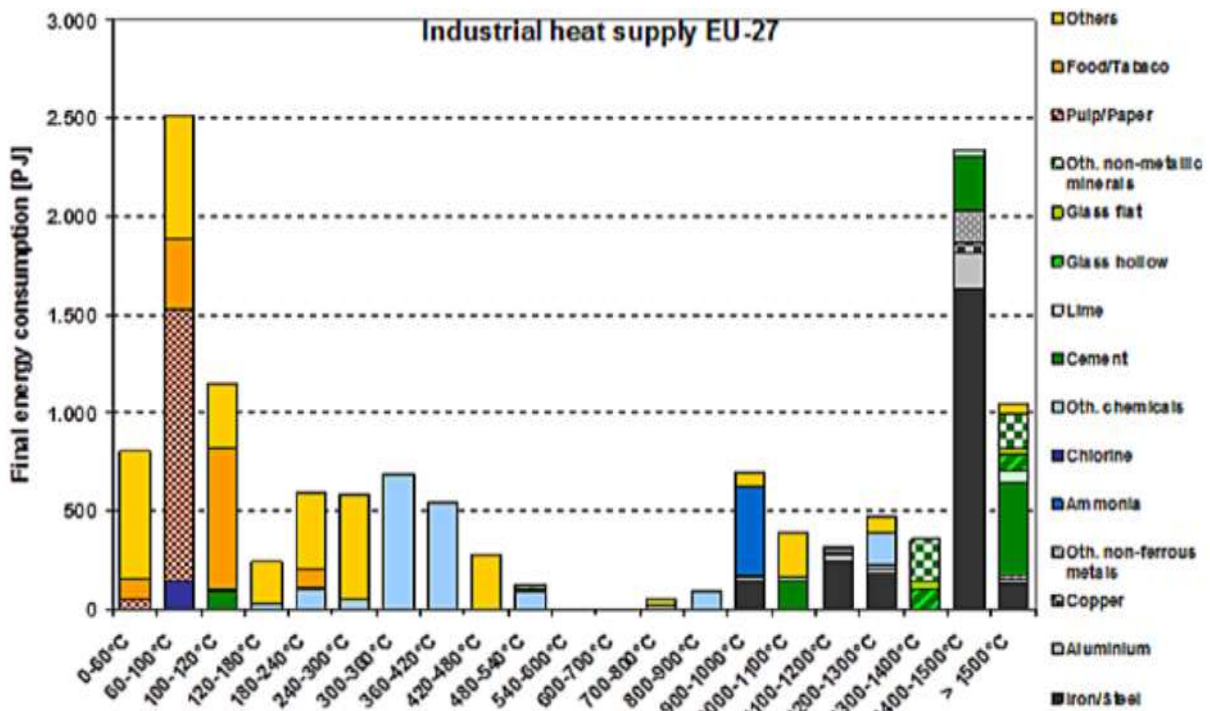


Abbildung 12: Abgeschätztes Potential von 174 TWh (626 PJ) für industrielle Wärmepumpen (IHP) in Europa (Eurostat Daten aus 33 Länder) zur Wärmeerzeugung nach Industriesektor und Temperaturniveaus: Raumheizung, Warmwasser, Prozesswärme (<60°C, 60-80°C, 80-100°C und 100-150°C) (Nellissen and Wolf, 2015).

Die Abbildung 13 zeigt bis 1'500°C auf wie viel Wärme je nach Industriezweig benötigt wird. Diese Resultate stammen von einer Studie des SP Technical Research Institute of Sweden aus **27 EU Ländern** (IEA, 2012). Es wird ersichtlich, dass der Wärmebedarf bei Prozesstemperaturen zwischen 60 und 120°C (Papier, Food) sowie >1'400°C (Eisen, Stahl, Zement) besonders signifikant ist. Es ist deshalb besonders erstrebenswert, die benötigte Prozesswärme im Temperaturbereich von 0 bis 120°C mittels Wärmepumpen zu erzeugen.



Source: SP Technical Research Institute of Sweden

Abbildung 13: Wärmebedarf von 27 EU Länder aufgeschlüsselt nach Temperaturen und Industriezweige (IEA, 2012).

1.8 Hemmnisse der Verbreitung von HTWP

Trotz des grossen ökologischen Potentials gibt es für die Verbreitung von Industriewärmepumpen Hemmnisse. (Jakobs, 2010; Jakobs et al., 2010; Rieberer et al., 2014) geben folgende Gründe an:

- Geringer Bekanntheitsgrad und fehlendes Know-how hinsichtlich der Wärmepumpentechnik in der Industrie, in Beratungsfirmen und Versorgungsunternehmen.
- Skepsis aufgrund mangelnder Erfahrung (Risiken hinsichtlich der Betriebs- und Produktionssicherheit)
- In der Regel sind „maßgeschneiderte“ Anlagen notwendig, was eine prozessspezifische Auslegung und grössere Investitionen bedeutet.
- Aufwendige und kostenintensive Einbindung in bestehende Systeme.
- Die geforderte Amortisationszeit ist meist < 3 Jahre (zum Vergleich Prozesstechnik ≤ 2 Jahre, Gebäude/Heizung ≤ 6-8 Jahre). Mit steigenden Energiepreisen werden industrielle Amortisationszeiten leichter erreichbar (Relation Strom / Gaspreis)
- Das geforderte Temperaturniveau ist meist zu hoch für konventionelle Wärmepumpen (realisierbares Temperaturniveau für viele Anwendungen bislang noch zu gering)
- Konkurrenz durch konventionelle Wärmerückgewinnung, konkurrierende Technologien zur Abdeckung höherer Temperaturbereiche ist bereits installiert

Im (IEA, 2014a) Report aus Frankreich werden zudem folgende kommerzielle Barrieren angegeben

- Der Mangel an Wissen und Erfahrung mit Wärmepumpen
- Negative Wahrnehmung von Wärmepumpen aufgrund schlecht konzipiert Modelle früh in ihrem Einsatz
- Volatile Energiepreise
- Ein weiteres Hemmnis bildet die Verfügbarkeit von Kältemitteln.

Auch in Österreich liegen die größten Hemmnisse bei der Marktdurchdringung von Industriewärmepumpen (> 50 kW thermische Leistung) im informatorischen Bereich (Hartl et al., 2016). Die Tabelle 3 fasst die fördernden und hemmenden Faktoren für die Marktentwicklung von Industriewärmepumpen in Österreich zusammen.

Tabelle 3: Fördernde und hemmende Faktoren für die Marktentwicklung von Industriewärmepumpen in Österreich (Hartl et al., 2016).

	endogen	exogen
fördernd	<ul style="list-style-type: none"> • Förderungen der KPC für den gewerblichen Bereich • Pilot- und Demonstrationsanlagen für innovative Konzepte • Hohe Effizienz durch Anlagen auf Basis von Abwärmenutzung 	<ul style="list-style-type: none"> • Aktuell niedrige Strompreise • Aktuell niedriges Zinsniveau
hemmend	<ul style="list-style-type: none"> • Mangelnde Vernetzung der Akteursgruppen Produzenten, AnlagenplanerInnen und -errichterInnen und AnwenderInnen • Informationsmangel bezüglich technisch und ökonomisch umsetzbare Anwendungspotenziale 	<ul style="list-style-type: none"> • Zurückhaltendes Investitionsumfeld seit 2008 (restriktive Kreditvergabe) • Anhaltend niedriger Öl- und Gaspreis seit Herbst 2014

Der Bekanntheitsgrad der technischen Möglichkeiten und der wirtschaftlich umsetzbaren Anwendungspotenziale sind bei den relevanten Akteuren gering. Der Einsatz von grossen und sehr grossen Heizungswärmepumpen erfolgt meist projektspezifisch. Deshalb ist die Vernetzung von Anwender, Investoren, Anlagenplaner, sowie Wärmepumpenproduzenten in einem sehr frühen Projekt Stadium nötig. Die Errichtung und Kommunikation von Pilot- und Demonstrationsanlagen ist vor allem in innovativen Bereichen von grosser Bedeutung. Schulungen und Weiterbildungsveranstaltungen unterstützen den Diffusionsprozess zusätzlich.

Die Anzahl der installierten HTWP in Europa ist gemäss (Fleckl et al., 2015b), weitgehend unbekannt, da keine Verkaufszahlen von der EHPA (European Heat Pump Association) erhoben werden, und von den Herstellern keine klare Unterscheidung zwischen Kälteanlagen und Wärmepumpen gemacht wird bzw. die Anwendungsgrenze auch fließend ist (Kälteanlagen mit Abwärme Nutzung). Hemmnisse müssen überwunden werden, daher wurden u.a. im Rahmen des IEA bereits drei Annex zum Thema „Industrielle Wärmepumpen“ durchgeführt:

- HPP Annex 9 (1990): High Temperature Industrial Heat Pumps
- HPP Annex 21 (1992-1996): Global Environmental Benefits of Industrial Heat Pumps (IEA, 1995)
- HPP Annex 35 (2010-2014): Application of Industrial Heat Pumps (IEA, 2014a)

Im Projekt IEA Annex 35⁴ „Application of Industrial Heat Pumps“ wurden insgesamt 150 „Best-Practice“ Projekte und Case Studies beschrieben (IEA, 2014c). Barrieren für die Umsetzungen wurden wie folgt beschrieben (Fleckl et al., 2015b):

- Mangelndes Wissen zur Integration (Technologie in Kombination mit Prozess Know-How)
- Heiz- und Kühlbedarf auf Prozessebene teilweise unbekannt
- Niedrige ROIs (< 2-3 Jahre) gefordert
- Temperaturbedingte Einsatzgrenzen

(Noack, 2016) fasst die Anforderung für HTWP in die Gruppen Kältemittel, Technologie und wirtschaftliche Aspekte in Abbildung 14 zusammen.

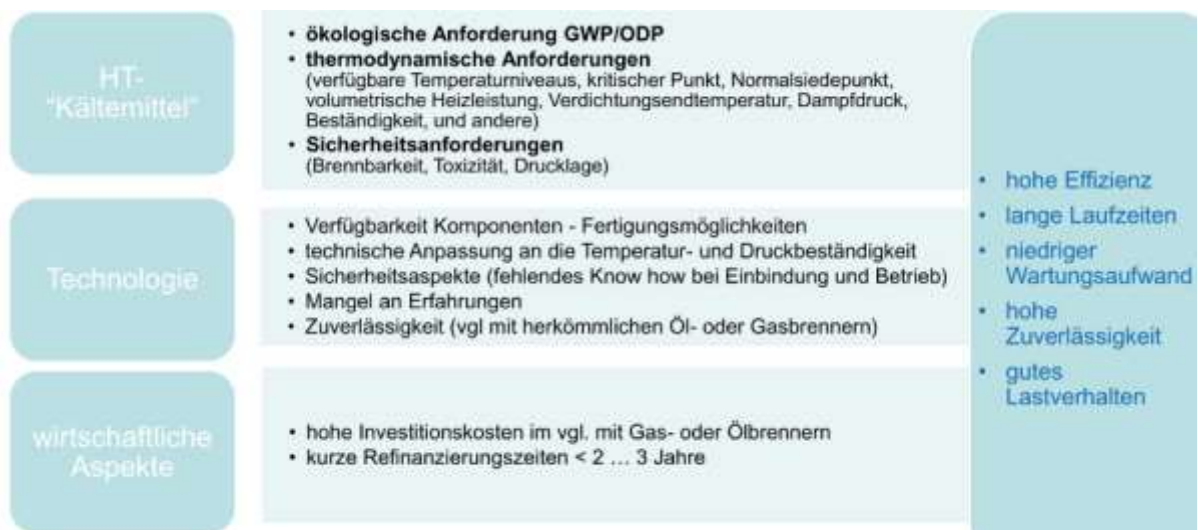


Abbildung 14: Anforderung für Hochtemperatur Wärmepumpen gemäss (Noack, 2016).

⁴ Endbericht IEA Annex 35: <http://www.izw-online.de/annex35/index.php>

2 Stand der Technik

2.1 Produkte auf dem Markt

Das Angebot von Wärmepumpen mit großer Leistung und hohen Vorlauftemperaturen ist in den vergangenen Jahren ständig gewachsen. Die Tabelle 4 präsentiert eine Marktübersicht mit 19 Industrierärmepumpen (von 12 Herstellern), welche mindestens 90°C Vorlauftemperatur liefern. Die Höhe der maximal erreichbaren Vorlauftemperatur wird in erster Linie durch die Wahl des Kältemittels und durch die Wahl des Verdichtertyps bestimmt (Bauder, 1980).

Tabelle 4: Auswahl von Industrierärmepumpen mit Vorlauftemperatur von $\geq 90^\circ\text{C}$ (Blesl et al., 2014; Fleckl et al., 2015b; Wolf et al., 2014).

Hersteller	Produkt	Kältemittel	Max. Vorlauf-temp.	Heizleistung	Verdichter
Kobelco ⁵ (Steam Grow Heat Pump)	SGH 165	R134a/R245fa	165°C	70 – 660 kW	Doppelschraube
	SGH 120	R245fa	120°C	70 – 370 kW	
	HEM-HR90, HEM-90A	R134a/R245fa	90°C	70 – 230 kW	
Hybrid Energy ⁶	Hybrid Heat Pump	R717 (NH ₃)	120°C	0.25 – 2.5 MW	Hubkolben
Mayekawa ⁷	Eco Sirocco	R744 (CO ₂)	120°C	65 – 90 kW	Schraube
	Eco Cute Unimo	R744 (CO ₂)	90°C	45 – 110 kW	
Dürr Thermea ⁸	thermeco2	R744 (CO ₂)	110°C	45 – 2'200 kW	Hubkolben Schraube
Ochsner ⁹	IWDS 330 ER3	R134a/ÖKO1 (R245fa)	105°C	100 – 350 kW	Schraube
	IWHS ER3		95°C	190 – 750 kW	
Combitherm ¹⁰	Sonderanfertigung	R245fa	100°C	20 – 300 kW	Hubkolben
Friothers ¹¹	Unitop 22	R1234ze(E)	95°C	0.6 – 3.6 MW	Turbo (2-stufig)
	Unitop 50	R134a	90°C	9 – 20 MW	
Star Refrigeration ¹²	Neatpump	R717 (NH ₃)	90°C	0.35 – 15 MW	Schraube
GEA Refrigeration ¹³	GEA Grasso FX P 63 bar	R717 (NH ₃)	90°C	2 – 4.5 MW	Doppelschraube
Johnson Controls ¹⁴	HeatPAC HPX	R717 (NH ₃)	90°C	326 – 1'324 kW	Hubkolben
	HeatPAC Screw	R717 (NH ₃)	90°C	230 – 1'315 kW	Schraube
	Titan OM	R134a	90°C	5 – 20 MW	Turbo
Mitsubishi ^{15,16}	ETW-L	R134a	90°C	340 – 600 kW	Turbo (2-stufig)
Viessmann ¹⁷	Vitocal 350-HT Pro	R1234ze(E)	90°C	148 – 223 kW	Hubkolben (2-3-stufig)

Die Wärmepumpenhersteller arbeiten daran, den Markt für Industrierärmepumpen mit ihren Produkten zu erschliessen. Kobelco, Hybrid Energy, Mayekawa, Dürr Thermea, Ochsner und Combitherm verfügen über Maschinen, welche 100°C Vorlauftemperatur erreichen können mit Verdampfungstemperaturen bis etwa 60°C (Fleckl et al., 2015b). Das Leistungsspektrum der angebotenen Wärmepumpen verteilt sich über einen grossen Bereich von 20 kW bis 20 MW. Als Kältemittel werden hauptsächlich R245fa (ÖKO1), R717 (NH₃), R744 (CO₂), R134a oder R1234ze(E) eingesetzt.

⁵ http://www.kobelco.co.jp/products/standard_compressors/heatpump/sgh/

⁶ www.hybridenergy.no

⁷ www.mayekawa.com

⁸ www.durr-thermeco2.com/de/hochtemperatur-waermepumpen

⁹ www.ochsner-energietechnik.com/baureihe-iwwhs-iswhs-iwwhss-iswhss

¹⁰ www.combitherm.de

¹¹ www.friothers.com/de/produkte/unitop

¹² www.star-ref.co.uk/our-products/heatpump/heatpump-brochure.aspx

¹³ <http://www.gea.com/de/products/gea-fx-gc-heat-pump.jsp>

¹⁴ <http://www.sabroe.com/en/products/chillers-and-heat-pumps/heatpac-hpx/>

¹⁵ www.mhi-global.com/products/detail/water_to_water_heat_pump.html

¹⁶ <http://www.mhia.com/products/heat-pumps/etw>

¹⁷ www.viessmann.ch/de/gewerbe/waermepumpe/grosswaermepumpen/vitocal-350-ht-pro.html

Kompressionswärmepumpen mit NH₃ können Temperaturen bis zu 90°C erreichen, mit R245fa bis zu 120°C (SGH 120). CO₂-Wärmepumpen sind besonders effizient, um Wasser zu erwärmen und können Temperaturen bis 90°C erreichen. Als Ersatzstoffe von R134a werden R1234yf und R1234ze(E) als viel versprechend angesehen. R1234ze(Z) ist als Ersatz von R245fa attraktiv. Die Abbildung 15 zeigt die auf dem Markt verfügbaren industriellen HTWP sortiert nach deren maximaler Vorlauftemperatur und Heizleistung (logarithmisch aufgetragen). Die meisten HTWP erreichen Vorlauftemperaturen von 90°C bis 95°C. Mit 120°C stellen die Kompressionswärmepumpe Kobelco SGH 120 und der Wärmepumpenheissluftherzeuger Mayekawa Eco Sirocco (mit überkritischem CO₂) den industriellen Benchmark dar. Bei Kobelco SGH 165 (weisser Balken) handelt es sich um einen Wärmepumpendampferzeuger, der durch eine Wärmepumpe 120°C Dampf generiert und den Dampf über einen Brüdenverdichter auf 165°C komprimiert. Die Hybrid Wärmepumpe von Hybrid Energy AS arbeitet nach dem Absorptionsprinzip (grauer Balken).

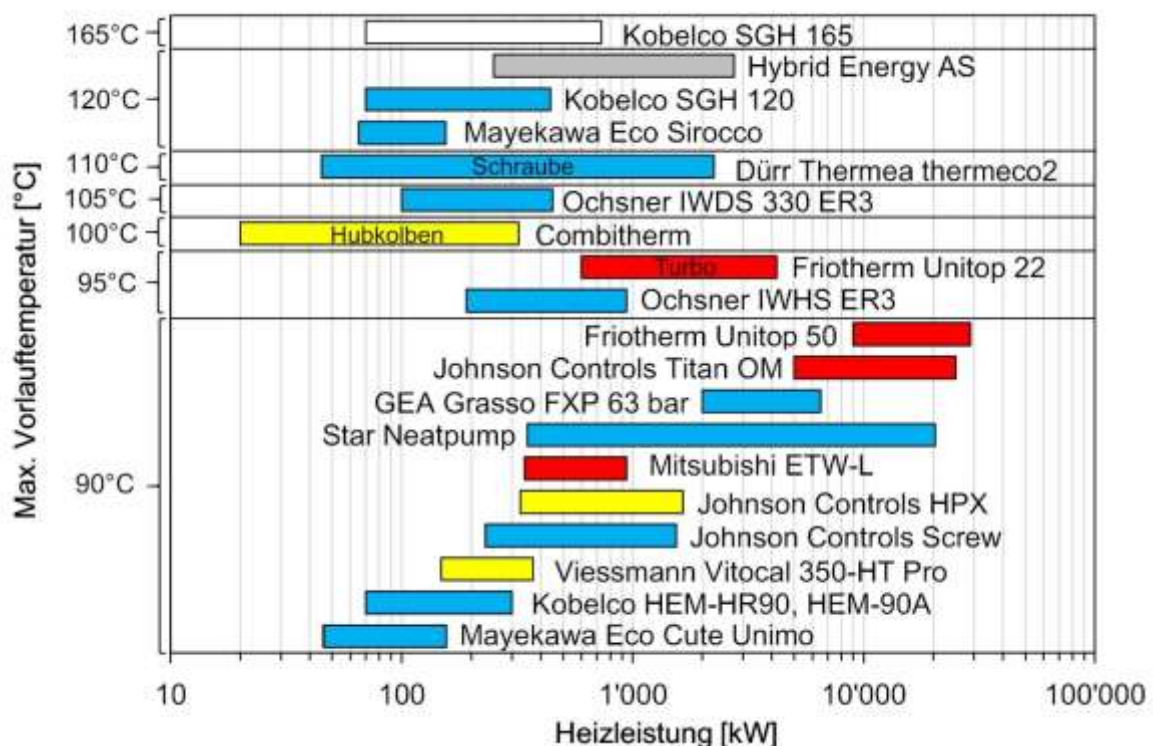


Abbildung 15: Auf dem Markt verfügbare HTWP sortiert nach maximaler Vorlauftemperatur und Heizleistung (gelb: Hubkolben, blau: Schraube, rot: Turbokompressor, weiss: Wärmepumpendampferzeuger, grau: Absorptionswärmepumpe).

Die eingesetzten Kompressoren sind in Abbildung 15 farblich gekennzeichnet. Als Verdichter kommen einwellige (Emerson, Ochsner, Durr Thermea) oder zweiwellige Hochdruckschraubenverdichter (GEA Refrigeration, Kobelco), 2-stufige Turbokompressoren (Friotherm, Mitsubishi) und mehrere parallelgeschaltete Hubkolbenkompressoren (Combitherm, Viessmann) zum Einsatz. Für Hochtemperaturanwendungen müssen die Kältemittelverdichter in der Lage sein, hohe Druckdifferenzen zu überwinden (Klein, 2009).

Tendenziell beherrschen Hubkolbenverdichter kleinere Leistungen, grosse Leistungen Turboverdichter und dazwischen liegen die Schraubenverdichter (Bauder, 1980).

Die Auswahl des Öls erfolgt in erster Linie passend zum Kältemittel. Neben der Verträglichkeit und Viskosität ist auch hier die thermische Stabilität von Bedeutung. Eine Verkokung des Öls bei den hohen Druckgastemperaturen gilt es zu verhindern.

Bei Turboverdichtern ist die Druckerhöhung der erzeugten kinetischen Energie des Kältemitteldampfes proportional, also $\Delta p \sim \bar{\rho} \cdot u^2$ mit $\bar{\rho}$ als mittlere Dampfdichte und u als Umfangsgeschwindigkeit des Laufrades (Reinhard, 1997). Die erreichbare Druckerhöhung ist damit der Dampfdichte $\bar{\rho}$ und wegen $\bar{\rho} = (M \cdot R) / (p/T)$ direkt der Molmasse M proportional. Um hohe Drücke zu erzeugen muss die


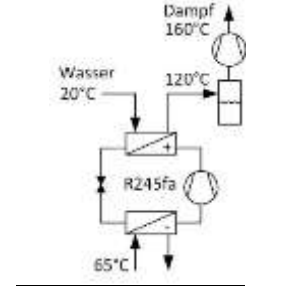

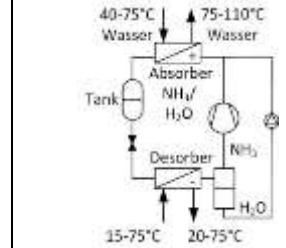

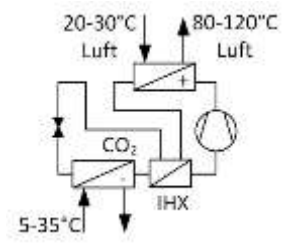

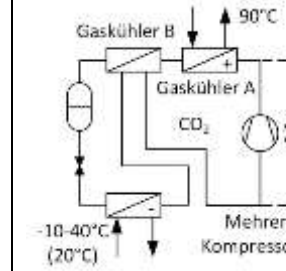

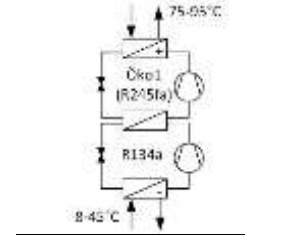

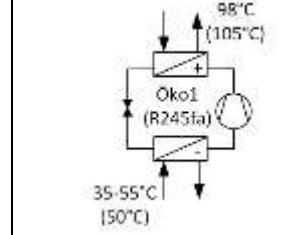
Umfangsgeschwindigkeit des Laufrades oder die Molmasse möglichst hoch sein. Die zulässige Umfangsgeschwindigkeit ist aber begrenzt. Üblich sind Drehzahlen zwischen 4'000 und 25'000 1/min, Extremwerte reichen bis 90'000 1/min (Reinhard, 1997).

Der Turbocor TG310¹⁸ von Danfoss ist seit April 2012 auf dem Markt (IEA, 2012). Dank der Magnetlagerung kann auf den Einsatz von Öl im gesamten Kältemittelkreislauf verzichtet werden. Dadurch reduzieren sich die Reibungs- und Verschleisseffekte auf ein Minimum. Der Turbocor TG310 läuft insbesondere mit dem Kältemittel HFO1234ze(E) (Honeywell Solstice@ze¹⁹) und liefert eine Nennleistung von 65 bis 310 kW mit allen Vorteilen des ölfreien Betriebs.

Die spezifischen Investitionskosten für Industriewärmepumpen (>100 kW) liegen gemäss (Wolf et al., 2014) bei 200 bis 250 Euro pro kW Heizleistung. Dies ergibt für eine 1 MW Anlage somit etwa 250'000 Euro. (Fleckl et al., 2015b) gibt Investitionskosten von etwa 300 bis 800 Euro/kW an für den Einsatz zur Wärmerückgewinnung in Industrieprozessen. In China liegend die Investitionskosten für 0.3 MW Anlagen bei rund 170 Euro/kW (Zhang et al., 2016).

In Tabelle 5 sind die verschiedenen auf dem Markt verfügbaren HTWP zusammen mit dem jeweiligen Kreislaufschema und den erreichten COPs dargestellt. In den folgenden Abschnitten werden diese HTWP (entsprechend dem Hersteller geordnet) näher beschrieben.

Tabelle 5: Fotos, Kreisläufe und erreichte COPs auf dem Markt verfügbarer HTWP (T_Q : Quellentemperatur [°C], T_S : Senkentemperatur [°C], ΔT : Temperaturhub [K], COP: Coefficient of Performance Heating [-]).


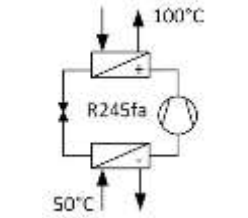

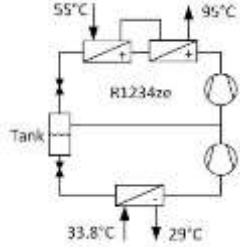

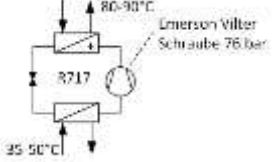

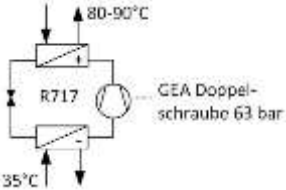

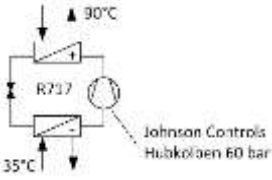

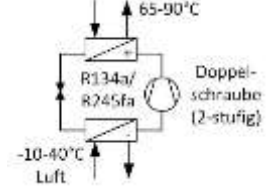

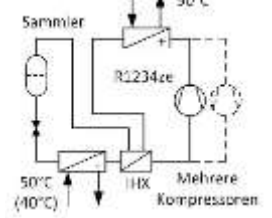

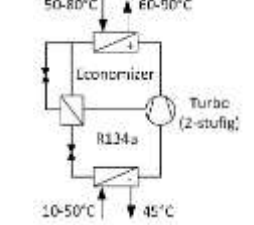
<p>Kobelco SGH 120 / 165</p>  <p>(IEA, 2014a; Kaida et al., 2015; Kuromaki, 2012; Watanabe, 2013)</p>	 <table border="1" data-bbox="475 1182 703 1234"> <thead> <tr> <th>T_Q/T_S (ΔT)</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>65/120 (55)</td> <td>3.5</td> </tr> </tbody> </table>	T_Q/T_S (ΔT)	COP	65/120 (55)	3.5	<p>Hybrid Heat Pump²⁰</p>  <p>(Jensen et al., 2015a, 2015b)</p>	 <table border="1" data-bbox="1136 1144 1407 1234"> <thead> <tr> <th>T_Q/T_S (ΔT)</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>20/95 (75)</td> <td>2.4</td> </tr> <tr> <td>40/100 (60)</td> <td>4.5</td> </tr> </tbody> </table>	T_Q/T_S (ΔT)	COP	20/95 (75)	2.4	40/100 (60)	4.5
T_Q/T_S (ΔT)	COP												
65/120 (55)	3.5												
T_Q/T_S (ΔT)	COP												
20/95 (75)	2.4												
40/100 (60)	4.5												
<p>Mayekawa transkritische CO₂ Wärmepumpe Eco Sirocco</p>  <p>(IEA, 2014a; Mayekawa, 2010; Watanabe, 2013)</p>	 <table border="1" data-bbox="475 1496 703 1583"> <thead> <tr> <th>T_Q/T_S (ΔT)</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>20/100 Luft (80)</td> <td>3.4</td> </tr> <tr> <td>25/120 H₂O (95)</td> <td>2.9</td> </tr> </tbody> </table>	T_Q/T_S (ΔT)	COP	20/100 Luft (80)	3.4	25/120 H ₂ O (95)	2.9	<p>Thermeco₂ HHR1000²¹ mit 6 Hubkolbenverdichter, bis 1100 kW</p>  <p>(Dürr thermea GmbH, 2016; IEA, 2014a; Thermea, 2012)</p>	 <table border="1" data-bbox="1136 1518 1407 1583"> <thead> <tr> <th>T_Q/T_S (ΔT)</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>20/80 (60)</td> <td>3.9-4.3</td> </tr> </tbody> </table>	T_Q/T_S (ΔT)	COP	20/80 (60)	3.9-4.3
T_Q/T_S (ΔT)	COP												
20/100 Luft (80)	3.4												
25/120 H ₂ O (95)	2.9												
T_Q/T_S (ΔT)	COP												
20/80 (60)	3.9-4.3												
<p>Ochsner IWHS 400 ER3 Schraube, 380 kW</p>  <p>(Ochsner, 2015)</p>	 <table border="1" data-bbox="475 1832 703 1886"> <thead> <tr> <th>T_Q/T_S (ΔT)</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>45/90 (45)</td> <td>4.0</td> </tr> </tbody> </table>	T_Q/T_S (ΔT)	COP	45/90 (45)	4.0	<p>Ochsner IWDS 330 ER3 Schraube, 312 kW</p>  <p>(Zauner, 2016)</p>	 <table border="1" data-bbox="1136 1832 1407 1886"> <thead> <tr> <th>T_Q/T_S (ΔT)</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>50/105 (55)</td> <td>2.68</td> </tr> </tbody> </table>	T_Q/T_S (ΔT)	COP	50/105 (55)	2.68		
T_Q/T_S (ΔT)	COP												
45/90 (45)	4.0												
T_Q/T_S (ΔT)	COP												
50/105 (55)	2.68												

¹⁸ <http://www.turbocor.com/uploaded/TG310%20Specifications%20leaflet.pdf>

¹⁹ <https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/product/solstice-1234ze/>

²⁰ <http://www.hybridenergy.no/reference-plants/>

²¹ <http://www.durr-thermeo2.com/de/hochtemperatur-waermepumpen>

<p>Combitherm²²</p>  <p>(Blesl et al., 2014; Wolf et al., 2014)</p>	 <table border="1" data-bbox="478 555 726 616"> <thead> <tr> <th>$T_c/T_s (\Delta T)$</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>50/100 (50)</td> <td>3.1-3.4</td> </tr> </tbody> </table>	$T_c/T_s (\Delta T)$	COP	50/100 (50)	3.1-3.4	<p>Friotherm Unitop 22/22 3'300 kW, 2-stufiger Turbo</p>  <p>(Friotherm AG, 2005; Wojtan, 2016)</p>	 <table border="1" data-bbox="1177 571 1417 622"> <thead> <tr> <th>$(\Delta T \text{ in } ^\circ\text{C})$</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>34/95 (61)</td> <td>3.51</td> </tr> </tbody> </table>	$(\Delta T \text{ in } ^\circ\text{C})$	COP	34/95 (61)	3.51				
$T_c/T_s (\Delta T)$	COP														
50/100 (50)	3.1-3.4														
$(\Delta T \text{ in } ^\circ\text{C})$	COP														
34/95 (61)	3.51														
<p>Star Refrigeration Neatpump²³ NP601 380 kW bis 2.6 MW, Vilter VSSH Schraube 76 bar</p>  <p>(EMERSON, 2012)</p>	 <table border="1" data-bbox="478 810 726 913"> <thead> <tr> <th>$T_c/T_s (\Delta T)$</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>50/90 (40)</td> <td>3-4</td> </tr> <tr> <td>35/80 (45)</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>39/90 (51)</td> <td>4</td> </tr> </tbody> </table>	$T_c/T_s (\Delta T)$	COP	50/90 (40)	3-4	35/80 (45)	5	39/90 (51)	4	<p>GEA Grasso FX P Heat Pump²⁴ Doppelschraube 63 bar</p>  <p>(Dietrich and Fredrich, 2012)</p>	 <table border="1" data-bbox="1177 846 1417 907"> <thead> <tr> <th>$T_c/T_s (\Delta T)$</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>35/80 (45)</td> <td>5.0</td> </tr> </tbody> </table>	$T_c/T_s (\Delta T)$	COP	35/80 (45)	5.0
$T_c/T_s (\Delta T)$	COP														
50/90 (40)	3-4														
35/80 (45)	5														
39/90 (51)	4														
$T_c/T_s (\Delta T)$	COP														
35/80 (45)	5.0														
<p>Johnson Controls SABROE HeatPACT™-HPX²⁵ Hubkolben 60 bar</p>  <p>(Johnson Controls, 2017)</p>	 <table border="1" data-bbox="478 1131 726 1191"> <thead> <tr> <th>$T_c/T_s (\Delta T)$</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>39/90 (51)</td> <td>4.0</td> </tr> </tbody> </table>	$T_c/T_s (\Delta T)$	COP	39/90 (51)	4.0	<p>Kobelco HEM-HR90 Doppelschraube (2-stufig)</p>  <p>(Kuromaki, 2012; Oue and Okada, 2013)</p>	 <table border="1" data-bbox="1157 1131 1428 1211"> <thead> <tr> <th>$T_c/T_s (\Delta T)$</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>17/90 (73)</td> <td>4.5</td> </tr> <tr> <td>35/90 (55)</td> <td>5.8</td> </tr> </tbody> </table>	$T_c/T_s (\Delta T)$	COP	17/90 (73)	4.5	35/90 (55)	5.8		
$T_c/T_s (\Delta T)$	COP														
39/90 (51)	4.0														
$T_c/T_s (\Delta T)$	COP														
17/90 (73)	4.5														
35/90 (55)	5.8														
<p>Viessmann Vitocal 350-HT Pro²⁶</p>  <p>(Viessmann, 2016)</p>	 <table border="1" data-bbox="478 1456 726 1503"> <thead> <tr> <th>$T_c/T_s (\Delta T)$</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>50/90 (40)</td> <td>3.4</td> </tr> </tbody> </table>	$T_c/T_s (\Delta T)$	COP	50/90 (40)	3.4	<p>Mitsubishi ETW-L²⁷</p>  <p>(IEA, 2014a; Watanabe, 2013).</p>	 <table border="1" data-bbox="1177 1456 1417 1503"> <thead> <tr> <th>$T_c/T_s (\Delta T)$</th> <th>COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>50/90 (40)</td> <td>4.1</td> </tr> </tbody> </table>	$T_c/T_s (\Delta T)$	COP	50/90 (40)	4.1				
$T_c/T_s (\Delta T)$	COP														
50/90 (40)	3.4														
$T_c/T_s (\Delta T)$	COP														
50/90 (40)	4.1														

Die meisten Kreisläufe sind 1-stufig und unterscheiden sich insbesondere im verwendeten Kältemittel und Verdichtertyp. Ochsner, Combitherm und Kobelco verwenden R245fa in einem 1-stufigen Kreislauf. Mayekawa und Dürr Thermea setzen auf überkritische CO₂ Kreisläufe, wobei Dürr Thermea mehrere Hubkolbenkompressoren parallel anordnet.

Star Refrigeration, GEA Grasso und Johnson Controls setzen NH₃ ein mit entsprechend optimierten Verdichtern für hohe Drücke, d.h. Schraube 76 bar, Doppelschraube 63 bar und Hubkolben 60 bar. Friotherm und Viessmann verwenden bereits das Niedrig-GWP Kältemittel R1234ze(E), ein potenzielles umweltverträgliches Ersatz-Kältemittel für R134a.

²² www.combitherm.de

²³ <http://www.star-ref.co.uk/our-products/heatpump.aspx>

²⁴ <http://www.gea.com/de/products/gea-fx-p.jsp>

²⁵ <http://www.sabroe.com/en/products/chillers-and-heat-pumps/heatpac-hpx/>

²⁶ www.viessmann.ch/de/gewerbe/waermepumpe/grosswaermepumpen/vitocal-350-ht-pro.html,

²⁷ www.mhi-global.com/products/detail/water_to_water_heat_pump.html

Interne Wärmetauscher (IHX) (Viessmann, Mayekawa) werden eingebaut, um eine genügende Überhitzung des Kältemittels in der Saugleitung vor dem Verdichter sicherzustellen, damit keine flüssige Phase im Kältemittelstrom auftritt. Die zusätzliche Unterkühlung vor der Expansion bis nahe an die Verdampfungstemperatur führt nach der Expansion zu einem geringeren Dampfgehalt, was die Effizienz des Kältekreislaufes steigert, bzw. die Irreversibilität während der adiabaten Drosselung reduziert. Effizienzsteigerungen von 10% bis 25% werden berichtet (Rieberer et al., 2015).

Mehrere parallel geschaltete Kompressoren werden auch bei Viessmann eingesetzt. Mitsubishi optimiert seinen R134a Kreislauf mit einem geschlossenen Economiser und einem 2-stufigen Turbokompressor mit Zwischeneinspritzung.

2-stufige Kreisläufe setzen einzig Friothersm und Ochsner ein. Ochsner baut 2-stufige Kaskaden mit Schraubenverdichtern und R134a in der 1. Stufe und ÖKO1 (R245fa) in der 2. Stufe. Friothersm optimiert den 2-stufigen R1234ze Kreislauf der Unitop Wärmepumpen durch einen Open-Flash-Economiser.

Die Hybridwärmepumpe von Hybrid Energy SA ist ein Spezialfall als Absorptionswärmepumpe, sowie auch der Wärmepumpendampferzeuger SGH 165 von Kobelco mit der Brüdenverdichtung.

Die Abbildung 16 stellt die in Tabelle 5 angegebenen COP Werte für die verschiedenen industriellen HTPW in Funktion des jeweiligen Temperaturhubs dar. Die COP Werte liegen zwischen 2.4 und 5.8 und nehmen mit höherem Temperaturhub tendenziell ab. Der mittlere COP dieser Zusammenstellung liegt bei 3.9 bei einem mittleren Temperaturhub von 57K (Standardabweichungen ± 0.8 COP und ± 15 K).

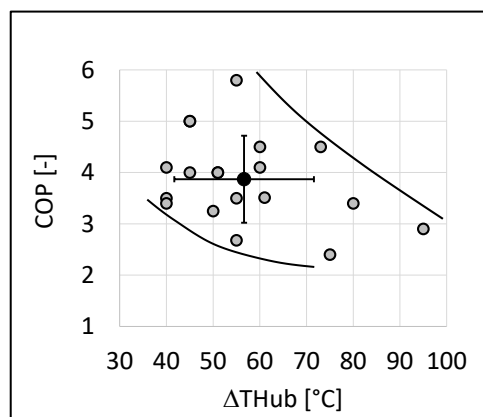


Abbildung 16: COP in Funktion des Temperaturhubs für die Zusammenstellung verschiedener industrieller HTPW
 $COP = 3.9 \pm 0.8$, $\Delta T_{Hub} = 57 \pm 15K$

2.2 Fazit – Stand der Technik

Der Stand der Technik für Hochtemperatur Kompressionswärmepumpen lässt sich wie folgt zusammenfassen. 19 HTPW Modelle (Kompressionswärmepumpen) von 12 Herstellern (Kobe Steel, Hybrid Energy, Mayekawa, Dür Thermea, Ochsner, Combitherm, Friothersm, Star Refrigeration, GEA Refrigeration, Johnson Controls, Mitsubishi, Viessmann) wurden ausfindig gemacht, welche mindestens eine Vorlauftemperatur von 90°C liefern.

Die Kompressionswärmepumpe Kobelco SGH 120 und der Wärmepumpenheissluftherzeuger Mayekawa Eco Sirocco (mit überkritischem CO₂) stellen mit maximal 120°C Vorlauftemperatur den industriellen Benchmark dar.

Als Wärmequelle wird Wasser, Sole, Abwärme oder Abwasser (Wärmerückgewinnung) verwendet. Der Temperaturbereich der Wärmequelle liegt zwischen 17°C und 65°C. Die gemessenen COP Werte für die verschiedenen industriellen HTPW liegen zwischen 2.4 und 5.8 bei einem Temperaturhub von 40K bis 95K. Das Spektrum der Heizleistung reicht von etwa 20 kW bis 20 MW.

Als Kältemittel werden R245fa, R717 (NH₃), R744 (CO₂ überkritisch), R134a oder R1234ze(E) eingesetzt. Im Hinblick auf die Prävention der globalen Erwärmung (F-Gas Verordnung) werden jedoch R-134a und R-245fa in absehbarer Zukunft beschränkt. Daher ist die Entwicklung von alternativen Kältemitteln mit niedrigem GWP erforderlich.

Als Verdichter kommen ein- oder zweiwellige Schraubenverdichter, 2-stufige Turbokompressoren und mehrere parallel angeordnete Hubkolbenkompressoren zum Einsatz.

Die meisten Kreisläufe sind 1-stufig und unterscheiden sich insbesondere im verwendeten Kältemittel und Verdichtertyp. Interne Wärmetauscher werden eingebaut, um eine genügende Überhitzung sicherzustellen. Parallel geschaltete Kompressoren werden eingesetzt, um höhere Leistungen zu erzielen. Kreislauf Optimierungen mit einem geschlossenen Economiser und 2-stufigem Turbokompressor mit Zwischeneinspritzung finden bei Mitsubishi Anwendung. 2-stufige Kreisläufe mit einer Kaskade aus R134a in der 1. Stufe und R245fa in der 2. Stufe von Ochsner, oder mit R1234ze Open-Flash-Economiser von Friothersm werden auch grossmassstäblich eingesetzt.

2.3 Kobelco

In Japan entwickelte ein Konsortium der Unternehmen Kobe Steel Ltd., Tokyo Electric Power, Chubu Electric Power und The Kansai Electric Power zwei Wärmepumpendampferzeuger (Steam Glow Heat Pump Wärmepumpen), die aus Prozessabwärme von 35°C bis 65°C bzw. 70°C gesättigten Dampf mit Temperaturen von 120°C (SGH120) bzw. 165°C (SGH165) produzieren (Rieberer et al., 2015; Schmid, 2013). Seit Mai 2011 vermarktet Kobe Steel diese Wärmepumpendampferzeuger unter dem Brand Kobelco (IEA, 2014a; Kaida et al., 2015; Kuromaki, 2012; Watanabe, 2013). Bevorzugte Einsatzgebiete der Dampferzeuger sind die Sterilisierung von Nahrungsmitteln und Getränken, die Aufkonzentration von Flüssigkeiten und Säften, Trocknungsprozesse und die Destillation von Alkohol (IEA, 2014a). Die Abbildung 17 zeigt die beiden Wärmepumpendampferzeuger SGH120 und SGH165 mit deren Spezifikationen und technischen Leistungsdaten.

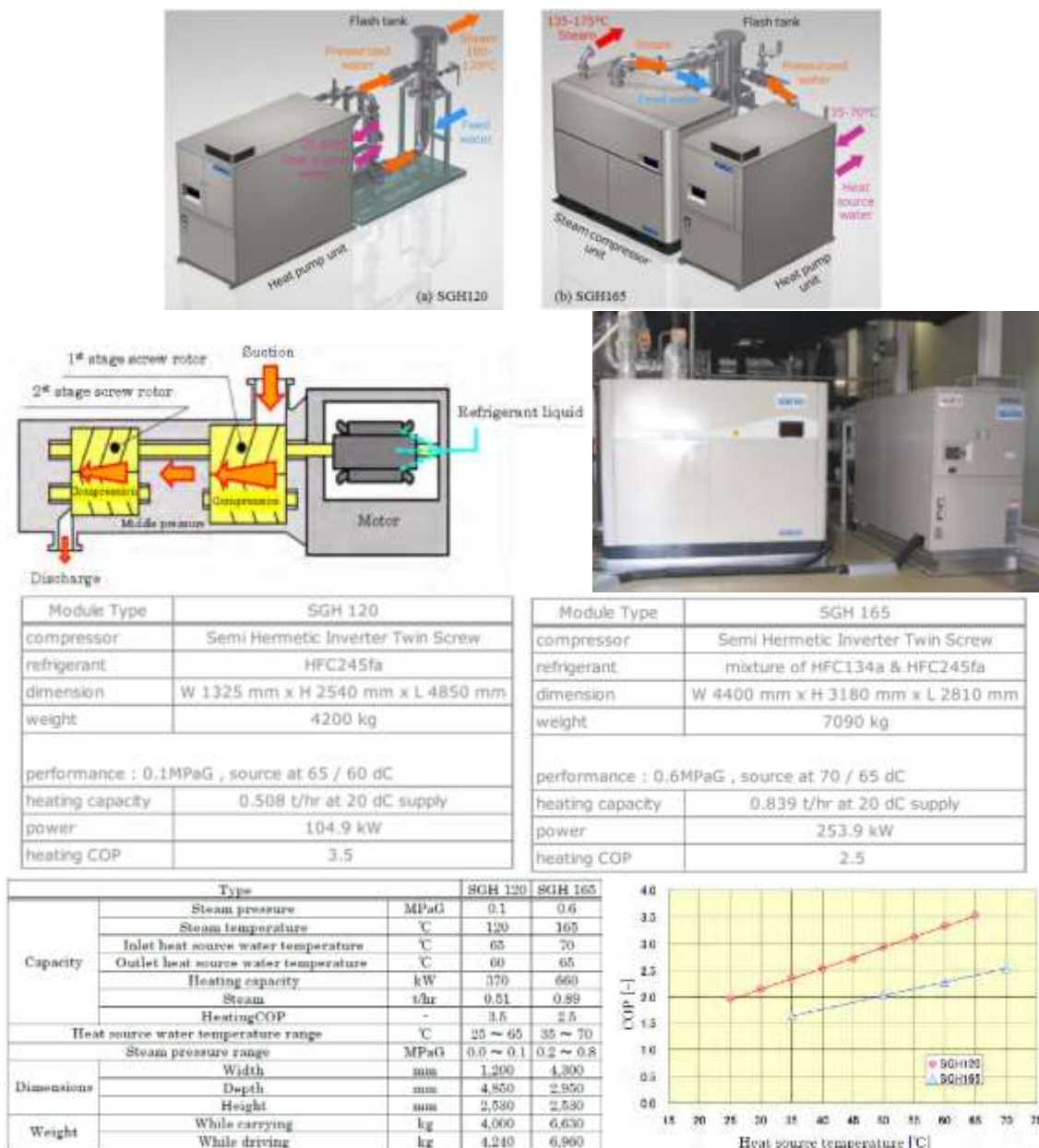


Abbildung 17: Die Wärmepumpendampferzeuger (Steam Glow Heat Pumps) SGH120 und SGH165 von Kobe Steel mit Doppelschraubenverdichter und technischen Leistungsdaten (IEA, 2014a; Kaida et al., 2015; Kuromaki, 2012; Watanabe, 2013).

Beide Modelle SGH120 und SGH165 verwenden einen halbhermetischen zweistufigen Doppelschraubenverdichter, der speziell für hohen Druck und hohe Temperatur entwickelt wurde. Dieser spritzt Kältemittelnebel in den Motor zum Abkühlen (IEA, 2014a). Das Modell SGH165 besteht aus einer Kombination von SGH120, welche 120°C Dampf erzeugt, und einem nachgeschalteten Brüdenverdichter, der den Dampf auf 165°C erhöht. Die Anlage eignet sich speziell zur Überwindung großer Temperaturhübe. Bei einer Abwärme von 70°C werden dabei 0.89 t/h Dampf erzeugt mit einem COP von 2.5 (Betriebspunkt 70°C/165°C) und 660 kW Heizleistung. In Abbildung 18 sind die Kreisläufe der dampferzeugenden Wärmepumpen schematisch dargestellt. Für weitere Informationen zur Betriebsweise der SGH Dampferzeuger sei auf (Kaida et al., 2015) verwiesen.

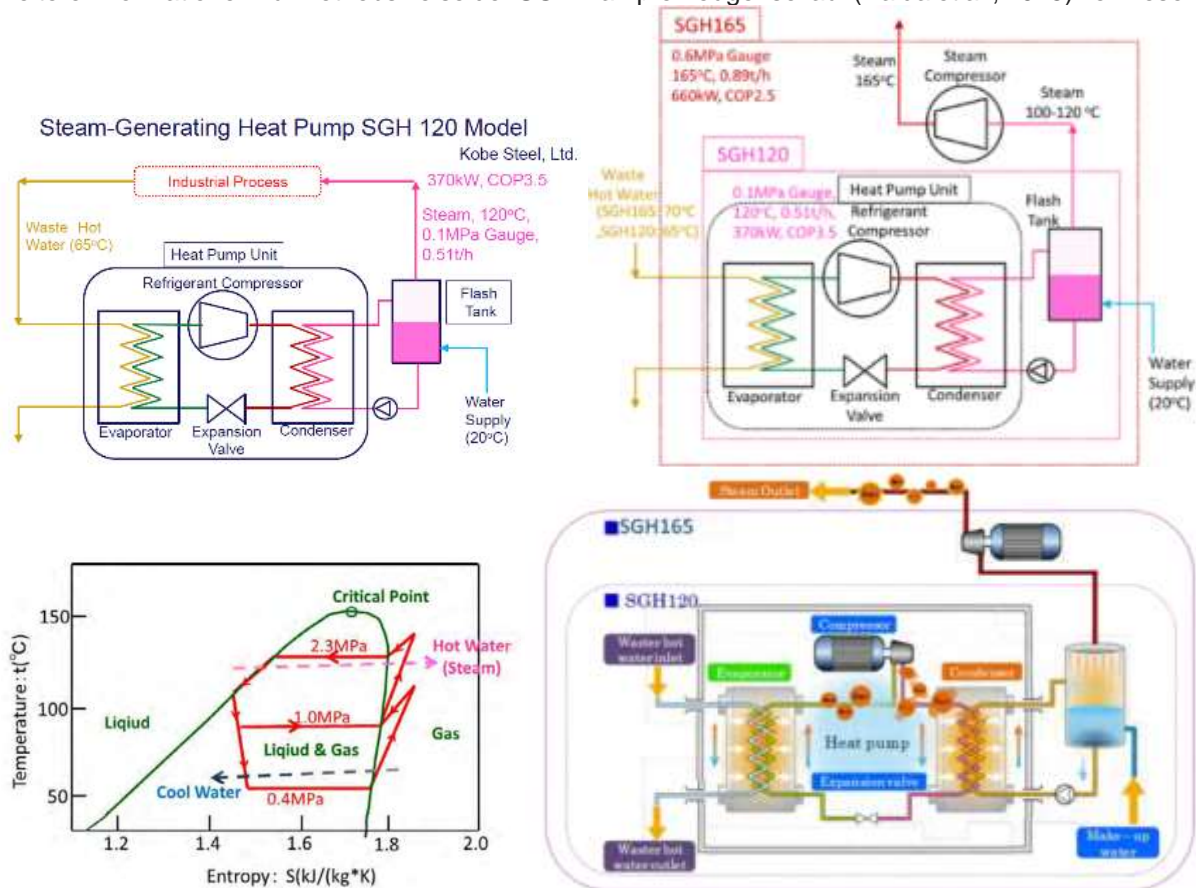


Abbildung 18: Schemas der Wärmepumpendampferzeuger SGH 120 und SGH165 mit Kältemittelmischung aus R245fa und R134a (Kobe Steel, Ltd.) (KOBELCO: SGH Series) (IEA, 2012; Watanabe, 2013), T-s Diagramm des 2-stufigen Kreislaufs mit HFC-245fa (IEA, 2014a).

Das Modell SGH120 erhitzt und verdampft Druckwasser in einem Flash-Tank und erzeugt bei einer Abwärme von 65°C etwa 0.51 t/h 120°C Dampf mit einer Heizleistung von 370 kW und einem COP von 3.5 (Kuromaki, 2012). Beim SGH120 Modell wird HFC-245fa als Kältemittel eingesetzt, in der SGH165 eine Mischung aus HFC-245fa und HFC-134a (IEA, 2012). HFC-245fa ist eine Pentafluorpropan-Verbindung (C3H3F5), die u.a. unter dem Namen Genetron R-245fa von Honeywell am Markt angeboten wird. HFC-245fa hat eine kritische Temperatur oberhalb von 150°C und ermöglicht so einstufig oder zweistufig die Dampferzeugung von über 100°C. Nachteilig ist der hohe GWP-Wert von 1030. Zukünftige Forschungen setzen auf Kältemittel mit niedrigen GWPs, wie HFO-1234ze(Z) und HFO-1234ze(E), welche als alternative Kältemittel für HFC-245fa und HFC-134a gelten.

Unter der Marke Kobelco produziert Kobe Steel auch das Model HEM-90A (Kuromaki, 2012; Oue and Okada, 2013). Die Markteinführung war im Mai 2012. In Abbildung 19 sind die technischen Daten, der Kältekreislauf und eine Skizze des semihermetischen Doppelschraubenverdichters dargestellt. Diese Wärmepumpe liefert bis zu 90°C heisses Wasser aus Umgebungsluft für Anwendungen in der Nahrungsmittel, Getränke-, Automobil- und Chemieindustrie. Das eingesetzte Kältemittel besteht aus

einer Mischung aus R134a und HFC245fa. Mit -10 bis +40°C Luft als Quelle werden Heizleistungen von etwa 70 bis 230 kW erreicht. Die COPs liegen dann (bei 90°C Heisswasser als Senke) im Bereich von 1.7 bis 3.0 (Oue and Okada, 2013). Mit Kühlwasser als Quelle werden COPs von 4.5 (W17/W90) und 5.8 (W35/W90) erreicht (Kuromaki, 2012).



type	HEM-HR90
dimension	W 1,200 mm x L 2,600mm x H 2,100 mm
weight	2,700 kg (transportation) , 2,830 kg (operation)
refrigerant	mixture of HFC134a and HFC245fa
compressor	Inverter-Driven Semihermetic Twin Screw
performance 1	
temperature condition	hotwater 80/90 dC, chilled water 17/7 dC
heating capacity	271.9 kW
cooling capacity	173.0 kW
power consumption	98.9 kW
total COP	4.5
performance 2	
temperature condition	hot water 80/90 dC, chilled water 35/30 dC
heating capacity	357.0 kW
cooling capacity	252.0 kW
power consumption	105.0 kW
total COP	5.8

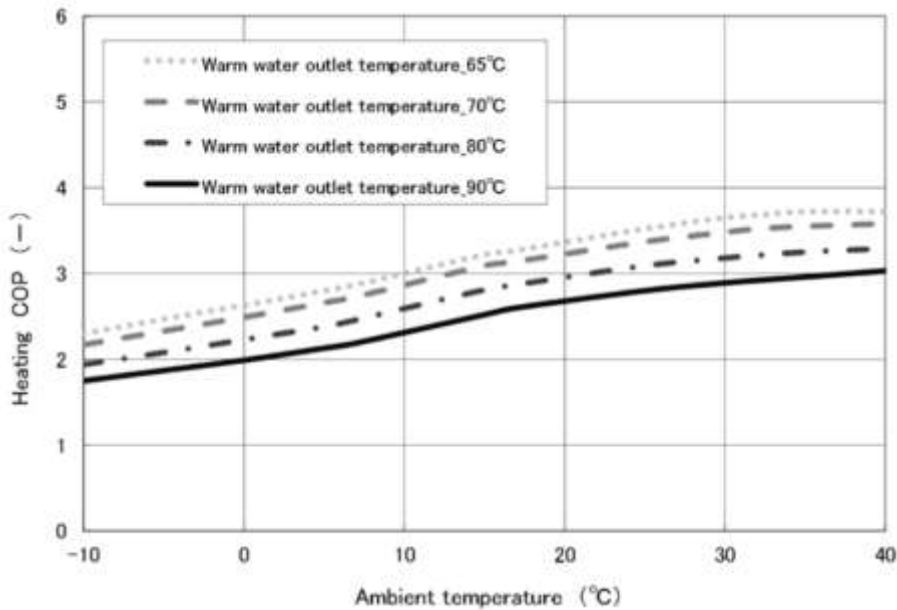
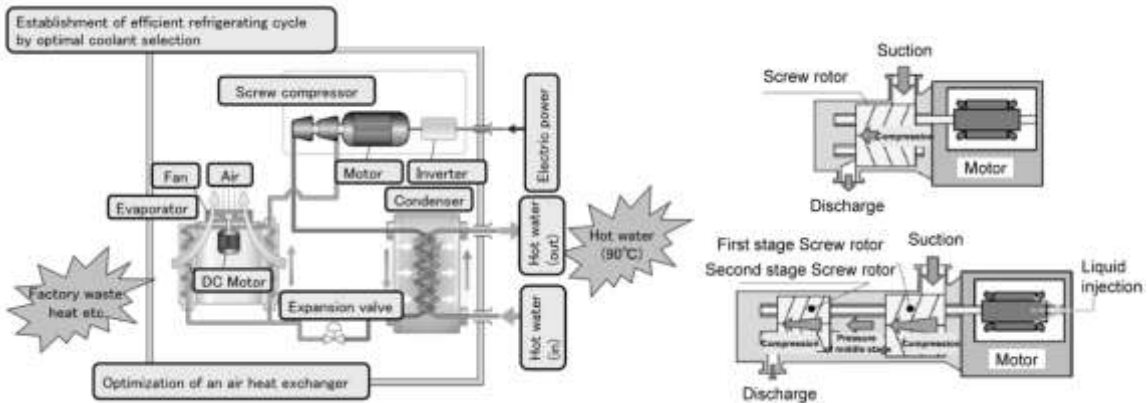


Abbildung 19: Kobelco HEM-HR90 Wärmepumpe von Kobe Steel: Foto, technische Daten, Kältekreislaufs mit Doppelschraubenkompressor, und COP in Funktion der Lufttemperatur (Kuromaki, 2012; Oue and Okada, 2013).

2.4 Mayekawa

Die japanische Firma Mayekawa²⁸ bietet verschiedene transkritische CO₂-Wärmepumpen an zur Trinkwassererwärmung oder zur Erzeugung von Prozesswärme. Die Serie "unimo A/W und W/W" (auch bekannt als Eco Cute) beinhaltet die Modelle Eco Cute Luft/Wasser (80 kW) und Wasser/Wasser (90 kW) mit bis zu 90°C Vorlauftemperatur (bei 65°C Quelle) (siehe Abbildung 20). Bei 90°C werden COPs im Bereich von 2.7 bis 3.5 erreicht (Umgebungsluft 7 bis 16°C).



Type		Heat pump type water heater					
Model		HE-HWA-2HTC					
Power supply		3-phase 400V AC 50Hz/60Hz					
Performance	Ambient temp.	16°C		25°C		7°C	
	Operation mode ¹⁾	Energy-saving /normal	power	Energy-saving /normal	power	Energy-saving /normal	power
Hot water temp. (65°C)	Heating capacity (kW)	74.0	81.4	83.3	92.3	58.8	77.4
	Absorbed power (kW)	17.7	20.0	18.8	21.6	16.1	25.1
	COP	4.2	4.1	4.4	4.3	3.7	3.1
Hot water temp. (90°C)	Heating capacity (kW)	72.0	78.5	81.8	90.2	59.8	73.9
	Absorbed power (kW)	21.3	23.5	23.2	25.7	19.0	27.5
	COP	3.4	3.3	3.5	3.5	3.1	2.7
Keep temp. (ring back) capacity ²⁾	Heating capacity (kW)	41.3	45.7	47.9	52.2	29.8	46.1
	Absorbed power (kW)	22.8	25.4	23.7	26.3	20.0	31.7
	COP	1.8	1.8	2.0	2.0	1.5	1.5

Abbildung 20: CO₂ Wärmepumpen von Mayekawa (<http://www.mayekawa.com.au/products/heat-pumps/>)

Die Tabelle 6 listet die Leistungsdaten der HeatCOM Wärmepumpe (Vorgänger von Eco Cute) bei 90°C Vorlauftemperatur (Mayekawa, 2010). Bei einer Wärmequellentemperatur von 12°C (mit 5 K Temperaturspreizung) und 40°C Wassereintrittstemperatur in den Gaskühler liefert die HeatCOM 90°C Wasser mit einer Heizungsennleistung von 65.9 kW und einen COP von 2.6 (= 65.9 kW Heating : 25.7 kW Power).

²⁸ <http://www.mayekawa.com.au/products/heat-pumps/>

Tabelle 6: Leistungsdaten der HeatCOM bei 90°C Vorlauftemperatur (Beispiel: Heating: 65.9 kW, Power 25.7 kW, 12°C/7°C, 40°C/90°C, COP 2.56) (Mayekawa, 2010).

90 °C HOT WATER SUPPLY TEMPERATURE							
Heat Source °C		Capacity (kW)	Inlet water Temperature				
Inlet	outlet		10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
37	32	Heating	110.0	103.0	95.0	82.7	60.6
		Cooling	80.2	79.5	71.0	58.8	36.6
		Power	25.7	25.6	25.9	26.0	26.1
22	17	Heating	97.7	92.3	85.8	77.1	65.9
		Cooling	72.6	67.0	60.2	51.7	40.1
		Power	27.5	27.6	27.7	27.8	27.9
12	7	Heating	83.2	78.6	72.6	65.9	-
		Cooling	59.9	55.1	49.3	42.1	-
		Power	25.4	25.5	25.6	25.7	-
-5	-9	Heating	52.2	48.8	44.8	-	-
		Cooling	35.6	26.2	28.2	-	-
		Power	18.0	18.3	18.3	-	-

*This unit has the upper limit of the amount of inlet water and the min. limit of chilled water to protect heat exchangers.
*The numbers in () shows the reference values because of the operation with water limitation.
*The values above are simulation values when the difference temperature between inlet water and outlet water without the upper limit of the amount of inlet water.

Die transkritische CO₂ Wärmepumpe Eco-Sirocco liefert Heissluft mit 100°C bis 120°C (IEA, 2014a; Watanabe, 2013). Dabei wird Wasser als Wärmequelle verwendet. Die Abbildung 21 zeigt einige Leistungsdaten, das Kreisschema mit IHX Wärmetauscher und die Betriebsbedingungen des CO₂ Systems im T-s-Diagramm. 120°C heisse Luft (25°C Wasser als Wärmequelle, 20°C Luft-Eintrittstemperatur) wird beispielsweise mit einer thermischen Leistung von etwa 90 kW und einem COP von 2.9 erzeugt (IEA, 2014a). Beim Betriebspunkt Heissluft von 100°C (aus 30°C Lufteintritt) wird sogar ein COP von 3.43 erzielt (bei 100 kW Heizleistung).

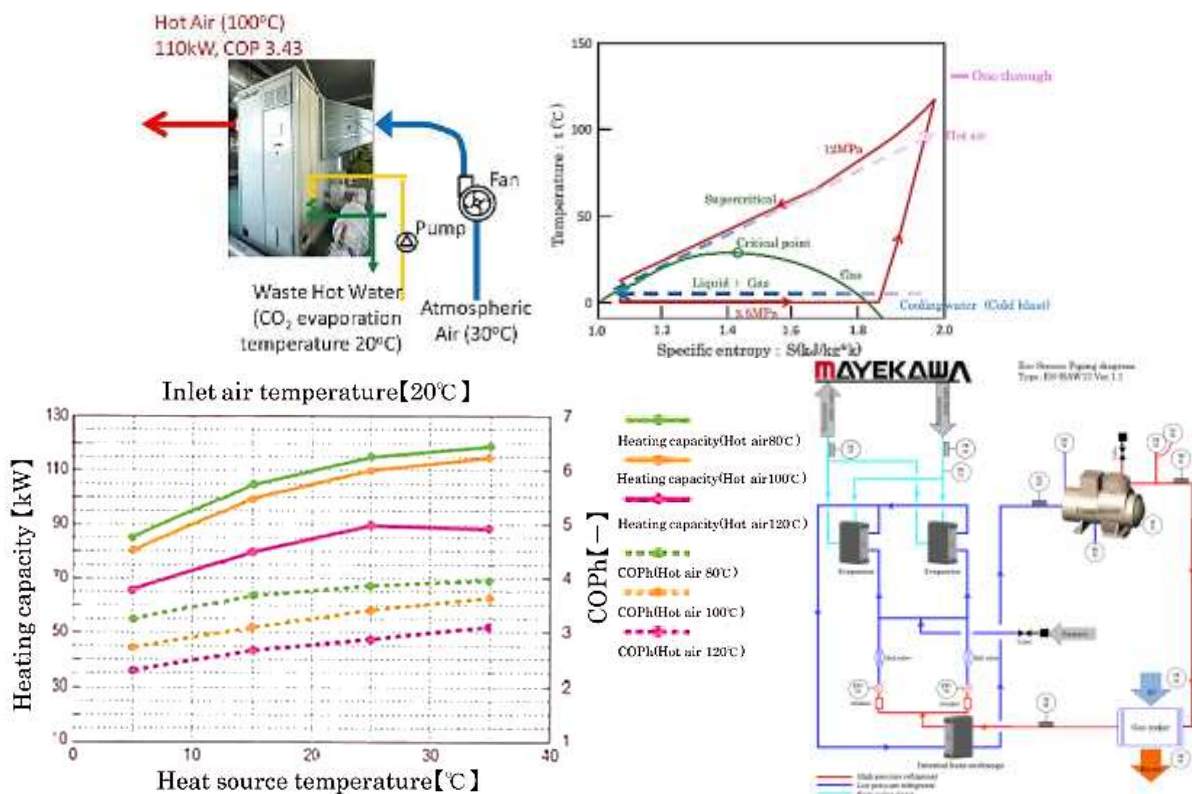


Abbildung 21: Transkritische CO₂ Wärmepumpe Eco-Sirocco von Mayekawa mit Leistungsdaten, Flussdiagramm und Betriebsbedingungen im T-s Diagramm (IEA, 2014a; Watanabe, 2013).

Japan ist bekannt für transkritischen CO₂ Wärmepumpen und es gibt verschiedene Anbieter in der Leistungsklasse über 30 kW, wie z.B. Mitsubishi, Hitachi, Toshiba Carrier (CAONS700). Auch zweistufige Prozesse (Sanyo, Hitachi) oder Ejektor-Wärmepumpen (Denso, Corona) werden angeboten (Hashimoto et al., 2014; Rieberer et al., 2015). Die meisten Luft/Wasser CO₂ Wärmepumpen liefern Vorlauftemperaturen bis 90°C (Hashimoto et al., 2014).

2.5 Hybrid Energy AS

Die Firma Hybrid Energy AS hat die sogenannte „Hybrid Wärmepumpe“ neu erfunden (ultra high temperature hybrid heat pump, UHTHP). Die Hybrid Wärmepumpe ist eine Kombination aus Absorptions- und Kompressionswärmepumpe und arbeitet nach dem August Osenbrück Prozess (IEA, 2014a). Temperaturen von bis zu 120°C sind möglich mit Standardkomponenten²⁹. Durch den Einsatz neuer Komponenten könnten Temperaturen von 180 bis 250°C erreicht werden (IEA, 2014a). Die Wärmepumpe wird typischerweise mit der Stoffpaarung Ammoniak (NH₃) und Wasser (H₂O) betrieben. Die Abbildung 22 (links) zeigt das vereinfachte Flussdiagramm Hybrid Wärmepumpe mit den Hauptkomponenten.

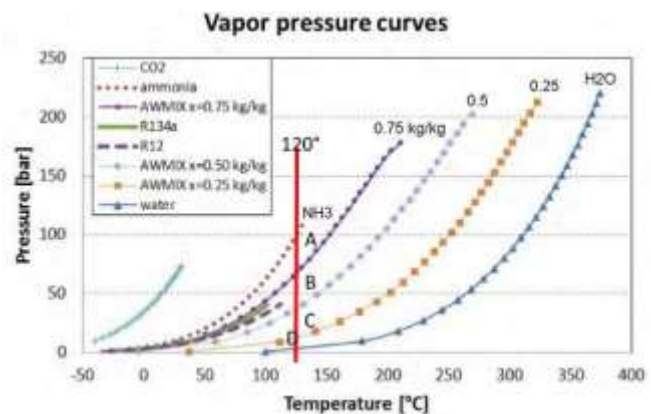
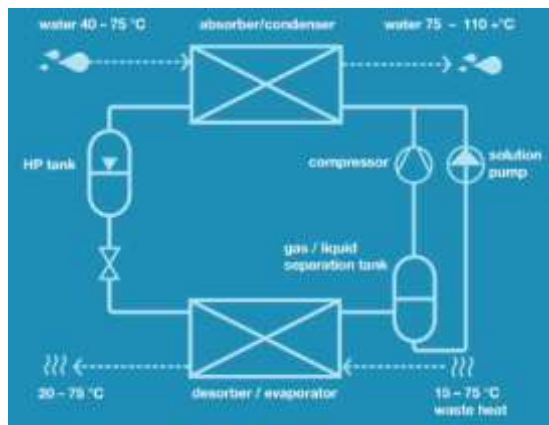


Abbildung 22: Links: Vereinfachtes Flussdiagramm einer typischen Hybrid Wärmepumpe (<http://www.hybridenergy.no/tech-overview/>), Rechts: Dampfdruckkurven für verschiedene Wasser/Ammoniak Lösungen zur Bestimmung des nötigen Drucks, um eine gegebene Temperatur (z.B. 120°C rote Linie) zu erreichen (IEA, 2014a).

Aus einer Wärmequelle wird Wärme bei 15 bis 75 °C aufgenommen, wodurch das Ammoniak verdampft. Der Kompressor verdichtet das Ammoniakgas und führt es dem Absorber/Kondensator zu. Parallel dazu wird das Wasser bzw. die Lösung mit niedrigem Ammoniakgehalt mit einer Pumpe in den Absorber auf hohen Druck pumpt. Dort löst sich das Ammoniakgas wieder im Wasser und gibt Wärme bei hoher Temperatur an eine Wärmesenke ab. Die aus dem Absorber/Kondensator austretende NH₃/H₂O-Lösung ist reich an Ammoniak und strömt über ein Expansionsventil zurück in den Austreiber auf tiefem Druck, wo der Kreislauf von neuem beginnt. Da das Gemisch aus H₂O und NH₃ ein nicht azeotropes Arbeitsmedium ist, finden das Verdampfen und die Kondensation mit Gleittemperaturen statt. Die maximal erreichbare Temperatur hängt von der Konzentration der Wasser/Ammoniak (H₂O/NH₃) Lösung ab. Die Abbildung 22 (rechts) zeigt den Zusammenhang anhand der Dampfdruckkurven. Der erforderliche Druck, um 120°C (rote Linie) zu erreichen beträgt: A: Reines NH₃ ~ 100 bar, B: 75% NH₃ ~ 65 bar, C: 50% NH₃ ~ 35 bar und 25% NH₃ ~ 15 bar. Bei reinem Wasser beträgt der Druck 1 bar (g). Der berechnete COP beim Betriebspunkt 40°C/100°C beträgt etwa 4.5 (Jensen et al., 2015b). Weiterführende Informationen zur Entwicklung der Hybrid Wärmepumpe sind in (Jensen et al., 2015a, 2015b) zu finden.

²⁹ <http://www.hybridenergy.no/faq/>

2.6 Dürer Thermea GmbH

Die deutsche Firma Dürer Thermea GmbH setzt auf das Kältemittel Kohlendioxid CO₂ (R744). Durch den überkritischen Prozess und den hohen Temperaturleit eignen sich diese Wärmepumpen insbesondere zur Heißwassererzeugung, zur Erwärmung von Luft für Trocknungsprozesse, sowie zur Vorwärmung von Luft und Wasser.

Die angebotenen thermeco2 HTWP arbeiten mit Wärmequellentemperaturen von 8 bis 40°C und erreichen Wärmesenktemperatures von bis zu 90°C. Die Maschinen sind in erweiterten Einsatzgrenzen mit Vorlauftemperaturen bis 110°C lieferbar³⁰. Die Tabelle 7 zeigt die technischen Daten der thermeco2 HHR Produktlinie. COPs (Heizen) von 3.9 bis 4.3 werden beim Betriebspunkt 20°C/80°C erreicht (60 K Temperaturhub). Der Leistungsbereich mit Heizleistungen von 51 kW bis 2.2 MW wird von 13 Grundtypen abgedeckt. Je nach Leistungsgröße werden 1 bis 12 Hubkolbenverdichter pro Maschine eingesetzt (Dürer thermea GmbH, 2016).

Tabelle 7: Technische Daten der thermeco2 HHR Wärmepumpen von (Dürer thermea GmbH, 2016).



Maschinentyp HHR		45	65	90	130	180	260	360	520	720	1000
Nennpunkt Heizen bei 20/50°C und Kühlen bei 20/14°C											
Heizleistung	kW	51	65	93	132	194	268	385	554	781	1100
Kälteleistung	kW	39,3	50,7	72,2	103	150	205	298	421	605	836
Leistungsaufnahme	kW	11,9	15,3	22,5	31	47	67	93	140	187	279
COP Heizen		4,3	4,3	4,1	4,2	4,2	4,0	4,1	4,0	4,2	3,9
COP Total (Heizen und Kühlen)		7,6	7,6	7,2	7,4	7,4	7,0	7,2	7,0	7,4	6,8
Hubkolbenverdichter											
Verdichteranzahl/Typ		1 90	1 110	1 170	1 230	1 345	2 250	2 345	3 345	4 345	6 345

Die Abbildung 23 illustriert die CO₂ Wärmepumpen thermeco2 mit Schraubenkompressor (Model HHS) und mit Hubkolbenkompressor (Model HHR). Beide Kompressor Varianten erreichen 90°C Kondensationstemperatur und 1 MW Heizleistung. Die Dürer Thermea GmbH bietet mit der HHS Modellreihe weltweit den einzigen Schraubenverdichter für CO₂ Grosswärmepumpen an (IEA, 2014a).

³⁰ <http://www.durr-thermeco2.com/de/hochtemperatur-waermepumpen>



Abbildung 23: CO₂ Wärmepumpen thermeco₂ mit Schraubenkompressor (Model HHS, links) und mit Hubkolbenkompressor (Model HHR, rechts) (IEA, 2014a; Thermea, 2012).

In Abbildung 24 ist der Kältekreislauf schematisch dargestellt. Der kritische Punkt von CO₂ bei rund 31°C und 74 bar ermöglicht den erwähnten transkritischen Prozess auf der Hochdruckseite. Deshalb eignet sich CO₂ für Anwendungen in HTWP. Aufgrund des hohen Druckniveaus können jedoch nur speziell für CO₂ ausgelegte Komponenten verwendet werden.

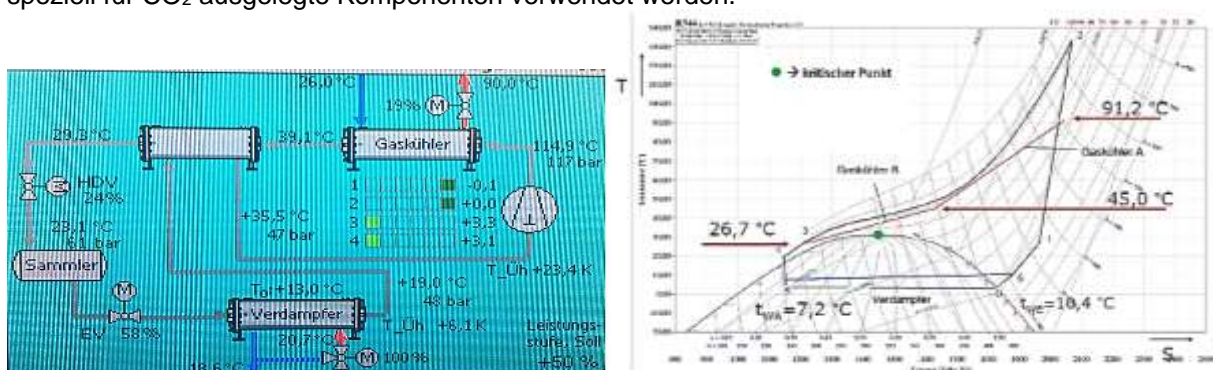


Abbildung 24: Schema und T-s Diagramm der CO₂ thermeco₂ Wärmepumpe (Thermea, 2012).

2.7 Ochsner

Ochsner bietet ein- und zweistufige HTWP an, um Warmwasser mit Vorlauftemperaturen von 95° bis 105°C zu erzeugen (Ochsner, 2012, 2015). Genutzt wird jeweils Abwärme bei 35°C bis 55°C (1-stufig) oder 8°C bis 25°C (2-stufig). Der Kapazitätsbereich liegt im Bereich:

- 2-stufig: 190 kW bis 750 kW (Temperaturbereich: $\leq 20^\circ\text{C}$ bis max. 95°C)
- 1-stufig: 240 kW bis 630 kW (Temperatur: maximal 90°C , ΔT maximal 50 K)

Mittels Parallelschaltung von mehrere Maschinen können auch höhere Heizleistungen erreicht werden (Zauner, 2016). Die Abbildung 25 illustriert die 1- und 2-stufigen Kreisläufe der Baureihe IWHS ER3. Der 2-stufige Kältekreis verwendet R134a in der 1. Stufe und Öko 1 (HFKW/HFC) mit niedrigem GWP in der 2. Stufe. Die grösste technische Herausforderung besteht in der bis 160°C hohen Heissgastemperatur der 2. Stufe. Dazu wurde eine besondere Verdichter Konstruktion für den Schraubenverdichter entwickelt (Lager, Wicklung) (Ochsner, 2012, 2015). Weitere Herausforderungen sind die Optimierung der Steuerung der Anlaufphase (Systemdrücke, Anheben des Druckes in der 2. Stufe beim Anlauf).

Anwendungsbeispiele sind in der Metallpulverherstellung gegeben, welche Abwärme aus dem Sinterprozess als Wärmequelle nutzt ($45^\circ\text{C}/90^\circ\text{C}$, 380 kW Heizleistung, 287 kW Kühlleistung, COP von 4, Typ IWHS 400 ER3) (Ochsner, 2015).

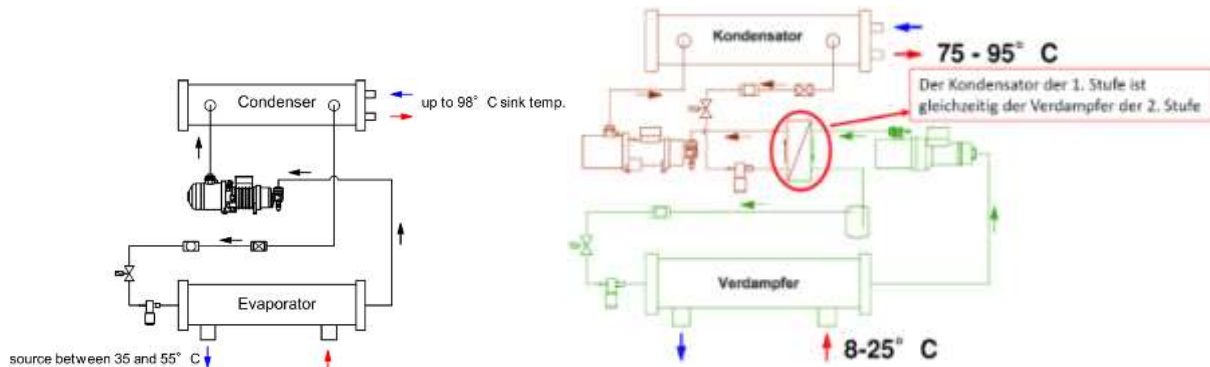


Abbildung 25: Schema der OCHSNER HTWP vom Typ IWHS, Links: 1-stufig ÖKO1 (R245fa), 60 kW bis 1.6 MW, Quelle: 35-55°C, Senke: bis 98°C , Rechts: 2-stufig als Kaskade, 190 bis 1'500 kW, 1. Stufe R134a, 2. Stufe ÖKO1 (R245fa), Quelle: 8-25°C, Senke: bis 100°C (Ochsner, 2012, 2015).

Wie in Abbildung 26 dargestellt, unterteilt Ochsner die Temperaturniveaus in Mitteltemperatur-Anwendungen unter 75°C und Hochtemperatur-Anwendungen über 75°C .

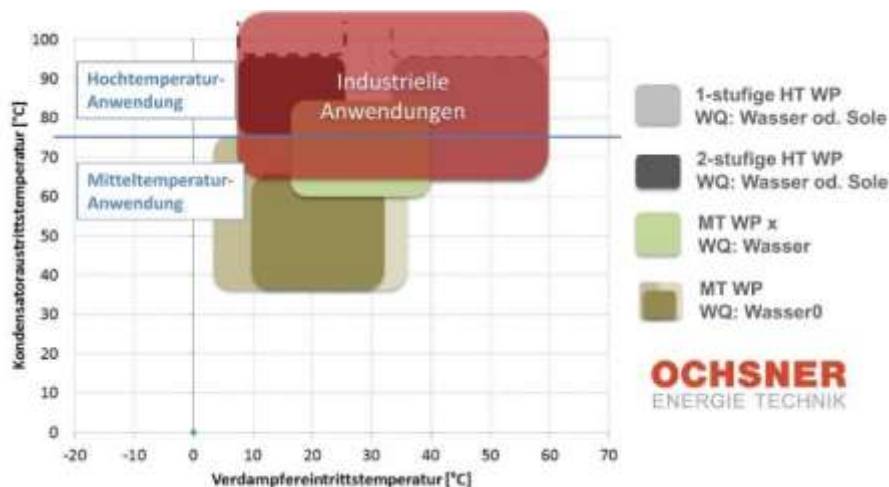


Abbildung 26: Überblick der Einsatzgrenzen der OCHSNER Industrierwärmepumpen (Zauner, 2016).

Die Ochsner Wärmepumpen werden in Österreich gefertigt. Eingebaut werden Schraubenverdichter und Rohrbündelwärmetauscher. Die Maschinensteuerung (Megatronik) ermöglicht Fernzugriff/-wartung

(Zauner, 2016). Ein aktuelles Forschungsprojekt bis 130°C ist mit dem AIT (Austrian Institute of Technology in Wien) im Gange.

Die Abbildung 27 zeigt die entwickelte 2-stufige Höchsttemperatur Wärmepumpe vom Typ IWDS 330 ER3, welche Anfang 2016 den ersten Testlauf erfahren hat. Beim Betriebspunkt 50°C/105°C (Wasser/Wasser) wurde bei einer Heizleistung von 312 kW und einer Kühlleistung von 116 kW ein COP Heizen von 2.68 gemessen.

Testlauf	Anfang 2016
Wärmequelle	Wasser
Wärmepumpentyp	IWDS 330 ER3
Kompressor Typ	Hochtemperatur-Schraube, ÖKO 1
Quellentemperatur	50°C
Vorlauftemperatur	105°C
Heizleistung	312.2 kW
Kühlleistung	116.4 kW (inkl. Ölpumpen und Umwälzpumpe am Ölkühler)
COP Heizen	2.68



Abbildung 27: OCHSNER Höchsttemperatur Wärmepumpe IWDS 330 ER3 (Zauner, 2016).

2.8 Combitherm GmbH

Der Wärmepumpenhersteller Combitherm GmbH³¹ bietet eine umfassende Palette an Hochtemperaturwärmepumpen im Bereich 20 bis 500 kW Heizleistung an. Die Standardanlagen decken einen Bereich bis 40°C Quelltemperatur und 80°C Senken Temperatur ab. Für höhere Temperaturbereiche stehen Sonderlösungen bereit (Klein, 2009).

In einem Kooperationsprojekt unter Mitwirkung des Instituts für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung (IER) der Universität Stuttgart hat der Anlagenbauer Dürr Ecoclean GmbH und Combitherm einen Prototyp mit Kältemittel R245fa entwickelt. R245fa zeichnet sich durch seine hohe kritische Temperatur von 154°C und vergleichsweise niedriger Drucklage aus (kritischer Druck 3.65 bar). In Abbildung 28 ist die Wärmepumpe und in Abbildung 29 sind die Leistungsdaten sowie das Kennfeld des Kolbenverdichters dargestellt.

Die entwickelte HTWP hat eine Heizleistung von 45 kW und nutzt die Abwärme einer Teilereinigungsanlage zur Verdampfung von wässriger Reinigungslösung bei 100°C (Wolf and Fahl, 2014). Im Betrieb bei 25 oder 70 Hz erreichte die Wärmepumpe einen COP zwischen 3.1 und 3.4. Um die Druckgastemperatur nahe an der gewünschten Kondensationstemperatur zu halten wurde eine Kühlung für den Verdichter mitverbaut. Bei höheren Temperaturen droht das Öl zu verkoken. Der Ölhersteller gibt eine maximal zulässige Temperatur von 130°C an (Wolf et al., 2014).



Abbildung 28: Integration einer HTWP mit R245fa in eine industrielle Teilreinigung, Wärmepumpe entwickelt in Zusammenarbeit mit der Dürr Ecoclean GmbH und der Combitherm GmbH mit Hubkolbenverdichter, 45 kW Nennheizleistung, 110°C Verflüssigungstemperatur, Druckverhältnis 4.3 (Blesl et al., 2014).

³¹ www.combitherm.de

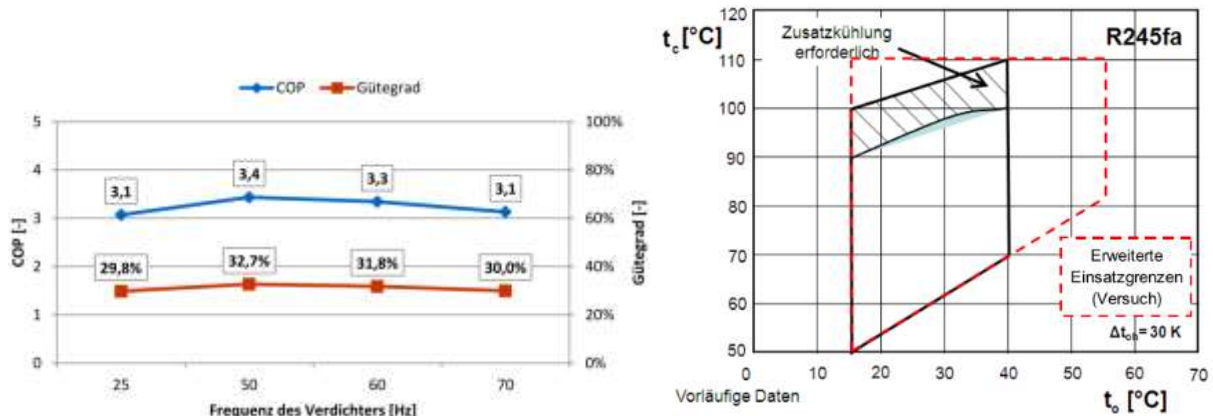


Abbildung 29: COP und Gütegrad der HTWP beim Betriebspunkt W50/W100 vs. Antriebsfrequenz des Verdichters (Jakobs and Laue, 2015; Wolf et al., 2014), Kennfeld des Kolbenverdichters (Wolf et al., 2014).

2.9 Friotherm AG

Die Friotherm AG³² aus Frauenfeld hat sich auf Wärmepumpen mit sehr großer Leistung von bis zu 20 MW spezialisiert. Gemäss (Wojtan, 2016) erfordert jede Grosswärmepumpe von Beginn an Engineering und wird komplett kundenangepasst. Friotherm fertigt komplette Verdichterbaugruppen bestehend aus dem Verdichter selbst, Schmier- und Dichtölsystemen, Schmieröltank, Getriebe und mechanischer Kopplung. 2-stufige Turboverdichter der Serie Uniturbo werden eingesetzt, welche für Betriebstemperaturen von 40°C bis 90°C ausgelegt und stufenlos regulierbar (100% bis 10%) sind. Die Abbildung 30 zeigt die Einsatzgrenzen der Unitop Wärmepumpen, sowie eine 2-stufige Anlage Unitop 50 in Helsinki.

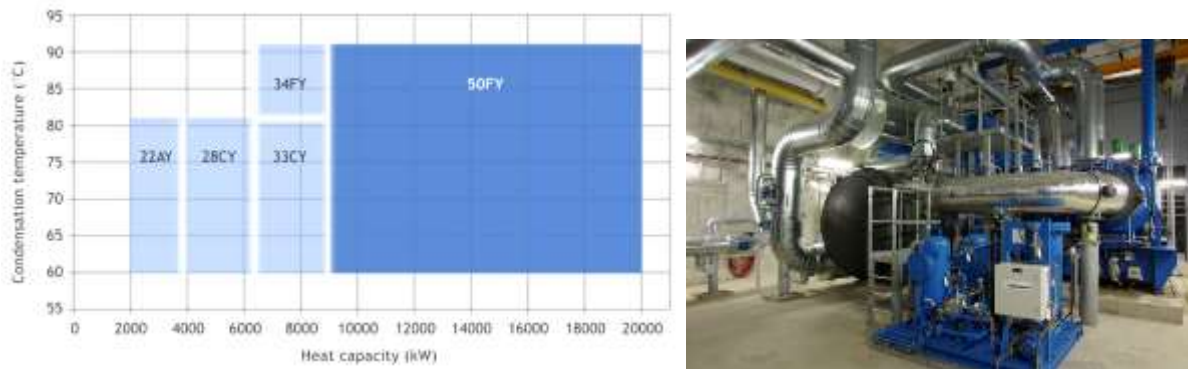


Abbildung 30: Links: Arbeitsbereiche der Unitop Wärmepumpen (Friotherm AG, 2005)³³, Rechts: Unitop 50 Wärmepumpe, Helsinki Energia.

Die bisher größte gebaute Anlage besteht aus 6 parallelen Wärmepumpeneinheiten des Typs Unitop 50FY. Sie hat eine Heizleistung von insgesamt 180 MW und erzeugt Wärme bei 80°C Vorlauftemperatur für das Stockholmer Fernwärmenetz (Wolf et al., 2014).

Für eine HTWP mit 120°C Vorlauftemperatur in der Schweiz würde Friotherm gemäss E-mail Anfrage an Herrn Wojtan das Niederdruckkältemittel Solstice®zd HFO-1233zd(E) von (Honeywell, 2013)³⁴ einsetzen, ein Niedrig-GWP Kältemittel der Gruppe A1 (unbrennbar und nicht toxisch) mit einem GWP von 1 und einer kritischen Temperatur von 165.5°C. Die Tabelle 8 zeigt die überschlagsmässig berechneten Werte für eine HTWP mit 120°C Vorlauftemperatur.

³² <http://www.friotherm.com/de/>

³³ <http://www.friotherm.com/de/produkte/unitop-50/>

³⁴ <https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/product/solstice-zd/>

Tabelle 8: Überslagsmässige Abschätzung für eine HTWP mit 120°C Vorlauftemperatur von Friotherm AG durch (Wojtan, 2016). 350 kW Wärmeabfuhr ist für Öl- und Motorkühlung durch separaten Kühlkreislauf nötig.

Parameter	Werte
Anlage	UNITOP 43/28 (2-stufige Anlage)
Kältemittel	1233zd(E)
Wärmequelle	50°/40°C
Wärmequellenleistung	5'700 kW
Heisswasser	80°/120°C
Heizleistung	7'940 kW
COP	ca. 3.0

In Abbildung 31 ist als Beispiel die Abwärme Rückgewinnung aus der Marienhütte in Graz dargestellt. Im 2-stufigen Kreislauf mit Kältemittel R1234ze wurde beim Betriebspunkt 33.8°C/95°C ein COP (Wärme) von 3.51 experimentell gemessen. Bei der Abwärme Rückgewinnung von 34 bis 65°C lässt sich mit der Nutzung modernster Verdichter Technik Heisswasser von 95°C bzw. 120°C erzeugen (Wojtan, 2016).

Anzahl	2 Wärmepumpen		
	UNITOP 22/22 mit FU		
Typ	R1234ze		
Kältemittel	R1234ze		
Betriebspunkt	FW1a	FW2a	FW5a
Betriebsart	2-stufig	2-stufig	2-stufig
Kälteleistung	kW 2'390	2'370	1'200
Verdampfer Ein- / Austritt	°C 33.8/29	33.8/29	12/6
Kälte­träger Volumenstrom	m³/h 425	425	136
Wärmeleistung	kW 3'300	3'300	1'860
Kondensator Ein- / Austritt	°C 61/90	55/95	63/75
Wärmeträger Volumenstrom	m³/h 100	73	172
COP (Wärme) expected	---	3.44	3.38
COP (Wärme) gemessen	---	3.67	3.51

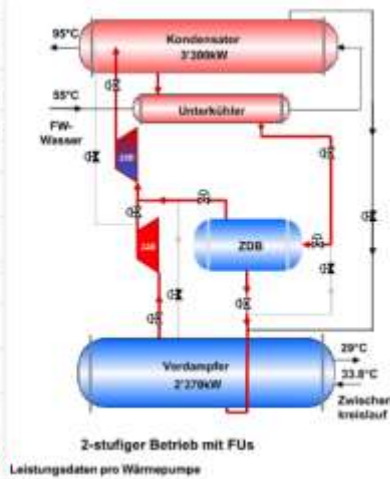


Abbildung 31: Applikationsbeispiel Abwärme Rückgewinnung aus der Marienhütte in Graz Österreich: Unitop 22/22 als 2-stufiger Betrieb mit R1234ze und bis zu 95°C mit COP von 3.51 (33.8°C/95°C) (Wojtan, 2016).

Anzahl	1 Wärmepumpe	
	UNITOP 50FY-91712U	
Betriebspunkt	Mo.-Fr.	Sa.-So.
Betriebsart	2-stufig	2-stufig
Kälteleistung	kW 11'385	10'370
Verdampfer Ein- / Austritt	°C 18/8.2	11/5.2
Kälte­träger Volumenstrom	m³/h 1'000	1'500
Wärmeleistung	kW 17'500	16'000
Kondensator Ein- / Austritt	°C 65/90	65/87
Wärmeträger Volumenstrom	m³/h 617	641
COP (Wärme)	---	2.85

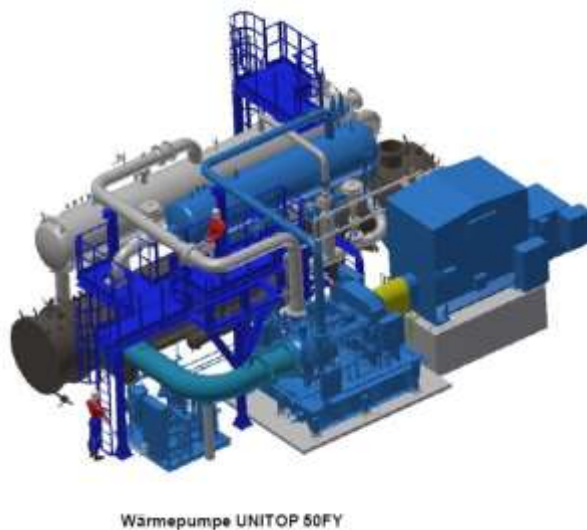


Abbildung 32: Applikationsbeispiel Abwärme Rückgewinnung aus dem Stahlwerk Cogne in Aosta Italien: Unitop 50FY als 2-stufiger Betrieb (Mo-Fr) 18°C/90°C mit einem COP (Wärme) von 2.85 (Wojtan, 2016).

2.10 Star Refrigeration

Star Refrigeration, eine Tochtergesellschaft von Emerson Climate Technologies bietet unter dem Markennamen Neatpump³⁵ Großwärmepumpen mit dem natürlichen Kältemittel Ammoniak (NH_3 , R717) an (Schmid, 2013). Die Anlagen liefern heißes Wasser mit bis zu 90°C bei Heizleistungen von 380 kW bis 2.6 MW (EMERSON, 2012). Dabei liefert Emerson Climate Technologies seine Einzelschrauben Verdichter Technologie Vilter³⁶ (VSSH-Baureihe, siehe) an Star Refrigeration, welche die HTWP entwickeln. Der Schraubenverdichter mit spezieller Stahlguss Konstruktion hält NH_3 Drücke bis 76 bar und 110°C aus (EMERSON, 2010).



Abbildung 33: Emerson VILTER³⁷ NH_3 -Schraubenverdichter 76 bar (EMERSON, 2010).

In Abbildung 34 sind die Leistungsdaten von Neatpump Modell NP601 dargestellt (EMERSON, 2012). Bei 50°C Verdampfungstemperatur und einer Heißwassertemperatur von 90°C liegt der COP zwischen 3 und 4. Die maximale Leistung dieses Systems beträgt 8 MW.

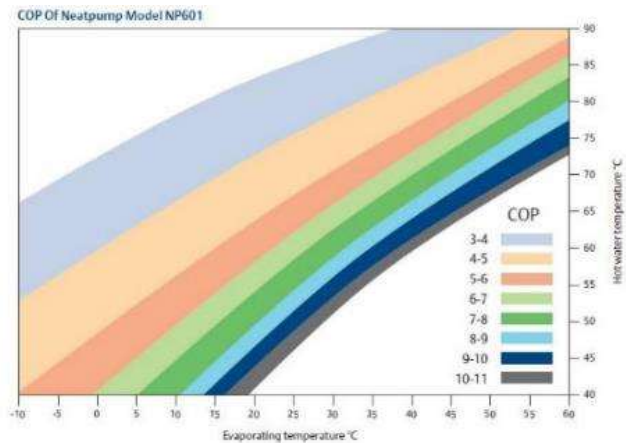


Abbildung 34: Neatpump Modell NP601 mit COP Daten (EMERSON, 2012; Schmid, 2013).

2.11 GEA Refrigeration

Auch GEA Refrigeration setzt bei Großwärmepumpen (MW-Bereich) auf Ammoniak (NH_3) als Kältemittel. NH_3 ist ein natürliches Kältemittel ohne Umweltbelastung ($\text{ODP} = 0$, $\text{GWP} = 0$), hat einen grossen Arbeitsbereich und gute thermodynamische Eigenschaften. Die Temperatur am kritischen Punkt ist 133°C (Reißner et al., 2013b).

Die neueste Generation GEA Grasso Doppelschraubenverdichter ermöglicht Förderdrücke bis zu 63 bar und damit Vorlauftemperaturen bis zu 90°C (Dietrich and Fredrich, 2012). Dieser Aufbau basiert auf einem 52 bar Kompressor welcher die maximale Verflüssigungstemperatur auf 82°C begrenzt. Im

³⁵ <http://www.star-ref.co.uk/our-products/neatpump.aspx>

³⁶ www.emersonclimate.com/europe/de-eu/products/compressors/industrial_compressors

³⁷ http://www.emersonclimate.com/europe/de-eu/products/compressors/industrial_compressors

Vergleich zur Standardausführung wurde der neue Kompressor mit einem stärkeren Axiallager am Außenrotor, einer stärkeren Antriebswelle und weiteren Hochdruckkomponenten ausgestattet (IEA, 2014a). Die Kompressoren sind in verschiedenen Größen von 165 bis 2'838 kW Antriebsleistung erhältlich. Bei einer Quellentemperatur von 35° C und einer Senken Temperatur von 80°C wird ein COP von 5.0 erreicht mit einer Heizleistung von 14 MW (Dietrich and Fredrich, 2012).

2.12 Johnson Controls

Die einstufigen Hochdruck-Ammoniak-Wärmepumpen SABROE HeatPAC™-HPX³⁸, sind in der Lage Warmwasser mit einer Temperatur von 90°C bereitzustellen (Johnson Controls, 2017). Die Wärmepumpen sind mit einem Kolbenverdichter ausgestattet, der Differenzdrücke bis zu 40 bar sowie Enddrücke bis zu 60 bar erzielt. Die Abbildung 35 zeigt die Leistungsdaten. Je nach Typ liefern die Wärmepumpen 326 bis 1'324 kW bei einem COP von 4.0 beim Betriebspunkt W39/W90. Die Modelle HeatPAC 712 und 716 sind auf Anfrage erhältlich.

Typ	Wärmeleistung kW	Kühlleistung kW	Leistungsaufnahme kW	COP Heizung	R717-Füllung kg
HeatPAC 704-W	326	249	82	4,0	25
HeatPAC 706-W	489	373	123	4,0	30
HeatPAC 708-W	652	498	164	4,0	35
HeatPAC 712-W	1070	786	252	4,0	55
HeatPAC 716-W	1324	1029	331	4,0	65

Verflüssiger: Wassereinlass: 70 °C, Wasserauslass: 90 °C
Verdampfer: Wassereinlass 39 °C, Auslass 34 °C
Verdampfung: 30 °C, 16 K Unterkühlung



Abbildung 35: Richtwerte der SABROE HeatPAC™-HPX (Johnson Controls, 2017).

In der Broschüre von (Johnson Controls, 2015) sind weitere Wärmepumpen von den Marken YORK und Sabroe aufgelistet (siehe Abbildung 36). Die HeatPAC Screw, Titan OM und HeatPAC Custom liefern ein maximale Vorlauftemperatur von 90°C.



HeatPAC Screw
Single stage cascade / water-cooled
variable speed drive
R717
Hot water up to **90°C**
Heating capacity up 1600 kW at 40 °C source



Titan OM
Water-cooled multi-centrifugal heat pump
R134a
Hot water up to **90°C**
Heating capacity from 5000 kW to 20000 kW



HeatPAC Custom
Two stage cascade / water-cooled
variable speed drive
R717
Hot water up to **90°C with screw**
Hot water up to **70°C with reciprocating**
Heating capacity up +3000 kW at 40 °C source

Model	Temperature source		Temperature heat	COP
	30°C	Capacity range: 5000-20000 kW		
OM			90°C	2.25
HeatPAC Screw		Capacity range: 500-3000 kW	90°C	2.4
HeatPAC Custom		Capacity range: 230-1315 kW	90°C	3.2

Abbildung 36: Wärmepumpen von Johnson Controls (HeatPAC Screw, Titan OM, HeatPAC Custom) welche Vorlauftemperaturen bis 90°C liefern, zusammengestellt aus (Johnson Controls, 2015).

³⁸ <http://www.sabroe.com/en/products/chillers-and-heat-pumps/heatpac-hpx/>

2.13 Mitsubishi

Mitsubishi hat die kompakte Wärmepumpe ETW-L auf dem asiatischen Markt (nicht Europa oder UK), welche aus Abwärme von ungefähr 10°C bis 50°C Heisswasser von bis 90°C erzeugen kann. Eingesetzt wird ein zweistufiger Turbo-Kompressor mit Economiser-Schaltung und Kältemittel R134a. Die Abbildung 37 zeigt den Aufbau und die Spezifikationen der Wärmepumpe ETW-L. Beim Betriebspunkt 50°C/45°C (Verdampfer) und 80°C/90°C (Kondensator) beträgt die Heizleistung 547 kW, was mit einer Antriebsleistung von 133 kW einen COP von 4.1 ergibt (= 547 kW : 133 kW). Geregelt wird die ETW-L mittels der Schaufelstellung der ersten Kompressor Stufe, der Motordrehzahl und über einen Heißgas-Bypass³⁹.

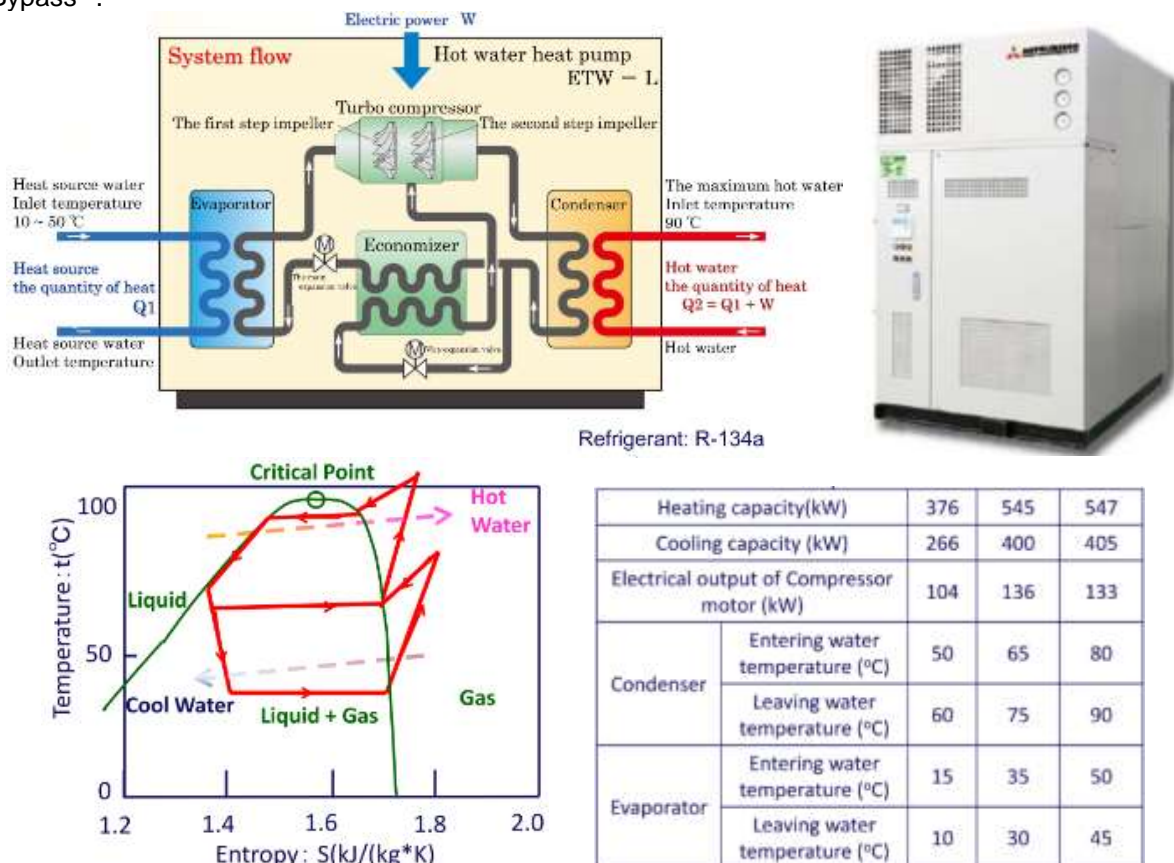


Abbildung 37: Fließschema und Spezifikationen der Wasser/Wasser Wärmepumpe von Mitsubishi Heavy Industries ETW-L mit 2-stufigem Turbokompressor und Economiser. Bei 50°C/90°C beträgt der COP 4.1 (Heizleistung 547 kW, Antriebsleistung 133 kW) (IEA, 2014a; Watanabe, 2013).

2.14 Viessmann

Die Baureihe der Vitocal 350-HT Pro von der Viessmann-Tochter KWT Kälte-Wärmetechnik AG in Worb Bern (gehört seit 2008 zur Viessmann Gruppe) liefert als seriengefertigte Wärmepumpe bis 90°C Vorlauf und nutzt Wärmequellen Temperaturen bis 50°C (Viessmann, 2016).

Die Vitocal 350-HT Pro arbeitet mit dem besonders klimaschonenden Kältemittel HFO-1234ze (Genath, 2015). Das Kältemittel R-1234ze auf Basis von Fluor-Olefinen gehört zur Gruppe der Niedrig-GWP-Kältemittel mit geringem Treibhauspotenzial (GWP = 6). Da es erst bei 110 °C verflüssigt, bietet es sich für den Einsatz in Hochtemperatur Anwendungen an (Genath, 2015). Mit R1234ze erfüllt die Baureihe bereits heute Kältemittelanforderungen, die weit über 2020 gelten.

Die Abbildung 38 zeigt die Leistungsdaten. Je nach Variante liefert die Vitocal 350-HT Pro beim Betriebspunkt B50/W90 (10 K Spreizung, 40 K Temperaturhub) Heizleistungen von 148 bis 390 kW und

³⁹ <http://www.mhia.com/products/heat-pumps/etw/specifications>

einen beachtlichen COP von bis 3.4 (Viessmann, 2016). Bei B40/W90, also einer Temperaturerhöhung von 50°C, beträgt der COP laut Werk immer noch beachtliche 3.1 (Genath, 2015).

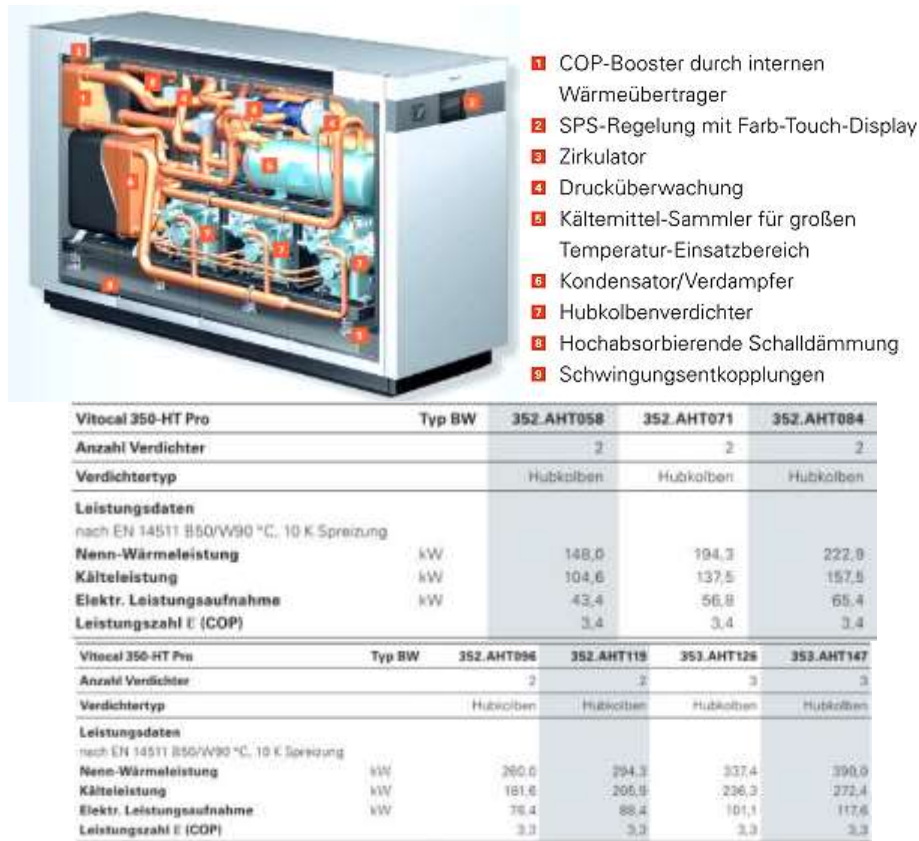


Abbildung 38: Vitocal 350-HT Pro mit Leistungsdaten (Viessmann, 2016).

2.15 HKT Huber-Kälte-Technik-GmbH

HKT Huber-Kälte-Technik-GmbH⁴⁰ hat zwei Demonstrationsanlagen mit dem Kältemittel Isobutan (R-600a) gebaut und an der 4. VDI-Fachkonferenz Wärmepumpen 2013 vorgestellt (Huber, 2013; IEA, 2014a; Wolf et al., 2014). Die hohe kritische Temperatur von 135°C und das niedrige GWP machen R600a zu einem interessanten Kältemittel für Hochtemperaturanwendungen, obwohl R-600a leicht entflammbar ist.

Die eine Wärmepumpe ist ein zweistufiges System mit R-134a in der Niederdruckstufe und R600a in der Hochdruckstufe und hat eine Heizleistung von 10 kW (Wolf et al., 2014). Mit einer Wärmequellentemperatur von 17°C und einer Kondensationstemperatur von 100°C (83 K Temperaturhub) wurde ein COP von 1.7 erreicht. Die Wärmepumpe lief über 5'000 Stunden.

Die zweite HTWP ist eine einstufige R600a Wärmepumpe, die in einer Brauerei zum Erwärmen von Brauwasser auf 120°C verwendet wird (Huber, 2013; IEA, 2014a). Bei einer Verdampfungstemperatur von 67°C und einer Kondensatortemperatur von 125 °C wurde ein COP von 3.6 erreicht (Wolf et al., 2014). HKT Huber-Kälte-Technik-GmbH entwickelt insbesondere auf Kundenwunsch Hubkolbenverdichter für Verflüssigungssätze, Verbundanlagen, Kaltwassersätze, Sonderaggregate und Wärmepumpen für die Kälte-, Klima- und Heiztechnik. Außerdem verfügt HKT über eine Baureihe von Verdichtern für die natürlichen Kältemittel wie Ammoniak, dem Gemisch Ammoniak/Dimethylether (R723) und Kohlenwasserstoffen.

⁴⁰ <http://www.hkt-goeldner.de/>

3 Stand der Forschung

3.1 Forschungsaktivitäten und Literatur

Die Abbildung 39 illustriert die geförderten Forschungsprojekte mit Fokus Industrie- und Grosswärmepumpen in Deutschland (Wolf et al., 2014). Historisch folgt der Trend dem Niveau der Energiepreise, insbesondere des Ölpreises. Der Ölpreisschock in den 1970er-Jahren setzte die Energieforschung in den politischen Fokus (Energiekrisen 1973 und 1979). Der plötzliche Anstieg der Energiepreise führte zu einem Boom energiewirtschaftlicher Forschung. Die Wärmepumpe erfuhr dadurch ein beträchtliches Interesse. Es wurden Energieforschungsgruppen gegründet und eine Vielzahl von Forschungsprojekten im Bereich Wärmepumpen gestartet (IEA, 2014a). Auch in Deutschland erreichte die Förderung der Wärmepumpenforschung 1982 ein Allzeithoch von etwa 11 Mio. Euro. Mit sinkenden Energiepreisen in den 1980er und 1990er Jahren gerieten Wärmepumpen wieder etwas aus dem Fokus, insbesondere auch für HTWP. Seit 2007 ist wieder ein deutlicher Anstieg des Forschungsinteresses zu verzeichnen.

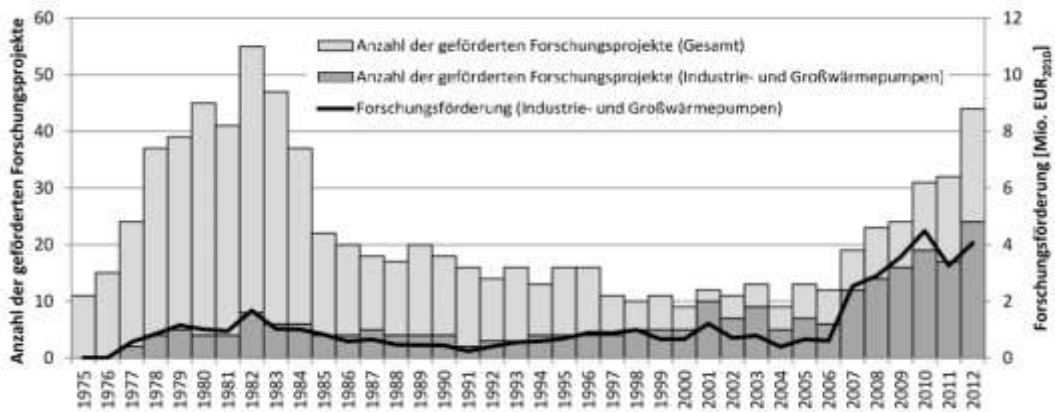


Abbildung 39: In Deutschland geförderte Forschungsprojekte im Bereich Grosswärmepumpen (Wolf et al., 2014).

Die heutige Forschung von den Haushalts- und Kleinwärmepumpen hat sich zu den Industrie- und Großwärmepumpen verlagert (Wolf et al., 2014). An der alljährlich stattfindenden deutschen Kälte-Klima-Tagung des DKV⁴¹ gibt es ab 2013 vermehrt wieder Beiträge zum Thema HTWP. Die Abbildung 40 zeigt die Anzahl Publikationen in der SCOPUS Datenbank⁴² und Web of Science⁴³ mit dem Suchbegriff „high temperature heat pump“. Die Anzahl Veröffentlichungen erreichte Anfang der 80er Jahre ihren Höhepunkt. Zwischen 2008 und 2016 wurden im Schnitt etwa 12 Arbeiten publiziert.

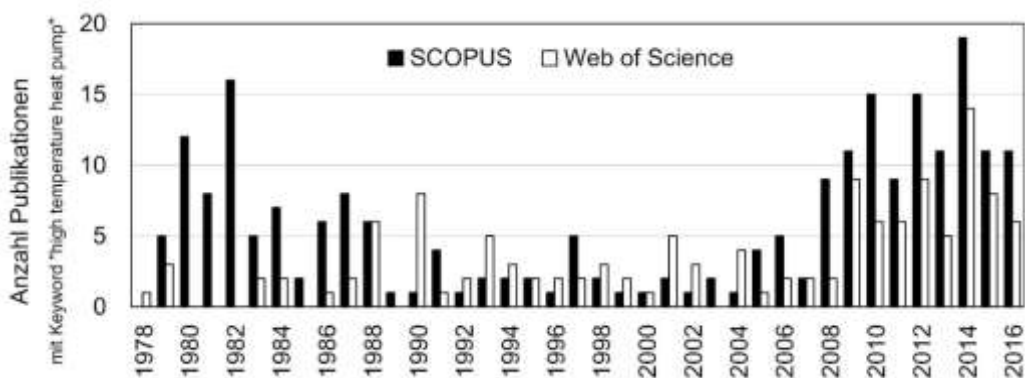


Abbildung 40: Anzahl Publikationen mit Suchbegriff "high temperature heat pump" in Datenbank SCOPUS (www.scopus.com) und Web of Science (www.webofknowledge.com).

⁴¹ <http://www.dkv.org/index.php?id=93>

⁴² www.scopus.com

⁴³ <http://apps.webofknowledge.com>

3.2 Österreich

3.2.1 AIT - Austrian Institute of Technology Wien

In Österreich ist das Austrian Institute of Technology (AIT) in Wien aktiv in der Erforschung von HTWP. Verschiedene Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit der Industrie durchgeführt, u.a. mit Chemours, Bitzer, Frigopol und Ochsner. Die Tabelle 9 listet die Forschungsarbeiten und Projektpartner.

Tabelle 9: Forschungsarbeiten am AIT Austrian Institute of Technology (Wien, Österreich) im Bereich HTWP.

Titel der Veröffentlichung	Projektpartner	Referenz
Messung und Simulation einer 50 kW Butan-Hochtemperaturwärmepumpe mit Ejektor	Frigopol Kälteanlagen GmbH, SINTEF Energy Research, Norwegen	(Drexler-Schmid et al., 2016)
Erhöhung der Energieeffizienz industrieller Trocknungsprozesse durch den Einsatz von Wärmepumpen	AGRANA Stärke GmbH, AGRANA Research & Innovation Center GmbH	(Wilk et al., 2016a)
Hochtemperatur-Wärmepumpe für Industrieanwendungen: Prüfstandsmessungen und Systemsimulation	Edtmayer Systemtechnik GmbH, Ochsner Energie Technik GmbH	(Wilk et al., 2016b)
Hochtemperatur Wärmepumpen Messergebnisse einer Laboranlage mit HFO-1336MZZ-Z bis 160°C Kondensationstemperatur	Chemours USA, Bitzer Kühlmaschinenbau GmbH	(Helminger et al., 2016)
Performance testing of a lab-scale high temperature heat pump with HFO-1336mzz-Z as the working fluid	Chemours USA, Bitzer Kühlmaschinenbau GmbH	(Fleckl et al., 2015a)
Effiziente Abwärme Nutzung durch Hochtemperaturwärmepumpen in der Industrie	Chemours USA, Bitzer Kühlmaschinenbau GmbH	(Fleckl et al., 2015b)
Hochtemperaturwärmepumpen für industrielle Produktionsprozesse mit simultaner Heiz- und Kühlanforderung	ALPEX Technologies GmbH, Chemours USA	(Hartl et al., 2015)
Integration einer Hochtemperaturwärmepumpe mit Direktverdampfung zur Wärmerückgewinnung in einer Rauchgaskondensationsanlage einer Biomasseverbrennungsanlage	BIOS Bioenergiesysteme GmbH, OCHSNER Wärmepumpen GmbH, Scheuch GmbH	(Fleckl et al., 2014)

(Fleckl et al., 2015a, 2015b; Helminger et al., 2016) präsentierten eine mobile und flexible Laboranlage einer elektrisch angetriebenen HTWP mit Kältemittel HFO-1336mzz-Z (früher bekannt als DR-2). Projektpartner waren Chemours Fluoroproducts und Bitzer Kühlmaschinenbau GmbH. Die Tabelle 10 listet die Kältemitteldaten von HFO-1336mzz-Z. HFO-1336mzz-Z hat attraktive Sicherheits-, Umwelt- und thermodynamische Eigenschaften und eine hohe chemische Stabilität bei hohen Temperaturen.

Tabelle 10: Kältemitteldaten von HFO-1336mzz-Z gemäss (Fleckl et al., 2015a, 2015b; Helminger et al., 2016), nicht brennbar bei 60°C und 100°C gemäss ASTM E681-2001.

Parameter	HFO-1336mzz-Z
Normal-Siedepunkt (°C)	33.4
Kritische Temperatur (°C)	171.3
Kritischer Druck (bar)	29
ODP	keine
GWP ₁₀₀	9.4
Sicherheitsklasse	A1

Als Kompressor kommt ein semi-hermetischer Hubkolbenverdichter von Bitzer zum Einsatz mit minimalen Modifikationen (mit externem Frequenzumrichter von ABB). Als Wärmetauscher werden marktverfügbare Plattenwärmetauscher von der Firma SWEP eingesetzt. Die angegebene nominelle Heizleistung beträgt 12 kW bei 100°C Kondensationstemperatur und 65°C Verdampfungstemperatur. Die Abbildung 41 zeigt eine CAD-Zeichnung, das Kreislaufschema und den Versuchsaufbau der Laboranlage, welche am AIT in den Jahren 2015 bis 2016 entwickelt wurde (Fleckl et al., 2015a, 2015b; Helminger et al., 2016). Die Laboranlage hat eine nominelle Heizleistung von 12 kW bei einer Kondensationstemperatur von 100°C und einer Verdampfungstemperatur von 65°C.

Auch wurde eine mobile Hochtemperatur Wärmepumpe aufgebaut. In Abbildung 42 sind der Testaufbau und das Schema dargestellt.

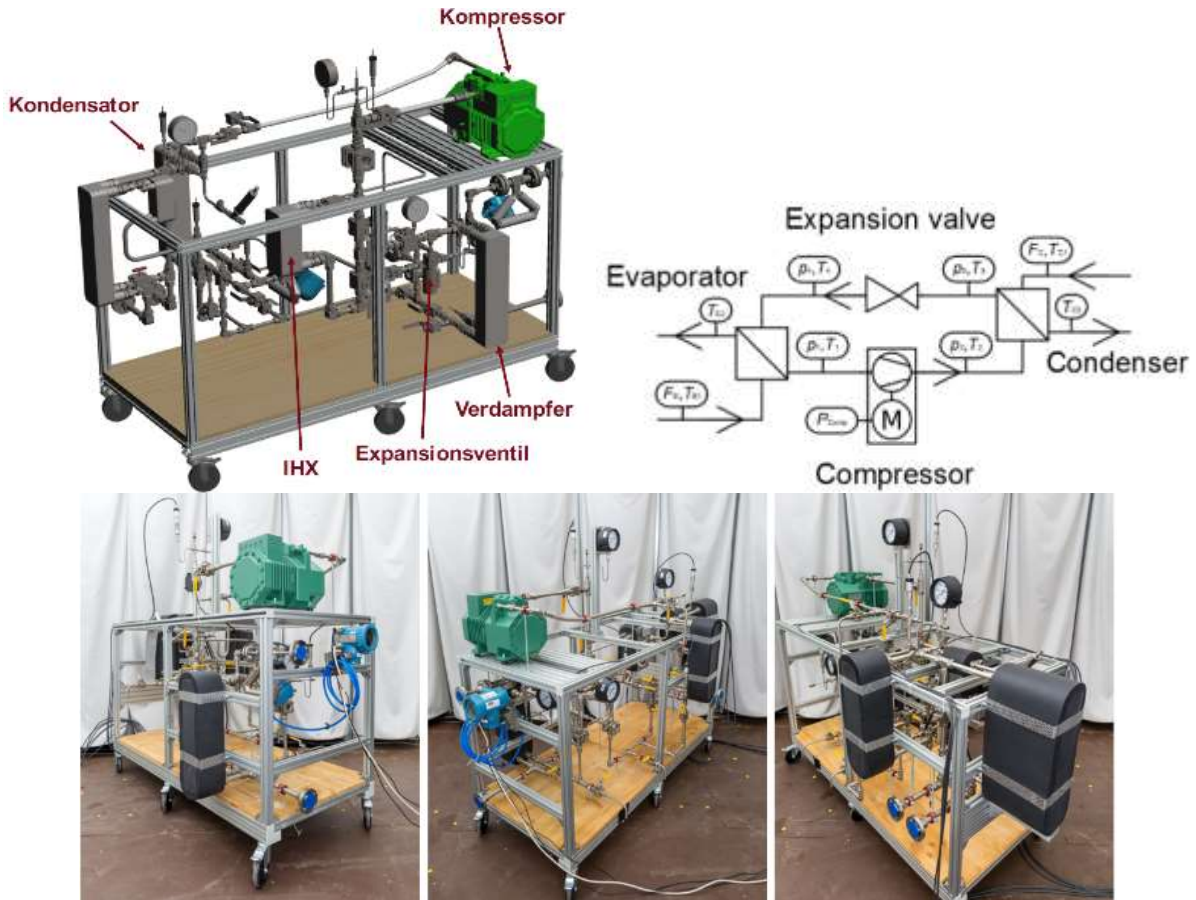


Abbildung 41: Versuchsaufbau der Labor HTWP (Fleckl et al., 2015a, 2015b; Helminger et al., 2016a)

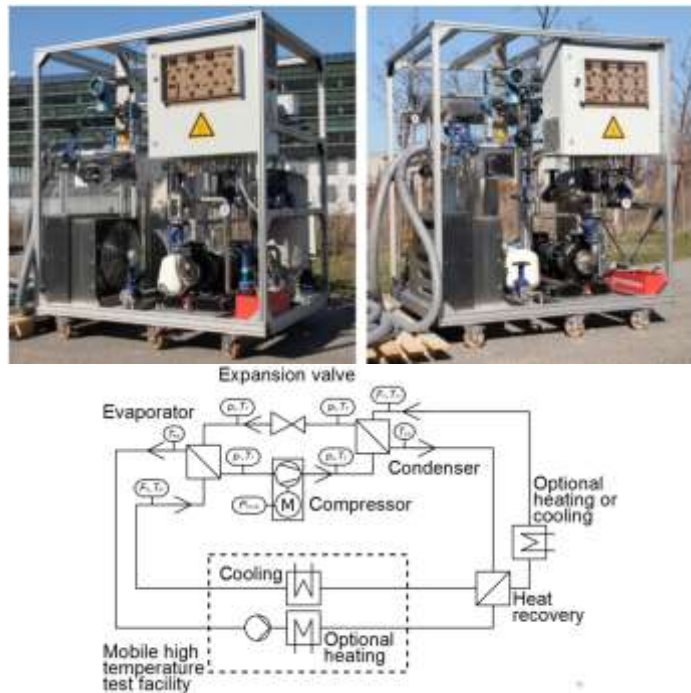


Abbildung 42: Mobile Hochtemperatur Wärmepumpe (Fleckl et al., 2015a).

Die beabsichtigten Anwendungen der HTWP sind insbesondere Trocknungsverfahren und Dampferzeugung:

- Abwärme Nutzung zur Prozessdampferzeugung in der Papierindustrie (Fleckl et al., 2015b).
 - Wärmequelle: erwärmtes Kühlwasser 60°C oder feuchter Abluft (76°C Taupunkts Temperatur, 56% rel. Feuchte)
 - Wärmenutzung: Niederdruckdampf 130°C
- Nutzung feuchter Abluft als Wärmequelle (98°C, 15% rel. Feuchte) zur Lufterhitzung (25°C → 150°C) in der industriellen Trocknung mit gasbeheizter Flugstromtrocknung
- Integration einer Hochtemperaturwärmepumpe mit Direktverdampfung zur Wärmerückgewinnung in einer Rauchgaskondensationsanlage einer Biomasse Verbrennungsanlage, Wärmequelle: kondensiertes Rauchgas 50°C-60°C (Fleckl et al., 2014)

(Fleckl et al., 2015a, 2015b) untersuchten verschiedene Kompressor Technologien, Kompressor Schmierstoffe, Wärmetauscher Designs, Expansionsventiltypen und 1-stufige Kreisläufe mit und ohne internem Wärmetauscher (IHX). Für den Aufbau wurden geeignete Gerätekomponenten ausgewählt, um den Anforderungen für Verdampfungstemperaturen zwischen 30°C und 115°C und Kondensationstemperaturen im Bereich von 100°C bis 150°C gerecht zu werden.

Die Abbildung 43 zeigt die p-h Diagramme für HFO-1336mzz-Z mit 35°C und 70°C Temperaturhub (65°C/100°C und 55°C/125°C).

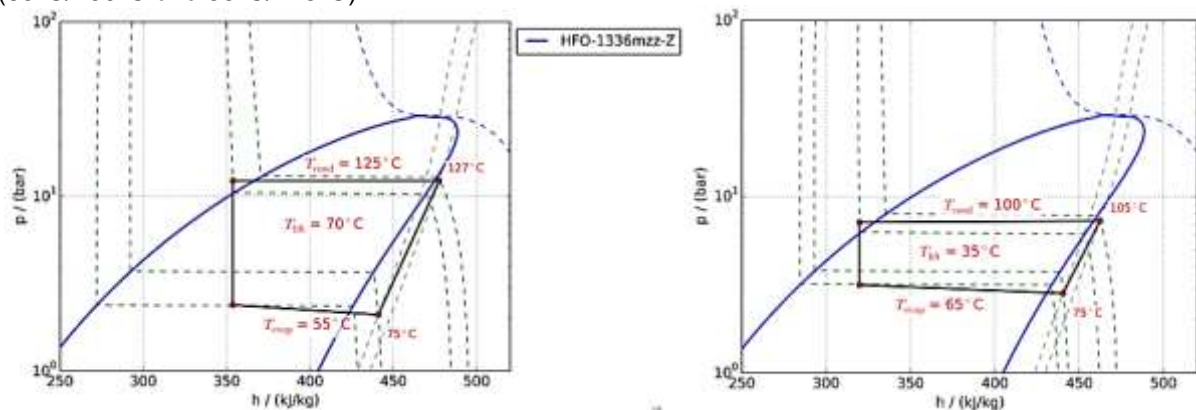


Abbildung 43: Log p-h Diagramme für HFO-1336mzz-Z bei 65°C/100°C und 55°C/125°C Kondensationstemperatur (Fleckl et al., 2015a).

In Abbildung 44 sind die entsprechenden Sauggas- und Heissgastemperaturen in Funktion der Verdampfungs- bzw. Kondensationstemperatur angegeben. Bei einem Temperaturhub von 35 K war die Überhitzung etwa 10°C, bei 70 K Hub etwa 20°C.

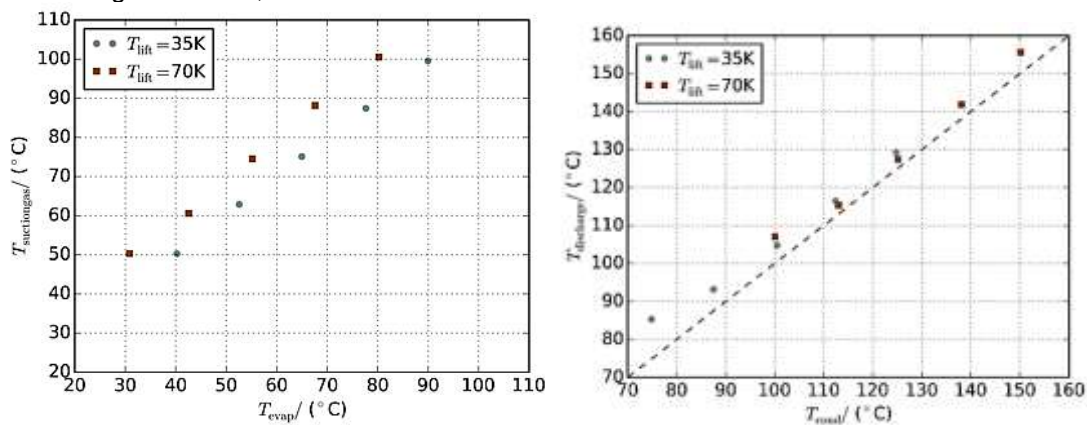


Abbildung 44: Sauggas- und Heissgas-Temperatur bei 35°C und 70°C Temperaturhub (Fleckl et al., 2015a).

Die Abbildung 45 zeigt die Testergebnisse mit der Laboranlage. Bei einem Temperaturhub von 35K konnte ein COP in der Größenordnung von 4.2 bis 5.8 erreicht werden, bei 70 K Temperaturhub COPs zwischen 2.1 und 2.5. Die Gütegrade lagen zwischen 0.4 und 0.5 bzw. 0.35 und 0.45.

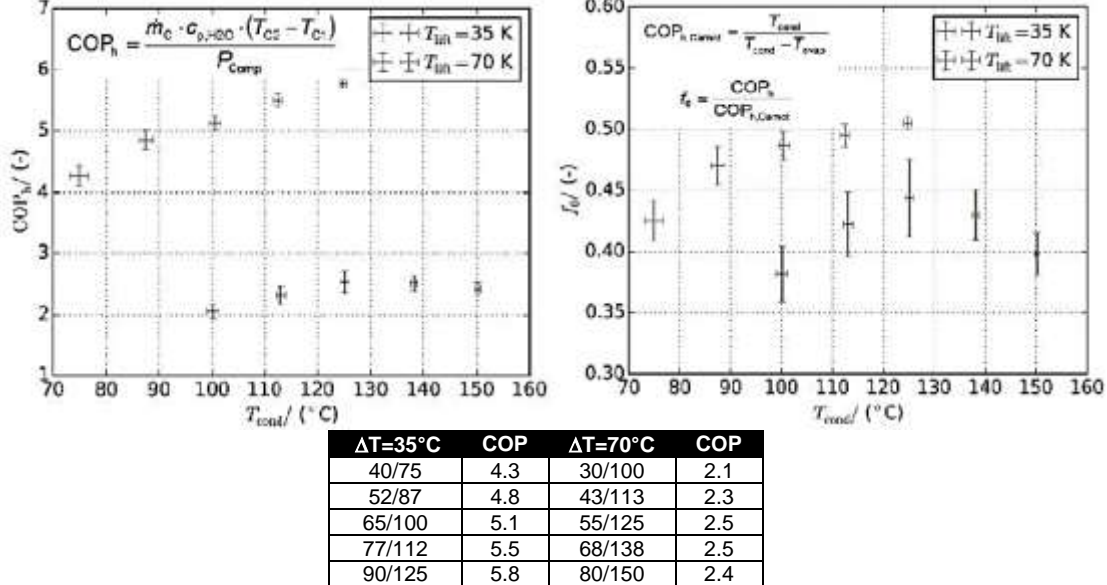


Abbildung 45: COP und Gütegrad der Hochtemperatur Wärmepumpe (Fleckl et al., 2015a, 2015b).

Die Tests mit den Laboranlagen und Kältemittel HFO-1336mzz-Z haben gezeigt, dass ein Betrieb im Bereich 90°C/150°C möglich ist.

(Helminger et al., 2016) führte weitere Messungen durch mit dem Kältemittel HFO-1336mzz-Z und belegte die technische Machbarkeit bis zu 160°C Kondensationstemperaturen mit internem Sauggasüberhitzer (IHX) im Wärmepumpenkreislauf (siehe Abbildung 46). Im Gegensatz zum einfachen Wärmepumpenkreislauf wird die erforderliche Sauggasüberhitzung im IHX bewerkstelligt und nicht im Verdampfer.

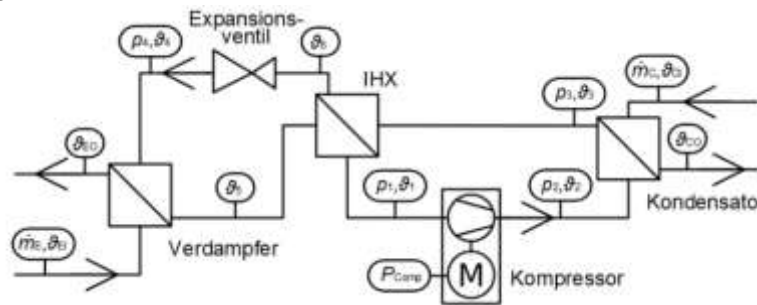


Abbildung 46 Wärmepumpenkreislauf mit Sauggasüberhitzung im IHX (Helminger et al., 2016).

Bei gleicher Quelleneintrittstemperatur ist die Verdampfungstemperatur beim Wärmepumpenkreislauf mit IHX daher höher als beim einfachen Wärmepumpenkreislauf (siehe Abbildung 47). Eine höhere Verdampfungstemperatur bewirkt eine erhöhte Kältemitteldichte am Kompressor Eintritt und führt zu einer Leistungs- und Effizienzsteigerung des Wärmepumpenprozesses (Helminger et al., 2016).

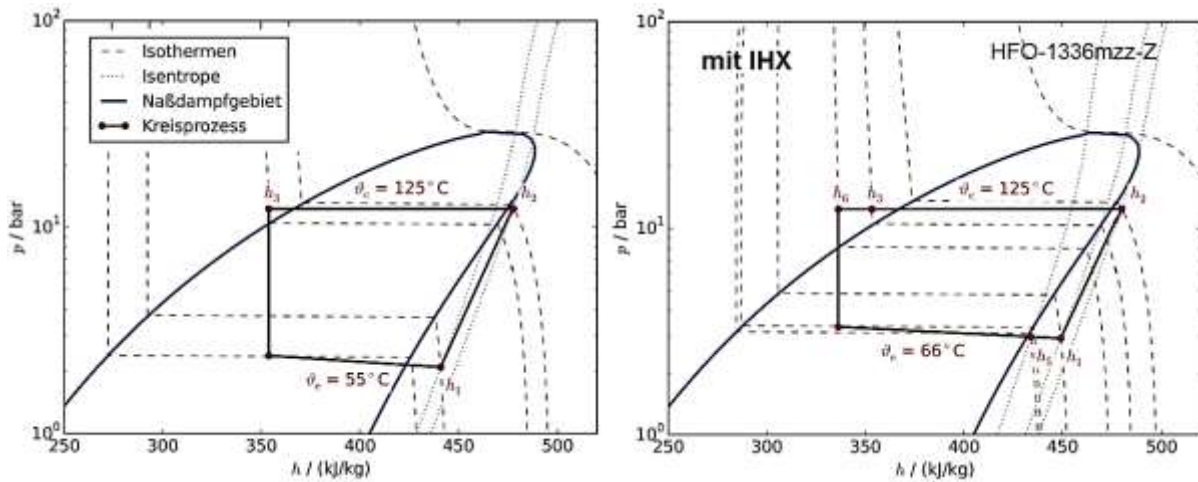


Abbildung 47: Log p - h Diagramme für HFO-1336mzz-Z des einfachen Wärmepumpenkreislaufs (links) mit internem Sauggasüberhitzer (IHX) (rechts). Die resultierende Flüssigkeitsunterkühlung beträgt für den einfachen Wärmepumpenkreislauf 8.5 bis 10.9°C und für den Wärmepumpenkreislauf mit IHX 6.5 bis 13.3°C (Helminger et al., 2016).

Aus dem p - h Diagramm lässt sich auch erkennen, dass je höher der Kältemitteltemperaturhub ist, desto größer muss die Sauggasüberhitzung sein, um nicht ins Nassdampfgebiet zu komprimieren. Bei einem Kältemitteltemperaturhub von 35K wurde eine Sauggasüberhitzung von 10K, bei 70K Kältemitteltemperaturhub 18K festgelegt. Die Flüssigkeitsunterkühlung bei Austritt aus dem Kondensator wurde für alle Berechnungen mit 9K angenommen.

Die Abbildung 48 zeigt die experimentell ermittelten COPs und deren Ausgleichskurven in Abhängigkeit der Verdampfer Eintritts- und Kondensator Austrittstemperatur für beide Wärmepumpenkreisläufe. Die Temperaturhübe sind etwa 20°C und 45°C. Der Einsatz des IHX erhöht den COP signifikant um 4% bis zu 47% im Vergleich zu einem einfachen Kreislauf ohne IHX, besonders bei hohen Temperaturdifferenzen (etwa 45°C Temperaturhub) zwischen Wärmequelle und -senke. Es wurden Verdampfungstemperaturen zwischen 30°C und 90°C und Kondensationstemperaturen zwischen 75°C und 160°C analysiert.

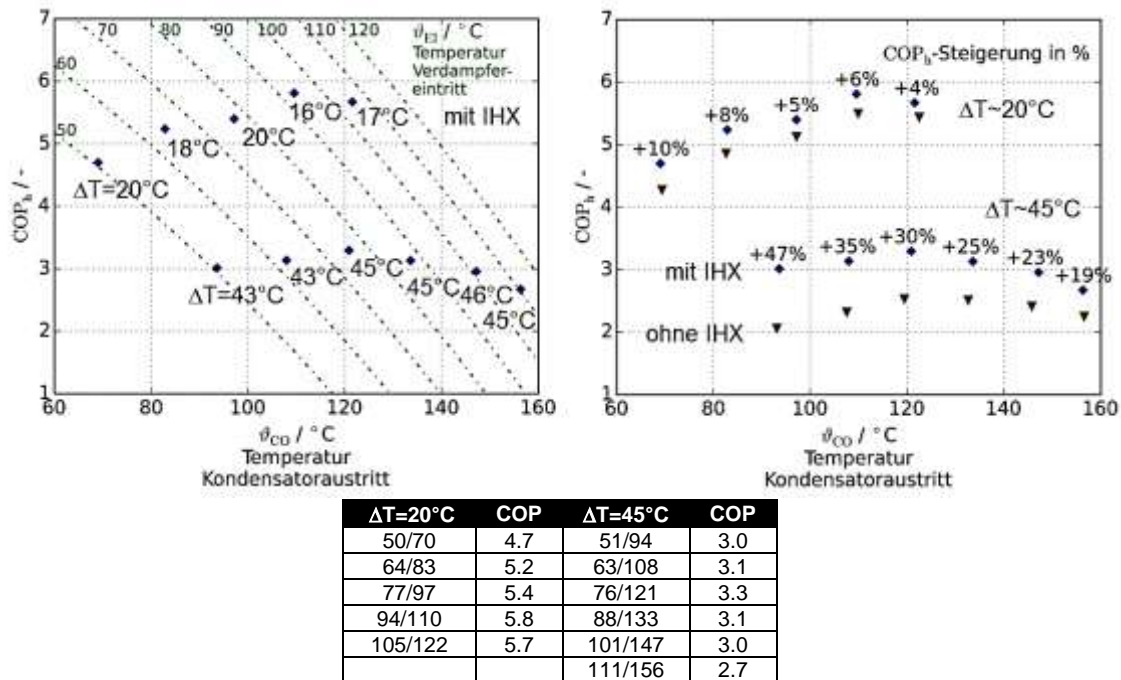


Abbildung 48: COP in Funktion der Kondensator Austrittstemperatur und Verdampfer Eintrittstemperatur, Links: Ergebnisse für den einfachen Wärmepumpenkreislauf mit internem Sauggasüberhitzer (IHX), Rechts: COP Steigerung mit IHX verglichen ohne IHX (Helminger et al., 2016).

Die Ergebnisse von (Helminger et al., 2016) sind vielversprechend, da die Versuchsanlage aus marktverfügbaren Komponenten besteht (mit minimalen Modifikationen am Kompressor) und für Kondensationstemperaturen zwischen 75°C und 160°C betrieben werden kann. COP Steigerungen durch den Einsatz eines IHX konnten zudem veranschaulicht werden.

Zukünftige Entwicklungen werden sich gemäss (Helminger et al., 2016) auf Komponenten- und Systemoptimierungen fokussieren (z.B. Reduzierung der thermischen Verluste, Auswahl des Schmierstoffs) und auf höherer Wärmeleistungen (z.B. durch Einsatz von Schraubenverdichtern). Dabei wird eine weitere COP Steigerung erwartet. HFO-1336mzz-Z ermöglicht zudem den umweltfreundlichen und nachhaltigen Betrieb von Wärmepumpen für die Nutzung von reichlich vorhandener Niedertemperaturwärme und kann zudem zu einer höheren Energieeffizienz in industriellen Prozessen beitragen.

An der Deutschen Kälte- und Klimatagung (DKV-Tagung⁴⁴) 2015 (Dresden) und 2016 (Kassel) wurden weitere Arbeiten vom AIT zum Thema HTWP vorgestellt (Drexler-Schmid et al., 2016; Hartl et al., 2015; Wilk et al., 2016b).

(Drexler-Schmid et al., 2016) präsentierte experimentelle Ergebnisse einer Butan (R600) Hochtemperaturwärmepumpe mit einer Heizleistung von 50 kW bei ca. 60°C bzw. 130°C Verdampfer- bzw. Kondensatortemperatur. Eine Standardwärmepumpenschaltung und eine Ejektor Schaltung wurden miteinander verglichen. Mit dem Einsatz eines Ejektors konnte der COP in ersten Vorversuchen um bis zu 15 % gegenüber der Standardschaltung gesteigert werden. Da Butan leicht brennbar ist, musste besonderes Augenmerk auf die Sicherheitsmaßnahmen gelegt werden. Die aktuelle Messkampagne läuft noch, weshalb noch keine finalen Ergebnisse präsentiert werden konnten.

(Hartl et al., 2015) untersuchte das technische Potential von HTWP in industriellen Fertigungsprozessen, welche gleichzeitig Heiz- und Kühlbedarf haben. Für die Simulation der Wärmepumpe wurden unterschiedliche Kältemittel verwendet, die teilweise am Markt etabliert sind oder vor der Markteinführung stehen. In dieser Arbeit wurden auch die Anforderungen von HTWP in industriellen Prozessen diskutiert, wie vor allem die erforderliche Leistung und Leistungsregelung. (Hartl et al., 2015) prognostizierte das technische Potential von HTWP zur Energieeinsparung in einem Bereich von 20% bis 70% gegenüber den heute verwendeten Heiz- und Kühlsystemen.

⁴⁴ www.dkv.org

(Wilk et al., 2016a) beschäftigte sich mit der Integration von Wärmepumpen in Trocknungsprozesse. Durch HTWP, welche in Entwicklung sind und Nutzungstemperaturen von rund 160°C ermöglichen, erweitern sich die Anwendungsfelder auf zahlreiche andere Trocknungsprozesse, wie beispielsweise in der Papier-, Zellstoff-, Petrochemie- und nichtmetallischen Mineralindustrie, sowie in der Lebensmittelindustrie. Abbildung 49 zeigt einen Überblick über die erforderlichen Lufttemperaturen zur Trocknung verschiedener Lebensmittel, die üblicherweise zwischen 100°C und 200°C liegen.

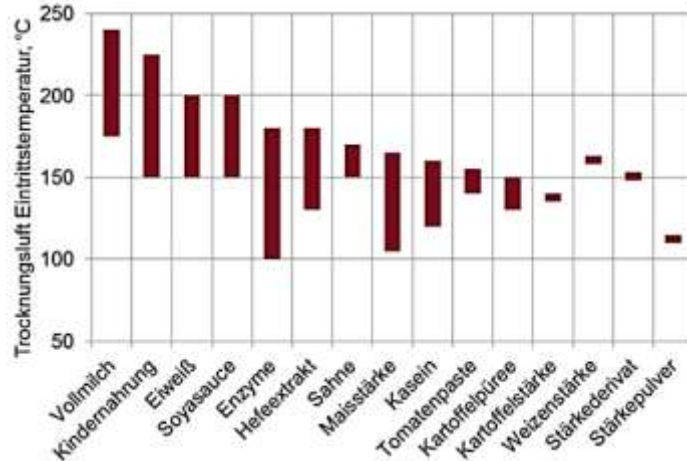


Abbildung 49: Trocknungstemperaturen verschiedener Lebensmittel (Wilk et al., 2016a).

(Wilk et al., 2016b) beschreibt die Entwicklung eines Simulationsmodells für HTWP und deren Einbindung in verschiedene Industrieprozesse. Als Simulationsumgebung wurde die Software IPSEpro eingesetzt, die insbesondere für Simulationen im Bereich der Kraftwerks- und Energietechnik Verwendung findet. Die Stoffdaten der Kältemittel sind mit der Refprop-Datenbank verknüpft. Das Simulationsmodell basiert auf Messdaten einer neuentwickelten HTWP der Ochsner Energie Technik GmbH mit Vorlaufertemperaturen bis zu 130°C basierend auf der Baureihe IWWHS, ISWHS, IWWHSS, ISWHSS⁴⁵.

Die Abbildung 50 zeigt den schematischen Aufbau der Wärmepumpe mit dem entsprechenden log p-h Diagramm. Es handelt sich um eine einstufige Wärmepumpe mit Schraubenverdichter und Economizer Schaltung.

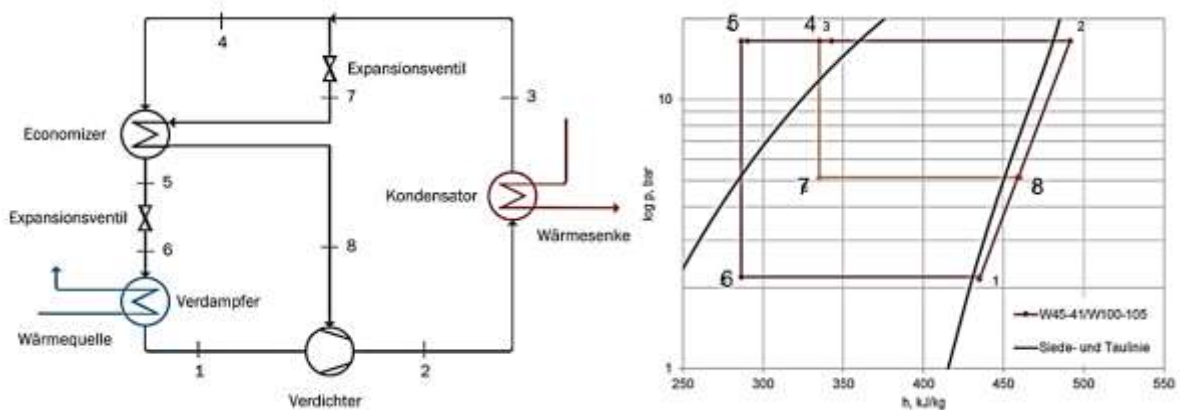


Abbildung 50: Schematischer Aufbau der HTWP mit log p-h Diagramm für Kältemittel ÖKO1 (Wilk et al., 2016b).

Ein Teilstrom des flüssigen Kältemittels nach dem Kondensator wird in einem Expansionsventil entspannt und im Economizer-Wärmetauscher verdampft und bei einem mittleren Druck in den Verdichter eingespritzt. Der verbleibende Kältemittelstrom wird im Economizer-Wärmetauscher weiter unterkühlt und in einem weiteren Expansionsventil auf den Verdampfungsdruck gedrosselt. Der Verdichter ist außerdem mit einem Ölkühler ausgerüstet, damit die Endtemperatur des Verdichters nicht

⁴⁵ <http://ochsner-energietechnik.com/baureihe-iwwhs-iswhs-iwwhss-iswhss/>

zu hoch wird. Auf dem Prüfstand der Ochsner Energie Technik GmbH wurde die Wärmepumpe in verschiedenen Betriebspunkte vermessen. Die Firma Ochsner verwendet das Kältemittel Öko1, ein HFC Kältemittel mit niedrigem GWP. Bei den Messungen wurden die Eintrittstemperaturen der Wärmequelle von 45 bis 60°C und die Wärmenutzungstemperaturen von 80 bis 105°C variiert. Die Abbildung 51 gibt einen Überblick über die Betriebspunkte der Prüfstands Messungen und der Simulation. Da die Messungen nur bis 105°C durchgeführt wurden, handelt es sich bei den Betriebspunkten über 105°C um Extrapolationen. Dass die Prüfstands Messungen nur bis 105°C durchgeführt wurden, liegt gemäss (Wilk et al., 2016b) an der hohen Auslastung des Prüfstandes. Die Messungen bis 130°C laufen gerade bei der Firma Ochsner (Stand: Feb. 2017). Die Quellentemperatur wurde im Bereich von 45 und 60°C variiert (z.B. Kühlwasser von Maschinen und hydraulischen Anlagen, Abwärme von Kälteanlagen, sowie warme Abluftströme). Die Wärmenutzungstemperatur wurde von 80 bis 130°C variiert (z.B. Prozesswasser in der Papierindustrie, Kunststoff- oder Metallverarbeitung, Reinigungsanlagen, Kochen, Pasteurisieren und Trocknungsprozesse in der Lebensmittelindustrie).

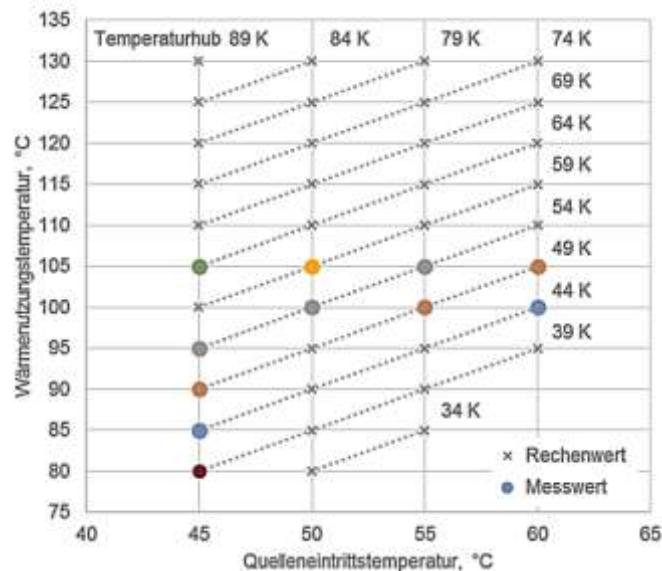


Abbildung 51: Betriebspunkte der Prüfstandsmessung und der Simulation (Wilk et al., 2016b).

Die Abbildung 52 zeigt die Heizleistung und die elektrische Leistung der Wärmepumpe bei verschiedenen Quellen- und Wärmenutzungstemperaturen. Der Strombedarf nimmt mit der Wärmenutzungstemperatur zu, bei konstanter Quellentemperatur steigt auch der Temperaturhub. Bei einer Wärmenutzungstemperatur von 130°C ist der Strombedarf ungefähr doppelt so groß wie bei 80°C. Die Heizleistung nimmt dagegen ab und liegt je nach Betriebspunkt zwischen 250 und 400 kW. Das liegt daran, dass bei hohen Temperaturen weniger Kältemittel durch den Verdampfer strömt und mehr Kältemittel im Economizer-Wärmetauscher verdampft wird. Der COP nimmt mit steigendem Temperaturhub ab und liegt zwischen 1.7 und 4.2. Die Tabelle in Abbildung 52 zeigt ausgelesene COP-Werte bei einem Temperaturhub von 35K und 70K. Für die Betrachtung der Umweltauswirkungen berechnet (Wilk et al., 2016b) auch die CO₂-Emissionen und der Primärenergieeinsatz der Wärmepumpe. Der Einsatz der Wärmepumpe hat in jedem Betriebspunkt positive Auswirkungen auf die Umwelt. Es werden zwischen 24-76 kg CO₂/h eingespart, das 35-74% der Emissionen für die Wärmebereitstellung entspricht.

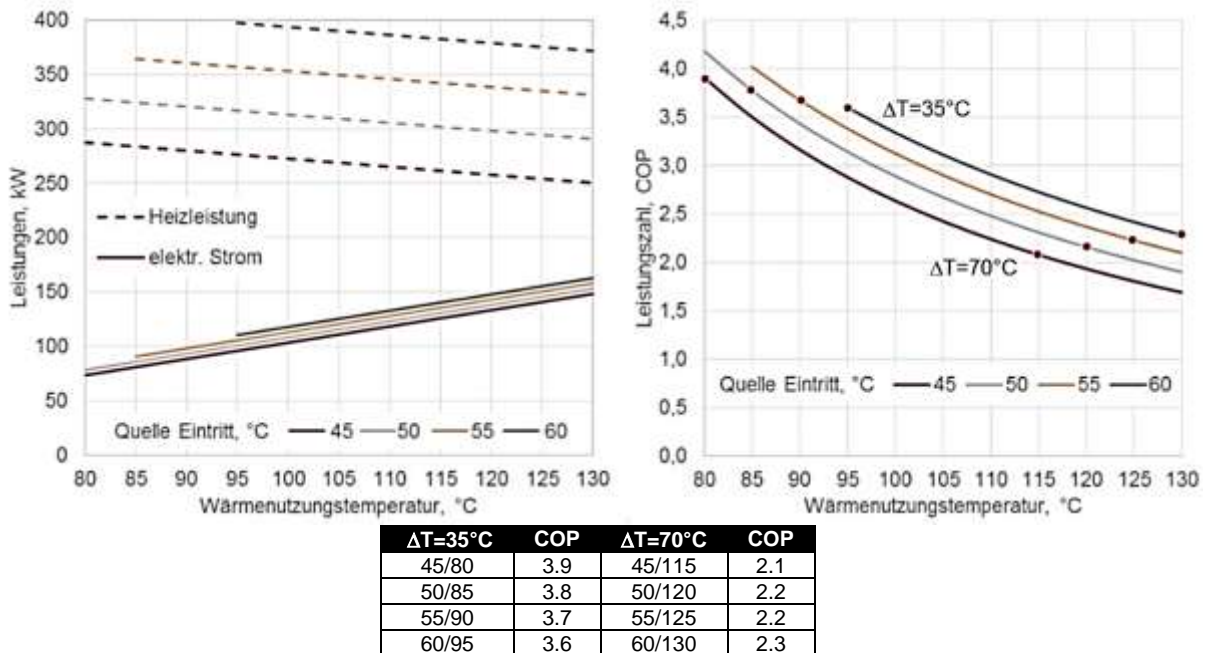


Abbildung 52: Elektrische Leistung, Heizleistung und Leistungszahl (COP) der Wärmepumpe (Wilk et al., 2016b).

Das AIT hat an der Wärmetagung 2016 in St. Gallen das Projekt DRYficiency vorgestellt (AIT, 2016), welches über Horizon 2020 der EU gefördert (ab Sept. 2016 für drei Jahre). Es geht um die Demonstration von drei HTWP integriert in verschiedenen Trocknungsprozessen der Firmen Agrana (Stärkehersteller), Wienerberger (Ziegelhersteller) und Mars PetCare (Futtermittelhersteller) mit Heizleistungen von rund 600 kW und Nutzungstemperaturen im Bereich von 90°C bis 160°C. Die Tabelle 11 fasst die Anlagendaten der drei Demonstrationsprojekte zusammen. Involviert als Projektpartner sind auch die Firmen Rotrex (Turboverdichter), Bitzer (Schraubenverdichter), Chemours (HFO-1336mzz-Z) und SINTEF (Aufbau Infrastruktur offener Kreislauf).

Tabelle 11: Demonstrationsanlagen im EU Projekt DRYficiency (AIT, 2016).

	Demo Anlage 1	Demo Anlage 2	Demo Anlage 3
Kreislauf	Geschlossen, integriert in Trocknungskammer für Ziegel (Wienerberger)	Geschlossen, integriert in Flugstromtrockner für Särke (Agrana)	Offen, integriert in Kammertrockner
Kältemittel	HFO-1336mzz-Z	HFO-1336mzz-Z	R718 (Wasser)
Nutzungstemperatur	90 bis 160°C	130 bis 160°C	150 bis 180°C
Heizleistung	600 kW	600 kW	500 kW

Zum Schluss sei hier noch auf die im August 2016 erschienene „Österreichische Technologie-Roadmap für Wärmepumpen“ hingewiesen (Hartl et al., 2016). Die Abbildung 56 gibt einen Überblick über die konkreten Themen und vorgeschlagenen Förderinstrumente in Österreich bis 2020 und 2030.

Eine Analyse der betrachteten Forschungsprojekte zeigt, dass Effizienzsteigerung des Kältekreislaufes in nahezu einem Drittel der öffentlich-finanzierten Forschungsprojekte ein wesentliches Thema ist. Weitere Schwerpunkte liegen auf der Steigerung der Effizienz der Systemeinbindung sowie der Erzielung hoher Wärmesenktemperaturen. Die Optimierung von Wärmepumpenkomponenten wie Verdampfer oder Verdichter folgt an vierter Stelle. Der aktuelle Stand der Technik für Wärmepumpen in Österreich wird mit machbaren Vorlaufemperaturen von bis zu 120°C sowie Quellentemperaturen von 55°C beschrieben, die Anwendung stellt bislang eher eine betriebswirtschaftliche Herausforderung dar. Im Anwendungsbereich von Industrieprozessen sei die Nutzung als Wärmepumpe kaum verbreitet, ganz im Gegensatz zu der klassischen Kälteanlage als eine bekannte und etablierte Technologie.

Prozesswärme von 150°C bis 200°C wird heute in der Industrie in großem Ausmaß benötigt. Hier können die Weiterentwicklung von bestehenden Wärmepumpen und die Entwicklung von neuen Wärmepumpenkonzepten einen beachtlichen Beitrag liefern, um künftig zum Beispiel auch Niederdruckdampfnetze zu bedienen.

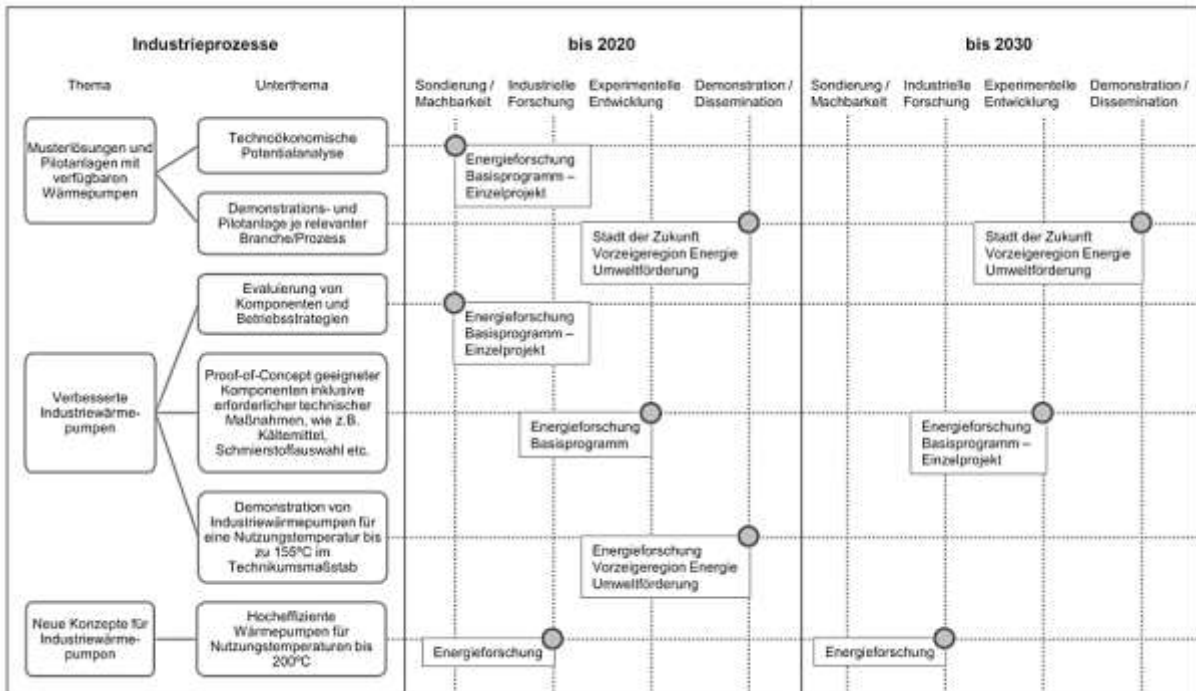


Abbildung 53: Überblick über die Themen und Förderinstrumente im Anwendungsbereich Industrieerzeuge (Hartl et al., 2016).

Als Ziele im Anwendungsbereich Industrieerzeuge sollen bis 2020 und 2030 je zwei bzw. drei Wärmepumpen Pilotanlagen mit Nutzungstemperaturen von 130°C respektive 155°C entwickelt werden. Auch sollen mindestens vier relevante Kältemittel validiert sein mit einer Amortisationszeit von höchstens 3 Jahre. Weitere Ziele sind die Entwicklung von mindestens drei Prototypen zur Bereitstellung von Niederdruckdampf mit 3 bis 5 bar bzw. Nutzungstemperaturen von 155°C mit sekundärem Wärmeträger. Die spezifischen Kosten der Wärmepumpe ohne Installation dürfen im Jahr 2030 maximal 200 Euro pro kW Heizleistung betragen.

Die Tabelle 12 zeigt eine Projektliste von laufenden nationalen Forschungsprojekten zum Thema HTWP im Anwendungsbereich Industrieerzeuge. Die detaillierten Beschreibung der Projekte sind in (Hartl et al., 2016) nachzulesen.

Tabelle 12: Projektliste von Forschungsprojekten in Österreich zum Thema HTWP im Anwendungsbereich Industrieerzeuge (Hartl et al., 2016).

FFG-Nr.	Projekttitel	Projektstart	Projektende	Förderprogramm	Ausschreibung
849912	DryPump: Effiziente Trocknung mit Wärmepumpen	01.03.2015	31.08.2017	Energieforschungsprogramm	1. Ausschreibung
846892	HotCycle: Hochtemperatur-Wärmepumpe kleiner bis mittlerer Leistung mit Trennhaubenkompressor	01.04.2015	30.09.2017	Energieforschungsprogramm	1. Ausschreibung
843872	SteamUp: Wärmepumpensysteme bis 200°C unter Verwendung von Wasser als Kältemittel zur Integration in industriellen Prozessen	01.04.2014	31.03.2015	e/mission.at	2. Ausschreibung
843888	Hotpump-Reloaded: Hochtemperatur-Wärmepumpen zur energetischen Nutzung industrieller (Niedertemperatur-) Abwärme	01.04.2014	31.12.2015	e/mission.at	2. Ausschreibung
843935	HighButane 2.0: Konzeption einer neuartigen Butan-Hochtemperaturwärmepumpe zur Effizienzsteigerung in industriellen Prozessen	01.04.2014	31.03.2016	e/mission.at	2. Ausschreibung
834666	HighRef: Untersuchung eines neuartigen Hochtemperaturkältemittels für Wärmerückgewinnungsanwendungen in industriellen Prozessen	01.05.2014	30.04.2016	Neue Energien 2020	5. Ausschreibung

3.2.2 TU Graz

Gemäss (Rieberer et al., 2015, 2014) von der TU Graz ist es von großer Bedeutung, dass Forschungsarbeiten auf Wärmepumpen fokussiert werden, die es ermöglichen Niedertemperaturabwärme bis ca. 40 °C auf Temperaturen größer 100°C anzuheben. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden auch die Forschungsschwerpunkte in den teilnehmenden Ländern des IEA Annex 35 in unterschiedlichen Schwerpunkten gelegt, wie z.B. Optimierung des thermodynamischen Kreislaufs, Einsatz neuer Kältemitteln, und Untersuchung neuer Prozesse.

Die Tabelle 13 fasst die Forschungsarbeiten im Bereich HTWP an der TU Graz kurz zusammen.

Tabelle 13: Forschungsarbeiten Institut für Wärmetechnik (IWT) an der TU Graz.

Titel der Veröffentlichung	Referenz
Erforderliche Sauggasüberhitzung bei einer R600 Hochtemperaturwärmepumpe - Nutzung der Motorabwärme (Projekt „Hot Cycle“)	(Moisi and Rieberer, 2016)
IEA Heat Pump Programme Annex 35: Anwendungsmöglichkeiten für industrielle Wärmepumpen	(Rieberer et al., 2015)
Wärmepumpen für den industriellen Einsatz „Hybrid“ Wärmepumpe – Absorptions-/Kompressions-Wärmepumpe	(Rieberer et al., 2014)

(Moisi and Rieberer, 2016) untersuchen im Projekt „Hot Cycle“ (dauert noch bis 30.9.2017) die Entwicklung einer Hochtemperaturwärmepumpe mit Butan (R600) als Kältemittel. Der Heizleistungsbereich ist mit 50 kW angegeben und die Nutztemperatur bis zu 110°C. Es geht vor allem darum die erforderliche Sauggasüberhitzung zu bestimmen.

Ein wesentlicher Aspekt dabei ist die Auswahl eines geeigneten Hochtemperaturkältemittels aus natürlichen Kältemitteln, wie der Kohlenwasserstoff n-Butan R600, welches ein sogenanntes überhängendes Nassdampfgebiet aufweist. Die Abbildung 54 zeigt das log p-h Diagramm von R600. Die kritische Temperatur liegt bei 157.1°C und der kritische Druck bei 38.1 bar. Butan ist ein natürliches Kältemittel mit einem GWP von ca. 6.

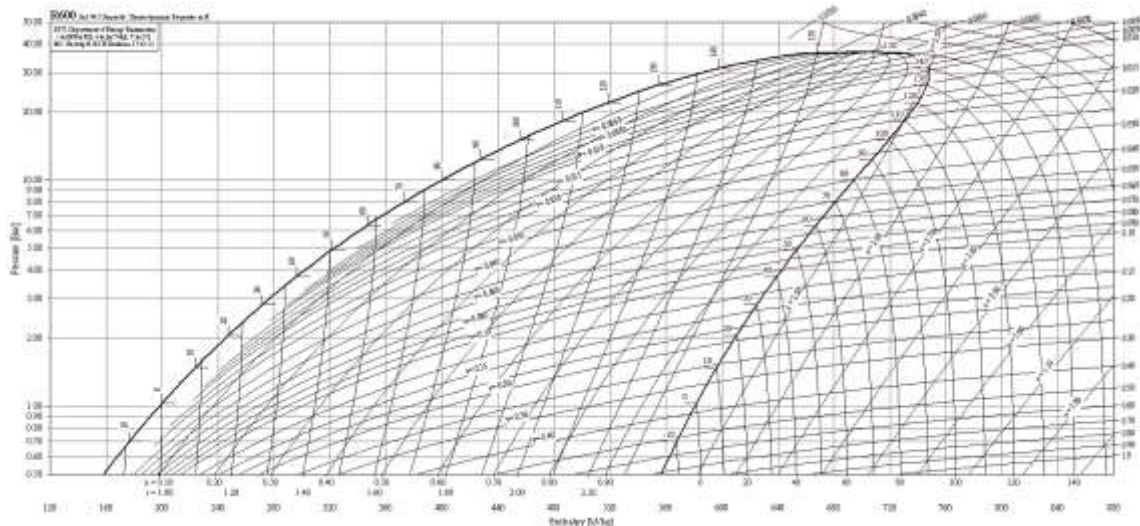


Abbildung 54: Log p-h Diagramm für n-Butan R600 (erstellt mit CoolPack Version 1.46).

Das überhängende Nassdampfgebiet kann zur Folge haben, dass während des Verdichtungsprozesses, Kältemittel kondensiert und zu Kompressor Schäden führt. Um eine sogenannte „nasse Kompression“ zu vermeiden, muss eine ausreichend hohe Kältemittelüberhitzung saugseitig vorhanden sein. Die Überhitzung des Kältemittels am Kompressor Eintritt stellt eine wichtige Regelgröße für den sicheren Betrieb einer Wärmepumpen/Kälteanlage dar. Die erforderliche Mindestüberhitzung kann in Abhängigkeit der Kondensations- und Verdampfungstemperatur berechnet werden (siehe Abbildung 55 mit T-s Diagramm von R600 und Berechnungsformeln). Gemäss E-Mail Antwort von Herrn Moisi liegt die Maximaltemperatur des Kältemaschinenöls bei ca. 160°C.

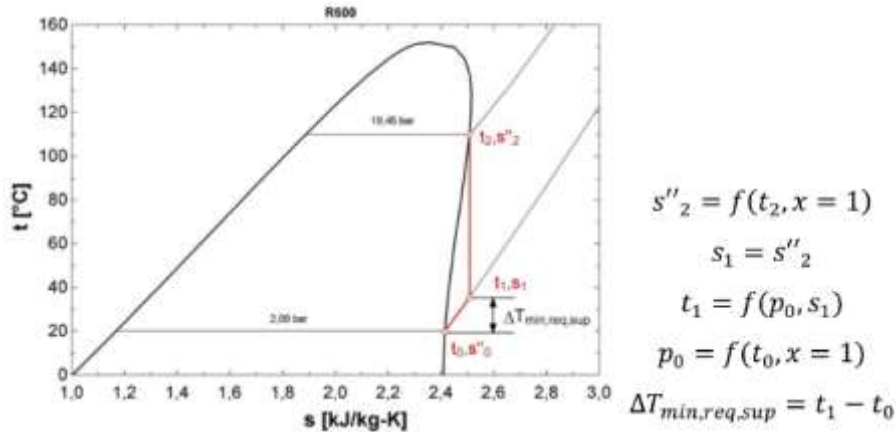


Abbildung 55: Erforderliche Mindestüberhitzung im T-s Diagramm von R600 (Moisi and Rieberer, 2016).

Die Abbildung 56 zeigt die Verläufe der erforderlichen Mindestüberhitzung unterschiedlicher Hochtemperatur-Kältemittel (Neopentan, R114, R600, R245fa, R1233zd(E) und Trans-2-butan) und einer Kondensationstemperatur von 110°C (rechts) sowie für das Kältemittel R600 bei unterschiedlichen Kondensationstemperaturen (links). Die erforderliche Mindestüberhitzung ist stark von der Kondensations- und Verdampfungstemperatur abhängig und variiert je nach Kältemittel zwischen 0°C und 35°C. Diese theoretische Mindestüberhitzung kann als stoffspezifische Grösse interpretiert werden und liegt für R600 im Bereich von 5K ($T_{cond}=50^{\circ}C$, $T_{evap}=0^{\circ}C$) bis zu 18 K ($T_{cond}=125^{\circ}C$, $T_{evap}=0^{\circ}C$).

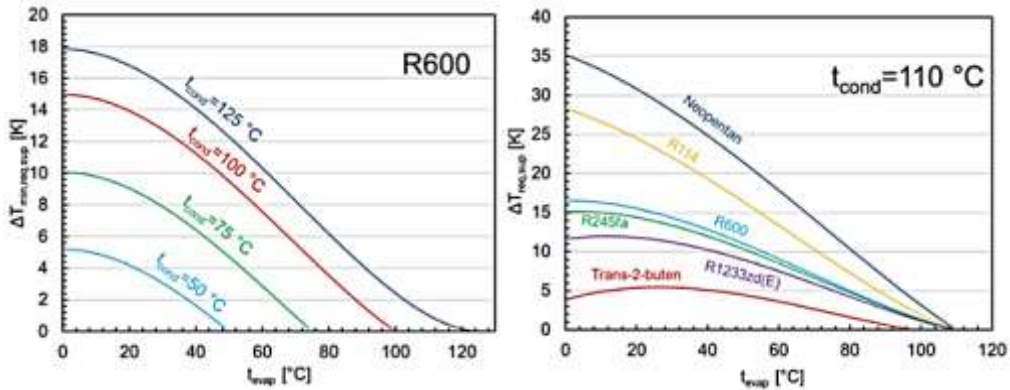


Abbildung 56: Verläufe der erforderlichen Mindestüberhitzung in Abhängigkeit der Kondensations- und Verdampfungstemperatur für unterschiedliche Kältemittel (rechts) und R600 (links) (Moisi and Rieberer, 2016).

Konzepte zur Realisierung der erforderlichen Überhitzung sind gemäss (Moisi and Rieberer, 2016) die Nutzung der Motorabwärme des Kältemittelkompressors und/oder die Nutzung eines internen Wärmetauschers IHX (heute Stand der Technik). Grundsätzlich wäre jede externe oder interne Wärmequelle denkbar um die Überhitzung bereitzustellen (z.B. auch andere Abwärme Quellen als die des Kompressor Motors). Der IHX ist für einen bestimmten Betriebspunkt ausgelegt und somit ist auch die Wärmeübertragungsfläche begrenzt.

Im Funktionsmuster von (Moisi and Rieberer, 2016) wurde die Möglichkeit einer Umrüstung eines luftgekühlten semihermetischen Trennhauben-Kompressors des Projektpartners Frigopol (FRIGOPOL, 2000) auf Sauggaskühlung untersucht. Abschätzungen zeigten, dass ein signifikanter Anteil der erforderlichen Mindestüberhitzung durch die Motorabwärme bereitgestellt werden kann. Der Trennhauben Kompressor hat den Vorteil, dass durch die Trennhaube die Stator Wicklung nicht in Berührung mit dem brennbaren Kältemittel kommt. Sämtliche Wärmetauscher sind Plattenwärmetauscher von Alfa Laval, das Expansionsventil ist von Siemens, die Absperrventile von Danfoss. Gemäss E-Mail Feedback von Herrn Moisi ist die Inbetriebnahme der Anlage auf Ende Januar 2017 geplant.

Ein Simulationsmodell der Kompressor Kühlung und des Stators der elektrischen Maschine wurde in der EES Software V.9.901 erstellt. Aus dem Simulationsmodell konnte das Betriebsverhalten des

adaptierten Kolbenkompressors, sowie die Überhitzung und maximalen Stator Temperaturen für unterschiedliche Kältemittel abgeschätzt werden. Die Ergebnisse zeigten, dass die erhaltenen Werte für die Überhitzung in den meisten Fällen ausreichen, um einen sicheren Kompressor Betrieb zu gewährleisten. Eine ausreichende Kühlfunktion trotz hoher Sauggastemperaturen bei Hochtemperaturanwendung war gegeben.

Im Projekt „HyPump“ (Rieberer et al., 2014) ging es um die Entwicklung und experimentelle Analyse einer „hybriden“ Absorptions/Kompressions-Wärmepumpe kleiner bis mittlerer Leistung für Hochtemperaturanwendungen (ca. 100°C) unter Verwendung standardisierter Komponenten (moderate Druckniveaus). Projekt Partner waren die TU Graz (IWT), AIT und der Kompressor Hersteller Frigopol GmbH. Das Projekt „HyPump“ wurde aus Mitteln des Klima- und Energiefonds gefördert und im Rahmen des Programms „NEUE ENERGIEN 2020“ durchgeführt.

In Abbildung 57 ist das Prinzip der Absorptions-/Kompressions-Wärmepumpe illustriert.

- Absorption und Desorption anstelle von Kondensation und Verdampfung
- Moderate Druckniveaus: veränderbar über das Verhältnis Kältemittel zu Lösungsmittel
- Leistungsregelung durch Variation des Niederdruckniveaus möglich

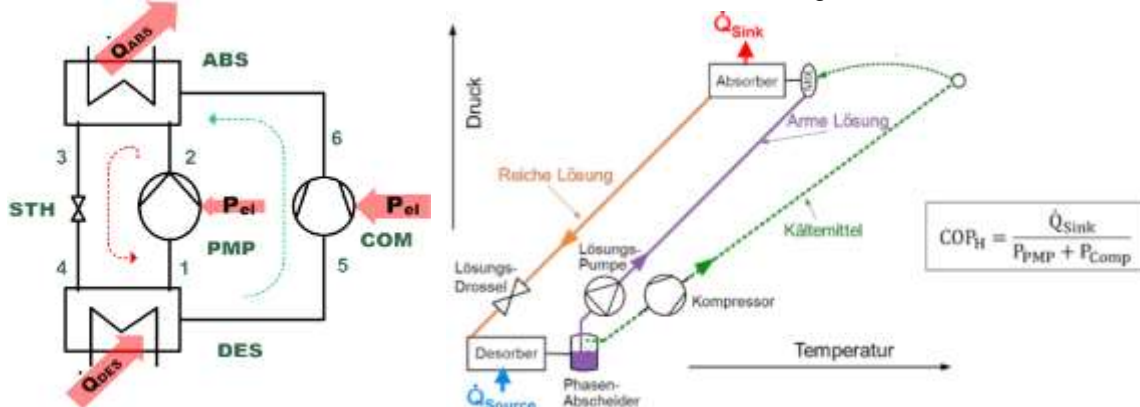


Abbildung 57: Hybrid Wärmepumpe – Absorptions/Kompressions-Wärmepumpe (Rieberer et al., 2014).

Basierend auf dem Kreislaufschema wurde am IWT der TU Graz ein Simulationsmodell in EES entwickelt und ein Funktionsmuster aufgebaut (siehe Abbildung 58).

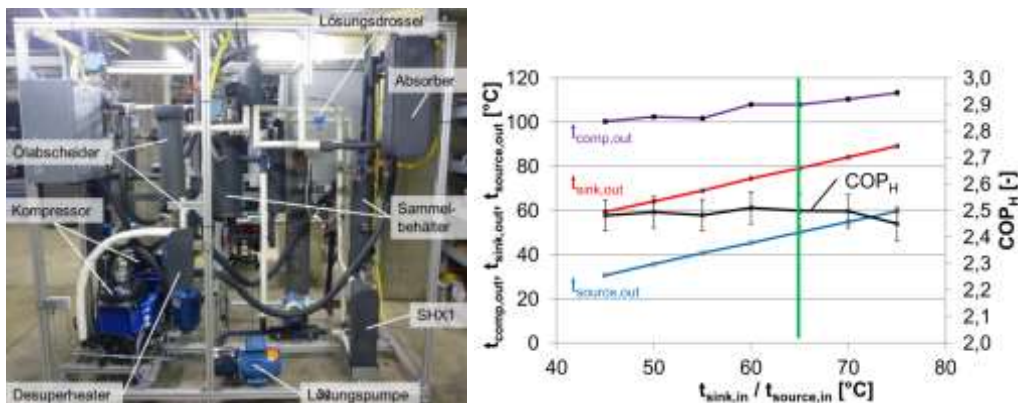


Abbildung 58: Funktionsmuster der Hybrid Wärmepumpe mit Messdaten (Rieberer et al., 2014).

Dazu wurde ein NH₃-Trennhauptkompressor von der Firma Frigopol adaptiert. Beim Kreislaufdesign wurde das Stoffpaar Ammoniak/Lithiumnitrat (NH₃/LiNO₃) eingesetzt. Um die Kompressor Austrittstemperatur zu reduzieren wurde eine 2-stufige Kompression mit Zwischenkühlung eingesetzt. Messungen mit dem Funktionsmuster (siehe Abbildung 58) konnten den simulierten Temperaturhub und die berechnete Effizienz scheinbar noch nicht erreichen. COP Werte um 2.5 wurden gemessen im Bereich 45°C/60°C bis 75°C/90°C. Optimierungsbedarf besteht v.a. beim Absorber Design, bei der elektrischen Leistungsaufnahme, den Wärmeverlusten der Kompressoren und der Verschleppung von Lösungsmittel im Kältereislauf (Rieberer et al., 2014).

3.2.3 ECOP

Die österreichische Firma ECOP-Technologies hat ein neues Wärmepumpenprinzip international patentiert (Adler and Riepl, 2011; ECOP, 2015), das mechanische Rotationsenergie in thermische Energie umwandelt. Im Jahr 2015 wurde der erste vollständige Prototyp dieser Rotationswärmepumpe (oder auch Rotation Heat Pump RHP genannt) getestet, welche in der Lage ist, Vorlauftemperaturen bis zu 150°C zu erzeugen. Ab 2017 soll das Produkt „Rotation Heat Pump K7“ auf dem Markt verfügbar sein (Adler and Mauthner, 2016). Die Abbildung 59 zeigt den Aufbau der Rotationswärmepumpe K7 mit einer thermischen Ausgabeleistung von 700 kW (Adler, 2016), sowie berechnete COPs.

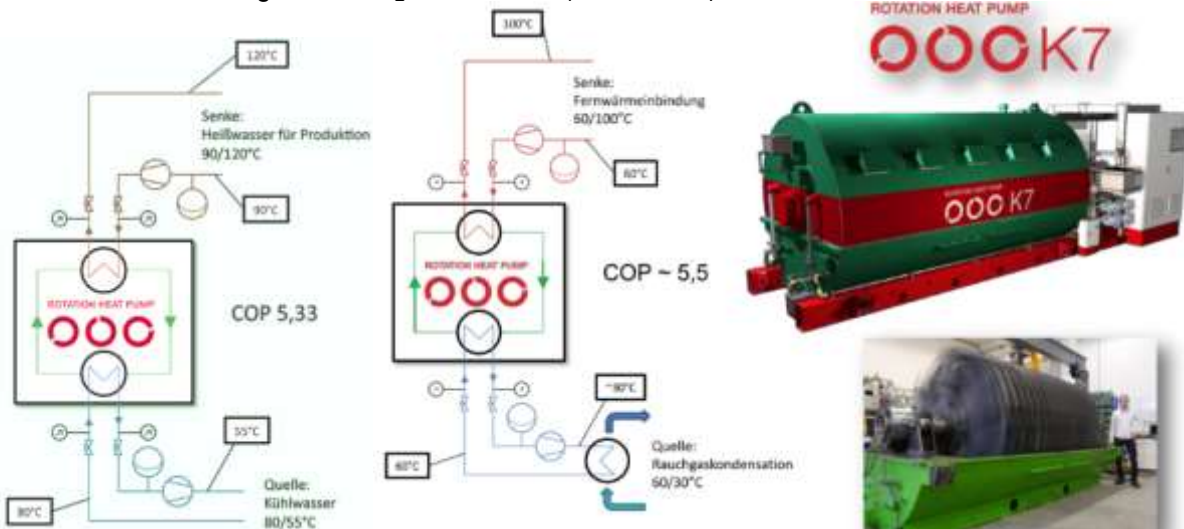
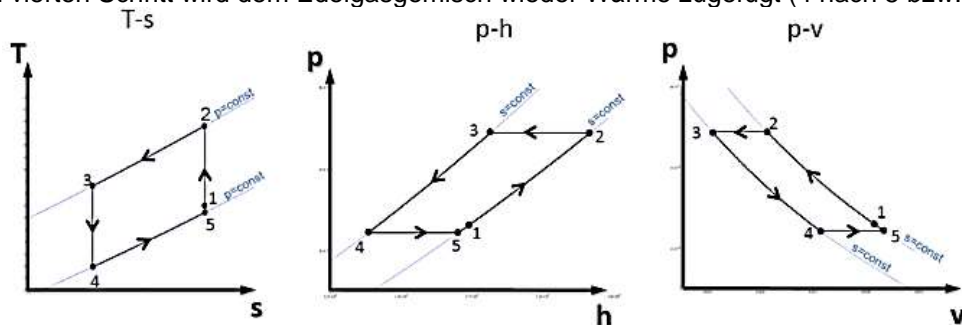


Abbildung 59: Aufbau und Schema der Rotationswärmepumpe K7 mit 700 kW Wärmeleistung (Adler, 2016) und Anwendungsbeispiele mit berechneter Leistungszahl (COP) (www.ecop.at/de/produkt)

Die Rotationswärmepumpe funktioniert nach dem Prinzip eines linksläufigen Joule-Prozesses (oder auch Brayton Prozess genannt). Die Abbildung 60 visualisiert den Kreislauf und die Zustandsdiagramme.

1. Im ersten Prozessschritt (1 nach 2) wird das Arbeitsmedium annähernd isentrop (reibungsfrei und adiabat) verdichtet (entspricht 30 bis 60 K). Durch Rotation bzw. Zentrifugalkraft wird thermische Energie von den inneren zu den äusseren Wärmetauschern „gepumpt“ (Drehgeschwindigkeit bis zu 2'500 U/min). Diese Verdichtungsleistung ist im Vergleich zu einer Kompressionswärmepumpe 5 bis 15 mal grösser mit gleicher Wärmeabgabe (Adler and Mauthner, 2016).
2. Dem Arbeitsmedium kann nun beim vorliegenden höheren Temperaturniveau Wärme entzogen werden (2 nach 3). Das Arbeitsmedium kühlt sich um 15 bis 40 K ab.
3. Im nächsten Schritt expandiert das Arbeitsmedium wieder auf das niedrige Temperatur- bzw. Druckniveau (3 nach 4).
4. Im vierten Schritt wird dem Edelgasgemisch wieder Wärme zugefügt (4 nach 5 bzw. 1).



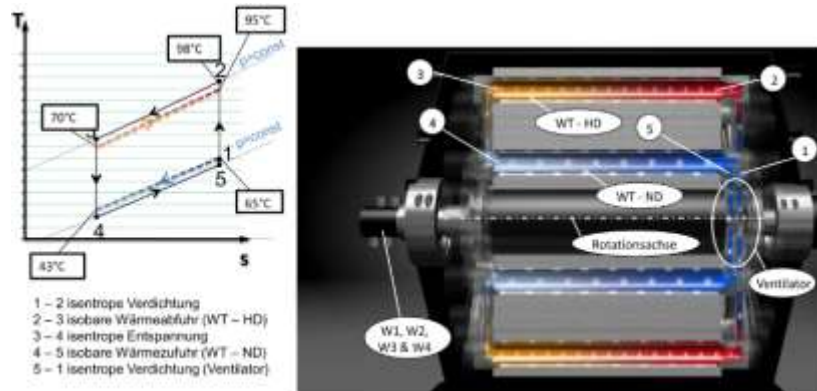


Abbildung 60: Funktionsprinzip der Rotationswärmepumpe mit den einzelnen Prozesspunkten (Adler and Mauthner, 2016; Adler, 2016).

Als Arbeitsmedium kommt ein Edelgasgemisch zum Einsatz (Adler and Mauthner, 2016). Dieses ECOP Fluid 1 hat gemäss Interview Informationen mit ECOP CEO Herrn Bernhard Alder (Büchel, 2015) ein GWP von 0, ist nicht toxisch und nicht brennbar, da die Bestandteile aus der Luft gewonnen werden. Die Abbildung 61 zeigt die Unterschiede zwischen einer klassischen Kompressionswärmepumpe und der Rotationswärmepumpe. Der Hauptunterschied besteht darin, dass bei der Kompressionswärmepumpe der Wärmeübergang bei konstanter Temperatur stattfindet. Bei der Rotationswärmepumpe bzw. beim Joule Prozess erfolgt die Wärmeübertragung bei einer Temperaturspreizung. Verdichtung des Kältemittels geschieht in der Rotationswärmepumpe über die Zentrifugalkraft. Ein Ventilator treibt das Kältemittel durch den Kreislauf.

Die Abbildung 61 zeigt einen schematischen Vergleich einer klassischen Kompressionswärmepumpe (2-Phasenprozess) und der Rotationswärmepumpe von ECOP (1-Phasenprozess) im T-s Diagramm. Mit dem Joule Prozess wird ein theoretischer COP von 10.3 berechnet, beim 2-Phasenprozess maximal 6.05. Im Joule Prozess sind Temperatur und Druck entkoppelt. Dies führt zur Flexibilität des auswählbaren Temperaturniveaus (von -20 bis + 150°C) (Adler and Mauthner, 2016). Warum wird der Joule Prozess bisher nicht eingesetzt? (Adler, 2016) veranschaulicht in seinem Vortrag, dass grundsätzlich ein viel grösserer Verdichter nötig ist. Mit der Expansion wird aber die Energie wieder zurück gewonnen. Es ist also nur die Differenz zwischen Verdichtungs- und Entspannungsleistung, sprich die Nettoleistung zuzuführen. Entscheidend für den COP ist der Verdichtungswirkungsgrad. Bei der Rotationswärmepumpe von ECOP liegt dieser bei über 99% (Adler, 2016). Bezüglich Effizienz wirbt ECOP auf der Homepage⁴⁶ mit einem rund 70% höheren COP als bei konventionellen Wärmepumpen. Für die Bereitstellung von Heisswasser in einem Produktionsprozess wird beispielsweise ein COP von 5.5 erreicht bei 60°C/100°C oder 5.33 bei 80°C/120°C (40°C Temperaturhub).

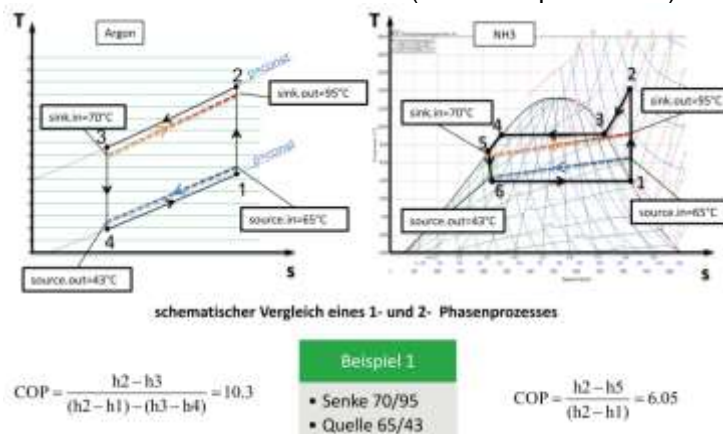


Abbildung 61: Schematischer Vergleich einer klassischen Kompressionswärmepumpe (2-Phasenprozess) und der Rotationswärmepumpe von ECOP (1-Phasenprozess) (Adler, 2016).

⁴⁶ www.ecop.at/produkt

3.3 Deutschland

In Deutschland gibt es mehrere R&D-Projekte im Bereich HTWP mit Vorlauftemperaturen $>100^{\circ}\text{C}$. Die Tabelle 14 gibt dazu eine Übersicht. Auch wird an neuen Kältemitteln für Hochtemperaturanwendungen geforscht. Die vielversprechenden Kandidaten sind LG6 und MF2 von Siemens (IEA, 2014a; Reißner, 2015; Reißner et al., 2013a, 2013b). In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Forschungsarbeiten präsentiert.

Tabelle 14: Forschungsarbeiten aus Deutschland im Bereich HTWP.

Titel der Veröffentlichung	Hochschule	Referenz
Entwicklung einer Hochtemperatur-Wärmepumpe für Nutzttemperaturen über 120°C	Institut für Luft- und Kältetechnik (ILK), Dresden	(Noack, 2016)
Einsatz eines CO_2 Ejektors in einer 1 MW Hochtemperaturwärmepumpe	TU Braunschweig, Institut für Thermodynamik, Dürthermea GmbH	(Schröder and Köhler, 2015)
Regelung und Steuerung einer Hochtemperatur-Hybridwärmepumpe	Leibniz Universität Hannover, Institut für Thermodynamik (IFT)	(Pilevski and Tokan, 2016)
Heat pumps in non-domestic applications in Europe: Potential for an energy revolution	Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung (IER), Universität Stuttgart	(Nellissen and Wolf, 2015)
Entwicklung und Anwendung Hochtemperaturwärmepumpe		(Wolf and Fahl, 2014)
Analyse des Potenzials von Industriewärmepumpen in Deutschland, Forschungsbericht		(Wolf et al., 2014)
Large scale application of heat pumps		(Blesl et al., 2014)
IEA HPP - IETS Annex 35/13, The role of heat pumps for industrial processes, Current status and annex achievements, Application of Industrial Heat Pumps in Germany		(Lambauer et al., 2012)
Entwicklung eines neuartigen Hochtemperatur-Wärmepumpensystems	Friedrich-Alexander Universität Erlangen, Nürnberg (Siemens Corporate Technology, Erlangen)	(Reißner, 2015)
Experimental performance evaluation of new safe and environmentally friendly working fluids for high temperature heat pumps		(Reißner et al., 2013b)
Auswahl und thermodynamische Systemsimulation von Arbeitsfluiden für Hochtemperaturwärmepumpen		(Reißner et al., 2013a)

3.3.1 Institut für Luft- und Kältetechnik (ILK) in Dresden

(Noack, 2016) beschreibt in seiner Arbeit die Entwicklung einer 12 kW HTWP, die in der Lage ist aus 60°C bis 90°C Quelltemperatur Nutzttemperaturen von über 120°C zur Verfügung zu stellen. Als Randbedingung wurde ein umweltfreundliches Kältemittel mit geringen GWP verwendet. Der angestrebte Mindest-COP war 3.0. Der Kältekreislauf sollte einfach und möglichst einstufig ausgeführt werden. (Noack, 2016) wählte folgende Auswahlkriterien für das Kältemittel:

- hohe Verdampfungstemperatur
- $T_{\text{kritisch}} > 160^{\circ}\text{C}$
- Verflüssigungsdruck möglichst gering (Drucklage), $p_{\text{Stillstand}} > p_{\text{baro}}$
- beständig bei hohen Temperaturen ($T_{\text{Verflüssigung}}$)
- niedriges GWP
- kein ODP
- nicht brennbar
- nicht toxisch
- Materialverträglichkeit
- Öl-Eignung

Die Abbildung 62 zeigt den Messaufbau und die Anlagenkonstruktion. Die gemessenen COPs in Funktion der Verflüssigungstemperatur und der Verdampfungstemperatur sind in Abbildung 63 dargestellt. Der Nachweis der Erreichbarkeit von einer Nutzttemperatur bis 140°C (mit Quelltemperatur 80°C) konnte erbracht werden. Alle verwendeten Komponenten sind

Standardkomponenten ohne Modifikation (Noack, 2016). Am Auslegungspunkt (80°C Verdampfungstemperatur, 120°C Verflüssigungstemperatur, 40 K Temperaturhub) wurde beispielsweise ein COP von 4.5 erreicht. Der Kreisprozess ist einstufig, ohne interne Wärmetauscher.

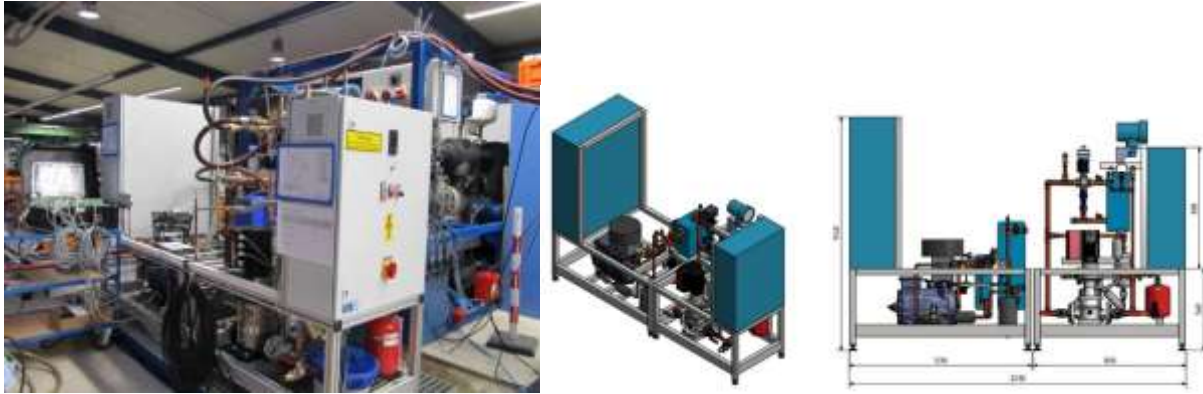
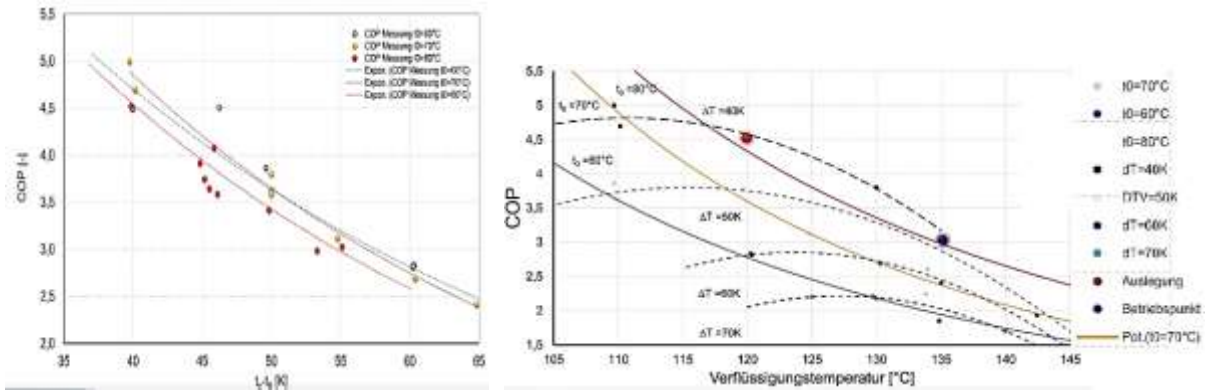


Abbildung 62: Messaufbau der HTWP für Nutzttemperaturen über 120°C (Noack, 2016).



$\Delta T=40^\circ\text{C}$	COP	$\Delta T=70^\circ\text{C}$	COP
70/110	4.8	55/125	2.2
80/120	4.5	60/130	2.2
95/135	3.7	70/140	1.7

Abbildung 63: Messergebnisse COP (Noack, 2016).

Gemäss E-Mail Anfrage an Herrn Noack wurde ein Kältemittel/Öl mit der vom ILK eingeführten Bezeichnung HT 125 verwendet. Nähere Angaben konnten aus Geheimhaltungsgründen nicht gemacht werden. Auch der Verdichter Typ (Hubkolben, Scroll, Rollkolben) wird in der Studie nicht explizit erwähnt (Noack, 2016). Die Auswahlkriterien lassen jedoch darauf schliessen (Brennklasse A1, nicht giftig, ODP von 0), dass es sich entweder um R1336mzz-Z, R1233zd(E) oder Novec 649 von 3M handelt (siehe Tabelle 15). Als Ausblick wird die Skalierung des Funktionsmusters auf Industrieanwendung >50kW angegeben für Nutzttemperaturen bis 140°C (Quelle 80°C, d.h. $T_{\text{evap}}=72^\circ\text{C}$, $T_{\text{kond}}=142^\circ\text{C}$).

Kältemittel	$T_{\text{krit}} [^\circ\text{C}]$	$p_{\text{krit}} [\text{bar}]$	$\text{GWP}_{100} [-]$
R1336mzz-Z	171.3	29	2
R1233zd(E)	166.5	36.2	1
3M Novec 649	168.7	18.7	1

Tabelle 15: Kältemittel R1336mzz-Z, R1233zd(E) und Novec 649 von 3M⁴⁷.

⁴⁷ http://solutions.3mdeutschland.de/wps/portal/3M/de_DE/Novec

3.3.2 TU Braunschweig (Institut für Thermodynamik)

(Schröder and Köhler, 2015) untersuchen die Integration eines Ejektors in eine 1 MW HTWP mit CO₂ als Kältemittel. Projektpartner ist die Dürrethermea GmbH. In dieser Arbeit werden erste Messungen eines Ejektors mit einem Treibdüsendurchmesser von 7.8 mm vorgestellt.

In Abbildung 1 ist der CO₂ Ejektor dargestellt, der im Wesentlichen aus der Treibdüse, der Saugdüse, dem Mischrohr und dem Diffusor besteht. In der Treibdüse wird der Treibmassenstrom beschleunigt, in der Saugdüse der Saugmassenstrom.

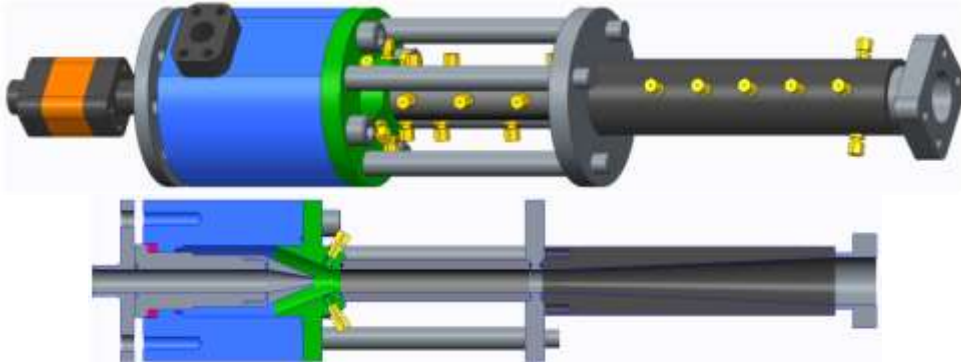


Abbildung 64: Aufbau eines Ejektors mit Drucksensoren im Mischrohr, Diffusor und Saugdüse (Schröder and Köhler, 2015).

Ejektoren werden zur Steigerung der Effizienz von CO₂ Kältemittelkreisläufen anstatt eines Expansionsventils eingesetzt. Gemäss (Schröder and Köhler, 2015) ist die Effizienz eines zweiphasigen CO₂ Ejektors stark von den geometrischen Verhältnissen im Inneren des Ejektors abhängig. Die Herausforderung bei der Auslegung eines Ejektors für Wärmepumpen stellt die Extrapolation der Geometrie von einem kleinen auf einen großen Ejektor dar. Bis jetzt gibt es nur für kleine Ejektoren Erfahrungswerte. Des Weiteren bietet der verbaute Ejektor auf Grund der Größe die Möglichkeit der Vermessung der Strömung im Inneren des Ejektors, u.a. des axialen und des radialen Strömungsverlaufs im Mischrohr. Bei einem Treibdüsen Eintrittsdruck von 84 bar konnte eine Ejektor Effizienz von 22.25 % gemessen werden.

3.3.3 Leibniz Universität Hannover (Institut für Thermodynamik IfT)

(Pilevski and Tokan, 2016) hat in Kooperation mit Industriepartnern ein Hybrid Wärmepumpenkonzept für die Hochtemperaturanwendung mit Ammoniak (NH₃) und Wasser (H₂O) als Arbeitsmittel umgesetzt. Ein Abstrakt von der DKK Tagung 2016 liegt dazu vor. Durch die Erweiterung einer Kompressionswärmepumpe mit einem Lösungsmittelkreislauf lassen sich die Vorzüge von Absorptionswärmepumpen ohne den Einsatz eines thermischen Verdichters realisieren.

In diesem Beitrag wird die Implementierung eines Regelungskonzepts für den stationären Betrieb und eine Resorptionssteuerung zur Erhöhung der Leistungszahl thematisiert. Als Regelgrößen dienen der Anlagenhochdruck und der Lösungsmittelvolumenstrom. Die Resorptionssteuerung berechnet im laufenden Betrieb den benötigten Mindesthochdruck zur vollständigen Resorption und übergibt dies an den Hochdruckregler. (Pilevski and Tokan, 2016) stellt eine Technikumsanlage vor und die Steuerung in Form einer Parameterstudie zum Einfluss des Lösungsmittelvolumenstroms auf die Leistungszahl.

3.3.4 Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung (IER), Uni Stuttgart

Die Arbeiten am IER an der Universität Stuttgart beschäftigen sich hauptsächlich mit der Analyse des Potenzials und der Anwendungen von Industriewärmepumpen und HTWP. Auf die verschiedenen Artikel (Blesl et al., 2014; Lambauer et al., 2012; Nellissen and Wolf, 2015; Wolf and Fahl, 2014; Wolf et al., 2014) wurde insbesondere in der Einleitung dieser Literaturstudie eingegangen.

In einem Kooperationsprojekt mit dem Anlagenbauer Dürrethermea GmbH und Combitherm wurde auch ein Prototyp mit Kältemittel R245fa entwickelt (Wolf et al., 2014). Mehr dazu ist im Kapitel 2.8 beschrieben.

3.3.5 Friedrich-Alexander Universität Erlangen, Nürnberg

(Reißner, 2015; Reißner et al., 2013a, 2013b) hat eine Vielzahl von Arbeitsfluiden speziell für den Einsatz in HTWP mit Kondensationstemperaturen über 100°C evaluiert. Die Abbildung 65 zeigt die Auswertung nach den Kriterien: Entflammbarkeit, Toxizität, ODP, GWP, kritische Temperatur und Verfügbarkeit. Untersucht wurden Ammoniak (NH₃), R114, R245fa, DR-2 und LG6 (R1336mzz).

Property	Fluid	NH ₃ ¹	R114 ²	R245fa ³	DR-2 ⁴	LG6 ⁵
Flammable		yes	no	no	no	no
Toxic, Harmful		yes	no	no	no	no
Ozone depletion potential (must be zero)		0	0.85	0	0	0
Global warming potential (future law restrictions?)		<1	9200	950	9	1
Critical temperature [°C]		133	146	154	171	>165
Available		yes	no	yes		yes

Sources:
 1 Sobley Fluor, Bakewell, 2013
 2 Hoeschem, Material and safety data sheet, 2011
 3 Acontarata, Working fluids for high temperature heat pumps, Chemnitz, Nürnberg, 2012
 4 Confidential source
 5 Dietrich, Friedrich, GEA (Gessell. Heat pump using ammonia - the megawatt range, Achern, Freiburg, 2012
 6 Heuser, Hubertus, Application of industrial heat pumps, Achern, Freiburg, 2012
 7 Bokwin, Experimental results of a heat pump using R1336mzz as working fluid, European heat pump summit, Nürnberg, 2011

Annotations:
 e.g. GEA, Vilter → NH₃
 e.g. EDF → R245fa
 Fluid development of DuPont → DR-2
 Research at Siemens / FAU with future-proof fluids → LG6

Abbildung 65: Evaluation von Kältemittel für HTWP (Jakobs, 2013; Reißner et al., 2013b).

Folgende Überlegungen gingen ein in die Auswertung:

- Die Entflammbarkeit ist ein ernstes Sicherheitsrisiko und sollte nach Möglichkeit vermieden werden. Sicherheitsnormen regeln den Einsatz der WP mit brennbaren Arbeitsflüssigkeiten.
- Die Toxizität ist auch ein ernstes Sicherheitsproblem. Nicht toxische Arbeitsflüssigkeiten sind natürlich zu bevorzugen, um eine Gefahr für Personen zu vermeiden.
- Das ODP muss null oder sehr niedrig sein, sonst erteilen die Behörden keine Nutzungsrechte.
- Das GWP sollte möglichst gering sein.
- Die kritische Temperatur sollte deutlich höher sein als die angestrebte Kondensationstemperatur. Auch möglich sind transkritische oder überkritische Wärmepumpenzyklen z.B. mit CO₂ (R744)
- Die Verfügbarkeit ist nötig. Neue Kältemittel haben zu Beginn einen hohen Preis.

Nur die zwei Arbeitsfluide DR-2 von DuPont und LG6 von Siemens (beides R1336mzz) erfüllten gemäss (Jakobs, 2013; Reißner et al., 2013b) die Evaluationskriterien und wurden für die Entwicklung einer neuartigen HTWP ausgewählt. R1336mzz weist eine stark überhängende Taulinie auf (überhängendes Nassdampfgebiet). Die Abbildung 66 verdeutlicht dies im Vergleich zu R134a. Während der Kompression kann dies zu einer möglichen Kondensation und zu Schäden am Verdichter führen. Als Konsequenz sind Standard Wärmepumpensysteme nicht geeignet (Reißner, 2015).

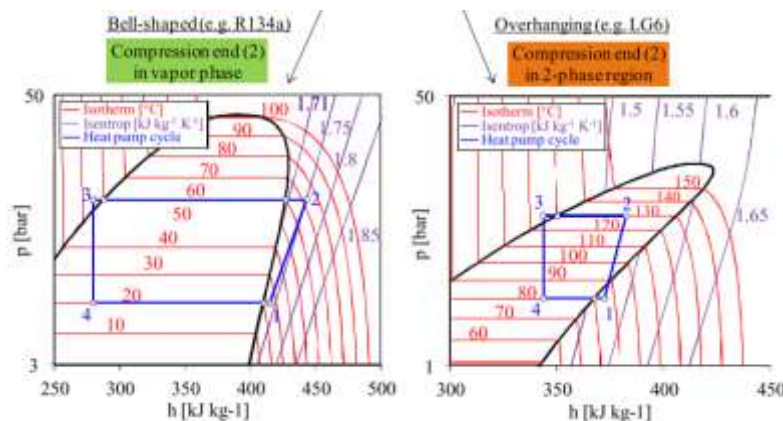
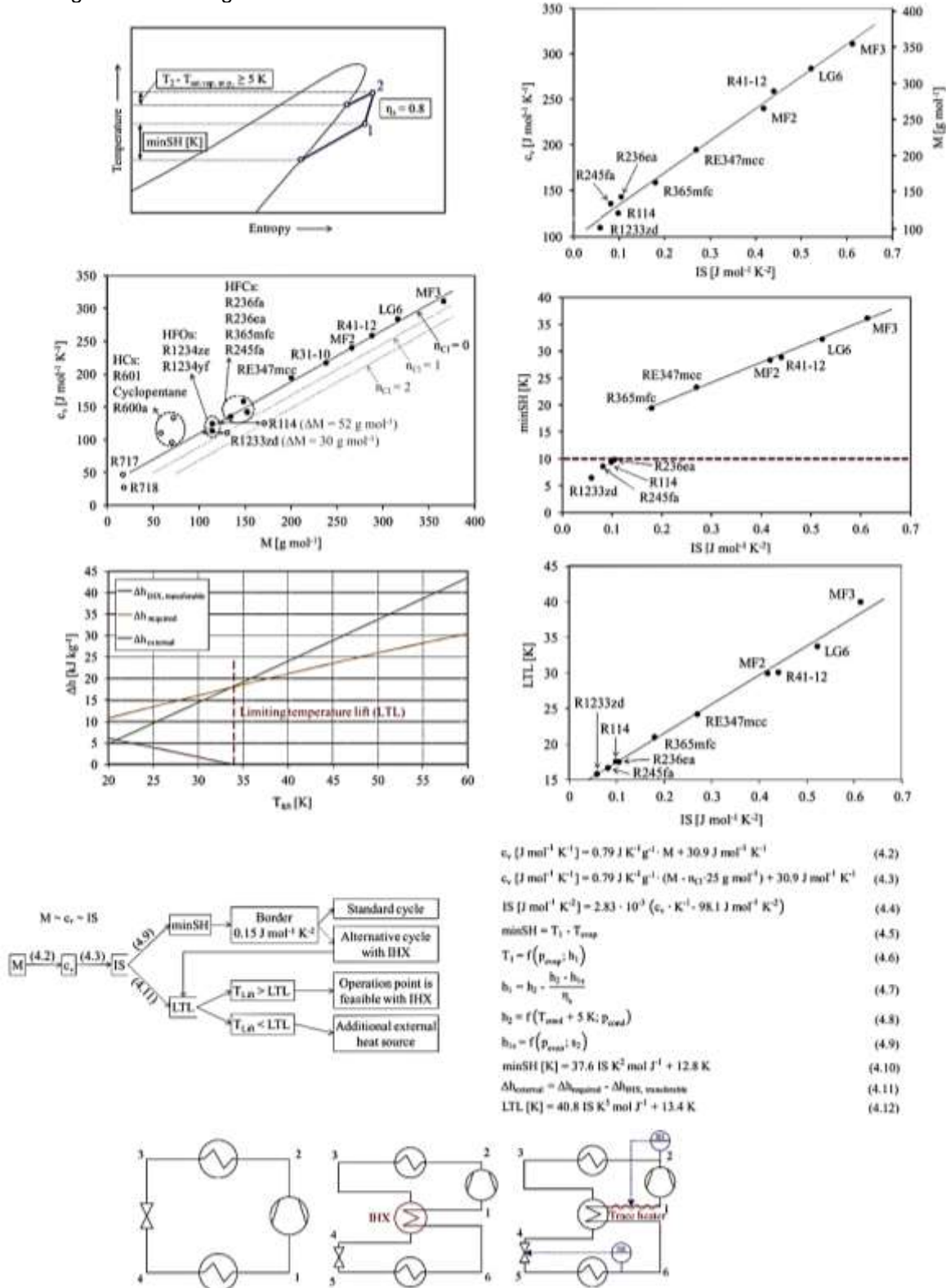


Abbildung 66: Überhängendes Nassdampfgebiet von LG6 (rechts) im Vergleich zu R-134a (links) (Reißner, 2015).

(Reißner, 2015) beschreibt deshalb in seiner Dissertation einen Lösungsweg wie man für ein bestimmtes Kältemittel auf die minimal notwendige Überhitzung (minSH) kommt. Die Graphen und Gleichungen in Abbildung 67 verdeutlichen dies.



$$c_p \text{ [J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = 0.79 \text{ J K}^{-1} \text{g}^{-1} \cdot M + 30.9 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (4.2)$$

$$c_p \text{ [J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = 0.79 \text{ J K}^{-1} \text{g}^{-1} \cdot (M - n_{c1} \cdot 25 \text{ g mol}^{-1}) + 30.9 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \quad (4.3)$$

$$IS \text{ [J mol}^{-1} \text{K}^{-2}] = 2.83 \cdot 10^{-3} (c_p \cdot \text{K}^{-1} \cdot 98.1 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-2}) \quad (4.4)$$

$$\text{minSH} = T_1 - T_{\text{isotherm}} \quad (4.5)$$

$$T_1 = f(p_{\text{isotherm}}, h_1) \quad (4.6)$$

$$h_1 = h_2 \cdot \frac{h_2 - h_{1s}}{h_2} \quad (4.7)$$

$$h_2 = f(T_{\text{isotherm}} + 5 \text{ K}; p_{\text{isotherm}}) \quad (4.8)$$

$$h_{1s} = f(p_{\text{isotherm}}; h_2) \quad (4.9)$$

$$\text{minSH [K]} = 37.6 \text{ IS K}^2 \text{ mol}^{-1} \text{J}^{-1} + 12.8 \text{ K} \quad (4.10)$$

$$\Delta h_{\text{external}} = \Delta h_{\text{superheat}} - \Delta h_{\text{HTX, max.ferable}} \quad (4.11)$$

$$\text{LTL [K]} = 40.8 \text{ IS K}^2 \text{ mol}^{-1} \text{J}^{-1} + 13.4 \text{ K} \quad (4.12)$$

Abbildung 67: Graphen und Gleichungen zur Bestimmung der minimal nötigen Überhitzung (minSH) und des geeigneten Wärmepumpenkreislaufs (Reißner, 2015).

Es besteht eine lineare Korrelation zwischen der Molmasse und der isochoren Wärmekapazität eines Kältemittels. Die inverse Steigung (IS) der Taulinie im p-h-Diagramm verhält sich annähernd linear zu der isochoren Wärmekapazität und der Molmasse. Die minimal erforderliche Überhitzung (minSH) korreliert linear mit der inversen Steigung (IS). Eine Überhitzung im Verdampfer von bis zu 10K ist im einfachen Wärmepumpenzyklus möglich (siehe gestrichelte rote Linie in Abbildung 67). R1233zd, R245fa, R114 und R236ea benötigen weniger als 10K minSH, was im Verdampfer möglich ist. Im Gegensatz zu diesen Arbeitsflüssigkeiten benötigen alle anderen (u.a. auch LG6 bzw. R1336mzz-E) ein minSH von mehr als 15K und entsprechend einen modifizierten Wärmepumpenzyklus z.B. mit IHX, IHX mit Zusatzheizung oder Bypass für die Bereitstellung der erforderlichen Überhitzung. Diese Vorgehensweise passt für R1336mzz (HFO mit Molmasse 164 g/mol) sehr gut. Die berechnete minSH nach den Gleichungen (4.2), (4.4) und (4.10) ist 19.1K und stimmt mit den 18K ± 2K von (Kontomaris, 2013) bei 70°C Temperaturhub gut überein.

(Reißner, 2015) hat zudem eine ausführliche thermodynamische Systemsimulation durchgeführt zur Bestimmung des theoretischen COPs und der volumetrischer Heizleistung für verschiedene Kältemittel. Dabei wurden neben subkritischen Kreisläufen mit näherungsweise isothermen Wärmeübergängen (Verdampfung und Kondensation) auch Arbeitsfluide im transkritischen und überkritischen Zustand betrachtet. Die Kältemittel LG6, MF2 und MF3 wurden unter Codenamen verwendet. Die thermodynamischen Daten waren unter den Geheimhaltungsvereinbarungen mit den Herstellern erhältlich. Die Abbildung 68 listet die Berechnungsformeln für den 1-stufigen Kreislauf mit und ohne IHX.

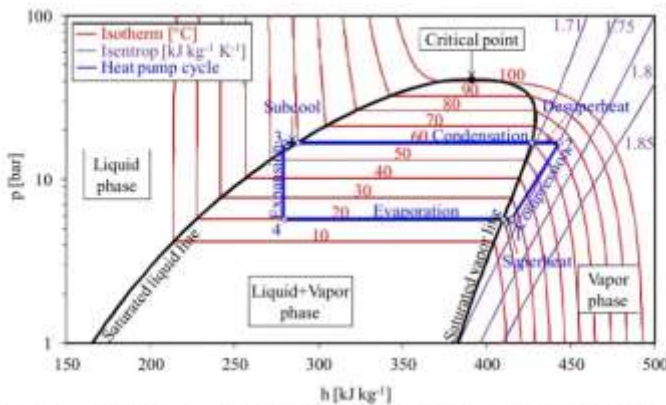


Figure 2.6 Log p,h diagram of a theoretical vapor compression heat pump cycle; Working fluid R134a; $T_{cond} = 60\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{evap} = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $\eta_c = 0.8$; Superheat = 5 K; Subcool = 5 K; Isenthalpic expansion

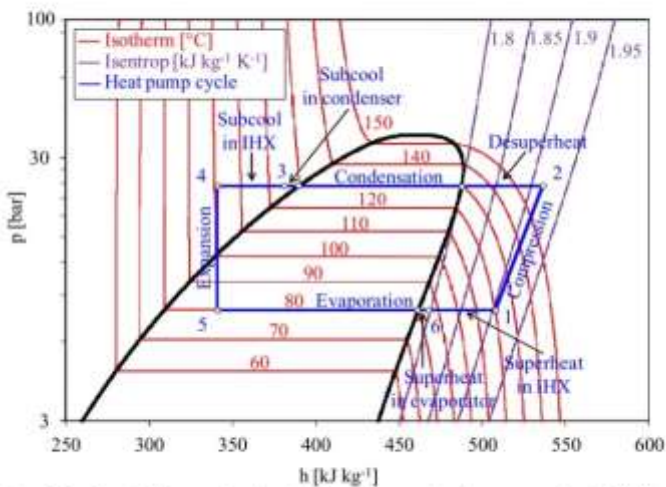


Figure 3.4 Log p,h diagram of a theoretical vapor compression heat pump cycle with IHX at subcool case 1 (cycle type 1); Working fluid R245fa; Standard simulation point $T_{cond} = 130\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{evap} = 80\text{ }^\circ\text{C}$; $\eta_c = 0.8$; Superheat = 5 K; Subcool = 5 K; Isenthalpic expansion; $\Delta T_{IHX} = 5\text{ K}$

$$COP = \frac{\dot{Q}_{cond}}{P_{el}} \quad (2.1)$$

$$COP_{Carnot} = \frac{T_{cond}}{T_{cond} - T_{evap}} \quad (2.2)$$

$$T_{Lift} = T_{cond} - T_{evap} \quad (2.3)$$

$$Q_{evap} = h_1 - h_4 \quad (2.4)$$

$$Q_{cond} = h_2 - h_3 \quad (2.5)$$

$$P_{comp} = h_2 - h_1 \quad (2.6)$$

$$COP_{theoretical} = \frac{h_2 - h_1}{h_2 - h_1} \quad (2.7)$$

$$h_1 = f(p_{evap}; T_{evap} + \text{Superheat}) \quad (2.8)$$

$$h_2 = \frac{h_{2s} - h_1}{\eta_c} + h_1 \quad (2.9)$$

$$h_{2s} = f(p_{cond}; s_1) \quad (2.10)$$

$$h_3 = f(p_{cond}; T_{cond} - \text{Subcool}) \quad (2.11)$$

$$h_4 = h_3 \quad (2.12)$$

$$VHC = (h_2 - h_1) \rho_1 \quad (2.13)$$

$$p_{ratio} = \frac{p_{cond}}{p_{evap}} \quad (2.14)$$

$$h_1 = f(p_{evap}; T_3 - 5\text{ K}) \quad (3.1)$$

$$h_4 = h_3 + h_6 - h_1 \quad (3.2)$$

Abbildung 68: Berechnungsformeln für den einstufigen Kreislauf mit und ohne IHX (Reißner, 2015).

Die Abbildung 69 zeigt die Resultate des theoretischen COPs in Funktion der Kondensationstemperatur T_{Kond} bei einem Temperaturhub von 50K, sowie das theoretische COP Maximum zwischen 33K und 42K ($T_{\text{krit}}-T_{\text{Kond}}$) (Reißner, 2015).

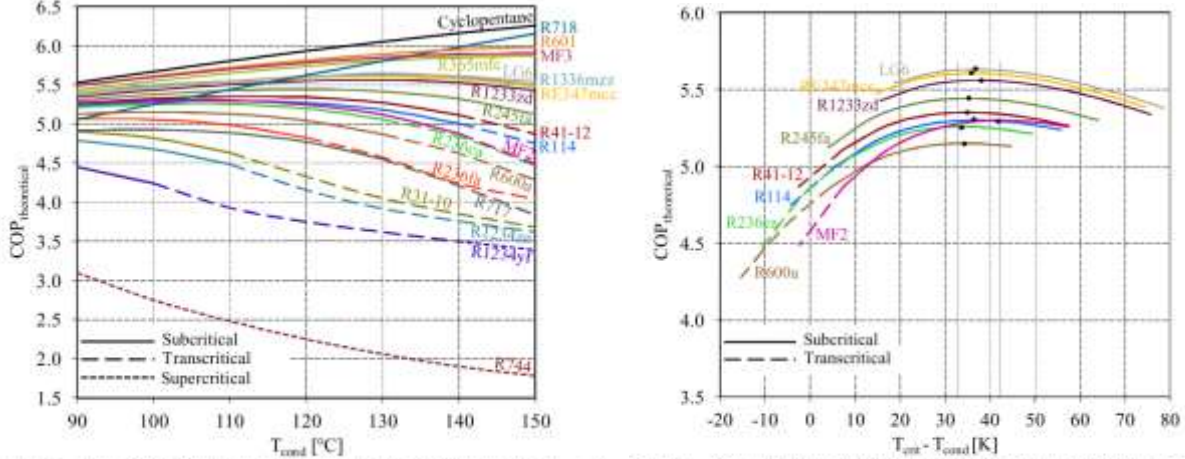


Figure 3.7 Theoretical COP of all considered working fluids over the temperature range $T_{\text{cond}} = 90 - 150$ °C; Superheat = 5 K; Subcool = 5 K; $T_{\text{th}} = 50$ K; $T_{\text{increase}} = 10$ K; $\eta_c = 0.8$; Isenthalpic expansion; $\Delta T_{\text{HX}} = 5$ K; No IHX for R718, R717. Figure 3.8 Progression of the theoretical COP over the distance of the condensation temperature to the critical temperature; $T_{\text{cond}} = 90 - 150$ °C; Superheat = 5 K; Subcool = 5 K; $T_{\text{th}} = 50$ K; $T_{\text{increase}} = 10$ K; $\eta_c = 0.8$; Isenthalpic expansion; $\Delta T_{\text{HX}} = 5$ K

Abbildung 69: Theoretischer COP für verschiedene Kältemittel in Funktion von T_{cond} . Das theoretische COP Maximum liegt in etwa zwischen 33K und 42K ($T_{\text{krit}}-T_{\text{Kond}}$) (Reißner, 2015).

Aus den theoretischen Simulationen lässt sich ableiten, dass die kritische Temperatur für eine HTWP nicht nur hoch sein, sondern auch einen definierten Abstand zur angestrebten Kondensationstemperatur aufweisen soll. Je nach Kondensationstemperaturen kann eine Klärmittel Empfehlung abgegeben werden, um eine maximale Effizienz zu erreichen.

Das auf den Arbeitsnamen LG6 getaufte Kältemittel von Siemens zeigt den höchsten theoretischen COP über den gesamten Temperaturbereich (80 bis 160°C Kondensationstemperatur). LG6 wurde deshalb als sehr vielversprechende Arbeitsflüssigkeit für Hochtemperaturanwendungen identifiziert (nicht brennbar, nicht toxisch, ODP=0, GWP=1) und für die experimentelle HTWP Laboranlage verwendet.

Die Abbildung 70 zeigt die VHC der betrachteten Kältemittel. Das praktische Limit liegt bei etwa 500 bis 1'000 kJ/m³ für effiziente Kompressoren. R718 und MF3 liegen überwiegend unterhalb dieser Grenze und sind also nicht geeignet.

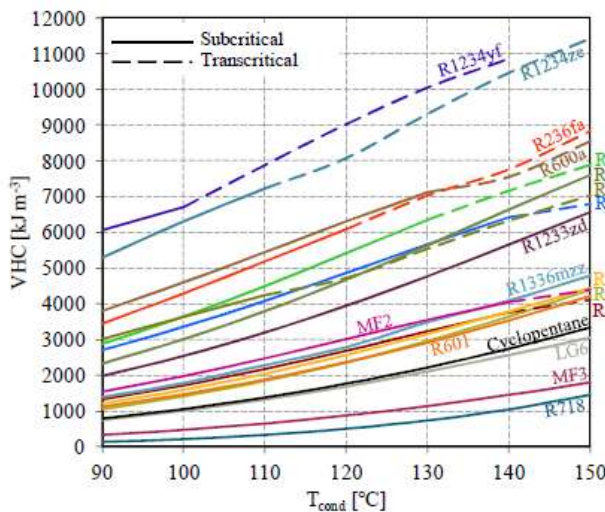


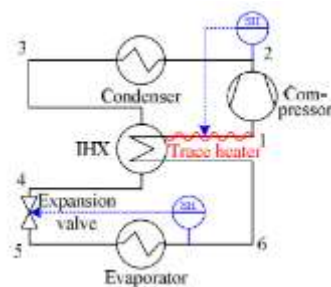
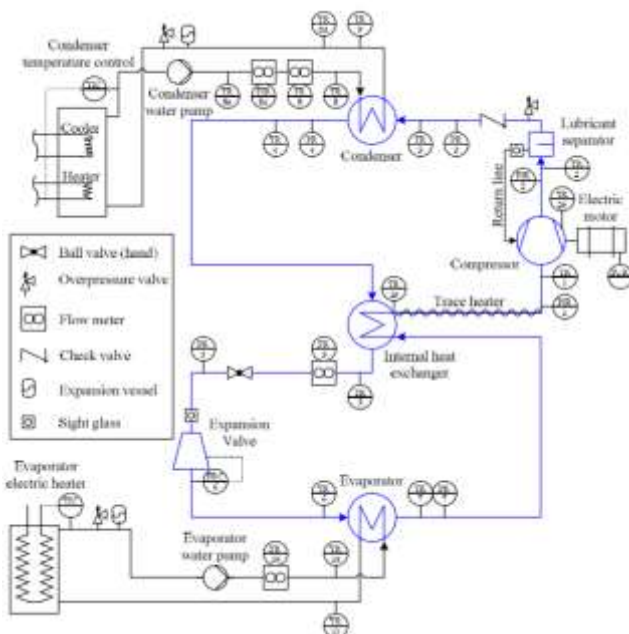
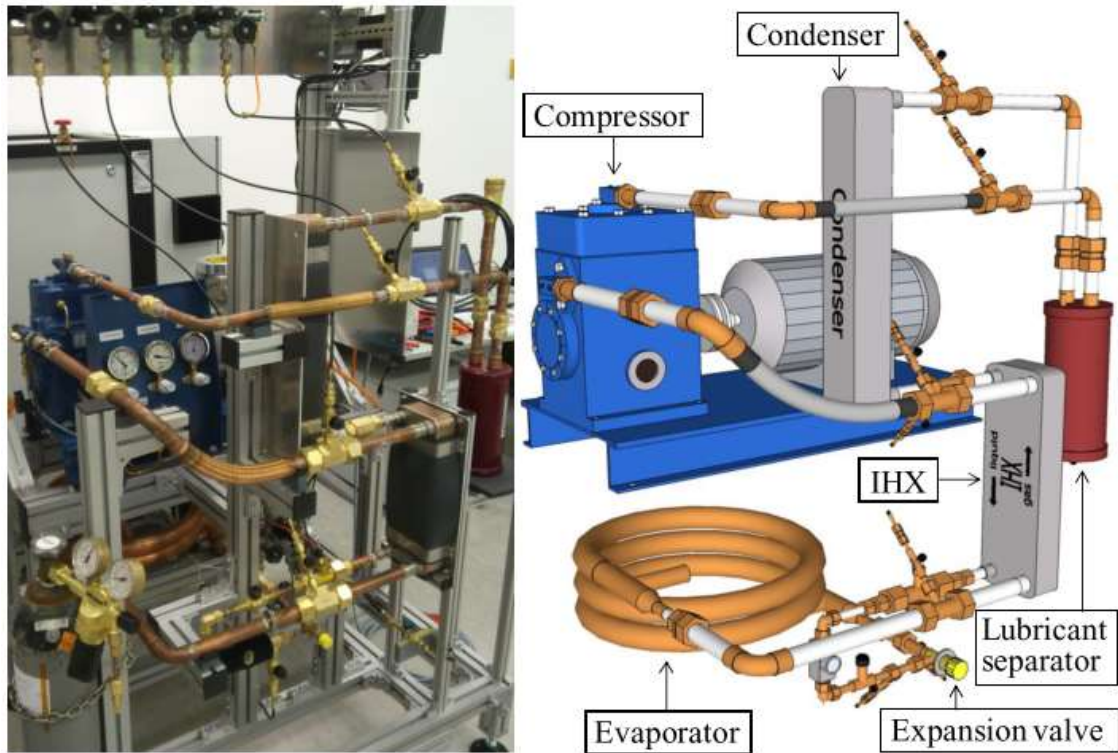
Figure 3.12 VHC of all considered working fluids over the temperature range $T_{\text{cond}} = 90-150$ °C; Superheat = 5 K; Subcool = 5 K; $T_{\text{th}} = 50$ K; $T_{\text{increase}} = 10$ K; $\eta_c = 0.8$; Isenthalpic expansion; $\Delta T_{\text{HX}} = 5$ K; No IHX for R718

Table 3.2 Heat pump cycle dependent evaluation criteria of considered working fluids at standard condenser point: $T_{\text{cond}} = 130$ °C; $T_{\text{th}} = 80$ °C; Superheat = 5 K; $\eta_c = 0.8$; isenthalpic expansion; $\Delta T_{\text{HX}} = 5$ K; No IHX for R718, R717; Subcool case 1 (5 K) and 2 (35 K); R1136azaz is estimated (-) from [32]

Working fluid	COP	VHC [kJ m ⁻³]	Press [bar]	Press [bar]	Subcool case 1 (5 K)				Subcool case 2 (35 K)			
					COP	VHC [kJ m ⁻³]	Press [bar]	Press [bar]	COP	VHC [kJ m ⁻³]	Press [bar]	Press [bar]
R114	5.18	5667	2.7	0-25	6.78	7079	2.7	9-25				
R245fa	5.41	5639	3.0	8-23	6.86	6905	3.0	8-23				
R236fa	4.49	7025	2.9	12-30	7.06	9265	2.6	12-32				
R236ea	5.07	6345	2.9	10-29	6.81	8002	2.9	10-29				
R365mfc	5.85	2981	3.2	4-11	6.58	3287	3.2	4-11				
R31-10	4.05	5536	2.9	12-34	6.97	7710	2.6	12-31				
R41-12	5.27	3237	3.1	-5-15	5.88	3542	3.1	-5-15				
R1234yf	3.62	10038	2.5	25-64	6.73	13607	2.0	25-51				
R1234ze	3.92	9323	2.7	20-54	7.54	12802	2.1	20-41				
R1136azaz	-5.6	-3400	-3.1	-4-14	-6.6	-3900	-3.1	-4-14				
R1233zd	5.56	4779	2.9	7-19	6.84	5728	2.9	7-19				
R634facc	5.61	3154	3.1	4-13	6.35	3502	3.1	4-13				
LG6	5.63	2111	3.3	3-9	5.96	2216	3.3	3-9				
R718	5.81	744	5.7	0-3	6.10	781	5.7	0-3				
R717	4.35	24992	2.6	41-109	5.84	32114	2.6	41-109				
R744	2.06	14518	1.5	135-200	2.75	21580	1.6	128-200				
R600a	4.87	7118	2.5	13-34	6.60	9189	2.5	13-34				
R601	5.89	2925	3.0	4-11	6.63	3251	3.0	4-11				
Cyclopentane	6.05	2227	3.2	3-8	6.82	2534	3.2	3-8				
MF2	5.11	3551	3.0	6-17	5.83	3965	3.0	6-17				
MF3	5.85	1153	3.8	1-5	5.98	1177	3.8	1-5				

Abbildung 70: VHC aller betrachteten Arbeitsflüssigkeiten über den Temperaturbereich 90-150°C, sowie COP, VHC, Druckverhältnis und Druckniveau beim Betriebspunkt 80°C/130°C (Reißner, 2015).

In Abbildung 71 ist die HTWP (Reißner, 2015; Reißner et al., 2013a, 2013b) mit dem Kreislaufschema und den Kenndaten dargestellt. Der Wärmepumpenzyklus enthält einen IHX wegen des überhängenden Nassdampfgebietes der Kältemittel LG6 und MF2. Zusätzlich ist eine elektrische Bandheizung zwischen dem IHX und dem Verdichter Einlass integriert. Die Spurheizung passt ihre Wärmeleistung an, um die Überhitzung am Kompressor Ausgang zu steuern.



Parameter	Werte
Maximale Wärmeleistung:	12 kW
Wärmequelle:	bis 110°C
Wärmesenke:	bis 150°C
Kompressor Typ:	Hubkolben
Kältemittel:	R245fa und LG6 (bzw. R1336mzz)
In Betrieb seit:	Juni 2012

Abbildung 71: Foto, 3D-Modell (Kondensator und IHX: Plattenwärmetauscher von SWEPT, Verdampfer: Koaxial Doppelrohr Wärmetauscher WKE24 von Wieland, Expansionsventil: AEL6.0 von Honeywell, Kompressor: GEA Bock F3 mit Siemens Antrieb.), Kreislaufschema (mit IHX und Zusatzheizung) und Kenndaten der HTWP von (Reißner, 2015; Reißner et al., 2013a, 2013b).

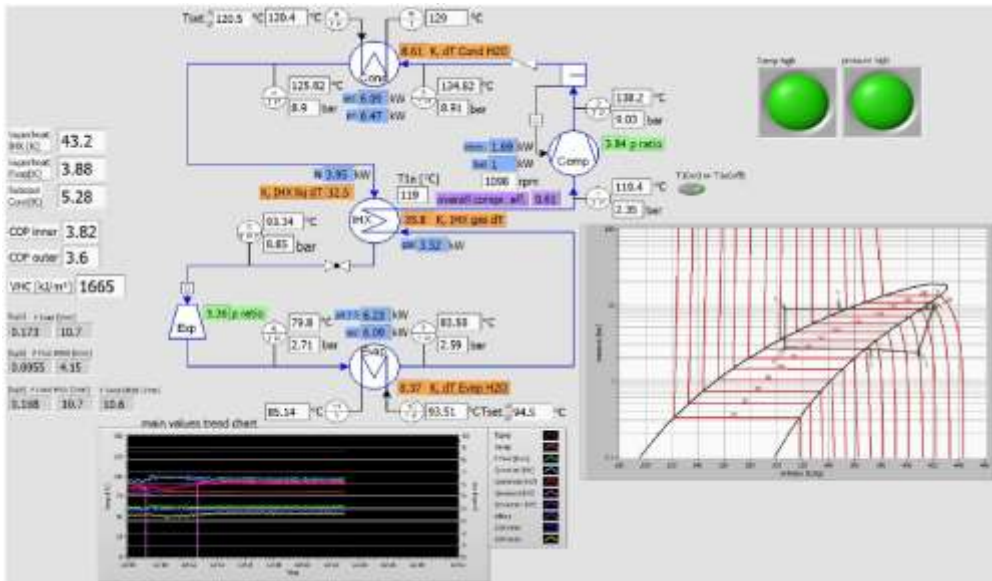


Abbildung 72: Labview Oberfläche der HTWP von (Reißner, 2015).

In Abbildung 73 sind die experimentellen Resultate mit der Laboranlage und dem Kältemittel LG6 dargestellt. Gemäss (Reißner, 2015) ist die Anlage insgesamt 200 Stunden gelaufen. Es konnten Kondensationstemperaturen bis 140°C mit einem hohen Wirkungsgrad (COP von 3.7) bei einem erreicht werden (Temperaturhub 50K), oder z.B. ein COP von 4.8 bei 130°C Kondensation und 40K Hub. Diese Resultate liegen weit über dem Stand der Technik und werden als Weltneuheit deklariert. Darüber hinaus wurde das zukunftssichere Kältemittel LG6 (ungiftig, nicht brennbar, ODP = 0, GWP = 1) verwendet.

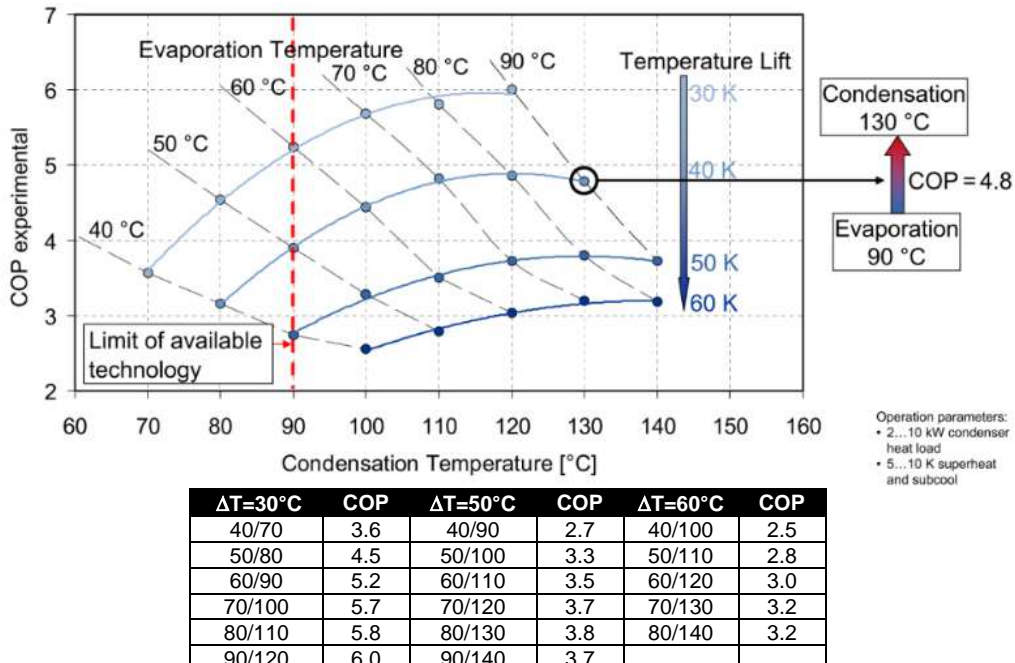


Abbildung 73: Betriebskennfeld der Hochtemperatur Wärmepumpe mit LG6 von (IEA, 2014a; Reißner et al., 2013b)

Als Ausblick gibt (Reißner, 2015) an, dass dieses HTWP Projekt bei der Firma Siemens weiter geführt wird. Langzeitversuche sind erforderlich, um einen stabilen Betrieb über Jahre zu gewährleisten. Der Kompressor Typ spielt dabei eine wichtige Rolle für die erreichbare Heizleistung. Das angestrebte Anwendungsspektrum von >500 kW ist momentan noch etwa 50x grösser als die maximale Leistung der Laboranlage (<10 kW).

3.4 Frankreich

In den letzten Jahren ist in Frankreich ein starkes Interesse an Wärmepumpen für industrielle Anwendungen entstanden (Rieberer et al., 2015). Jüngste Entwicklungen liegen im Bereich von Industriewärmepumpen (>100 kWth) für hohe (>80°C) und sehr hohe Temperaturen (>100 °C) (IEA, 2014a). Derzeit sind nur wenige Anlagen installiert, das Interesse in der Industrie ist aber steigend. Es wird erwartet, dass in Frankreich bis 2020 mindestens 1'500 industrielle HTWP installiert werden (IEA, 2014a; Rieberer et al., 2015).

Die drei Hauptakteure bei der Entwicklung von HTWP in Frankreich sind Johnson Controls, Clauger und EDF (Electricité de France) (IEA, 2014a). Die erreichbaren Temperaturen der Wärmepumpen Hersteller sind in Abbildung 74 dargestellt.

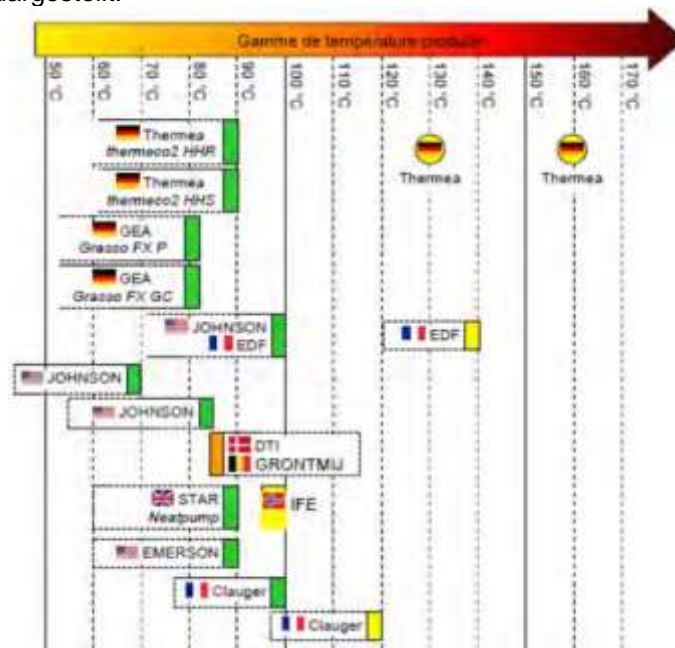


Abbildung 74: Erreichbare Temperaturen der Wärmepumpen Hersteller (IEA, 2014a).

Die Abbildung 75 und die Tabelle 16 geben Auskunft über die in Frankreich laufenden R&D Projekte im Bereich HTWP (> 100°C) (IEA, 2014a; Peureux et al., 2014). Die jeweiligen Projektstatus sind wie folgt:

- EDF / JCI: Experimentelle Prüfung bis 120°C mit R-245fa
- AlterECO-Projekt: Industrielle Experimente seit 2014
- PACO Projekt: Einsatz Zentrifugalverdichter mit Magnetlagern

Tabelle 16: R&D Projekte in Frankreich im Bereich HTWP > 100°C: Temperaturen, Technologiegrad, Projektpartner, Kältemittel und Verdichter (IEA, 2014a; Jakobs and Laue, 2015).

Projekt	System, Kompressor	Status	Wärmeleistung	Vorlauftemperatur	Kältemittel
Alter ECO	VHT HP, zwei parallele Scroll Verdichter	Experimentelle Tests 2011, Industrielle Implementierung 2014	250 kW	120-140°C	ECO3 (enthält R-245fa)
EDF/JCI	HHTP, Zentrifugal Kompressor	Experimentelle Tests 2010	700 kW	100-120°C	R-134a, R-245fa
PACO	VHT HP, Doppelschraube, Zentrifugal Kompressor mit Magnetlagerung	Experimentelle Tests 2012/2013	700 kW	120-140°C	Wasser (R718)



Abbildung 75: Entwicklungsprogramme für HTWP in Frankreich (IEA, 2014a; Jakobs and Laue, 2015; Peureux et al., 2014).

3.4.1 EDF / Johnson Controls (JCI)

Im Projekt EDF/ Johnson Controls (JCI) wurde ein Hochtemperatur Wärmepumpen Prüfstand entwickelt mit neuen Kältemitteln, um Temperaturen bis zu 120°C zu erreichen (IEA, 2014a). Die Abbildung 76 zeigen das Schema und ein Foto der Anlage (IEA, 2014a). Als Kältemittel wurde das Fluid Genetron 245fa von Honeywell⁴⁸ (R-245fa) eingesetzt, das mit einer hohen kritischen Temperatur (154.0°C, 36.5 bar) Vorlauftemperaturen um 120°C ermöglicht (IEA, 2012). Der Kreislauf enthält eine Economizer Schaltung und einen Sauggasüberhitzer (IHX, Superheater).

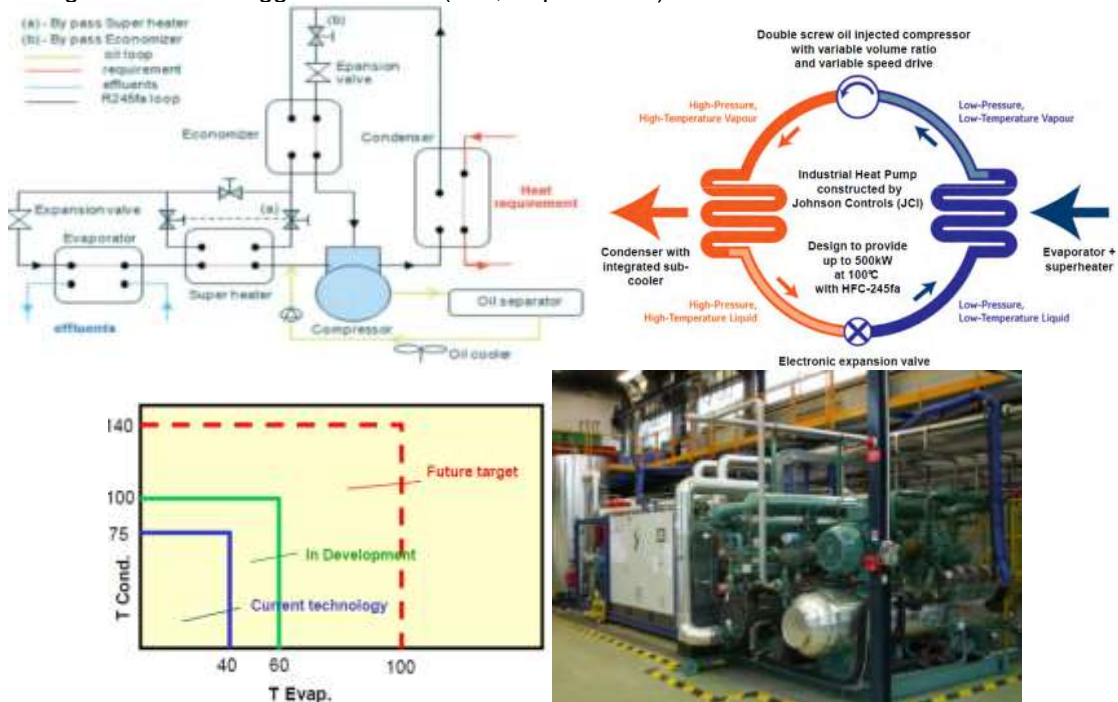


Abbildung 76: Schema und Foto der HTWP vom Projekt EDF/Johnson Controls (IEA, 2014a).

⁴⁸ <https://www.honeywell-refrigerants.com/americas/product/genetron-245fa/>

Die Abbildung 77 zeigt das Schema der Wärmequelle und -senke:

- Die Hochtemperaturschleife (in rot) ermöglicht die Simulation des Prozesswärmebedarfs. Sie ist mit einer Pumpe und Kühler ausgestattet mit variable Kapazität (Fluid: Druck-Wasser).
- Die Niedertemperatur-Hydraulikschleife (in blau) simuliert die Prozessabwärme (Fluid: Wasser).
- Die dritte Schleife (braun) wird benötigt, um die Wärme von der Hochtemperaturschleife mit Hilfe eines Trockenkühlers mit variabler Kapazität zu entfernen (Fluid: Glykolwasser).

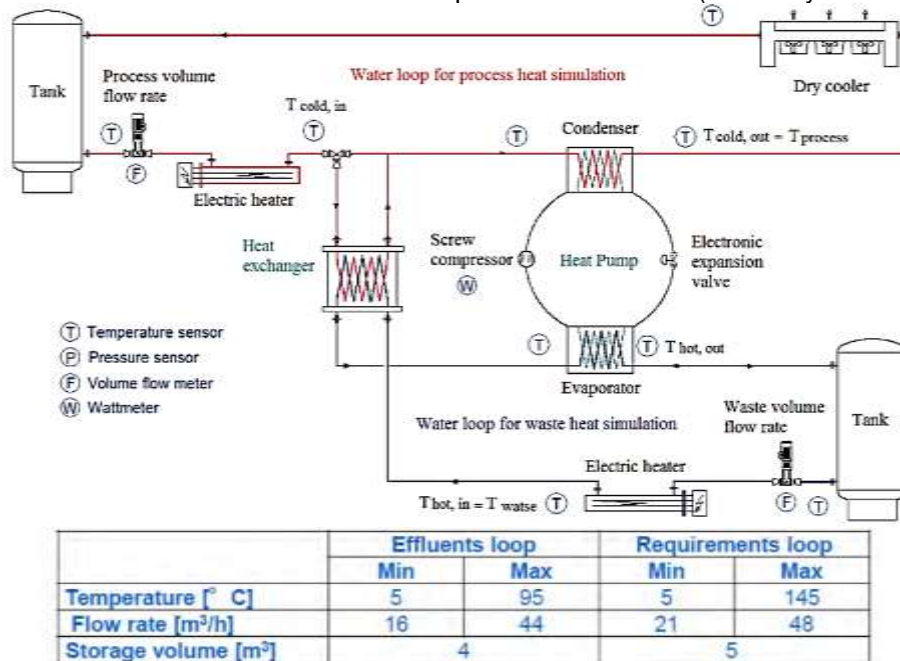


Abbildung 77: Hydraulik der Hochtemperatur Wärmepumpe bis 150 °C (Assaf et al., 2010; IEA, 2014a, 2012; Rieberer et al., 2015)

Sowohl die Hoch- als auch die Tieftemperaturschleife umfasst einen Wassertank, eine gesteuerte elektrische Heizung und eine Wasserpumpe mit einstellbarem Volumenstrom. Ferner enthält das System einen Gegenstrom-Plattenwärmetauscher zur Wärmerückgewinnung vor der Wärmepumpe (IEA, 2014a). Weitere Details zum Aufbau sind in (Assaf et al., 2010) beschrieben.

Um den gesamten Leistungsbereich zu decken, wurden zwei Kompressor Technologien entwickelt. Als erstes ein Doppelschraubenverdichter und dann ein Zentrifugalverdichter mit Magnetlagern. Die Doppelschraubenverdichter wurden im Verlaufe des Projektes mit einem Zentrifugalverdichter ersetzt. Die Tabelle 17 zeigt die Betriebskennwerte der Hochtemperaturwärmepumpe mit R245fa im Projekt EDF/Johnson Controls (JCI). Beide Kompressor Technologien werden bis zu 120°C getestet (Peureux et al., 2014).

Tabelle 17: Betriebskennwerte der Hochtemperaturwärmepumpe mit R245fa im Projekt EDF/Johnson Controls (Jakobs and Laue, 2015; Peureux et al., 2014).

Parameter	Schraubenverdichter	Zentrifugalkompressor
Max. Verdampfungstemperatur	60°C	55°C
Max. Kondensationstemperatur	102°C	95°C
COP_Carnot	8.9 bei 60°C/102°C	9.2 bei 55°C/95°C
Effizienz (COP)	5.3 (0.6 x COP_Carnot) bei 60°C/102°C (42°C Hub)	5.7 (0.62 x COP_Carnot) bei 55°C/95°C (40°C Hub)
Wärmeleistung	300 – 500 kW	900 – 1200 kW

Die Abbildung 78 zeigt die Resultate und Performance Charts der EDF/Johnson Control Wärmepumpe (IEA, 2014a). Beim Betriebspunkt 60°C/100°C wird z.B. ein COP von 5 bis 6 und 400 bis 500 kW Wärmeleistung erreicht.

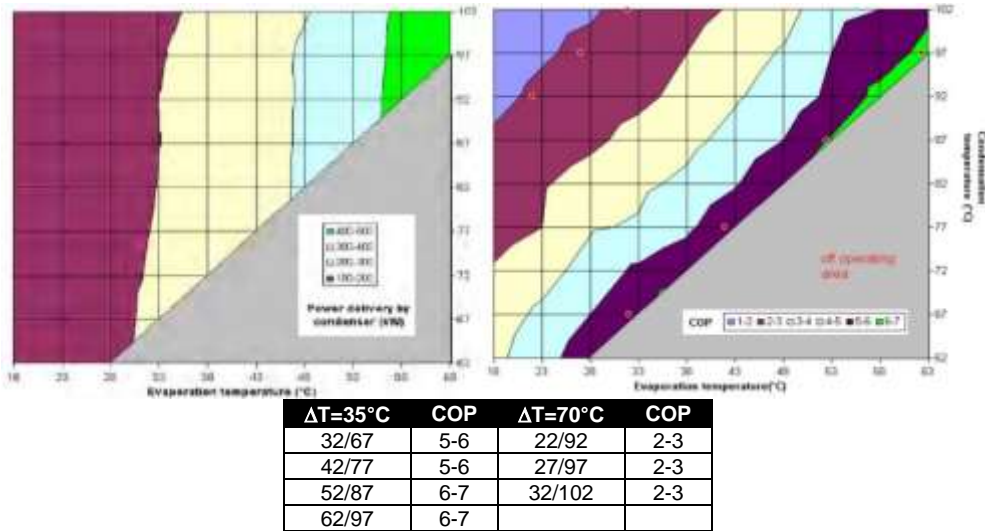


Abbildung 78: Resultate und Performance Charts der EDF/Johnson Controls Wärmepumpe (IEA, 2014a).

Bobelin fasst die Resultate des Projektes in (IEA, 2012) wie folgt zusammen:

- Der von JCI zur Verfügung gestellte Prototyp demonstriert die Möglichkeit der Verwendung von R-245fa im industriellen Massstab.
- Der Prototyp kann theoretisch eine Temperatur von 120°C erreichen, was ein viel versprechendes Feld für industrielle Anwendungen ist.
- Forschung mit HFO-Kältemitteln ist in Zukunft erforderlich.

3.4.2 Alter ECO Projekt

Das Alter ECO Projekt (Analysis Low Temperature Energy Recovering / ECOconomy) befasst sich mit der Entwicklung und industriellen Prüfung von Hochtemperatur Wärmepumpen, welche in der Lage sind bei 140°C Kondensationstemperatur zu arbeiten (Bobelin et al., 2012; IEA, 2014a). Am Projekt beteiligt sind die Firmen Danfoss, Arkema, Ciat und Clauger, welche Wärmetauscher, Arbeitsfluide und Kompressoren lieferten. Die experimentellen Resultate wurden in der Studie von (Bobelin et al., 2012) publiziert. Die Tabelle 18 fasst die wesentlichen technischen Spezifikationen der Alter Eco Wärmepumpe zusammen. In

Abbildung 79 sind zwei Fotos der Wärmepumpe zu sehen (IEA, 2014a).

Tabelle 18: Technische Spezifikationen der Alter Eco Wärmepumpe (IEA, 2014a).

Parameter	Werte
Verdampfungstemperatur	35-60°C
Kondensationstemperatur	80-140°C
Maximale elektrische Verdichterleistung	75 kW
Maximal Kondensationsleistung	200 kW
Kältemittel	ECO3 (enthält R-245fa)
Kompressorotyp	Zwei parallele Scrollverdichter



Abbildung 79: Fotos der Alter Eco Wärmepumpe (IEA, 2014a).

In Abbildung 80 sind das Schema und die Betriebsgrenzen dargestellt (Bobelin et al., 2012; IEA, 2014a). Die Firma Clauger hat die Wärmepumpe konstruiert und ausgelegt für 140°C bis zu 200 kW Wärmeleistung. Als Kältemittel wurde ECO3 eingesetzt, ein neues Kältemittelgemisch, das R245fa enthält (Reißner, 2015). Die genaue Zusammensetzung des Gemisches wird in der Literatur nicht angegeben und thermodynamische Daten liegen leider nicht vor. Gemäss (Bobelin et al., 2012) liegt der GWP aber bei 980 und das Gemisch ist nicht-toxisch, nicht-brennbar und umweltverträglich (Sicherheitsklasse B1), was auf R245fa schliessen lässt.

Die Wärmepumpe arbeitet mit zwei parallelen AON Scrollverdichtern mit einer Verdichter Leistung von 75 kW. Die Scroll Kompressoren sind hermetisch gedichtet. Bei den Testversuchen wurde für jede Verdampfungstemperatur von 35 bis 60°C (jeweils 5°C Erhöhungsschritt) die Kondensationstemperatur um 5°C von 80°C auf 140°C erhöht. Testkampagnen über 1'000 Stunden konnten bei Industrie-ähnlichen Bedingungen durchgeführt werden, um die Zuverlässigkeit zu demonstrieren (IEA, 2014a).

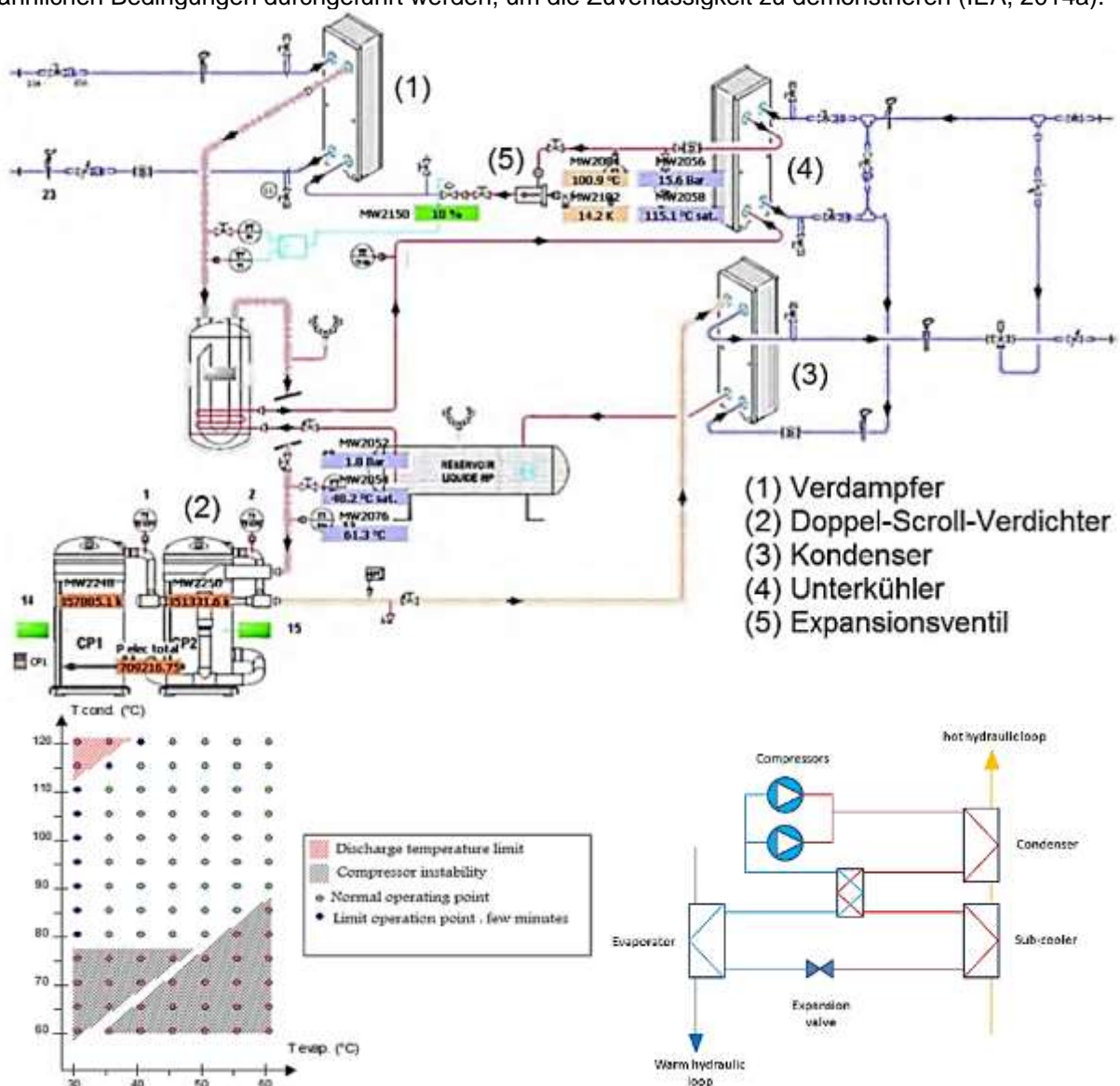


Abbildung 80: Schema und Betriebspunkte der Alter ECO WP mit ECO3 (Bobelin et al., 2012; IEA, 2014a).

Zudem hat (Bobelin et al., 2012) im Rahmen des Projektes auch theoretisch verschiedene Kältemittel (ECO3, R1234ze, R245fa, R365mfc, R236fa, R717 bzw. NH3) für die potentielle Anwendbarkeit in HTWP untersucht. Die Tabelle 19 zeigt die wesentlichen Eigenschaften dieser Fluide und die Tabelle

20 fasst die berechneten COP Werte, Drücke und Treibhausgasemissionen (TEWI, in Tonnen CO₂) zusammen. Als Simulationspunkt wurde 50°C/100°C verwendet.

Tabelle 19: Eigenschaften von Kältemitteln für HTWP gemäss (Bobelin et al., 2012).

Fluids	Chemical composition	T _{critical} (°C)	P _{critical} (bars)	GWP	Safety group
ECO3™	-	-	-	980	B1 ¹
R1234ze	C3H2F4	109	36.4	6	A2
R245fa	C3H3F5	154.1	36.5	950	B1
R365mfc	C4H5F5	186.9	32.7	910	A2
R236fa	C3H2F6	124.9	32	9600	A1
R717	NH ₃	129.2	113.33	0	B2

Tabelle 20: Berechnete COP Werte und Treibhausgasemissionen TEWI (Equivalent Total Warming Impact, in Tonnen CO₂) bei T_{evap}: 50°C, T_{cond}: 100°C, Unterkühlung: 2°C, Überhitzung: 10°C, und Isentropische Effizienz: 0.7 (Bobelin et al., 2012).

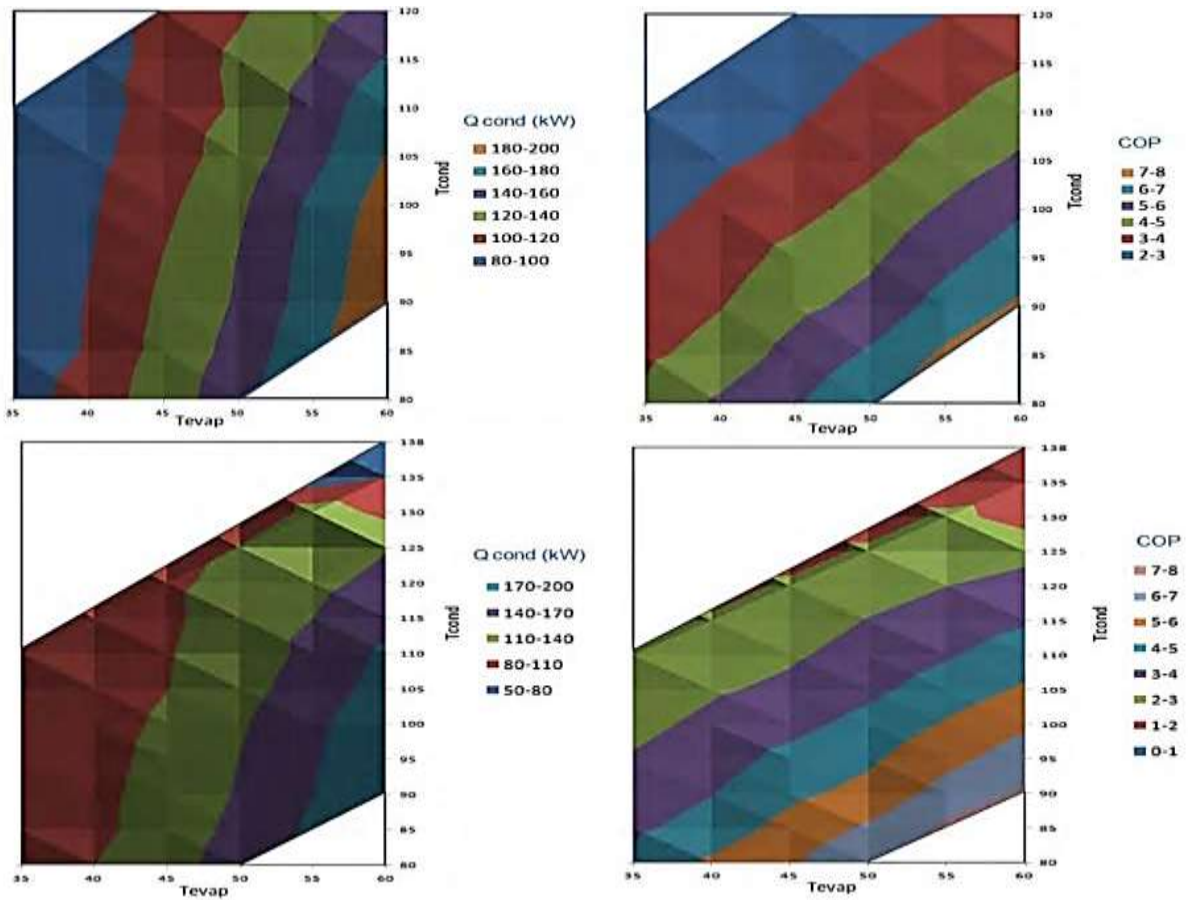
Characteristics	P _{evap} (bar)	P _{cond} (bar)	COP real	TEWI : direct (tons of CO ₂)	TEWI : indirect (tons of CO ₂)	TEWI total (tons of CO ₂)
ECO3™	3	11.41	4.43	11.11	397.29	408.4
R245fa	3.43	12.60	4.35	10.77	404.6	415.37
R1234ze	9.94	30.17	3.57	0.07	493	493.07
R365mfc	1.42	5.85	4.45	10.32	395.5	405.82
R236fa	5.82	19.33	3.8	108.86	463.16	572.02
R717	20.26	62.37	4.32	0	407.4	407.4

Die theoretischen Berechnungen ergaben folgende Erkenntnisse (Bobelin et al., 2012):

- In Bezug auf TEWI, zeigen R365mfc und R717 tiefere Werte als ECO3. R717 hat aber Sicherheitsrisiken (B2: geringe Brennbarkeit, hohe Toxizität) und höhere Verdampfungs- und Kondensationsdrücke (20 und 62 bar).
- R365mfc zeigt den höchsten COP mit 4.45, liegt aber in der Sicherheitsklasse A2 (geringe Brennbarkeit, geringe Toxizität).
- R236fa hat den niedrigsten COP von 3.8 und den höchsten TEWI.
- R1234ze zeichnet sich durch ein sehr niedriges GWP von 6 aus, hat aber einen relativ hohen TEWI Wert, aufgrund der relativ geringen thermodynamischen Leistung und somit hoher indirekten äquivalenten Erwärmungswirkung (Bobelin et al., 2012).
- ECO3 schließt vergleichbar mit R245fa ab. Der berechnete COP bei 50°C/100°C beträgt 4.48.

In Abbildung 81 sind die Leistungsdaten der Alter ECO Wärmepumpe dargestellt (Bobelin et al., 2012; IEA, 2014a). Wärmeleistungen bis 200 kW und COPs bis 7-8 wurden erzielt beim Betriebspunkt 60°C/90°C. Eine maximale Kondensationstemperatur von bis zu 125 °C (Betriebspunkt 50-60°C/125°C) wurde mit einem COP von 2-3 erreicht. Für höhere Temperaturen bis 140°C („very high temperature heat pump“ VHTHP) konnte die prinzipielle technologische Machbarkeit demonstriert werden. Zukünftige Entwicklungen gehen in die Richtung:

- Kompressoren mit höherem Wirkungsgrad für hohe Druckverhältnisse (2-stufige Verdichter)
- Expansionsventil für höhere Temperaturen (>120°C)



$\Delta T=35^\circ\text{C}$	COP	$\Delta T=70^\circ\text{C}$	COP
50/85	6-7	35/105	2-3
55/90	6-7	40/110	2-3
60/95	6-7	45/115	2-3
		50/120	2-3
		55/125	2-3
		60/130	2-3

Abbildung 81: Performance Charts der Alter Eco Wärmepumpe mit ECO3 Kältemittel. Wärmeleistung (kW) und COP (-) in Funktion von 35 bis 60°C Verdampfungs- und 80 bis 140°C Kondensationstemperatur (oben mit max. 120°C Kondensationstemperatur, unten bis max. 138°C) (Bobelin et al., 2012; IEA, 2014a).

3.4.3 PACO Projekt

Im Jahre 2010 wurde das Projekt PACO gestartet (teils von der National Research Agency ANR gefördert) mit dem Ziel, eine neue HTWP zu entwickeln, welche Wasser (R718) als Kältemittel nutzt und 100°C bis 140°C Kondensationstemperatur erreichen kann (IEA, 2014a).

Die Pilotanlage wurde am EDF R&D Labor aufgebaut und 2014 erfolgreich fertiggestellt. Die erste industrielle Demonstrationsanlage war für 2016 geplant (EDF, 2015). Verschieden Publikationen von (Chamoun et al., 2014, 2013, 2012a, 2012b) sind im Rahmen des PACO Projektes entstanden. In der Abbildung 82 sind das Kreislaufschema und verschiedene Fotos vom Prototyp dargestellt.

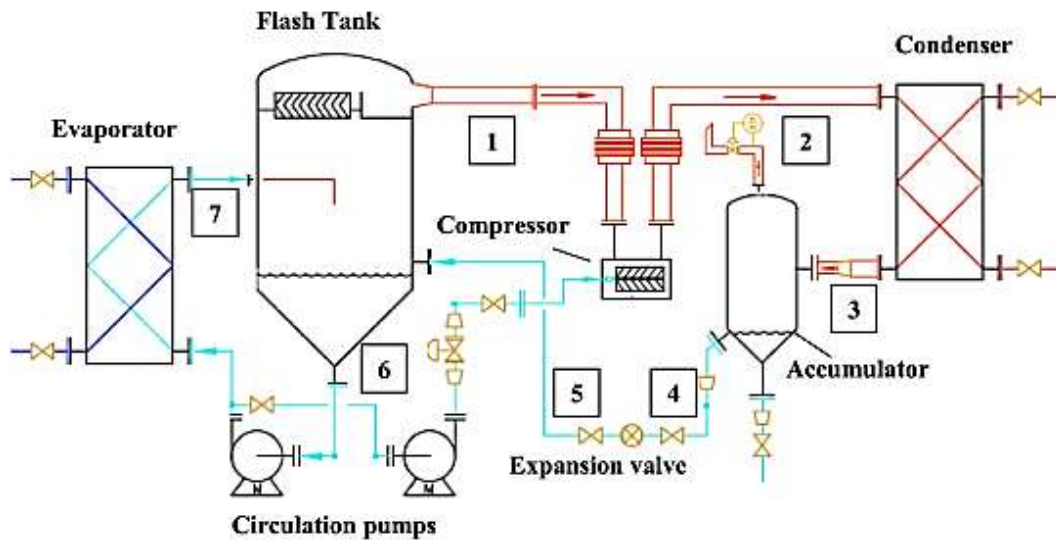


Abbildung 82: Schema und Fotos der Wasser (R718) HTWP des PACO Projekts mit Doppelschraubenverdichter (Chamoun et al., 2014, 2013, 2012b; EDF, 2015; IEA, 2014a).

- Nach der Verdampfung im Flash Tank wird der Wasserdampf (Zustand 1) vom Schraubenverdichter komprimiert.
- In der Saugkammer wird vor der Verdichtung flüssiges Wasser eingespritzt (6), um eine zu grosse Überhitzung zu vermeiden. Mit der Wasser Einspritzung wird die Heissgastemperatur gesenkt.
- Das zweiphasige Gemisch wird mittels Verdichtung auf hohen Druck verdichtet (2).
- Nach der Kondensation sammelt sich das Wasser im Sammler (3), wird auf den Niederdruck expandiert (4) und gelangt wiederum in den Flash Tank (5), wo sich die Flüssigkeit vom Gas trennt.
- Die Flüssigkeit (6) wird durch den Verdampfer gepumpt, absorbiert im Verdampfer Wärme und tritt wieder als Dampf in den Flash Tank ein (7), wodurch wiederum Dampf im Zustand 1 erzeugt wird (Verdampfung bei 0.6 bar und 83°C).

Die entwickelte HTWP nutzt eine Quellentemperatur von 85 bis 95°C (Abwärme) und kondensiert das Wasser bei ca. 145°C mit einer Wärmeleistung von mehr als 300 kW. Wasserdampf den Vorteil, dass es kein Ozonabbaupotential (ODP) hat im Vergleich zu synthetischen Kältemitteln (Chamoun et al., 2012b). Es ist nicht brennbar, ungiftig, benötigt aber einen geringen Druck zur Verdampfung.

Die Verwendung von Wasser bringt aber auch technische Herausforderungen mit sich, insbesondere auf die Kompressionstechnologie bezogen. Problematisch an der Verdampfung unterhalb des atmosphärischen Drucks ist die Leckage von nicht-kondensierbaren Gasen zur Niederdruckseite des Systems (Vetsch, 2013). Luft im System reduziert die Förderleistung an Kältemitteln des Kompressors. Um die anfänglich vorhandene Luft im System abzuführen wurde ein spezielles Ablassventil an der Oberseite des Akkumulators (Speichers) nach dem Kondensator eingebaut. Bei der Inbetriebnahme der Wärmepumpe wird über dieses Ventil entlüftet.

Als Kompressor wird ein für Wasserdampf modifizierter Doppelschraubenverdichter (Abdichtung, Wassereinspritzung) von Svenska Rotor Maskiner (SRM) eingesetzt, der auf einem Luftkompressor basiert.

Die Spezifikationen des Kompressors sind (Chamoun et al., 2014, 2013, 2012a, 2012b):

- Eingangsdrehzahl von 4'700 U/min,
- Verdrängung von 6.6 L/U (ergibt 6.6 L/U x 4700 U/min = 1'861 m³/h),
- hohes Verdichtungsverhältnis (entspricht 40 bis 50 K Temperaturerhöhung),
- geschätzter adiabatischer und volumetrischer Wirkungsgrad von 57% bzw. 82%, und
- geschätzte tatsächliche Nutzleistung von 90 kW

Modellrechnungen von (Chamoun et al., 2013) ergaben eine isentropische Effizienz von etwa 0.7 bei einem Kompressionsverhältnis von 2.8 (entspricht Temperaturerhöhung von 30 K) bis 4 (Temperaturerhöhung von 41 K). Beim Betriebspunkt 94°C/121°C wurde ein COP von etwa 5.5 evaluiert (Chamoun et al., 2014). Dies entspricht einem maximalen Carnot COP von etwa 38% (COP Carnot = (121 + 273) / (121 - 94) = 14.6). Vergleichsrechnungen von (Chamoun et al., 2014) bei 75°C/130°C ergaben für Wasser einen COP von 3.6, für R245fa 2.7 und für Ammoniak 1.5.

Zusammenfassend wurde im Projekt PACO die technische Machbarkeit einer Wasser-HTWP bis 140°C demonstriert. Aufgrund mechanischer Probleme im Doppelschraubenverdichter konnten die erwarteten Leistungen jedoch noch nicht erreicht werden (IEA, 2014a). Ein Zentrifugalkompressor mit Magnetlagern ist deshalb in Einsatz, wobei Testresultate noch nicht vorliegen.

$T_{\text{Evap}}/T_{\text{Kond}} (\Delta T)$	COP
94°C/121°C (27K)	5.5
75°C/130°C (55K)	3.6

3.4.4 GDF SUEZ Projekt VALENTIN

Im Projekt VALENTIN (VALorisation des ENergies THermiques INDUSTRIELles) ging es darum, neue Wege zur Wärmerückgewinnung aufzuzeigen (Duclos et al., 2014). Insbesondere wurden neue Fluide untersucht für Hochtemperaturanwendungen, um die Wärmerückgewinnung bei Gasmotoren zu optimieren.

Tabelle 21: Eigenschaften verschiedener Kältemittel für Hochtemperaturanwendungen (Duclos et al., 2014).

Type	ASHRAE number	Chemical Name	ODP	GWP	Critical temp. [°C]
HFC	R-134a	1,1,1,2-Tetrafluoroethane	0	1430	101.1
HFC	R-245fa	1,1,1,3,3-Pentafluoropropane	0	1030	154.1
HFO	R-1234yf	2,3,3,3-Tetrafluoropropene	0	4	94.7
HCFC	R-123	2,2-Dichloro-1,1,1-trifluoroethane	0.02	77	183.7
HC	R-600a	Isobutane	0	3	134.7
Natural	R-717	Ammonia	0	0	132.4

Die kritische Temperatur des Kältemittels gibt einen Überblick über die maximale Temperatur, welche die Flüssigkeit in der Wärmepumpe erreichen kann. (Duclos et al., 2014) berechnete den COP für einen 1-stufigen Zyklus mit Hilfe von CoolProp-Stoffdaten. Die Abbildung 83 stellt den COP in Funktion der Kondensationstemperatur für die verschiedenen Kältemittel dar (bei einem Temperaturhub von 45K). Es lässt sich eine allgemeine Faustregel ableiten, dass der optimale COP eines Kältemittels bei einer Kondensationstemperatur erreicht wird, die in etwa 30°C kleiner als die entsprechende kritische Temperatur ist. Je nach Fluid und Kondensationstemperatur variiert der COP stark.

Künftige Entwicklungen zielen darauf ab, Kältemittel für hohe Temperaturen und hohen Leistungen zu entwickeln (ähnlich wie z.B. R123), jedoch mit geringem Einfluss auf die Umwelt (niedriges GWP) und mit Sicherheitskonformität. An diesem Thema arbeiten insbesondere auch die Industriepartner des VALENTIN-Konsortiums.

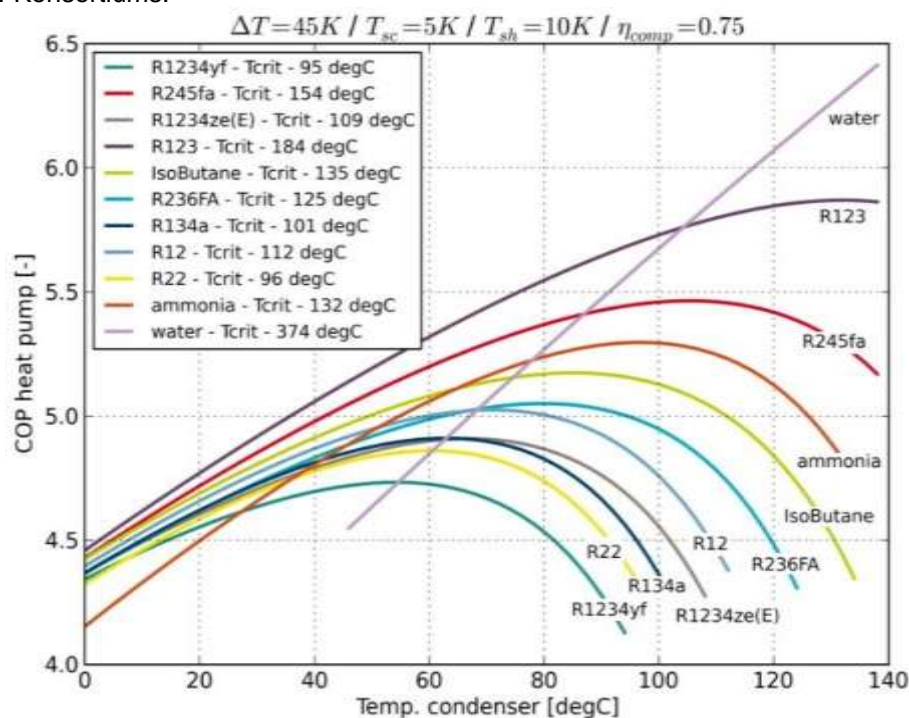


Abbildung 83: Berechneter COP für verschiedene Kältemittel (Duclos et al., 2014).

3.5 Japan

3.5.1 Systemdenken und Anwendungen

In Japan wird die Entwicklung von Hochtemperatur-Industriewärmepumpen stark forciert (Schmid, 2013). Watanabe beschreibt in (IEA, 2012) die Trends der industriellen Wärmepumpen-Technologie in Japan. Im Fokus stehen dabei Prozesse wie Trocknung (Luft, Güter), Sterilisation, Erhitzen und Reinigen, sowie Koppelprozesse mit gleichzeitigem Heizen und Kühlen. Abwärme mit vergleichsweise hoher Temperatur wird genutzt, um Heisswasser oder Dampf zu generieren (Schmid, 2013). Die Abbildung 84 verdeutlicht dieses ganzheitliche Systemdenken und damit das Potenzial für Wärmepumpen.

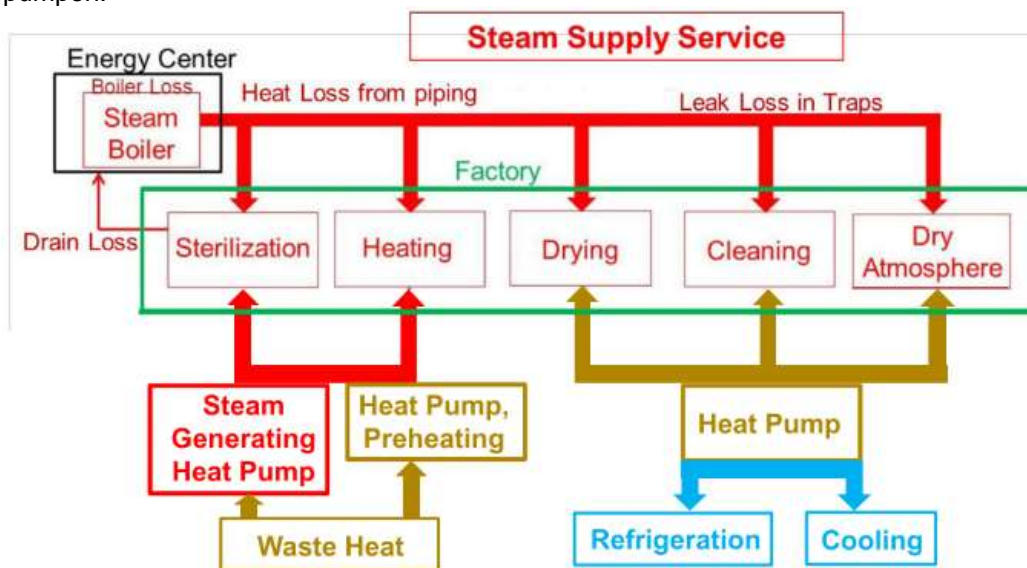


Abbildung 84: System mit gleichzeitigem Heizen und Kühlen und Nutzung von Wärmerückgewinnung (IEA, 2012; Watanabe, 2013).

Die Abbildung 85 visualisiert den Bereich für industrielle Wärmepumpen in Japan. Industrielle Wärmepumpen sind bis etwa 100°C verfügbar. Dampf mit einer Temperatur von grösser als 100°C wird hauptsächlich mittels Gas/Öl-Boiler erzeugt.

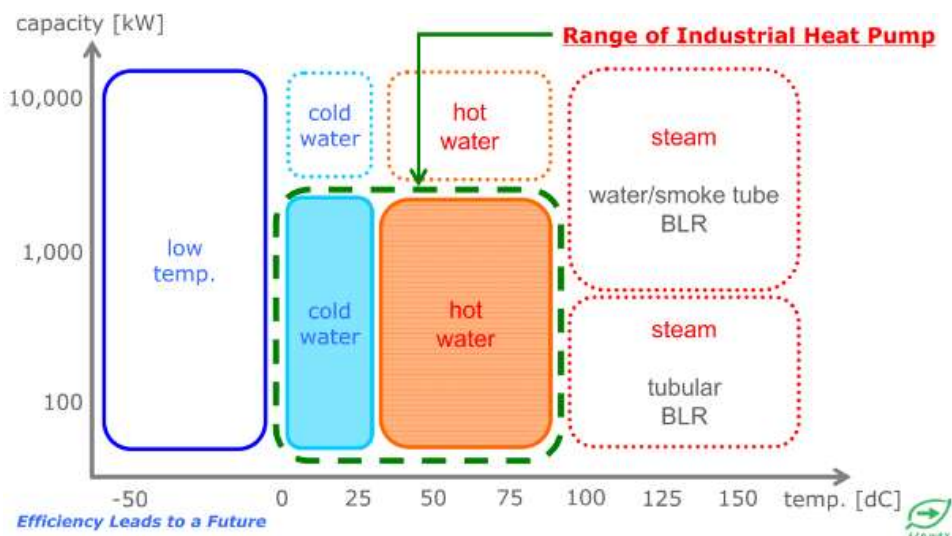


Abbildung 85: Bereich für industrielle Wärmepumpen aus der Sicht Japans (Kuromaki, 2012).

3.5.2 Pentanwärmepumpe

(Jakobs, 2010) präsentiert im Rahmen eines Vortrags eine Pentan Wärmepumpe (R-601) zur Hochtemperaturanwendung aus Japan mit bis zu 135°C Kondensationstemperatur. Die Anlage wurde bereits 1985 von der Tokyo Electric Power Company gebaut (Yamazaki and Kubo, 1985). In Abbildung 86 ist der Kreislauf und der Prototyp dargestellt, die Abbildung 87 zeigt die Leistungsdaten.

Mit der Hochtemperaturwärmepumpe wird Niederdruckdampf von 130°C erzeugt. Abwärme mit einer Vorlauftemperatur von 90°C als Wärmequelle steht zur Verfügung. Die Verdichter Leistung beträgt 75 kW. Als Verdichter wird ein Schraubenverdichter genutzt. Beim Betriebspunkt 80°C/135°C wird ein COP von 4.5 erreicht (Heidelck et al., 2000; Yamazaki and Kubo, 1985).

Zur Beurteilung der thermischen Eigenschaften der gewählten Arbeitsflüssigkeit Pentan und des Schmieröls Polyglykol wurde vorgängig eine Laborwärmepumpe mit einer Leistung von 15 kW aufgebaut. Das System wurde kontinuierlich für 1'100 Stunden bei einer Kondensationstemperatur von 135°C betrieben. Weder die Arbeitsflüssigkeit noch die Schmierung zeigten eine signifikante Änderung der physikalischen Eigenschaften. In der Pilotanlage wurde die geeignete Flüssigkeitskombination für die Hochtemperaturanwendung erfolgreich kontinuierlich über 1'500 Stunden getestet.

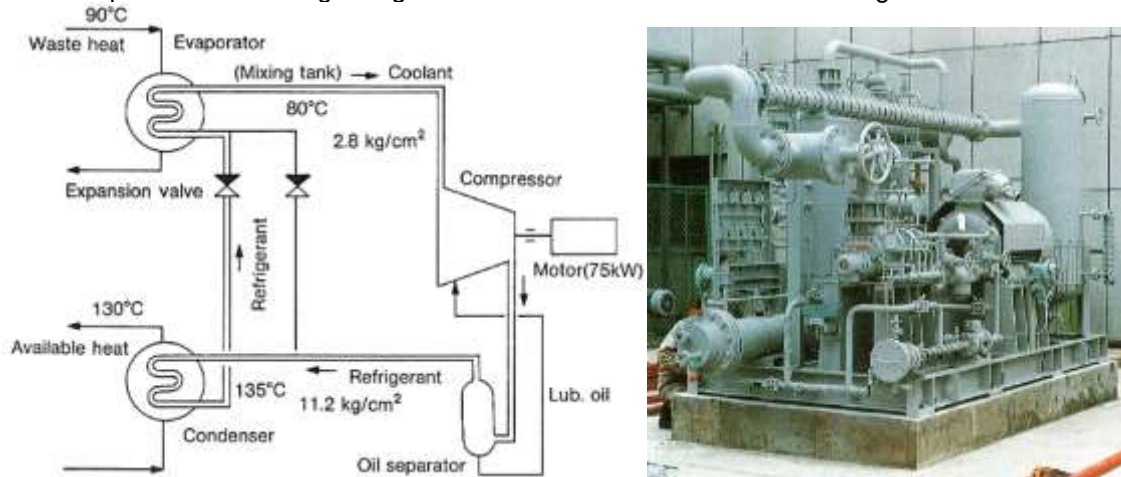
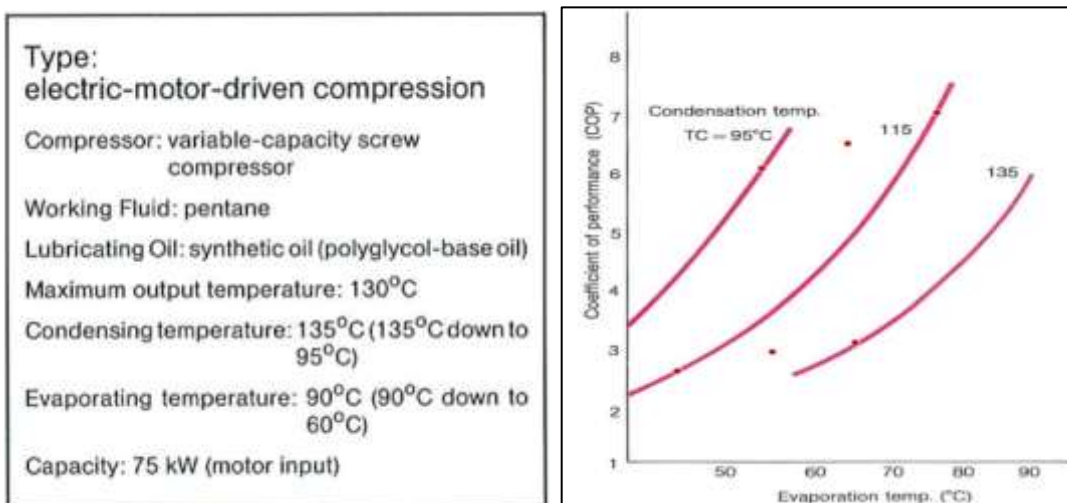


Abbildung 86: Kreislauf und Prototyp der Pentanwärmepumpe (R-601) zur Hochtemperaturanwendung bis 135°C (Heidelck et al., 2000; Jakobs, 2010; Yamazaki and Kubo, 1985).



$\Delta T=40^\circ\text{C}$	COP	$\Delta T=70^\circ\text{C}$	COP
55/95	6.1	45/115	2.6
65/105	6.5	55/125	2.9
75/115	7.0	65/135	3.0

Abbildung 87: Leistungsdaten der Pilotanlage (Yamazaki and Kubo, 1985).

3.5.3 HTWP mit R1234ze(Z)

(Fukuda et al., 2014) von der Kyushu University untersuchte die Nieder-GWP-Kältemittel R1234ze(E) und R1234ze(Z) experimentell in einer Laborapparatur für den Einsatz in HTWP. Das bei der Produktion von R1234ze(E) entstehende Nebenprodukt Isomer R1234ze(Z) weist eine kritische Temperatur von 150°C auf, was den Betrieb unterkritischer Zyklen für Hochtemperaturbedingungen ermöglicht. Die Abbildung 88 zeigt den experimentellen Aufbau der Wärmepumpe. Als Kompressor wurde ein für R410A entwickelter zweistufiger hermetischer Doppelrotationskompressor (mit zwei Rollkolben) eingesetzt. Das saugseitige Kammervolumen beträgt 24 cm³. Die Drehzahl reichte von 1'500 bis 6'000 U/min mit der Umrichter Regelung. Als Schmieröl kam POE VG68 zum Einsatz (Polyolester, kinematische Viskosität 68 mm²/s).

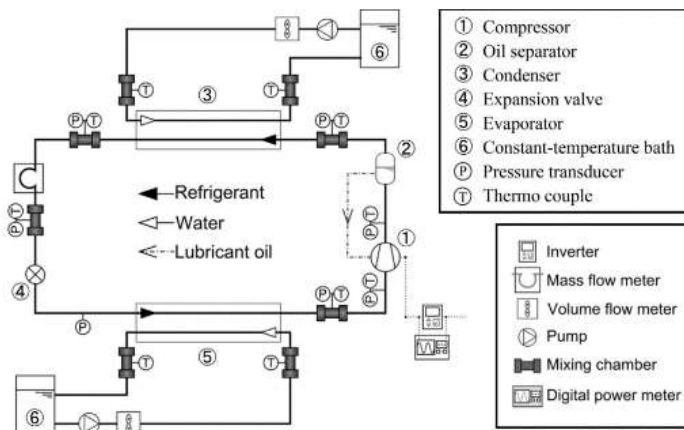


Abbildung 88: Experimenteller Aufbau (Fukuda et al., 2014).

In Abbildung 89 sind die Berechnungsergebnisse für R1234ze(Z) bei 75°C, 100°C und 125°C Kondensationstemperatur dargestellt (Heizlast 1.8 kW). Der COP steigt mit höherer Kondensationstemperatur, da die Verluste im Zusammenhang mit dem Druckabfall sinken. Der simulierte COP beträgt 5.4 bei 45°C/75°C, 6.3 bei 75°C/105°C und 6.6 bei 90°C/125°C.

$\Delta T=30^\circ\text{C}$	COP
45/75	5.4
75/105	6.3
90/125	6.6

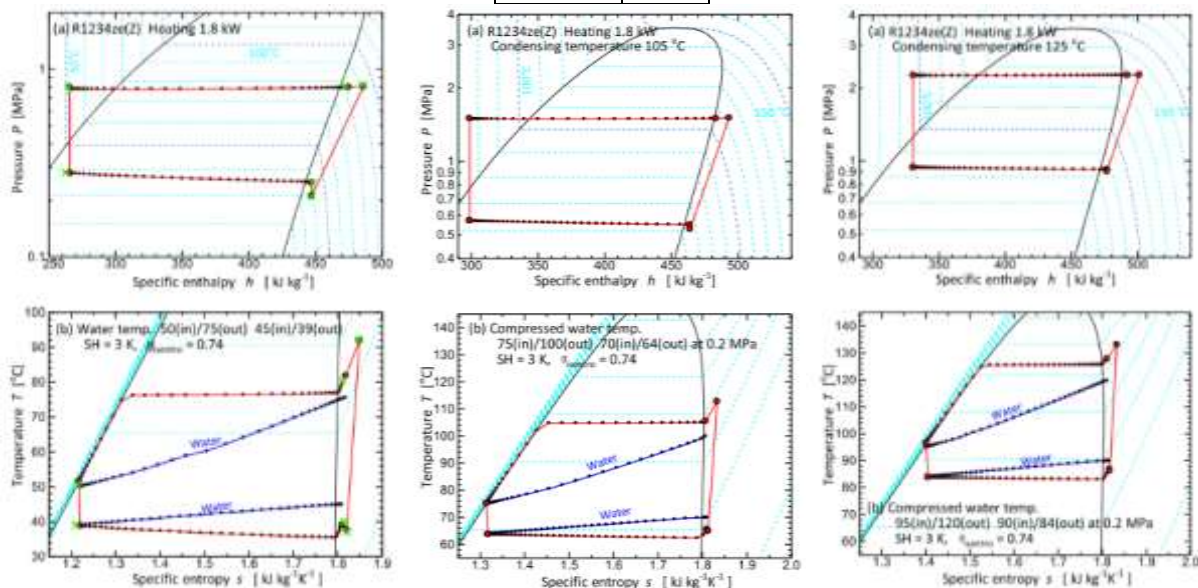


Abbildung 89: Simulationsergebnisse für R1234ze(Z) bei einer Heizlast von 1.8 kW und Kondensationstemperatur von 75°C, 100°C und 125°C. Die Kreuz- und Kreissymbole bei 75°C repräsentieren jeweils gemessene und simulierte Punkte. (a) p-h-Diagramme (b) T-s-Diagramme (Fukuda et al., 2014).

Experimentell konnte die Wärmepumpe mit maximal 75°C Kondensationstemperatur betrieben werden. Die Simulationsergebnisse stimmen mit den experimentellen Ergebnissen bei 75°C mit einer Abweichung des COPs von 18% überein. Die berechnete Unsicherheit im COP beträgt absolut weniger als 0,3, d.h. prozentual etwa 5%. Damit hat (Fukuda et al., 2014) die prinzipielle Eignung des niedrig-GWP Kältemittels R1234ze(Z) für HTWP aufgezeigt.

3.5.4 Kältemittel mit niedrigem GWP (Simulation)

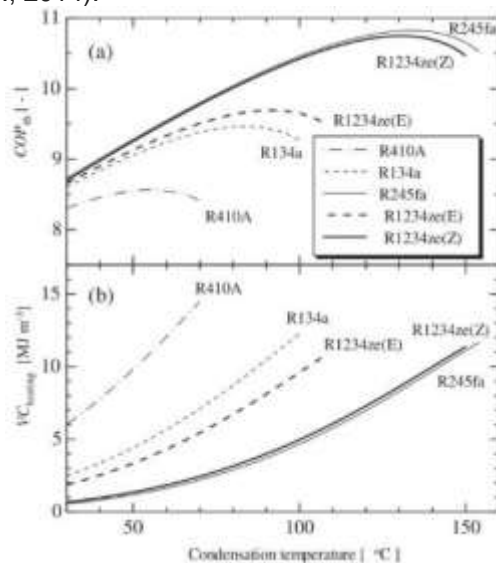
In Japan wird zudem an den Einsatzmöglichkeiten von Kältemitteln mit niedrigem GWP geforscht (Rieberer et al., 2015). (Fukuda et al., 2014) simulierte die theoretischen COPs und die volumetrischen Heizkapazitäten für einen idealen einstufigen Wärmepumpen-Zyklus für verschiedenen Kältemittel (R410A, R134a, R245fa, R1234ze(E) und R1234ze(Z), siehe Tabelle 22).

Tabelle 22: Eigenschaften der Kältemittel R410A, R134a, R245fa, R1234ze(E), R1234ze(Z) (Fukuda et al., 2014).

		R410A	R134a	R245fa	R1234ze(E)	R1234ze(Z) ^e
Safety classification ^a		A1	A1	B1	A2L	A2L (expected)
GWP ₁₀₀		2088 ^b	1300 ^b	1030 ^b	6 ^c	<10 (expected)
Critical temperature	[°C]	71.3	101.1	154.0	109.4	150.1
Critical pressure	[MPa]	4.90	4.06	3.65	3.64	3.53
Normal boiling point	[°C]	-51.7	-26.1	15.1	-19.0	9.8
Saturation pressure ^d	[MPa]	1.88	0.77	0.18	0.58	0.21
Latent heat of vaporization ^d	[kJ kg ⁻¹]	178.3	173.1	187.3	162.9	204.2
Vapor density ^d	[kg m ⁻³]	76.5	37.5	10.2	30.6	10.3

^a ANSI/ASHRAE Standard 34-2010, including Erratum Appendix B to ANSI/ASHRAE Standard 34-2001 (2004) and Addendum "I" to ANSI/ASHRAE Standard 34-2010 (2011).
^b IPCC 4th report (Solomon et al., 2007).
^c Honeywell Material Safety Data Sheet (2011).
^d Evaluated at 30 °C using Refprop ver. 9.0 (Lemmon et al., 2016).
^e Osafune et al. (2013), Koyama et al. (2012, 2013), Higashi et al. (2013), Akasaka et al. (2012).

Die Abbildung 90 zeigt die Simulationsergebnisse COP und volumetrische Heizkapazitäten in Funktion der Kondensationstemperatur und Kältemittel bei einem Temperaturhub von 35K. Jedes Kältemittel hat eine bestimmte Kondensationstemperatur, bei welcher der COP sein Optimum erreicht. Diese optimale Kondensationstemperatur liegt in etwa 20 K unter der kritischen Temperatur des jeweiligen Kältemittels (z.B. R1234ze(E): T_{opt} = 90°C, T_{krit} = 109°C → dT = 19°C). Die optimalen Kondensationstemperaturen liegen für R1234ze(E) und R1234ze(Z) bei etwa 90°C bzw. 130°C (Fukuda et al., 2014).



$$COP_{th} = \frac{h_{COND,in} - h_{COND,out}}{W_{COMP,isentro}}$$

$$VC_{heating} = (h_{COND,in} - h_{COND,out}) \times \rho_{COMP,in}$$

Isentropic efficiency of compressor	-	1.0
Volumetric efficiency of compressor	-	1.0
Temperature lift (difference between condensation temperature and evaporation temperature)	[K]	35
Degree of subcool	[K]	20
Degree of superheat	[K]	3
Range of condensation temperatures	[K]	30<

Abbildung 90: Thermodynamische Berechnung eines einstufigen Wärmepumpen-Zyklus für verschiedene Kältemittel (R1234ze(E), R1234ze(Z), R410A, R134a und R245fa) mit Tabelle der Berechnungsparameter

(Temperaturhub 35K, Unterkühlung 20K, Überhitzung 3K, Kompressor Effizienz 1.0). (a) theoretischer COP (b) volumetrischer Wärmekapazität (Fukuda et al., 2014).

(Kondou and Koyama, 2015, 2014) von der Kyushu Universität berechneten in einer weiteren theoretischen Studie den COP von vier verschiedenen mehrstufigen Zykluskonfigurationen für die Kältemittel R717, R365mfc, R1234ze(E) und R1234ze(Z). Als Berechnungsbeispiel wird Abwärme von 80°C auf 160°C erhöht. In Tabelle 23 sind die vier untersuchten Zykluskonfigurationen für die Wärmerückgewinnung mit den dazugehörigen p-h Diagrammen und den erreichten COP Werten dargestellt.

Tabelle 23: Untersuchte Zykluskonfigurationen für die Wärmerückgewinnung und berechnete COPs bei 80°C/160°C. 1: Dreifach-Tandem-Zyklus mit R1234ze(E), R1234ze(Z), und R365mfc, 2: Zweistufiger Zyklus mit R1234ze(Z) und R365mfc, 3: Dreistufiger Zyklus mit R1234ze(Z), 4: Kaskade mit R1234ze(Z) und R365mfc (Kondou and Koyama, 2015, 2014).

		<p>1: COP 4.22</p>
		<p>2: COP 4.61</p>
		<p>3: COP 4.77</p>
		<p>4: COP 4.53</p>

Der Dreifach-Tandem-Zyklus (Nr. 1) zeichnet sich durch eine einfache Kontrollmöglichkeit aus. Mit R365mfc ist jedoch eine große Überhitzung erforderlich, um eine nasse Kompression zu verhindern. Die Verwendung eines internen Wärmetauschers ist notwendig (Kondou and Koyama, 2015). Die beiden mehrstufigen Zyklen (Nr. 2 und 3) erreichen höhere COP Werte (4.61 und 4.77) verglichen mit dem Dreifach-Tandem-Zyklus (4.22). Der höchste COP von 4.77 wird mit R1234ze(Z) im dreistufigen Zyklus (Nr. 3) erreicht dank der Verminderung der Drosselverluste im Expansionsventil und den Exergie Verlusten in den Kondensatoren. Es zeigt sich ein Optimum bezüglich der mittleren Wassertemperaturen im Zyklus. Aus praktischer Sicht erlaubt dieser mehrstufige Zyklus keine individuelle Steuerung jeder Stufe, was die Zyklussteuerung erschwert. Um dieses Problem teilweise zu lösen, wird ein Kaskadenzyklus (Nr. 4) vorgeschlagen. Dieser erreicht einen COP von 4.53 mit Kältemittel R1234ze(Z) in der ersten und R365mfc in der zweiten Stufe.

In Tabelle 24 sind verschiedene Kältemittel in der Reihenfolge der kritischen Temperatur aufgelistet (Kondou and Koyama, 2015). R365mfc hat mit 186.9°C die höchste kritische Temperatur unter den ausgewählten Kältemitteln. Da R365mfc entzündbar ist und einen relativ hohen GWP₁₀₀ von 804 aufweist, wird nach einer nichtbrennbaren Alternative mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften geforscht. Die Tabelle 25 listet alternative Kältemittel mit niedrigem GWP, welche heute als Treibmittel (Schaumbilder) verwendet werden. R1234ze(Z) wird als niedrig-GWP Alternative für R245fa (GWP₁₀₀ = 858) angesehen und R1234ze(E) (GWP₁₀₀ <1) als Alternative für R134a (GWP₁₀₀ = 1'300) (Kondou and Koyama, 2015).

Vielversprechend für Hochtemperatur Anwendungen sind Hydrofluorolefine (HFOs), wie das Kältemittel HFO-1336mzz(Z) bzw. R1336mzz(Z) mit den Eigenschaften A1 (geringe Giftigkeit, keine Flammenausbreitung) und GWP₁₀₀ von 2 (Kontomaris, 2014a; Loh et al., 2010). Die Firma DuPont (heute Chemours) ist daran solche neue HFO Kältemittel unter dem Brand Opteon⁴⁹ zu entwickeln.

Tabelle 24: Kältemittel für Hochtemperatur Anwendungen (Kondou and Koyama, 2015, 2014).

	R134a	R1234ze(E)	R717	R1234ze(Z)	R245fa	R1233zd(E)	R365mfc
Formula	CH ₂ FCF ₃	CHF=CHCF ₃ (trans)	NH ₃	CHF=CHCF ₃ (cis)	C ₃ H ₂ F ₅	CF ₃ CH=CGIH (trans)	C ₄ H ₂ F
CAS number	811-97-2	29118-24-9	7664-41-7	29118-25-0	460-73-1	102687-65-0	406-58-6
Molar mass [g mol ⁻¹]	102.0	114.0	17.0	114.0	134.05	130.5	148
ODP	0	0	0	0	0	slight	0
GWP ₁₀₀	1300 ^a	<1 ^a	0 ^a	<1 ^a	858 ^b	1 ^c	804 ^d
Safety classification ^e	A1	A2L	B2	A2L ^f (expected)	B1	A1 ^f (expected)	A2 ^g (expected)
Normal boiling point [°C]	-26.1	-19.0	-33.3	9.8 ^h	15.1	18.3	40.2
P _{crit} [MPa]	4.06	3.64	11.33	3.53 ^h	3.65	3.77 ⁱ	3.27
T _{crit} [°C]	101.1	109.4	132.3	150.1 ^h	154.0	165.6 ⁱ	186.9

^a IPCC 5th report, chapter 8 (Myhre et al., 2013).
^b ANSU/ASHRAE standard 34-2007 (A-Non-toxic, B-Toxic; 1-Non-flammable, 1L- Mildly flammable, 2-Flammable).
^c REFPFOP 9.1 (Lemmon et al., 2013).
^d Koyama et al. (2013).
^e Akasaka et al. (2014).
^f Honeywell solstice 1233zd(E) Technical information (2013).
^g Hulse et al. (2012).
^h Solvay Product Safety Summary of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (2011).

⁴⁹ <https://www.chemours.com/businesses-and-products/fluoroproducts/opteon-refrigerant/>

Tabelle 25: Alternative niedrig-GWP Kältemittel für R365mfc (Kondou and Koyama, 2015).

	Formula	CAS number	ODP	GWP	Normal boiling point [°C]	Safety classification ^d	Molar mass [g mol ⁻¹]
R1233xf	CF ₃ CCl=CH ₂	2730-62-3	Slight ^c	low ^c	12 ^c	A1(expected) ^b	130.5
R1336mzz(Z)	CF ₃ CH=CHCF ₃ (cis)	692-49-9	0 ^c	2 ^c	33 ^{ci}	A1(expected) ^{ci}	164.05
R1447fz	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CH=CH ₂	355-08-8	0 ^c	low ^c	32 ^{ci}	A3(expected) ^{ci}	196.07
R1438mzz(E)	CF ₃ CH=CHCF ₂ CF ₃ (trans)	935553-90-5	0 ^c	low ^c	30 ^{ci}	–	214.06

^a IPCC 5th report chapter 8 (Myhre et al., 2013).
^b SynQuest MSDS (2012).
^c Loh et al. (2010).
^d ANSI/ASHRAE standard 34-2007 (A-Non-toxic, B-Toxic; 1-Non-flammable, 1L- Mildly flammable, 2-Flammable).
^e Zhang et al. (2013).
^f Du Pont Formacel[®] 1100 Product Information (2014).
^g Matrix Scientific MSDS (2010).
^h ChemSpider, CSID:26050968.
ⁱ Kontomaris (2010).

In Abbildung 91 sind die COPs, die Druckverhältnisse und die volumetrischen Heizleistungen eines einstufigen Kreislaufs für verschiedene Kältemittel und einem Temperaturhub von 80 K berechnet (Kondou and Koyama, 2015). Mit steigender Kondensationstemperatur nimmt der COP monoton zu, das Druckverhältnis sinkt aufgrund des zunehmenden Verdampfungsdrucks und die volumetrische Heizkapazität nimmt aufgrund der abnehmenden latenten Wärme im Kondensator ebenfalls zu.

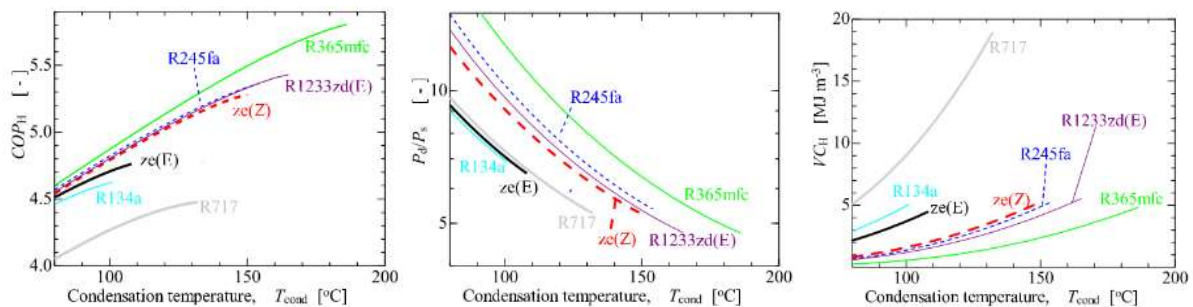


Abbildung 91: Theoretische Simulation von COP, Druckverhältnis und volumetrische Heizleistung eines einstufigen Kreislaufs für verschiedene Kältemittel ($dT_{Lift} = 80$ K, $SC = 60$ K, $SH = 3$ K, $\eta_{comp} = 1.0$, $ze(E) = R1234ze(E)$, $ze(Z) = R1234ze(Z)$) (Kondou and Koyama, 2015).

3.6 Niederlande

Die RHC-Plattform (European Technology Platform on Renewable Heating and Cooling) hat eine strategische Forschungs- und Innovationsagenda für erneuerbare Wärme und Kühlung definiert (IEA, 2014a; Kleefkens and Spoelstra, 2014). Die Abbildung 92 visualisiert dazu verschiedene Wärmepumpentechnologien in Funktion der Quelltemperatur (Wärmequelle) und der gelieferten Temperatur (Wärmebedarf) mit entsprechenden Entwicklungsperspektiven.

Derzeitige Wärmepumpentechnologien sind geschlossene Kaltampfprozess, offene Zyklen der mechanischen Dampf-Rekompression und Lithium-Bromid (LiBr) Wärmetransformatoren. Die folgenden Entwicklungen sind vorgesehen für die „Next Generation Heat Pumps“ (Kleefkens and Spoelstra, 2014):

- Entwicklung neuer niedrig-GWP-Kältemittel oder Einsatz natürlicher Kältemittel wie Butan oder Wasser), um Temperaturen von bis zu 150°C zu erreichen. Komponenten und Materialien sollten dazu entwickelt werden für Temperaturhübe von bis zu 70K. Dies ermöglicht die Integration der Wärmepumpe in industrielle Heizprozesse.
- Entwicklung neuer Konzepte, die eine Aufwertung von Abwärme (> 90°C) auf Temperaturen von bis zu 200°C ermöglichen, ohne externe Antriebsenergie zu gebrauchen (z.B. reversible Feststoff-Sorptionsreaktionen wie die Reaktion von Salzen und Ammoniak).
- Entwicklung von Hybridsystemen, die sowohl Kompression als auch Abwärme als Antriebskraft nutzen, um den Arbeitsbereich zu erweitern, z.B. aus Niedertemperatur-Abwärme immer noch Temperaturhübe von bis zu 100K erreichen.

- Schließlich die Entwicklung neuer Konzepte, wie z.B. thermoakustische oder thermochemische Wärmetransformatoren.

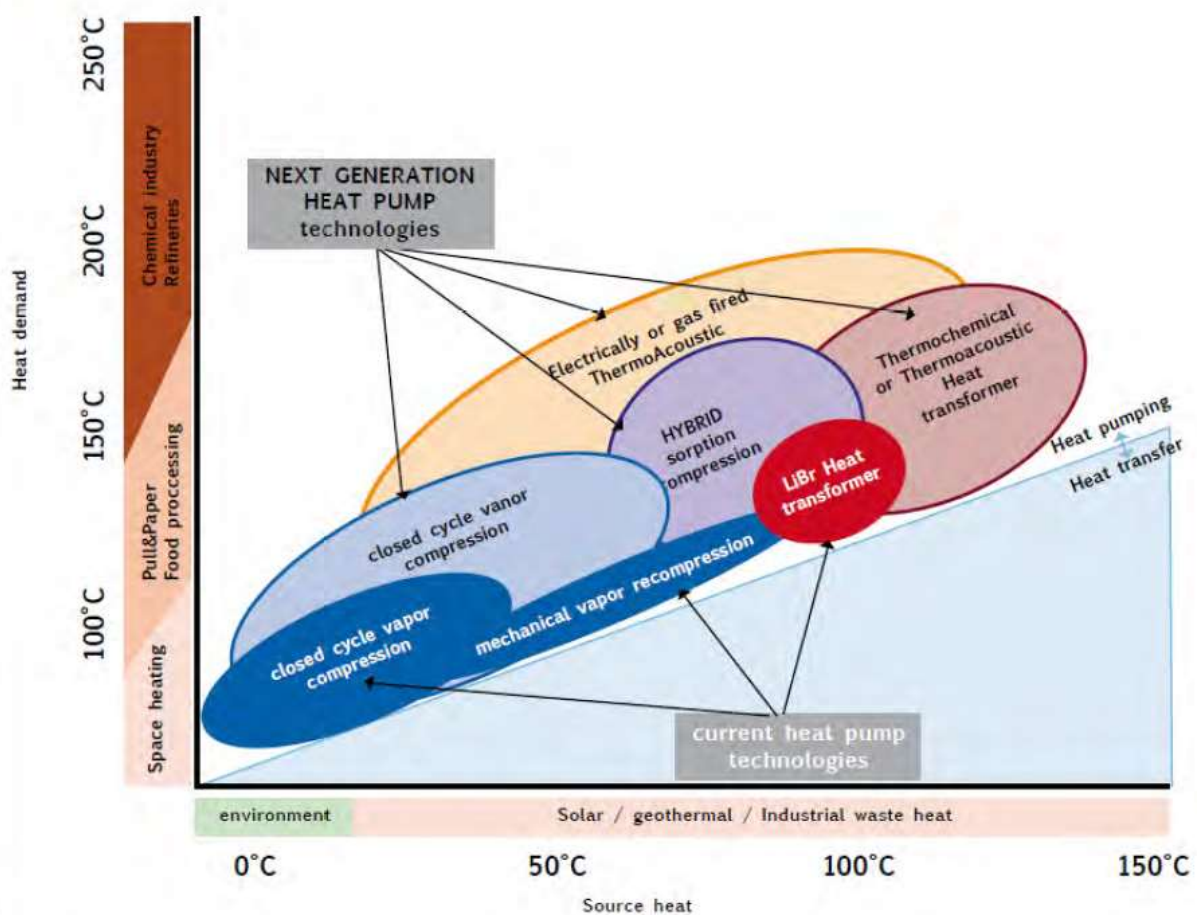


Abbildung 92: Wärmepumpentechnologien und deren Betriebstemperaturen (IEA, 2014a).

3.7 Schweiz (NTB Buchs)

Am Institut für Energiesysteme IES an der NTB Buchs wurden bereits verschiedene interne Studien zum Thema HTWP durchgeführt. Die Tabelle 26 listet die Arbeiten.

Tabelle 26: Arbeiten am IES zum Thema HTWP

Titel	Referenz
Summary - Mögliche Alternativen zur konventionellen, Kompressor basierten Hochtemperaturwärmepumpe, Semesterarbeit HS 2015, NTB Buchs	(Büchel, 2015)
Einsatzbereiche Hochtemperatur Wärmepumpen, Anwendung in der Industrie	(Liebold, 2014)
SCCER Work Package 2.2, high temperature heat pump, steam generation	(Liebold, 2015)
Hochtemperatur-Wärmepumpe: Literaturrecherche zur Evaluation von Varianten zum Bau einer Wärmepumpe für Vorlauftemperaturen um 120°C	(Vetsch, 2013)
Projektarbeit CAS "Wärmepumpentechnik", Hochtemperaturwärmepumpen in der Industrie, NTB Buchs	(Burtscher et al., 2009)

Die Schweiz wird sich in den nächsten 3 Jahren insbesondere im Rahmen des SCCER-EIP⁵⁰ mit HTWP befassen. Beteiligt sind dabei die Hochschulen NTB Buchs und EPFL.

⁵⁰ Swiss Competence Center for Energy Research-Efficiency of Industrial Processes, www.sccer-eip.ch

3.8 China

Aus China gibt es auch einige Forschungsarbeiten im Bereich HTWP. Die Tabelle 27 gibt dazu eine Übersicht.

Tabelle 27: Forschungsarbeiten aus China im Bereich HTWP.

Organisation	Titel	Kältemittel	T _{evap} [°C]	T _{kond} [°C]	Q _{Heiz} [kW]	Referenz
Xian Jiaotong University	Theoretical and experimental investigation of a novel high temperature heat pump system for recovering heat from refrigeration system	NH ₃	20-40	60-90	n.v.	(Zhao et al., 2016)
Xian Jiaotong University	Performance analysis of different high-temperature heat pump systems for low-grade waste heat recovery	R152a	25-35	98-108	n.v.	(Cao et al., 2014)
Xian Jiaotong University	Experimental study on the performance of a vapor injection high temperature heat pump	R124	46	88	200	(He et al., 2015)
University Tianjin	Experimental performance of high temperature heat pump with near-azeotropic refrigerant mixture	BY-4	50-70	75-110	65-120	(Xiaohui et al., 2014)
University Tianjin	Theoretical and experimental study on several refrigerants of moderately high temperature heat pump	R245fa/ R600	30-50	75-95	5	(Pan et al., 2011)
South China University of Technology, Guangzhou	Experimental Investigation on High-temperature Heat Pump Water Heater of R1234ze	R1234ze(E)	20-25	35-85	11-15	(Zhijiang et al., 2015)

(Zhou et al., 2012) fasst in einem Review Paper den Entwicklungsstatus der Entwicklung von Kältemitteln und Kältekreisläufen zusammen. (Zhang et al., 2016) gibt eine umfassende Übersicht zu den Fortschritten und Anwendungen von industriellen Wärmepumpen in China.

Die Tabelle 28 fasst daraus Applikationsbeispiele von zusammen und gibt Informationen zu den potenziellen Kältemitteln mit deren maximaler Senktemperatur, die bis 160°C reichen (DR-2, SES36).

Tabelle 28: Applikationsbeispiele von Industriellen Wärmepumpen in China und Kältemittel (Zhang et al., 2016).

Industry	Process	Heat pump type	Heat supply temperature
Huabei oil field [100,115]	Crude oil transportation	Absorption heat pump	~80 °C
Liaohe oil field [102]	Crude oil transportation and space heating	Vapor compression cycle	55-60 °C
Dagjin oil field [103]	Crude oil transportation and space heating	Vapor compression cycle	60-65 °C
Printing and dyeing [26]	Heating process of dyeing and soaping	Vapor compression cycle	95 °C
Printing and dyeing [27]	Wash-water heating and supply for boiler	Vapor compression cycle	85-90 °C
Printing and dyeing [104]	Heating process of dyeing	Vapor compression cycle	40-50 °C
Tobacco [105]	Tobacco heating	Vapor compression cycle	~68 °C
Tobacco [106]	Tobacco heating	Solar assisted heat pump	~80 °C
Salt [107,108]	Evaporation concentration	Vapor compression cycle	-
Rubber [109]	Condensation system heating	Absorption heat pump (Type II)	102 °C
Rubber [28]	Coagulator heating	Absorption heat pump (Type II)	110 °C
Power plant [110]	Back water heating	Absorption heat pump (Type I)	82 °C
Chemicals [111]	Polypropylene plant heating	Thermal vapor recompression cycle	-
Sludge [112]	Sludge drying	Solar heat pump	~85 °C
Chemicals [113]	Concentration of ammonium phosphate solution	Thermal vapor recompression cycle	-
Yoghurt [114]	Cleaning of product line	Vapor compression cycle	80-85 °C
Iron mine [115]	Antifreezing	Vapor compression cycle	-
Galvanizing line [116]	Process heating	Vapor compression cycle	70-75 °C

Refrigerants	Maximum sink temperature (°C)	Critical temperature (°C)	Critical pressure (MPa)	ODP	GWP/100a	Toxicity	Flammability
NH ₃ [54]	110	132.5	11.35	0	0	Yes	Medium
CO ₂ [54]	130	31.1	7.38	0	1	No	No
R245fa[54]	140	154.0	3.65	0	950	Yes	No
R600a[54]	140	134.7	3.63	0	<1	No	High
DR-2[54]	160	171.3	2.903	0	9.4	No	No
SES36[54]	160	-	-	-	Low	Low	No
R134a[38]	<90	101.06	4.059	0	1300	Low	No
R1234ze(z)[38]	-	150.1	3.64	0	<10	No (expected)	Low (expected)
HTR01[43]	90	124.3	3.759	0.04	1500	No	No
HTR03[44]	85	111.42	3.8797	0	1300	No	No
R500/R245fa [45]	-	153.9	3.66	0	966	-	-
R123[45]	<100	183.68	3.662	0.02	77	Low	No
R142b[45]	<100	137.2	4.12	0.07	2310	Low	Low
BY-4[48]	110	150.2	4.44	0	755	-	-

(Cao et al., 2014) analysiert die Effizienz von 6 verschiedenen Wärmepumpenzyklen theoretisch, wie in Abbildung 93 dargestellt (System 1: 1-stufiger Zyklus, System 2: 2-stufig mit externer Zwischenkühlung, System 3: 2-stufig mit Kältemittelinjektion, System 4: 2-stufig mit internem Wärmetauscher, System 5: 2-stufig mit Flash-Tank, System 6: 2-stufig mit Flash Tank und Intercooler). Als Kältemittel wird R152a eingesetzt, das eine kritische Temperatur von 113.3°C und einen kritischen Druck von 45.2 bar aufweist.

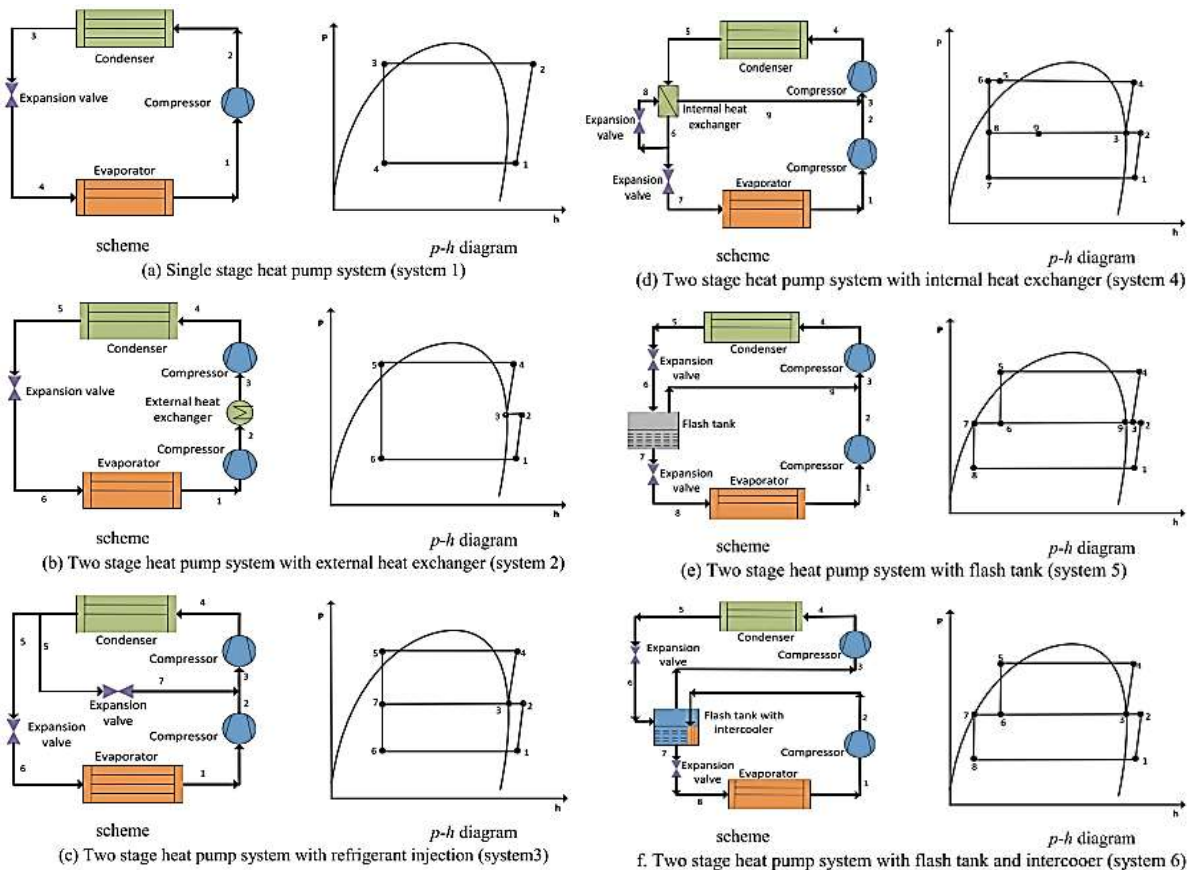


Abbildung 93: Layouts und p-h-Diagramme für verschiedene Wärmepumpensysteme (Cao et al., 2014).

Der 2-stufige Kreislauf mit Flash-Tank (System 5) zeigt die höchste Effizienz (siehe Abbildung 94). Im Betriebspunkt 45°C/95°C wird ein COP von 3.6 bis 4.2 und eine Exergie Effizienz von 48% bis 53% erreicht.

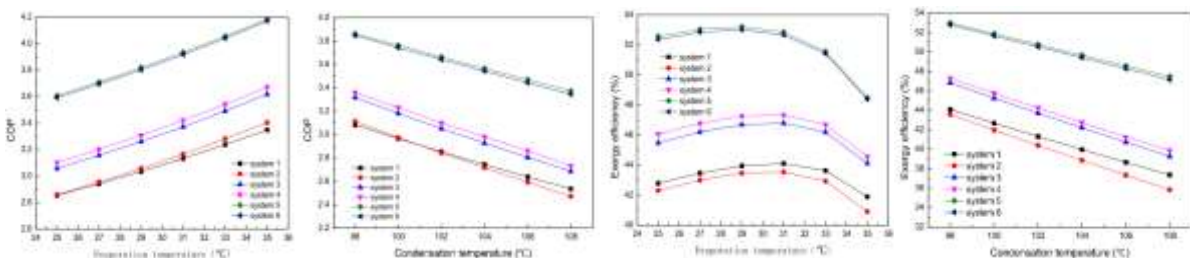


Abbildung 94: COP und Exergie Effizienz der untersuchten Kreisläufe in Funktion der Verdampfungs- und Kondensationstemperatur, $T_{SH}:3^{\circ}C$, $T_{SC}: 5^{\circ}C$, Pinch Verdamer: $5^{\circ}C$ (Cao et al., 2014).

(Pan et al., 2011) untersucht die Effizienz verschiedener Kältemittel bis 95°C Kondensationstemperatur. Die theoretische Analyse zeigt, dass R141b, R123, R245ca, R600 und R245fa die höchste Effizienz (COP) erreichen (siehe Abbildung 95). Hohe Druckverhältnisse sind für R245ca, R141b und R123 nötig. Tiefe Druckverhältnisse benötigen R600a, R152a und R134a. Die höchste volumetrische Heizleistung

erzielen R152a und R134a. Im experimentellen Teil der Studie untersucht (Pan et al., 2011) das zeotropische Gemisch R600/R245fa. R600 bietet eine hohe volumetrische Heizleistung, ist jedoch entflammbar, so dass es notwendig ist, den R600 Anteil klein zu halten. In der experimentellen Studie wird ein Mischverhältnis von R600/R245fa (2.83%/97.17%) gewählt. Im Betriebspunkt 55°C/100°C wird ein COP von 3.83 erreicht, verglichen mit 3.74 mit reinem R245fa.

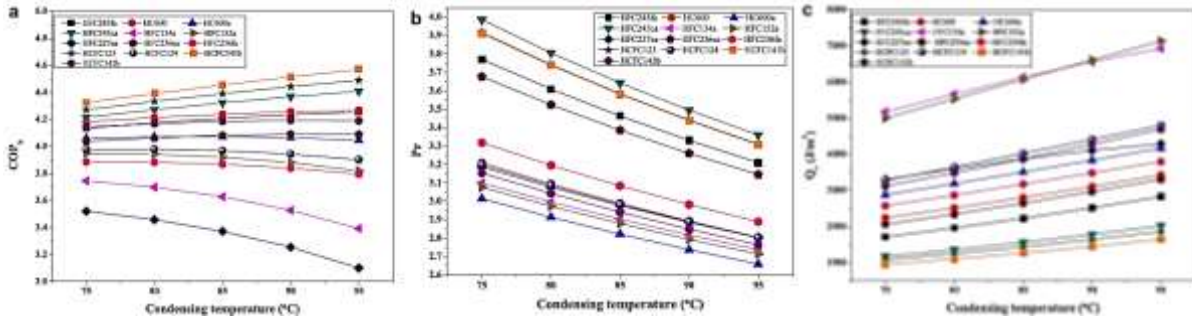


Abbildung 95: Theoretische Analyse verschiedener Kältemittel. COP [-], Druckverhältnis [-] und volumetrische Heizleistung [J/m³] in Funktion der Kondensationstemperatur, 1-stufiger Kreislauf, T_{SH}: 5°C, T_{SC}: 5°C, DT_{HUB}: 45°C, η_{isent} : 0.95 (Pan et al., 2011).

(Xiaohui et al., 2014) untersucht die Leistung einer HTWP mit 65 kW bis 120 kW Heizleistung theoretisch und experimentell für ein Kältemittel mit Arbeitsbezeichnung BY-4 (nahezu azeotropisches Gemisch). Die Abbildung 96 zeigt die Resultate der theoretischen Analyse, und Abbildung 97 die experimentellen Messwerte. Bei einem Temperaturhub von 40K werden im Bereich von 80°C bis 110°C Senkentemperatur COP Werte von 2.7 bis 3.5 gemessen. Die Heissgastemperatur erreicht Spitzenwerte von über 110°C.

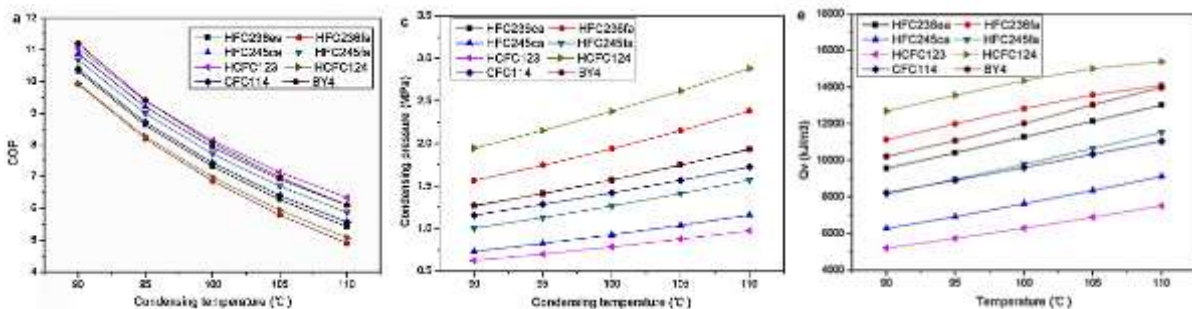


Abbildung 96: COP, Kondensationsdruck und volumetrische Heizleistung, T_{SH}: 5°C, T_{SC}: 5°C, η_{isent} : 1 (Xiaohui et al., 2014).

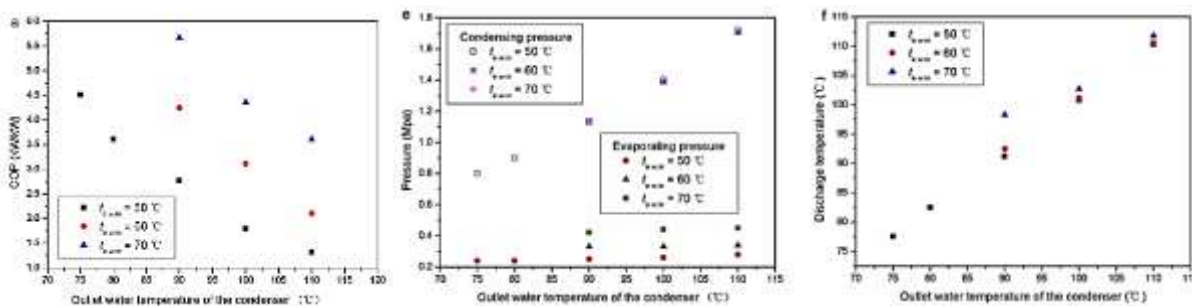


Abbildung 97: Experimenteller COP, Kondensations- und Verdampfungsdruck und Heissgastemperatur (Xiaohui et al., 2014).

(Zhijiang et al., 2015) zeigt experimentelle Untersuchungen auf einer R1234ze Luft/Wasser HTWP zur Wassererwärmung. Wassertemperaturen von 35°C bis 85°C werden erreicht. Beim Betriebspunkt 25°C (Luft) / 85°C (Wasser) wird beispielsweise ein COP von etwa 2.3 erzielt.

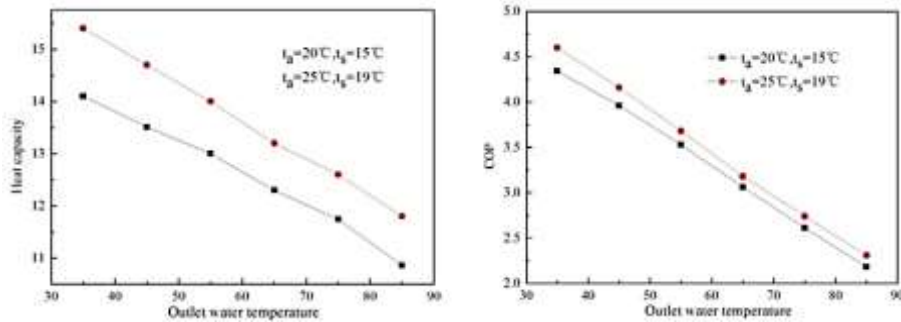


Abbildung 98: Heizleistung und COP der Luft/Wasser Wärmepumpe mit R1234ze(E) (Zhijiang et al., 2015).

(Zhao et al., 2016) hat eine 2-stufige HTWP mit NH_3 zur Rückgewinnung von Wärme aus Kälteanlagen untersucht. Als Verdichter wurden zwei zweiwellige Schraubenkompressoren eingesetzt. Die Abbildung 99 zeigt die Anlage, das Kreislaufschema und den gemessenen COP in Funktion der Senkentemperatur. Beim Betriebspunkt $25^\circ\text{C}/85^\circ\text{C}$ (60K Temperaturhub) erreicht die Wärmepumpe einen COP von 3.1.

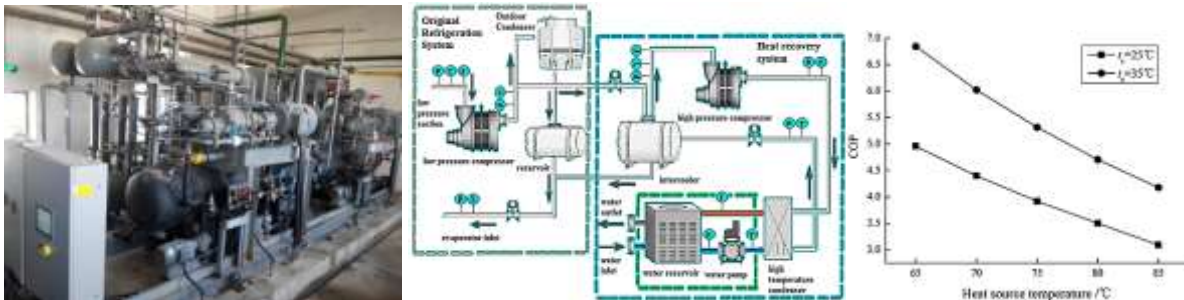


Abbildung 99: Experimentelle Anlage, Kreislaufschema und COP (Zhao et al., 2016).

(He et al., 2015) hat eine 200 kW Wärmepumpe mit Economiser Schaltung und Zwischeneinspritzung in den Doppelschraubenverdichter untersucht zur Bereitstellung von heißem Wasser bis Temperaturen von 88°C . Als Kältemittel wurde R124 eingesetzt. Bei 46°C Quellentemperatur wurden COPs im Bereich von 3.4 bis 4.6 gemessen. Die Abbildung 100 zeigt den Prototyp, das Kreislaufschema und experimentelle Leistungsdaten.

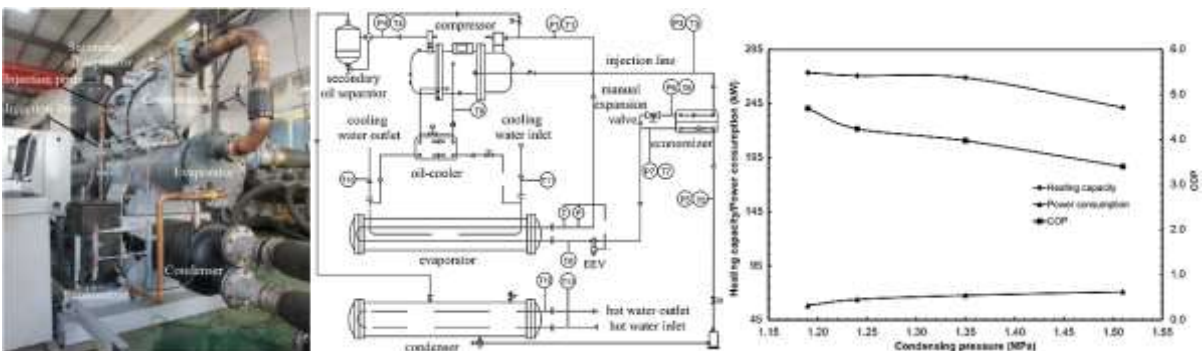


Abbildung 100: Experimentelle Anlage, Kreislaufschema und COP (He et al., 2015).

Zusammenfassend lässt sich für China festhalten, dass Forschungsaktivitäten im HTWP Bereich vorhanden sind, insbesondere an der Xian Jiaotong University und University Tianjin. (Cao et al., 2014) und (Xiaohui et al., 2014) berichten über Senkentemperaturen von $> 100^\circ\text{C}$.

3.9 Fazit – Stand der Forschung

Es gibt weltweit verschiedene Forschungsprojekte im Bereich HTWP mit Vorlauftemperaturen >100°C. Einige Funktionsmuster und Prototypen mit 1.8 kW bis 12 kW Heizleistung wurden im Labormassstab bereits aufgebaut, um die technische Machbarkeit zu demonstrieren. Grössere Prototypen schaffen mehrere 100 kW Heizleistung. Die Tabelle 29 listet die wichtigsten experimentellen Forschungsarbeiten. Die Studien sind nach der maximal erreichten Senkentemperatur (rot) sortiert. Die HTWP Forschung ist v.a. in Österreich, Frankreich, Deutschland und Japan stark (es fehlt noch die Recherche von China). Die höchste Senkentemperatur von 160°C wurde mit der HTWP am AIT in Wien erreicht mit Kältemittel R1336mzz-Z.

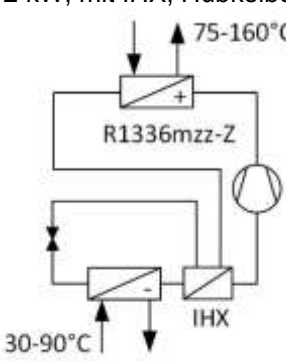
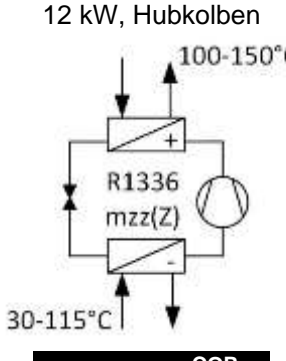
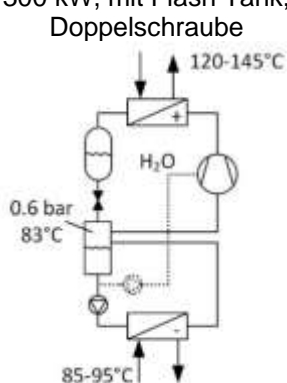
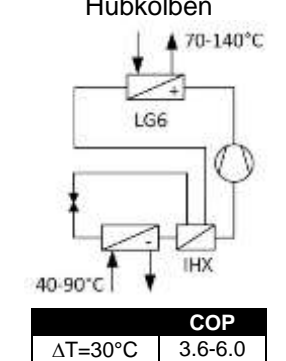
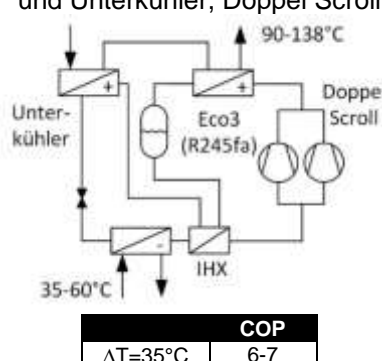
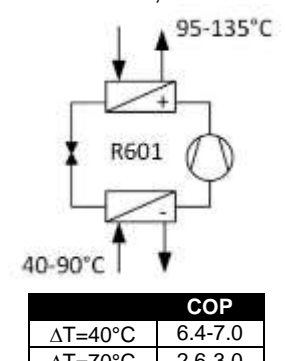
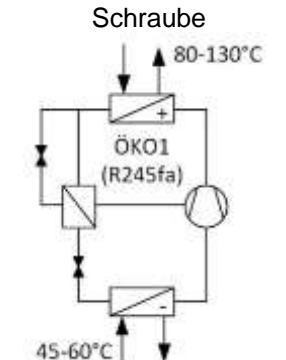
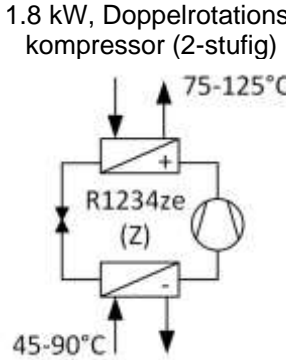
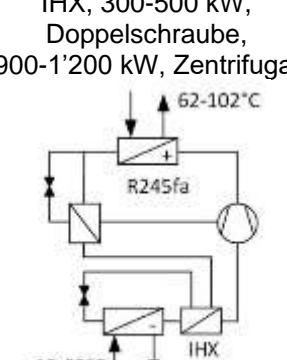
Tabelle 29: Forschungsprojekte im Bereich HTWP sortiert nach Senkentemperatur und mit Informationen zur Organisation, Projektpartner, Kreislauf, Kompressor, Kältemittel und Heizleistung (Bobelin et al., 2012; Chamoun et al., 2014, 2013, 2012a, 2012b; Fleckl et al., 2015a, 2015b; Fukuda et al., 2014; Helminger et al., 2016; IEA, 2014a; Reißner, 2015; Reißner et al., 2013a, 2013b; Wilk et al., 2016b; Yamazaki and Kubo, 1985).

Organisation, Projektpartner	Kreislauf	Kompressor	Kältemittel	Quellen- und Senkentemperatur [°C]							Heizleistung [kW]	Referenz		
				20	40	60	80	100	120	140			160	
Austrian Institute of Technology (AIT), Wien, Chemours, Bitzer	IHX	Hubkolben	R1336mzz-Z										12	(Helminger et al., 2016)
Austrian Institute of Technology (AIT), Wien, Chemours, Bitzer	1-stufig	Hubkolben	R1336mzz-Z										12	(Fleckl et al., 2015a, 2015b)
PACO, University Lyon, EDF Electricité de France	Flash Tank	Doppelschraube	H ₂ O (Wasser)										300	(Chamoun et al., 2014, 2013, 2012a, 2012b)
Institut für Luft- und Kältetechnik (ILK), Dresden	1-stufig	n.v.	HT 125										12	(Noack, 2016)
Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Siemens	IHX	Hubkolben	LG6										10	(Reißner, 2015; Reißner et al., 2013a, 2013b)
Alter ECO, EDF Electricité de France	IHX und Unterkühler	Doppel Scroll	ECO3 (R245fa)										50-200	(Bobelin et al., 2012; IEA, 2014a)
Tokyo Electric Power Company, Japan	1-stufig	Schraube	R601										150-400	(Yamazaki and Kubo, 1985)
Austrian Institute of Technology (AIT), Wien, Edtmayer, Ochsner	Economizer	Schraube	ÖKO1 (R245fa)										250-400	(Wilk et al., 2016b)
Kyushu University, Fukuoka, Japan	1-stufig	Doppelrotationskompressor (2-stufig)	R1234ze(Z)										1.8	(Fukuda et al., 2014)
Johnson Controls, EDF Electricité de France	Economizer und IHX	Doppelschraube Zentrifugal Turbo	R245fa										300-500 900-1'200	(IEA, 2014a)

Die Tabelle 30 zeigt die entsprechenden Kreisläufe und die erreichten COPs für die angebenen Temperaturhübe (etwa 30-40K und 70K). Die experimentell untersuchten Wärmepumpensysteme sind alle 1-stufig und enthalten als Modifikation teilweise einen IHX und/oder einen Economizer mit Zwischeneinspritzung in den Verdichter. Experimentelle Studien über 2-stufige HTWP Kreisläufe sind nicht bekannt. Es ist jedoch anzunehmen, dass an mehrstufigen Kreisläufen geforscht wird, um noch höhere Temperaturhübe zu schaffen.

Die eingesetzten Kältemittel sind R1336mzz-Z, H₂O, R245fa, R1234ze(Z) und R601, sowie Produkte ohne weitere Informationen zur chemischen Verbindung, wie LG6 (Siemens), ÖKO1 (enthält R245fa, Ochsner), ECO3 (R245fa, Alter ECO) oder HT125 (ILK Dresden). An neuartigen Kältemitteln wird geforscht, um Temperaturniveaus bis zu 160°C erreichen. Zur Kältemittel Auswahl für HTWP wird im nächsten Kapitel 4 eingegangen.

Tabelle 30: Kreisläufe und erreichte COPs experimenteller Forschungsarbeiten zu HTWP (Bobelin et al., 2012; Chamoun et al., 2014, 2013, 2012a, 2012b; Fleckl et al., 2015a, 2015b; Fukuda et al., 2014; Helminger et al., 2016; IEA, 2014a; Reißner, 2015; Reißner et al., 2013a, 2013b; Wilk et al., 2016b; Yamazaki and Kubo, 1985).

<p>(Helminger et al., 2016) 12 kW, mit IHX, Hubkolben</p>  <table border="1" data-bbox="268 862 507 952"> <thead> <tr> <th colspan="2">COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$</td> <td>4.7-5.8</td> </tr> <tr> <td>$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$</td> <td>2.6-3.4</td> </tr> </tbody> </table>	COP		$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$	4.7-5.8	$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$	2.6-3.4	<p>(Fleckl et al., 2015a, 2015b) 12 kW, Hubkolben</p>  <table border="1" data-bbox="686 840 922 929"> <thead> <tr> <th colspan="2">COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$</td> <td>4.2-5.8</td> </tr> <tr> <td>$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$</td> <td>2.1-2.5</td> </tr> </tbody> </table>	COP		$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$	4.2-5.8	$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$	2.1-2.5	<p>PACO(Chamoun et al., 2014, 2013, 2012a, 2012b) 300 kW, mit Flash Tank, Doppelschraube</p>  <table border="1" data-bbox="1061 884 1369 974"> <thead> <tr> <th colspan="2">COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\Delta T=27^{\circ}\text{C}$ (94/121)</td> <td>5.5</td> </tr> <tr> <td>$\Delta T=55^{\circ}\text{C}$ (75/130)</td> <td>3.6</td> </tr> </tbody> </table>	COP		$\Delta T=27^{\circ}\text{C}$ (94/121)	5.5	$\Delta T=55^{\circ}\text{C}$ (75/130)	3.6
COP																				
$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$	4.7-5.8																			
$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$	2.6-3.4																			
COP																				
$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$	4.2-5.8																			
$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$	2.1-2.5																			
COP																				
$\Delta T=27^{\circ}\text{C}$ (94/121)	5.5																			
$\Delta T=55^{\circ}\text{C}$ (75/130)	3.6																			
<p>(Reißner, 2015; Reißner et al., 2013a, 2013b) 12 kW, mit IHX, Hubkolben</p>  <table border="1" data-bbox="268 1355 507 1444"> <thead> <tr> <th colspan="2">COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\Delta T=30^{\circ}\text{C}$</td> <td>3.6-6.0</td> </tr> <tr> <td>$\Delta T=60^{\circ}\text{C}$</td> <td>2.5-3.2</td> </tr> </tbody> </table>	COP		$\Delta T=30^{\circ}\text{C}$	3.6-6.0	$\Delta T=60^{\circ}\text{C}$	2.5-3.2	<p>Alter ECO (Bobelin et al., 2012; IEA, 2014a) 50-200 kW, mit IHX und Unterkühler, Doppel Scroll</p>  <table border="1" data-bbox="686 1355 922 1444"> <thead> <tr> <th colspan="2">COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$</td> <td>6-7</td> </tr> <tr> <td>$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$</td> <td>2-3</td> </tr> </tbody> </table>	COP		$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$	6-7	$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$	2-3	<p>(Yamazaki and Kubo, 1985) 150-400 kW, Schraube</p>  <table border="1" data-bbox="1093 1344 1332 1433"> <thead> <tr> <th colspan="2">COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\Delta T=40^{\circ}\text{C}$</td> <td>6.4-7.0</td> </tr> <tr> <td>$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$</td> <td>2.6-3.0</td> </tr> </tbody> </table>	COP		$\Delta T=40^{\circ}\text{C}$	6.4-7.0	$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$	2.6-3.0
COP																				
$\Delta T=30^{\circ}\text{C}$	3.6-6.0																			
$\Delta T=60^{\circ}\text{C}$	2.5-3.2																			
COP																				
$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$	6-7																			
$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$	2-3																			
COP																				
$\Delta T=40^{\circ}\text{C}$	6.4-7.0																			
$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$	2.6-3.0																			
<p>(Wilk et al., 2016b) 250-400 kW, mit Economizer, Schraube</p>  <table border="1" data-bbox="268 1892 507 1982"> <thead> <tr> <th colspan="2">COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$</td> <td>3.6-3.9</td> </tr> <tr> <td>$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$</td> <td>2.1-2.3</td> </tr> </tbody> </table>	COP		$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$	3.6-3.9	$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$	2.1-2.3	<p>(Fukuda et al., 2014) 1.8 kW, Doppelrotationskompressor (2-stufig)</p>  <table border="1" data-bbox="686 1892 922 1960"> <thead> <tr> <th colspan="2">COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\Delta T=30^{\circ}\text{C}$</td> <td>5.4-6.6</td> </tr> </tbody> </table>	COP		$\Delta T=30^{\circ}\text{C}$	5.4-6.6	<p>EDF/Johnson Controls (IEA, 2014a) mit Economizer und IHX, 300-500 kW, Doppelschraube, 900-1'200 kW, Zentrifugal</p>  <table border="1" data-bbox="1093 1904 1332 1993"> <thead> <tr> <th colspan="2">COP</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$</td> <td>5-7</td> </tr> <tr> <td>$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$</td> <td>2-3</td> </tr> </tbody> </table>	COP		$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$	5-7	$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$	2-3		
COP																				
$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$	3.6-3.9																			
$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$	2.1-2.3																			
COP																				
$\Delta T=30^{\circ}\text{C}$	5.4-6.6																			
COP																				
$\Delta T=35^{\circ}\text{C}$	5-7																			
$\Delta T=70^{\circ}\text{C}$	2-3																			

Die Abbildung 101 stellt die experimentell erreichten COPs der verschiedenen Forschungsarbeiten aus Tabelle 29 und Tabelle 30 in Funktion der Kondensationstemperatur graphisch dar. Angegeben sind auch die eingesetzten Kältemittel und (in Klammer) die jeweiligen Temperaturhübe im Bereich von 20K bis 70K. Wie zu erwarten steigt der COP tendenziell mit höherer Kondensationstemperatur und kleinerem Temperaturhub an. Die Messwerte von (Wilk et al., 2016b) (35K) und (Noack, 2016) (40K und 70K) zeigen einen abfallenden COP und deuten darauf hin, dass diese Experimente bereits nahe am kritischen Punkt des Kältemittels liegen. Bei (Wilk et al., 2016b) wurde als Kältemittel ÖKO1 (R245fa) eingesetzt und der COP blieb relativ konstant zwischen 3.6 und 3.9. Bei (Noack, 2016) ist die chemische Zusammensetzung des Kältemittels aus Geheimhaltungsgründen unbekannt. HT 125 ist die Arbeitsbezeichnung.

(Helminger et al., 2016) schafft die höchste Senktemperatur von 155°C mit einem COP von 2.7, Temperaturhub von 45K und Kältemittel R1336mzz-Z. (Fleckl et al., 2015a, 2015b) erreicht 150°C mit einem COP von 2.4 und einem beachtlichen Temperaturhub von 70K.

Bei 120°C ist auch der Stand der Technik eingezeichnet. Bisher erreichen 9 experimentelle Forschungsarbeiten Senktemperaturen > 120°C. Einige Kurven erreichen ein experimentelles COP Maximum und fallen danach wieder leicht ab. Dies hängt mit der Situation nahe am kritischen Punkt zusammen. Die Kondensationsenthalpie (im Nassdampfgebiet) wird mit höherer Temperatur im Verhältnis zur Kompressionsenthalpie allmählich kleiner, wodurch der COP sinkt. Dies ist auch im Effizienzvergleich in theoretischen Studien ersichtlich (siehe Abbildung 104).

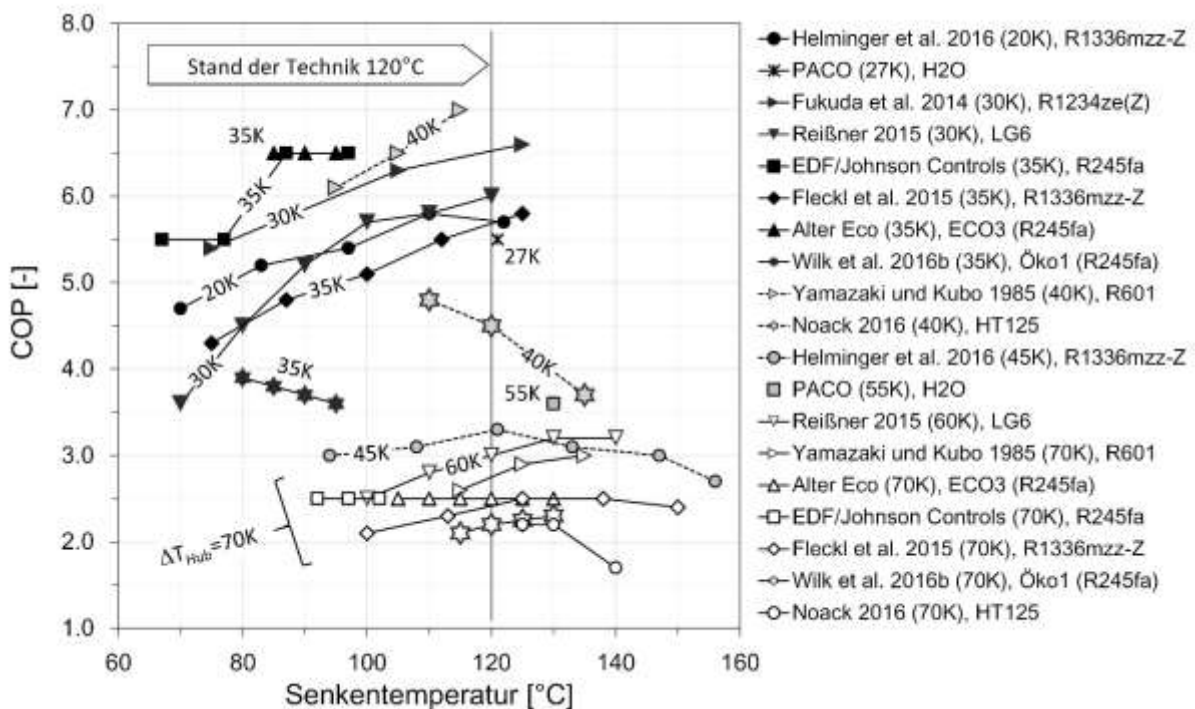


Abbildung 101: Experimentell erreichte COPs verschiedener Forschungsarbeiten von HTWP in Funktion der Senktemperatur bei unterschiedlichen Temperaturhüben von 20K bis 70K.

4 Kältemittel

4.1 Auswahlkriterien

Ein weiterer Kernpunkt bei der Konzeption von HTWP ist die Auswahl des Kältemittels. Die Anforderungen an das Kältemittel für HTWP sind umfangreich (Bertinat, 1986; Burtscher et al., 2009; Eisa et al., 1986; Göktun, 1995; Helminger et al., 2016; Klein, 2009; Reißner et al., 2013b; Rieberer et al., 2015). Die Tabelle 31 stellt die wesentlichen Bewertungskriterien kurz zusammen.

1. Die oberste Anwendungsgrenze des Kältemittels wird durch die kritische Temperatur gezogen, oberhalb der bekanntlich die Verflüssigung nicht mehr möglich ist. Gemäss (Bauder, 1980) ist ein Abstand von etwa 10K bis 15K (je nach Kältemittel) von der kritischen Temperatur einzuhalten, um den Wärmepumpenbetrieb zu gewährleisten. Zudem sollte die Drucklage so sein, dass der Hochdruck nicht zu hoch ist (<30 bar), und der Niederdruck (auch im Stillstand) nicht unter dem atmosphärischen Druck liegt, um Fremdgaseintrag zu vermeiden (Helminger et al., 2016).
2. Des Weiteren sollte das Kältemittel unbedenklich für die Umwelt sein (ODP = 0), und wenn möglich wenig Treibhaus wirksam sein (niedriges GWP). Dies wird in Zukunft gesetzlich vorgeschrieben (Kyoto Protokoll 1997, Montreal Protokoll 1987) (Calm, 2008).
3. Aus sicherheitstechnischen Aspekten stehen die Entflammbarkeit und die Giftigkeit im Vordergrund. Diese sollten möglichst gering oder gar nicht vorhanden sein.
4. Weitere Entscheidungskriterien sind: Verfügbarkeit, Effizienz (COP), Druckverhältnis volumetrische Kälteleistung, Verdichtungsendtemperatur, thermische Stabilität vom Kältemittel-Öl-Gemisch, Schmiereigenschaften bei hohen Temperaturen.

Tabelle 31: Selektionskriterien für Kältemittel für HTWP (Bertinat, 1986; Burtscher et al., 2009; Eisa et al., 1986; Göktun, 1995; Helminger et al., 2016; Klein, 2009; Reißner et al., 2013b; Rieberer et al., 2015).

Kriterien	Erforderliche Eigenschaften
Thermische Eignung	Hohe kritische Temperatur, niedriger kritischer Druck
Umweltverträglichkeit	ODP = 0, niedriges GWP, kurze atmosphärische Lebensdauer
Sicherheit	Nicht toxisch, nicht giftig, nicht brennbar (Sicherheitsgruppe A1)
Effizienz	COP, Druckverhältnis, minimale Überhitzung zur Verhinderung einer Flüssigkeitskompression, hohe volumetrischen Kapazität im Verdichter
Verfügbarkeit	Auf dem Markt verfügbar, niedriger Preis
Andere Faktoren	Gute Löslichkeit in Öl, thermische Stabilität vom Kältemittel-Öl-Gemisch, Schmiereigenschaften bei hohen Temperaturen, Materialverträglichkeit mit Stahl und Kupfer

4.2 Kältemittel Eigenschaften

Eine Auswahl potentieller Kältemittel und ihrer thermodynamischen Parameter, sowie Sicherheitsklasse gemäß (DIN EN 378-1, 2008) bzw. ASHRAE Standard 34 ist in Tabelle 32 zusammengefasst. Die aufgelisteten Kältemittel weisen alle ein ODP von 0 oder sehr nahe bei 0 auf und sind nach der kritischen Temperatur sortiert. Eine kritische Temperatur oberhalb von 150°C wurde als Ausschlusskriterium definiert und die betroffenen Kältemittel mit <150°C sind orange markiert.

Die Abbildung 102 teilt die Kältemittel graphisch in Funktion der kritischen Temperatur und des GWP ein. Die Kältemittel mit $GWP < 20$ werden ausgeschieden, wegen der mangelnden Umweltverträglichkeit. In Abbildung 103 sind die Kältemittel nach deren Sicherheitsklassen eingeteilt. Erwünscht sind Kältemittel mit Sicherheitsklasse A1 oder A2.

Tabelle 32: Eigenschaften von Kältemitteln für HTWP. Daten aus verschiedenen Quellen (Bitzer, 2016; DIN EN 378-1, 2008; Helminger et al., 2016; IEA, 2014c; Jakobs and Laue, 2015; Klein, 2009; Kondou and Koyama, 2015; Lambauer et al., 2012; Minea, 2016; Noack, 2016; Reißner et al., 2013b; Rieberer et al., 2015; Watanabe, 2013; Wolf et al., 2014), <http://www.dguv.de/ifa/gestis/index.jsp>, <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>). Orange eingefärbt sind ausgeschlossene Kältemittel. Gelb markiert: geeignete Kältemittel für HTWP.

ODP = Ozone Depletion Potential (Basis R11=1.0)

GWP = Global Warming Potential (Treibhauspotential bezogen auf CO₂=1.0), Daten aus (Bitzer, 2016) gemäss IPCC IV – Zeithorizont 100 Jahre (Basis für EU F-Gase Verordnung 517/2014)

SG = Sicherheitsgruppe (Einteilung nach (DIN EN 378-1, 2008) bzw. ASHRAE 34)

Sdp. = Siedepunkt in °C bei 1.013 bar

M = Molekulargewicht in g/mol

^a(Kondou and Koyama, 2015)

^b(Kontomaris, 2014a, 2014b, 2013)

^c(Kontomaris, 2015)

^d<http://www.solvay.com/en/binaries/SOLKATHERM-SES36-Product-Information-180412.pdf>

n.v. = nicht verfügbar

Kältemittel	Chemische Bezeichnung	Chemische Formel	T _{krit} [°C]	p _{krit} [bar]	ODP [-]	GWP [-]	SG	Sdp. [°C]	M [g/mol]
Ethan Reihe									
R113	1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan	CCl ₂ FCClF ₂	214.0	33.9	0.8	4'800	A1	47.6	187.4
R114	1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluorethan	CClF ₂ CClF ₂	145.7	32.6	1	9'800	A1	3.8	170.9
R134a	1,1,1,2-Tetrafluorethan	CH ₂ FCF ₃	101.1	40.6	0	1'430	A1	-26.1	102.0
R152a (HFKW)	1,1-Difluorethan	CH ₃ CHF ₂	113.3	45.2	0	124	A2	-24.0	66.1
Propan Reihe									
R245ca	1,1,2,2,3-Pentafluorpropan	CHF ₂ CF ₂ CH ₂ F	174.4	39.3	0	693	n.v.	25.1	134.0
R245fa	1,1,3,3,3-Pentafluorpropan	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	154.0	36.5	0	858	B1	14.9	134.0
R236fa	1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan	CF ₃ CH ₂ CF ₃	124.9	32.0	0	9'810	A1	-1.4	152.0
R227ea	1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan	CF ₃ CHFCF ₃	101.8	29.3	0	3'220	A1	-15.6	170.0
R290	Propan	CH ₃ CH ₂ CH ₃	96.7	42.5	0	3	A3	-42.1	44.1
R1270	Propen	CH ₃ CH=CH ₂	91.1	45.6	0	2	A3	-47.6	42.1
Butan Reihe									
R365mfc ^a	1,1,1,3,3-Pentafluorbutan	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	186.9	32.7	0	804	A2	40.2	148.1
SES36 ^d	Pentafluorbutan	R365mfc/PFPE65/35	177.6	28.5	0	3'126	A2	35.6	184.5
Kohlenwasserstoffe									
R601	Pentan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	196.6	33.7	0	20	A3	36.1	72.2
R600	Butan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	152.0	38.0	0	20	A3	-0.5	58.1
R600a	Isobutan	CH (CH ₃) ₂ CH ₃	134.7	36.3	0	3	A3	-11.8	58.1
Kältemittel-Gemische									
R410A	R32/R125 (50/50)	CH ₂ F ₂ /CHF ₂ CF ₃	72.6	49.0	0	2'088	A1	-51.5	72.6
Hydrofluorolefine (HFO, HCFO)									
R1336mzz(Z) ^b	1,1,1,4,4,4,-Hexafluorbut-2-en	CF ₃ CH=CHCF ₃ (Z)	171.3	29.0	0	2	A1	33.4	164.1
R1233zd(E) ^a	Tetrafluorpropen	CF ₃ CH=CHCl(trans)	166.5	36.2	0	1	A1	18.0	130.5
R1234ze(Z) ^a	cis-1,3,3,3-Tetrafluorprop-1-en	CF ₃ CH=CHF(cis)	150.1	35.3	0	<1	A2	9.8	114.0
R1234ze(E)	trans-1,3,3,3-Tetrafluorprop-1-en	CF ₃ CH=CHF(trans)	109.4	36.4	0	7	A2L	-19.0	114.0
R1234yf	2,3,3,3,-Tetrafluorprop-1-en	CF ₃ CF=CH ₂	94.7	33.8	0	4	A2L	-29.5	114.0
DR-14 ^c	HFO n.v.	n.v.	111.6	39.6	0	380	A1	-20.5	n.v.
DR-12 ^c	HFO n.v.	n.v.	137.7	30.0	0	32	1	7.5	n.v.
Andere organische Verbindungen									
LG6 (R1336mzz)	n.v.	n.v.	169	n.v.	0	1	n.v.	n.v.	n.v.
MF2	n.v.	n.v.	>145	n.v.	0	<10	n.v.	n.v.	n.v.
E170	Dimethylether	CH ₃ OCH ₃	127.2	53.4	0	1	A3	-24.8	46.1
Anorganische Verbindungen									
R718	Wasser	H ₂ O	373.9	220.6	0	0	A1	100.0	18.0
R717	Ammoniak	NH ₃	132.3	113.3	0	0	B2L	-33.3	17.0
R744	Kohlendioxid	CO ₂	31.0	73.8	0	1	A1	-78.5	44.0

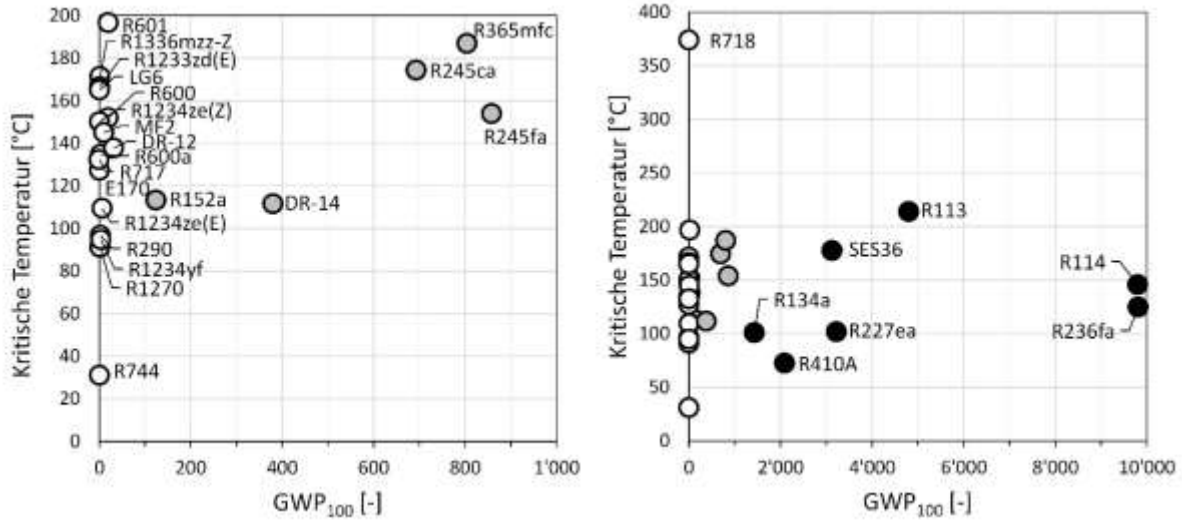


Abbildung 102: Einteilung der Kältemittel in Funktion der kritischen Temperatur und GWP (O weiss: <20, ● schwarz: >1'000, ● grau: >20 bis <1'000).

Brennbarkeit	Höhere Brennbarkeit	A3	R290, R1270, R601, R600, R600a, E170	B3	-
	Geringe Brennbarkeit	A2	R152a, R365mfc, SES36, R1234ze(Z), R1234ze(E), R1234yf	B2	R717
	Keine Flamm- ausbreitung	A1	R113, R114, R134a, R236fa, R227ea, R410A, R1336mzz-Z, R1233zd(E), DR-14, DR-12, R718, R744	B1	R245ca, R245fa
			geringer		höher
			Giftigkeit / Toxizität		

Abbildung 103: Einteilung der Kältemittel nach Sicherheitsgruppen nach (DIN EN 378-1, 2008) bzw. ASHRAE 34.

Die Kältemittel sind entsprechend der Brennbarkeit und der Giftigkeit eingeordnet in die Sicherheitsgruppen A1, A2, A3, B1, B2, B3 gemäss DIN EN 378-1 (Anhang E). Die Buchstaben stehen dabei für A = Geringere Giftigkeit und B = Höhere Giftigkeit. Die Zahlen stehen für 1 = Keine Flammenausbreitung, 2 = Geringere Brennbarkeit, und 3 = Höhere Brennbarkeit.

Zur einfacheren Handhabung werden die Sicherheitsgruppen in den sogenannten L-Gruppen L1, L2, L3 (EN 378-1 Abs. 5.4.2) zusammengefasst: L1 beinhaltet A1, L2 beinhaltet B1, A2, B2, und L3 beinhaltet A3, B3. Des Weiteren lassen sich bei Kälteanlagen nach der Art der Aufstellung drei Aufstellungsbereiche A, B, C unterscheiden (EN 378-1 Anhang C):

- A = Alle kältemittelführenden Teile in Personen-Aufenthaltsbereich
- B = Hochdruckseite der Kälteanlage in Maschinenraum oder im Freien
- C = Alle kältemittelführenden Teile in Maschinenraum oder im Freien

Abhängig von der L-Gruppe und dem Aufstellungsbereich gelten Anforderungen an die zulässigen Kältemittelfüllmengen (EN 378-1 Anhang C).

Zur Beurteilung der Effizienz (COP theoretisch) der verschiedenen Kältemittel wurden zahlreiche theoretische Studien durchgeführt (Duclos et al., 2014; Fukuda et al., 2014; IEA, 2014a; Kondou and Koyama, 2015; Kontomaris, 2015, 2014c, 2013; Reißner, 2015; Reißner et al., 2013b). In Abbildung 104 sind die Resultate für einem 1-stufigem Kreislauf bei unterschiedlichen Temperaturhuben, Kältemitteln und Annahmen für Unterkühlung, Überhitzung und Kompressor Effizienz dargestellt.

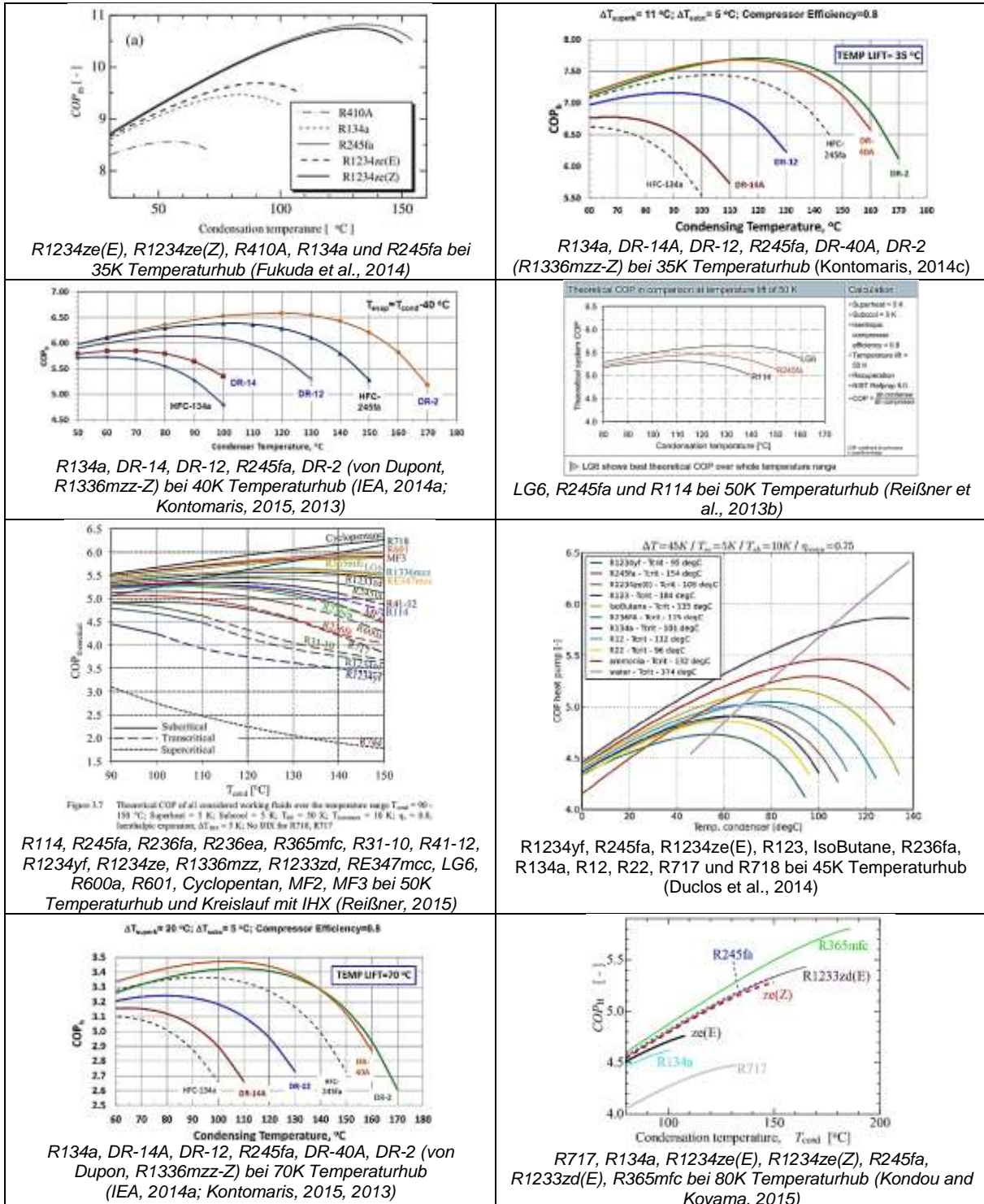


Abbildung 104: Effizienzvergleich (COP theoretisch) verschiedener Kältemittel im 1-stufigem Kreislauf bei unterschiedlichen Temperaturhuben und Annahmen (Unterkuhlung, Überhitzung, Kompressor Effizienz).

Die Tabelle 33 fasst diese theoretischen Studien zusammen, sortiert nach kritischer Temperatur der Kältemittel (31°C bis 374°C) und Temperaturhub (35K bis 80K) der Wärmepumpe. Auch dargestellt sind die jeweilige Bandbreite des erreichten theoretischen COPs und die verwendeten Werte für die Überhitzung (3 bis 20K), Unterkühlung (5 bis 60K) und Kompressor Effizienz (0.8 bis 1.0). Der Vergleich zeigt, dass insbesondere die Kältemittel DR-40A, DR-2, R1336mzz, R1233zd(E) und R1234ze(Z) im Bereich von 130-160°C Kondensationstemperatur am Effizientesten sind. Der COP nimmt tendenziell auch mit höherer kritischer Temperatur zu. Als Vergleichswert wird meist R245fa ($T_{krit} = 154^\circ\text{C}$, GWP = 858) oder R365mfc ($T_{krit} = 187^\circ\text{C}$, GWP = 804) herangezogen, welche jedoch hohe GWP Werte aufweisen.

Tabelle 33: Zusammenfassung der theoretischen Effizienz (COP) verschiedener Kältemittel im 1-stufigem Kreislauf bei unterschiedlichen Temperaturhuben (ΔT_{Hub}) und Annahmen für Überhitzung (ΔT_{SH}), Unterkühlung (ΔT_{SC}) und Kompressor Effizienz (η_{COMP}), Nummerierung gemäss: 1 = höchste Effizienz, danach Zahl ansteigen).

Reference	ΔT_{Hub}	ΔT_{SH}	ΔT_{SC}	η_{COMP}	$\Delta T_{KOND, MAX}$	COP	R718	Cyclopentan	R123	R601	MF3	R365mfc	DR-2	R1336mzz(Z)	DR-40A	RE347mcc	R1233zd(E)	LG6	MF2	R245fa	R1234ze(Z)	R41-12	R114	DR-12	R600a	R717 (NH3)	R236fa	R31-10	R1234ze(E)	DR-14A	R12	R236ea	R134a	R22	R1234yf	R410A	R744	
	[°C]	[°C]	[°C]	[-]	[°C]	[-]	374	239	214	197	n.v.	187	171	171	n.v.	n.v.	166	>165	>145	154	150	n.v.	146	138	135	132	125	n.v.	109	112	112	102	101	96	95	73	31	
Kritische Temperatur [°C]							374	239	214	197	n.v.	187	171	171	n.v.	n.v.	166	>165	>145	154	150	n.v.	146	138	135	132	125	n.v.	109	112	112	102	101	96	95	73	31	
(Fukuda et al., 2014)	35	3	20	1	150	8.3-10.8														1	2							3				4			5			
(Kontomaris, 2014b)	35	5	5	0.8	170	5.5-7.7							1	2							3			4					5			6						
(IEA, 2014a; Kontomaris, 2015, 2013)	40	11	5	0.8	170	4.8-6.6							1								2			3					4			5						
(Duclos et al., 2014)	45	10	5	0.75	140	4.2-6.4	11	4													2				5	10	6		3		8		7	9	1			
(Reißner, 2015)	50	5	5	0.8	150	3.3-6.3	2	1	3	4	5		7		8	9	6	13		10			11	12		15	16	16	17	18		14			19	20		
(Reißner et al., 2013b)	50	5	5	0.8	160	5.0-5.6												1		2			3															
(IEA, 2014a; Kontomaris, 2015, 2013)	70	20	5	0.8	170	2.6-3.5							1	2						3				4					5			6						
(Kondou and Koyama, 2015)	80	3	60	1	185	4.0-5.8						1					2			3	4					7		5				6						

In Abbildung 105 ist der berechnete COP für die verschiedene Temperaturhübe (35K bis 80K) zusätzlich graphisch dargestellt für die jeweils untersuchten Kältemittel. Der COP sinkt erwartungsgemäss mit höherem Temperaturhub. (Kondou and Koyama, 2015) zeigen beispielsweise, dass mit R1233zd(E) und 80K Temperaturhub (70°C/150°C) ein beachtlicher COP von etwa 5.3 erreichbar ist, ähnlich hoch wie mit R245fa.

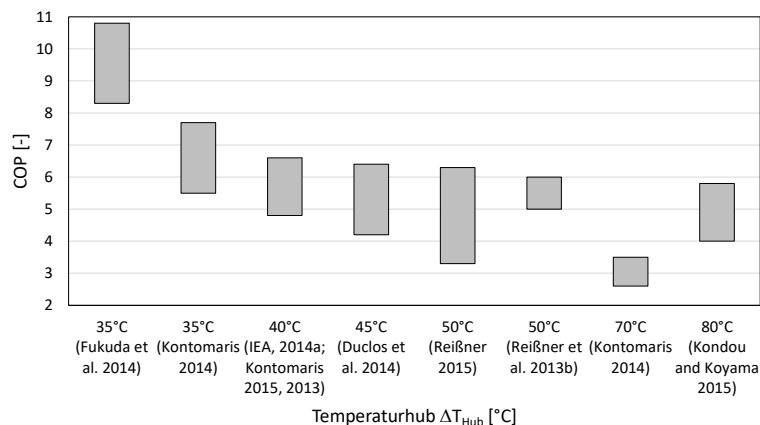


Abbildung 105: Bandbreite der theoretisch erreichbaren COPs in Funktion des Temperaturhubes für 1-stufige Kreisläufe für unterschiedliche Kältemittel.

4.3 Kältemittel Preise

Die Tabelle 34 gibt eine Übersicht zu den Preisen verschiedener Kältemittel gemäss Offerten von PanGas AG⁵¹ und TEGA⁵². Der Preis für R134a beträgt 8.55 CHF/kg für einen 12 kg Behälter. Das Kältemittel R1234yf ist um den Faktor 19.1 bis 26.9 teurer als R134a, R1234ze 5.6 bis 8.2x teurer und R245fa 7.4 bis 10.3x. R410A ist preislich vergleichbar wie R134a.

Tabelle 34: Preise von Kältemitteln gemäss Offerten von PanGas AG (31.1.2017) und TEGA^a (1.3.2017, Preise in Euro ex-works, Kleinstabnahmemengen, Umrechnung 1 Euro = 1 CHF).

Kältemittel	CAS Nr.	Behälter Inhalt [kg]	Preis pro kg [CHF]	Faktor zu R134a
R134a	811-97-2	12	8.55	1.0
		28	8.55	1.0
		63	8.25	1.0
R410A	75-10-5 (50%) 354-33-6 50%	10	8.85	1.0
		22	8.85	1.0
		53	8.60	1.0
R744	124-38-9	30	9.00	1.1
R1234ze(E)	1645-83-6	11	49.50	5.8
			69.90 ^a	8.2 ^a
		59	48.25	5.6
R1233zd		14	62.70 ^a	7.3 ^a
R245fa	460-73-1	14	63.65	7.4
			87.90 ^a	10.3 ^a
R1234yf	754-12-1	5	163.35	19.1
			229.60 ^a	26.9 ^a

Die evaluierten Kältemittel für Hochtemperatur Anwendungen sind bei PanGas AG leider nicht alle verfügbar. Ein Import der Kältemittel in die Schweiz wird von PanGas AG aufgrund der sehr geringen Menge nicht angestrebt. Über die Firma TEGA (www.tega.de) ist teilweise eine Beschaffung möglich. Nicht aufgeführte Produkte befinden sich nicht im Produktprogramm. Eine Preisanfrage zur Beschaffung bei Honeywell und Chemours für Versuchszwecke wurde in die Wege geleitet.

- R365mfc (CAS Nr. 406-58-6)
- R1336mzz(Z) (CAS Nr. 692-49-9) (Chemours Opteon MZ)
- R1234ze (E) (CAS Nr. 1645-83-6) (Honeywell Solstice ze (R-1234ze))
- R1234yf (CAS Nr. 754-12-1) (Honeywell Solstice yf (R-1234yf))
- R1233zd(E) (CAS Nr. 2730-43-0 oder 102687-65-0) (Honeywell Solstice zd⁵³)
- R1233xf (CAS Nr. 2730-62-3)

4.4 Gesetzliche Regelungen (ChemRRV)

Kältemittel werden in der Schweiz durch Anhang 2.10 der Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV) reguliert. Die zeitliche Entwicklung der Regulierung ist in Abbildung 106 dargestellt.

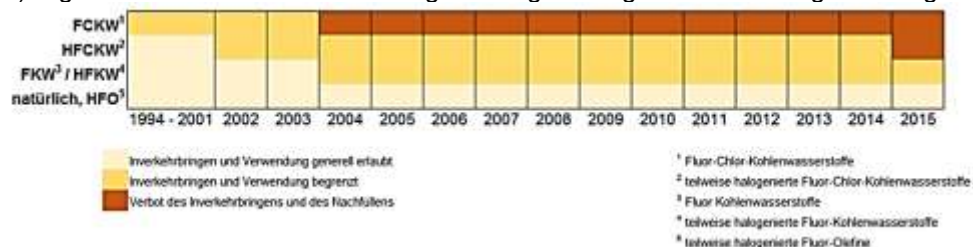


Abbildung 106: Zeitliche Entwicklung der Regulierung von Kältemitteln in der ChemRRV⁵⁴.

⁵¹ www.pangas.ch, Offerte vom 31. Jan. 2017

⁵² www.tega.de

⁵³ <https://www.honeywell-blowingagents.com/?document=solstice-lba-technical-brochure&download=1>

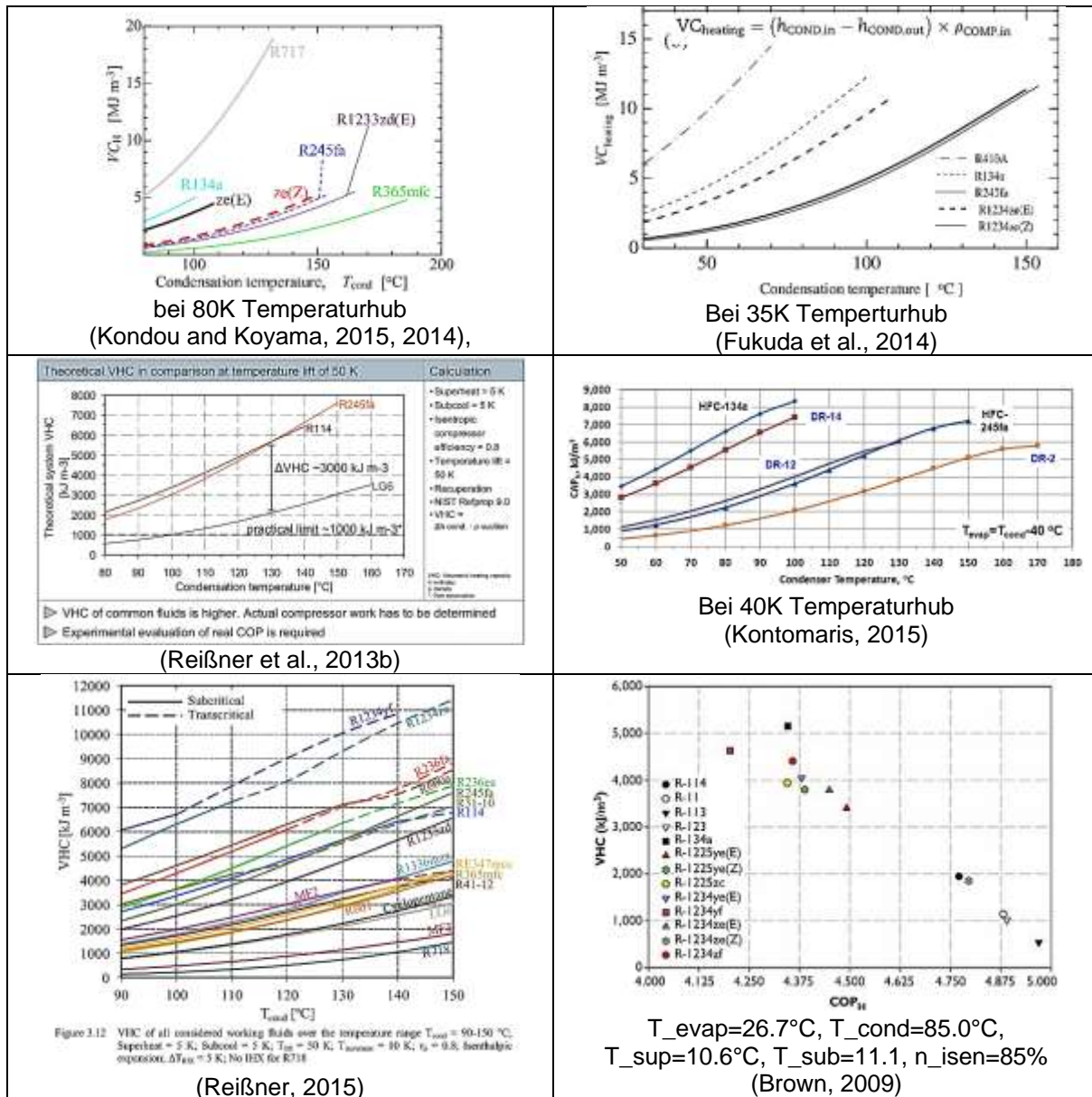
⁵⁴ <https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/chemikalien/fachinformationen/chemikalien--bestimmungen-und-verfahren/kaeltemittel.html>

Das Inverkehrbringen von stationären Anlagen mit in der Luft stabilen Stoffen ist für verschiedene Anwendungen eingeschränkt worden. Je nach Kälteleistung ist die Anwendung mit in Luft stabilen Kältemitteln verboten (siehe ChemRRV Anhang 2.10 Ziffer 2.1 Absatz 3). Das Bundesamt für Umwelt (BAFU) kann jedoch Ausnahmen vom Verbot gewähren (siehe ChemRRV Anhang 2.10 Ziffer 2.2 Absatz 5). Stationäre Anlagen mit mehr als 3 kg in der Luft stabilen Kältemitteln sind bei der Schweizerischen Meldestelle für Kälteanlagen und Wärmepumpen (SMKW) in Maur zu melden (www.smkw.ch). Weitere Informationen sind auf der BAFU-Website erhältlich⁵⁵.

4.5 Volumetric heating capacity (VHC)

Der VHC (volumetric heating capacity in kJ/m^3) beschreibt die erzeugte Wärmeleistung pro verarbeitetem Volumen (Raumeinheit angesaugten Dampfes des Kompressors).

Abbildung 107: Vergleich berechneter volumetrischer Wärmeleistungen für verschiedene Kältemittel, VHC: volumetric heating capacity in kJ/m^3 . Verschiedene Quellen: (Brown, 2009; Fukuda et al., 2014; Kondou and Koyama, 2015, 2014; Kontomaris, 2015; Reißner, 2015; Reißner et al., 2013b).



⁵⁵ <http://www.bafu.admin.ch/chemikalien/01415/01426/index.html?lang=de>

Eine hohe volumetrische Wärmeleistung ist für Verdrängungsverdichter (Hubkolben und Schrauben) vorteilhaft, da ein geringes Volumen bei gegebener Leistung benötigt wird (Bauder, 1980). Der VHC gibt eine Vorstellung von der Größe des Kompressors. Je höher der VHC ist, desto kleiner sind der Kompressor und somit auch die Investitionskosten. Größere Kompressoren benötigen mehr Leistung und haben höhere Wärmeverluste für eine gegebene Wärmebelastung. Folglich beeinflusst das VHC den erreichbaren experimentellen COP. Typische Werte des VHC in Wärmepumpenanwendungen liegen zwischen 3'000 und 6'000 kJ/m³ (Reißner, 2015). Das praktische Limit liegt bei etwa 1'000 kJ/m³ (Reißner et al., 2013b). Die Abbildung 107 vergleicht verschiedene VHC Kurven für verschiedene Kältemittel in Funktion der Kondensationstemperatur.

Die volumetrische Wärmekapazität steigt mit der Temperatur, da (bei konstantem Temperaturhub) eine Erhöhung der Verflüssigungstemperatur äquivalent zu einer höheren Verdampfungstemperatur ist und damit Dampfdichte des Sauggases steigt.

DR-14 zeigt die höchste und DR-2 die niedrigste VHC unter den neuen Kältemitteln (Kontomaris, 2015). Für hohe Temperaturen ab etwa 120°C erscheinen R1234ze(Z), R1233zd(E), R1336mzz, DR-2, DR-14 und R245fa aussichtsreich. R-1234ze(Z) hat rund 50% niedrigere VHC als R-1234ze(E), was zu einem grösseren Kompressor führt. Die Graphic von (Brown, 2009) zeigt zudem (VHC vs. COP), dass R1234ze(Z) das einzige Kältemittel ist, das in HTWP als „Drop-in“ für R114 geeignet ist. Der COP ist fast identisch mit dem von R-114 und das VHC ist um nur 4.7% kleiner.

4.6 R365mfc und R245fa

In der Vergangenheit wurde in industriellen HTWP hauptsächlich R114 eingesetzt (Brown et al., 2009; Longo et al., 2014). Es erlaubte den Einsatz bei Verflüssigungstemperaturen von bis zu 130°C (Kabelac et al., 2006). R114 hat aber ein hohes GWP von 9'800 und chlorierte Kohlenwasserstoffe (FCKWs) wie R113 und R114 wurden in den 1990er Jahren (Montreal Protokoll 1987) durch fluorierte Kohlenwasserstoffe (HFKW) ersetzt (z.B. R134a, R227ea, R236fa oder R245fa). Diese lediglich mit Fluor halogenierten Kohlenwasserstoffe besitzen kein Ozonabbaupotential, dafür aber ein zum Teil erhebliches Treibhauspotential. Als Ersatz für R114 sind besonders HFKWs neuerer Generation, wie R245fa und R245ca, aber auch R365mfc geeignet aufgrund der thermodynamischen Eigenschaft mit relativ hohen kritischen Temperaturen von 154, 174 und 187°C bei moderaten Drücken von 36.4, 39.3 und 32.7 bar (Kosmadakis et al., 2009). R245fa und R365mfc wurden ursprünglich als Treibmittel für Schäume entwickelt (Kabelac et al., 2006).

In Abbildung 108 sind die p-h Diagramme von R245fa und R365mfc dargestellt. Beide haben einen signifikanten Überhang des Zweiphasen-Doms. Dank den steilen isentropischen Linien, steigt die Heissgastemperatur nicht allzu stark an. Bei einem solchen Prozess bedarf es aber einer Überhitzungsregelung, sowie überlagert auch einer Regelung des Heissgases ins Gasgebiet (Vetsch, 2013).

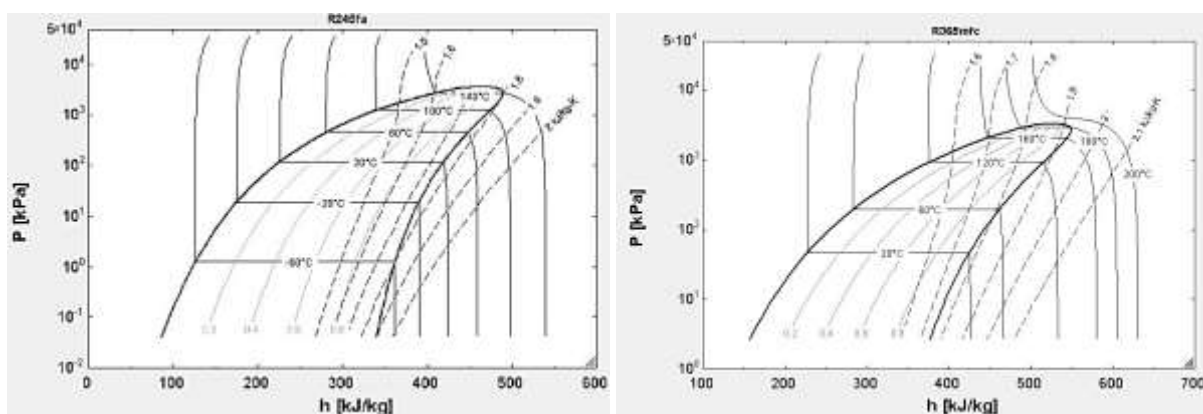


Abbildung 108: p-h Diagramme von R245fa (links) und R365mfc (Quelle: EES property plots).

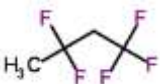
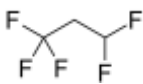
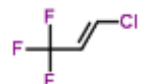
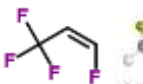
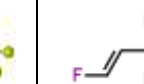

R245fa verspricht eine gute Effizienz, ODP=0, Sicherheitsgruppe B1 (höhere Toxizität, keine Flammenebreitung) (Bobelin et al., 2012) und kann über weite Bereiche einstufig verdichtet werden. R245fa lässt Vorlauftemperaturen bis ca. 140°C zu, möglicherweise ist aber in diesem Betriebspunkt eine Zwischenkühlung notwendig (Vetsch, 2013).

R365mfc wird insbesondere als Kältemittel für die Dampferzeugung aus Abwärme als geeignet angesehen. R365mfc ist aber auch brennbar (A2). Für R245fa besteht dieses Sicherheitsproblem zwar nicht, jedoch verfügen beide Kältemittel über ein vergleichsweise hohes Treibhauspotential (Bobelin et al., 2012; Kosmadakis et al., 2009; Rieberer et al., 2015). Die Verwendung von R365mfc und R245fa wird deshalb in absehbarer Zeit unter dem Gesichtspunkt der globalen Erwärmungsvermeidung (Kyoto Protokoll und europäische F-Gas-Verordnung) beschränkt. Daher ist die Entwicklung von alternativen Kältemitteln für R245fa und R365mfc mit niedrigem GWP erforderlich (IEA, 2014c). Als Ersatzstoff von R245fa wird R1234ze(Z) als versprechend angesehen, eine Alternative für R365mfc wird gefördert (IEA, 2014a).

4.7 R1234ze(Z) und R1234ze(E)

Die Kältemittel R1234ze(Z) und R1234ze(E) gehören zur neusten Generation der synthetischen HFO Kältemittel (Hydrofluorolefine). Das Suffix (E) zeigt an, dass es sich um ein Isomer handelt. Das andere Isomer hat Suffix (Z). Die Eigenschaften der (E) und (Z) Isomere sind unterschiedlich. R1234ze(Z) hat eine höhere kritische Temperatur (153.7°C) und eine etwa 50% niedrigere volumetrische Wärmekapazität als R1234ze(E) (Honeywell, 2014). Die Firma Honeywell⁵⁶ hat eine ganze Palette von HFO Kältemitteln im Produktportfolio. Solstice® ze (R-1234ze) hat die Nomenklatur R1234ze(E) zugewiesen. R1234ze(E) unterscheidet sich von R1234ze(Z) und R1234yf durch eine andere Molekülstruktur, wie in Tabelle 35 ersichtlich.

Tabelle 35: Molekülstrukturen und kritische Temperatur und Druck von R365mfc, R245fa, R1233zd(E), R1234ze(Z), R1234ze(E) und R1234yf (Quelle: www.coolprop.org/fluid_properties/fluids, (Honeywell, 2014)).

R365mfc	R245fa	R1233zd(E)	R1234ze(Z)	R1234ze(E)	R1234yf
					
186.9°C 32.7 bar	154.0°C 36.5 bar	166.5°C 36.2bar	150.1°C 35.3 bar	109.4°C 36.4 bar	94.7°C 33.8 bar

Bei Entflammbarkeitstests von 60°C ist R1234ze(E) brennbar und daher wie R1234yf in der Sicherheitsgruppe A2L eingestuft. Die kritische Temperatur liegt bei 109.4°C und damit ist ein wirtschaftlicher Betrieb bis etwa 90°C Verflüssigungstemperatur möglich.

R1234ze(E) zeichnet sich insbesondere durch ein niedriges GWP von <1 aus und ist ein potentieller Ersatzstoff für R134a (Watanabe, 2013). Dies widerspiegelt sich auch in den Dampfdruckkurven. In Abbildung 109 sind die Dampfdruckkurven der Kältemittel R365mfc, R1234ze(Z), R245fa, R1234ze(E), DR-2, DR-12, DR-14 und R134a im Vergleich dargestellt. Die Dampfdrücke von R1234ze(Z), R245fa und DR-12 liegen bei 140°C bei etwa 30 bar. DR-2 entspricht in etwa R365fa und DR-14 R1234ze(E).

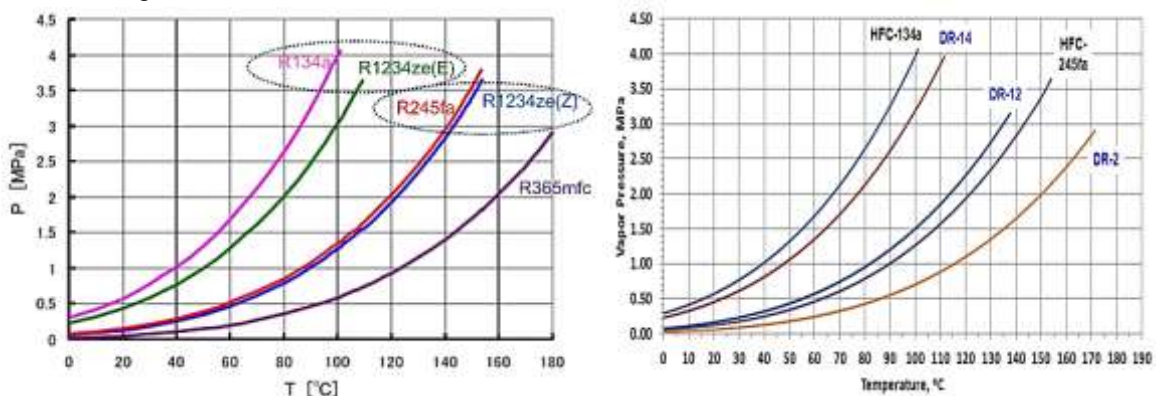


Abbildung 109: Dampfdruckkurven der Kältemittel R365mfc, R1234ze(Z), R245fa, R1234ze(E), DR-2, DR-12, DR-14 und R134a (Kontomaris, 2015; Watanabe, 2013).

⁵⁶ <https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/product/solstice-1234ze/>

Über das Isomer R1234ze(Z) sind noch relativ wenige Informationen bekannt (Brown, 2009; Brown et al., 2009; Kondou and Koyama, 2014; Longo et al., 2014; Rieberer et al., 2015). Die kritische Temperatur und Druck liegen bei 150.1°C und 35.3 bar (Kondou and Koyama, 2014). Dies ermöglicht unterkritische Zyklen bei hohen Temperaturen zu betreiben. Die Toxizität und Brennbarkeit wird mit A2 eingeschätzt. Die thermodynamischen Eigenschaften erscheinen vielversprechend. Das GWP ist <1 und das ODP ist 0. Gemäss (Brown, 2009; Brown et al., 2009) ist R1234ze(Z) geeignet als "Drop-In" Ersatz für R-114 bei HTWP Anwendungen und aufgrund des niedrigen GWP vielversprechend als Alternative für R245fa (Brown, 2009; Fukuda et al., 2014; IEA, 2014a).

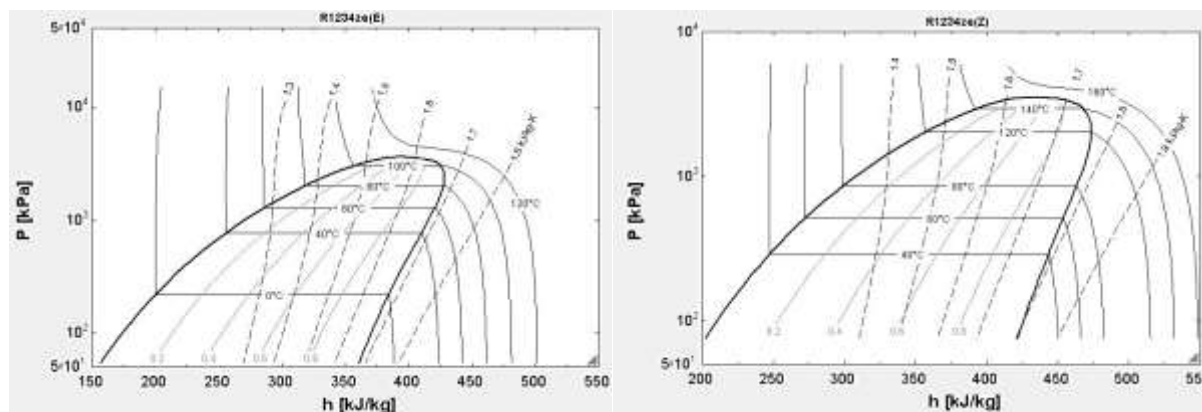


Abbildung 110: p-h Diagramme von R1234ze(E) (links) und R1234ze(Z) (Quelle: EES property plots).

(Longo et al., 2014) untersuchte zudem die Wärmeübergangskoeffizienten und den Reibungsdruckabfall von R1234ze(Z) im Vergleich zu anderen Kältemitteln wie R236fa, R134a, R600a, R1234ze(E). Der Übergang von natürlich zu erzwungener Kondensation wurde bei etwa 15 kg/m²s festgestellt. Während der Kondensation bei 40°C zeigte R1234ze(Z) zwischen 48% und 82% höhere Wärmeübergangskoeffizienten verglichen mit den anderen Kältemitteln.

Aus thermodynamischer Sicht scheint R1234ze(Z) das vielversprechendste Niedrig-GWP-Kältemittel für HTWP zu sein.

4.8 R1234yf

Die F-Gas-Verordnung (EU Nr. 517/2014) schreibt vor, dass alle Neufahrzeuge ab 1. Januar 2017 nur noch klimafreundliche Kältemittel mit einem GWP von <150 enthalten dürfen. Chemours (ehemals DuPont) und Honeywell bündelten ihre F&E Aktivitäten in einem Joint Venture mit Fokus auf R1234yf oder HFO-1234yf (2,3,3,3-Tetrafluorpropen). Es handelt sich dabei um ein ungesättigtes HFKW mit chemischer Doppelbindung (CF₃CF=CH₂). Das Treibhauspotenzial ist außerordentlich gering (GWP<1). Bei Freisetzung in die Atmosphäre erfolgt ein rascher Zerfall des Moleküls innerhalb weniger Tage (Bitzer, 2016).

Das entwickelte R1234yf (Honeywell Solstice® 1234yf⁵⁷ und Chemours Opteon™ YF⁵⁸) ist die umweltschonende Alternative zum Kältemittel R134a. Die Temperatur- und Druckverhältnisse sind vergleichbar. Die kritische Temperatur und der kritische Druck betragen 94.7°C und 33.8 bar. Die Anwendungsbereiche sind Auto-Klimaanlagen, Kühl- und Gefriergeräte.

R1234yf ist schwer entflammbar und wurde unter der Sicherheitsgruppe A2L eingeteilt. Zu berücksichtigen sind dabei jedoch die Füllmengenbegrenzungen für A2L Kältemittel (z.B. EN 378), die den Einsatz entsprechend einschränken.

⁵⁷ <https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/product/solstice-yf-refrigerant/>

⁵⁸ <https://www.chemours.com/businesses-and-products/fluoroproducts/opteon-yf/>

4.9 R1336mzz-Z

Von großem Interesse ist auch das Kältemittel HFO-1336mzz-Z. Die Firma Chemours bietet das neue Kältemittel unter dem Markennamen Opteon® MZ (R1336mzz(Z)) an⁵⁹. Das Kältemittel wurde von DuPont unter dem Arbeitstitel DR-2 entwickelt. Die Markteinführung wurde auf 2016/17 angekündigt (Kontomaris, 2013). Gemäss E-mail Korrespondenz mit Dr. Nicolas Dietl von Chemours Deutschland GmbH wird das Kältemittel in Europa Ende 2017/Anfang 2018 auf den Markt kommen. Es wird zurzeit noch als F&E-Produkt betrachtet, weshalb auch eine Geheimhaltungsvereinbarung nötig ist, um allenfalls Probemengen für Versuchszwecke zu erhalten. Die Refprop-Daten für Simulationen sind bereits vorhanden auch ohne Lizenz.

Die Vorteile von R1336mzz-Z sind die hohe kritische Temperatur von 171.3°C bei einem niedrigen kritischen Druck von 29 bar, einem geringen GWP von <2 und ODP = 0, sowie ebenfalls guten Sicherheitseigenschaften (A1, keine Entzündlichkeit). Es ermöglicht somit Kondensationstemperaturen bis etwa 160°C und ist bis über 200°C stabil (Keller and Dietl, 2016). In Labortests wurde gezeigt, dass die Materialverträglichkeit und die Temperaturbeständigkeit ähnlich gut sind wie bei R245fa. Die Kompatibilität mit vielen herkömmlichen Kunststoffen und Elastomeren ist gegeben.

R1336mzz-Z gilt als Ersatzkältemittel für R123 und R245fa (Kontomaris, 2015, 2014a, 2014c, 2013). Als Schmiermittel wird im General Replacement Guide von Chemours⁶⁰ Polyolester (POE) angegeben. Experimentelle Untersuchungen mit R1336mzz-Z und HTWP wurden bisher hauptsächlich am Austrian Institute of Technology (AIT) in Wien durchgeführt (Fleckl et al., 2015a, 2015b; Helminger et al., 2016). Wegen des stark überhängenden Nassdampfgebietes im p-h Diagramm (siehe Abbildung 111), ist eine höhere Überhitzung erforderlich als bei üblichen Kältemitteln, um eine trockene Kompression sicherzustellen. Die minimale Überhitzung liegt in etwa bei 20K für einen Temperaturhub von 70°C, bzw. bei 11K für einen Hub von 40°C (Kontomaris, 2013).

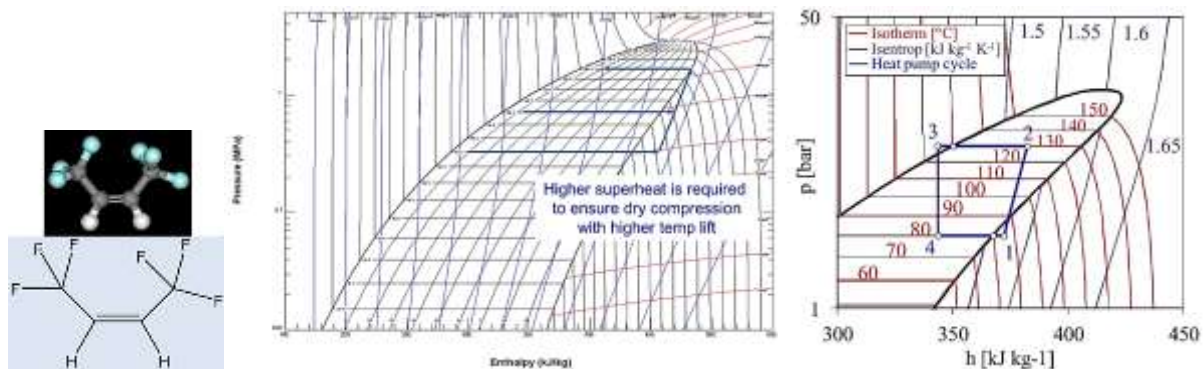


Abbildung 111: p-h Diagramm von DR-2 (R1336mzz-Z) (Kontomaris, 2013) und LG6 (Reißner, 2015).

Der vernachlässigbare Temperaturleit macht das Kältemittel auch für große Wärmepumpen (und Kältemaschinen) mit überfluteten Verdampfern geeignet. R1336mzz ist flüssig bei Raumtemperatur und hat ein Molekulargewicht von 164 g/mol.

Das Kältemittel LG6 von Siemens zeigt ähnliche Eigenschaften wie R1336mzz-Z und ist ebenfalls für den Einsatz in HTWP geeignet. Es ist insbesondere für Kondensationstemperaturen jenseits von 110°C vorgesehen (Reißner et al., 2013b). Bei Labortests erreichte LG6 insbesondere bei Kondensationstemperaturen von 110 bis 150°C bessere COP Werte als R245fa (Reißner, 2015; Reißner et al., 2013a, 2013b). Für niedrigere Kondensationstemperaturen ist es aufgrund seiner vergleichsweise geringen volumetrischen Heizleistung allerdings weniger geeignet (Reißner et al., 2013b). Anhand von Alterungstests untersuchten (Juhász and Simoni, 2015; Kontomaris, 2013) die thermische Stabilität verschiedener Niedrig-GWP-Kältemittel (R123, R1233zd-E, R245fa, DR2 bzw. R1336mzz-Z) gegenüber Kupfer und Stahl. R1336mzz-Z schnitt am besten ab, vergleichbar gut wie R245fa. Das Fluid blieb transparent und die Metalloberflächen sauber.

⁵⁹ https://www.chemours.com/Opteon_Stationary/en_GB/applications/waste-heat-recovery.html

⁶⁰ https://www.chemours.com/Opteon_Stationary/en_GB/literature/index.html

4.10 R1233zd(E)

Solstice zd (HFO-1233zd)⁶¹ wird von Honeywell empfohlen als Kältemittel für HTWP (Honeywell, 2016). Die kritische Temperatur und der kritische Druck liegen bei 165.5°C und 35.7 bar. Die Sicherheitsklasse ist A1. Zu beachten sind jedoch auch Studien von (Juhasz and Simoni, 2015; Kontomaris, 2013) bzgl. der thermischen Stabilität gegenüber Kupfer und Stahl. Im Vergleich zu anderen Kältemitteln verursacht R1233zd bereits nach 7 Tagen bei 250°C Trübungen und Verfärbungen an Stahl. Bei R1233zd(E) beträgt der Dampfdruck bei Umgebungstemperatur (Annahme: 20°C) nur 1.079 bar⁶². Dies könnte in Stillstandszeiten bei geringeren Umgebungstemperaturen zur Infiltration von Luft in den Kreislauf führen (obwohl eine Wärmepumpe vor Inbetriebnahme einer Dichtigkeitsprüfung unterzogen wird). Ein anderer Aspekt bei R1233zd(E) ist, dass es Chlor enthält obwohl der ODP mit 0 angegeben wird.

4.11 R600 und R601

Die Kohlenwasserstoffe n-Butan (R600) und Pentan (R601) sind natürliche Kältemittel ohne Ozonabbaupotenzial und besitzen praktisch kein Treibhauspotential (GWP = 20). Sie sind kommerziell verfügbar, billig und haben eine hohe kritische Temperaturen von 152°C und 196.6°C. n-Butan gilt als geeignetes Medium in HTWP mit Verflüssigungstemperaturen bis 120°C. Diese Temperaturen können in Standard-25-bar-Kompressoren erreicht werden (Kleefkens and Spoelstra, 2014).

Aufgrund der hohen Entzündlichkeit (A3, leicht entflammbar) sind allerdings spezielle Sicherheitsvorschriften einzuhalten und deshalb nur für kleine Anlagen mit geringen Füllmengen zu empfehlen (Kabelac et al., 2006). Die Entflammargrenzen liegen für n-Butan bei 1.7-10.3 Vol.-% und für Pentan bei 1.4-7.8 Vol.-% (Bolaji and Huan, 2013).

Wie Andy Pearson in (IEA, 2012) berichtet ist die maximale Füllmenge für Laboranlagen gemäss EN 378 auf 150 g begrenzt, für überwachte gewerblichen Systemen mit entsprechend Explosionsschutz-Bestimmungen bis zu 2.5 kg.

Charakteristisch für Kältemittel für HTWP, darunter auch R600 und R601, ist häufig ein sogenanntes überhängendes Nassdampfgebiet. Eine ausreichende saugseitige Überhitzung ist nötig um eine trockene Kompression sicherzustellen. Für R600 (bei 40°C/125°C) ist eine Überhitzung von mindestens 14K notwendig, um die Sättigungslinie bei der Kompression nicht zu schneiden (Moisi and Rieberer, 2016). Dies kann in internen Wärmetauschern (IHX) durchgeführt werden, die gleichzeitig das Sauggas aufheizen und die Flüssigkeit nach der Kondensation abkühlen (Kleefkens and Spoelstra, 2014).

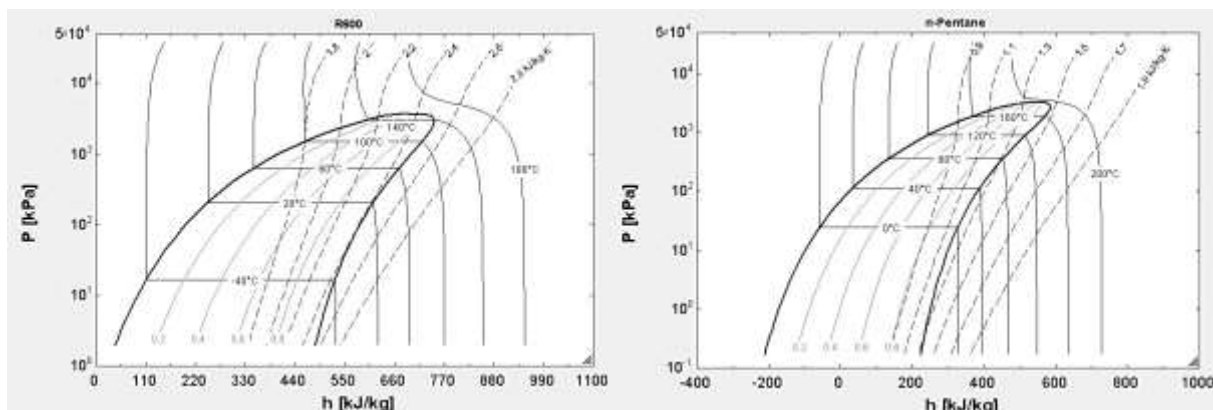


Abbildung 112: p-h Diagramme von n-Butan (R600) und Pentan (R601) (Quelle: EES property plots).

⁶¹ <https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/product/solstice-zd/>

⁶² <http://www.honeywell-refrigerants.com/europe/wp-content/uploads/2015/08/Solstice-zd-Handling-Guidelines.pdf>

4.12 R134a

Die Kältemittel R410A und R134a kommen hauptsächlich in Heizungswärmepumpen zum Einsatz. Aufgrund der niedrigen kritischen Temperaturen 101.1°C (R134a) und 72.6°C (R410A) sind diese jedoch nicht für den Einsatz bei hohen Kondensationstemperaturen geeignet. Das Druckniveau von R134a im überkritischen Zustand liegt dabei etwas höher als in einem R410A-System im Normalbetrieb. R410A-Komponenten könnten entsprechend für einen transkritischen R134a-Prozess eingesetzt werden (Vetsch, 2013).

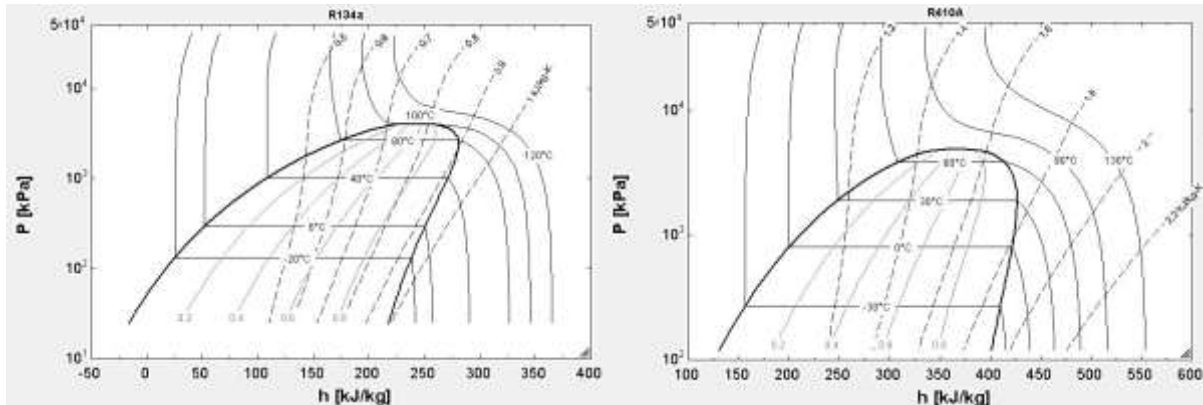


Abbildung 113: p-h-Diagramme für R134a (links) und R410A (rechts) (Quelle: EES property plots).

4.13 R744 (CO₂), R718 (Wasser) und R717 (NH₃)

Mit R744 (CO₂) werden trotz der niedrigen kritischen Temperatur (31°C, 73.6 bar) in überkritischen arbeitenden Wärmepumpen ebenfalls Temperaturen bis zu 90°C erreicht. Aufgrund des hohen Temperaturgleit im Gaskühler ist R744 vor allem für die Wassererwärmung geeignet. Die Wärmeabgabe mit gleitender Temperatur des überkritischen Prozesses und die sehr guten Wärmeübertragungseigenschaften ermöglicht bei Gegenstrombetrieb in Koaxial- oder Plattenwärmeaustauschern diesen großen Temperaturhub. Die erste serienmäßig hergestellte CO₂ Wärmepumpe zur Wassererwärmung sind in kleineren Baugrößen bis 110 kW Heizleistung in Japan sehr verbreitet⁶³.

CO₂ Grosswärmepumpen hat Dürr Thermea GmbH⁶⁴ mit geeigneten Schrauben- und Hubkolbenkompressoren kommerzialisieren. Beide Kompressor Varianten erreichen 90°C Kondensationstemperatur und 1 MW Heizleistung. Betriebsdrücke von 90 bis 100 bar sind erforderlich, so dass Kompressoren für ca. 120 bar ausgelegt werden müssen (IEA, 2012).

Bei Wasser steht der gesamte Kreislauf unterhalb des atmosphärischen Drucks, da der Siedepunkt von Wasser bei atmosphärischem Druck bei 100°C liegt (siehe Abbildung 114). Die latente Wärme von Wasser ist etwa 15 Mal so gross wie von R134a bei 50°C. Diese Eigenschaften ermöglichen hohe Temperaturen, z.B. 150° C, bei bescheidenen Drücken. Aufgrund der geringen Wasserdampfdichte ist das erforderliche Hubvolumen bzw. Druckverhältnis aufgrund des geringen Einlassdrucks jedoch sehr hoch. Um Wasser beispielsweise von 50°C/0.1 bar auf Wasserdampf 150°C/5 bar zu erhöhen, liegt das Druckverhältnis bei etwa 50. Um die Entladetemperatur auf ein tolerierbares Niveau zu halten, sind daher mehrere Kompressionsstufen erforderlich mit Zwischenkühlung (IEA, 2012).

Industrielle Ammoniak-Wärmepumpen arbeiten im Vergleich zu anderen Kältemitteln bei relativ hohen Drücken (siehe p-h Diagramm in Abbildung 114, kritischer Punkt bei 132.3°C und 113.3 bar). Die Tabelle 36 listet einige Beispiele. Mit spezieller Stahlguss Konstruktion halten heute verfügbare NH₃-Kompressoren Drücke bis 76 bar und 110°C aus (EMERSON, 2010).

Aufgrund der kritischen Temperatur von 132.3°C ist es möglich, eine hohe Effizienz in Hochtemperaturanlagen zu erreichen und Wasser auf 90°C zu erhitzen (IEA, 2012). Ammoniak (R717)

⁶³ <http://www.mayekawa.com.au/products/heat-pumps/>

⁶⁴ <http://www.durr-thermea2.com/de/hochtemperatur-waermepumpen>

eignet sich besonders für den Temperaturbereich von 70°C bis 90°C wegen der hohen volumetrischen Kälteleistung (Pearson, 2010).

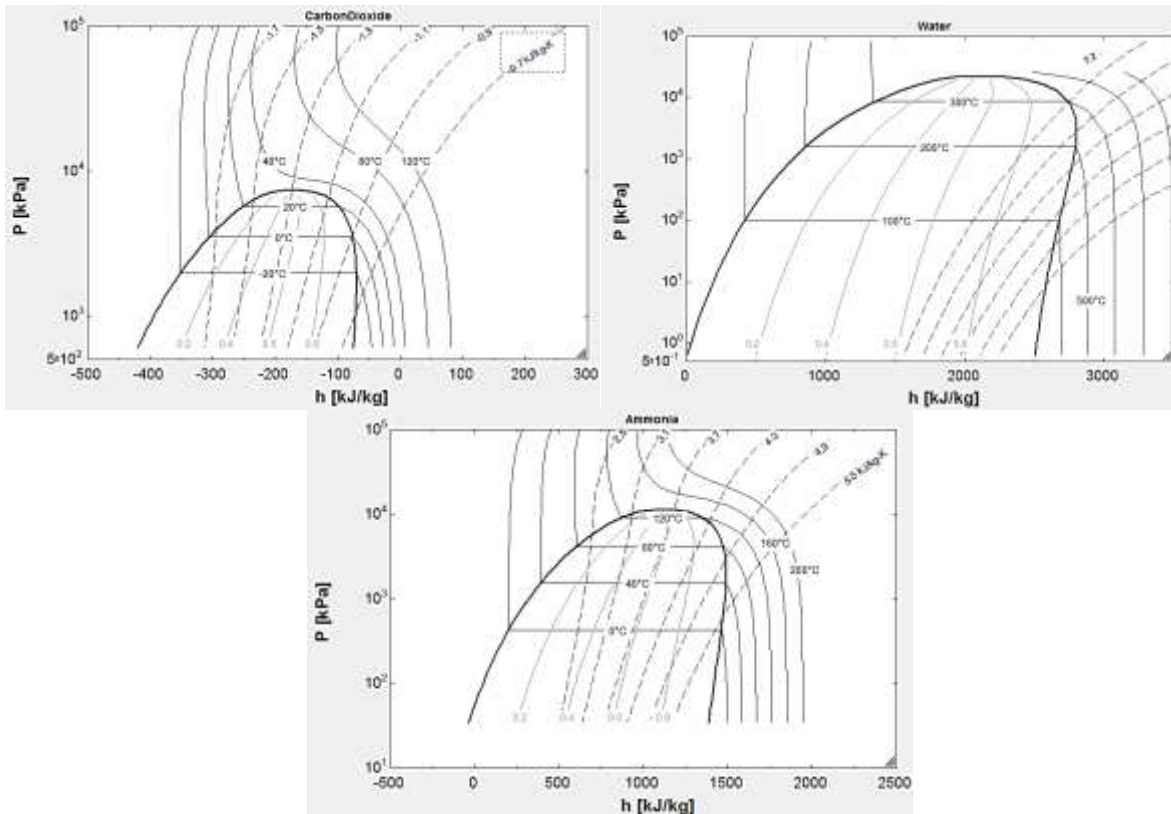


Abbildung 114: p-h Diagramm von R744 (CO₂), R718 (Wasser) und R717 (NH₃), Quelle: EES property plots.

Tabelle 36: Industrielle Ammoniak-Wärmepumpe mit Hochdruck-Kompressoren

Firma	Wärmepumpe	Kompressor
Star Refrigeration ⁶⁵	Neatpump	Schraube 76 bar
GEA Refrigeration ⁶⁶	GEA Grasso FX P 63 bar	Doppelschraube 63 bar
Johnson Controls ⁶⁷	HeatPAC HPX	Hubkolben 60 bar

Aufgrund der Giftigkeit von Ammoniak (B2L) müssen aber gewisse Sicherheitsvorkehrungen berücksichtigt werden. Ein Kreislauf mit Ammoniak ist klimaneutral, effizient und die Ausgangslage für eine Umsetzung ist gut (Vetsch, 2013). Der Markt verfügt über die notwendigen Sicherheitseinrichtungen und Komponenten, um dieses Arbeitsmedium sicher in der Industrie einzusetzen. Die Verdichtung muss mehrstufig erfolgen mit Kühlung zwischen jeder Stufe. Die Entwicklung von Komponenten für R410a mit 120 bar Technologie machen Ammoniak (R717) als Kältemittel, welches bislang bei tieferem Druckniveau genutzt wird, für die Anwendungen mit höheren Senktemperatur interessant (Pearson, 2010; Vetsch, 2013). Die erreichbare Senktemperatur liegt dann bei ca. 126°C (Pearson, 2010).

⁶⁵ www.star-ref.co.uk/our-products/heatpump/heatpump-brochure.aspx

⁶⁶ <http://www.gea.com/de/products/gea-fx-gc-heat-pump.jsp>

⁶⁷ <http://www.sabroe.com/en/products/chillers-and-heat-pumps/heatpac-hpx/>

4.14 Fazit – Kältemittel

Als am besten geeignet für den Einsatz in HTWP sind die HFO Kältemittel R1336mzz(Z), R1233zd(E), R1234ze(Z), R1234ze(E) und R1234yf. Die Tabelle 37 fasst die wichtigsten Eigenschaften dieser Kältemittel zusammen. Als wesentliche Entscheidungskriterien gelten:

- Thermodynamische Eignung (kritische Temperatur >150°C ermöglicht Kondensation im subkritischen Kreisprozess, gute Effizienz bei hohen Temperaturen)
- Umweltverträglichkeit (GWP < 10, ODP = 0, zukunftssicher gemäss F-Gas Verordnung)
- Sicherheit (keine oder nur geringe Brennbarkeit)

Die natürlichen Kältemittel R600 und R600a wurden aufgrund der Brennbarkeit (A3) ausgeschlossen, LG6 aufgrund von fehlenden Informationen und Verfügbarkeit.

Tabelle 37: Geeignete Kältemittel für HTWP (*als Kältemittel für die 1. Stufe in einer 2-stufigen Kaskade).

Kältemittel	T _{krit} [°C]	p _{krit} [bar]	ODP	GWP	SG	Sdp. [°C]	M [g/mol]
R1336mzz-Z	171.3	29.0	0	2	A1	33.4	164.1
R1233zd(E)	166.5	36.2	0	1	A1	18.0	130.5
R1234ze(Z)	150.1	35.3	0	<1	A2	9.8	114.0
R1234ze(E)*	109.4	36.4	0	7	A2L	-19.0	114.0
R1234yf*	94.7	33.8	0	4	A2L	-29.5	114.0

Die Hersteller dieser neuen Arbeitsflüssigkeiten sind Honeywell und Chemours (ehemals DuPont). Honeywell empfiehlt Solstice®zd (HFO-1233zd)⁶⁸ und Solstice®ze (HFO-1234ze)⁶⁹ für Hochtemperatur Anwendungen, wobei es sich bei Solstice®ze um das Isomer mit Suffix (E) handelt. Die Verfügbarkeit des Isomers R1234ze(Z) ist noch offen. Honeywell wurde diesbezüglich angefragt. Die Antwort steht zum Zeitpunkt der Publikation der Literaturstudie noch aus.

R1336mzz(Z) wird gemäss Aussagen von Chemours Ende 2017/Anfang 2018 auch in Europa unter dem Produktnamen Opteon®MZ (R1336mzz(Z))⁷⁰ auf den Markt kommen. Die Stoffdaten für RefProp sind verfügbar für Simulationsstudien.

Charakteristisch für diese Kältemittel ist insbesondere das überhängende Nassdampfgebiet, was spezielle Anforderungen an die Überhitzung stellt. Dies hat beeinflusst auch die Kreislaufwahl und die Überhitzungsregelung.

⁶⁸ <https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/product/solstice-zd/>

⁶⁹ <https://www.honeywell-refrigerants.com/europe/product/solstice-1234ze/>

⁷⁰ https://www.chemours.com/Opteon_Stationary/en_GB/applications/waste-heat-recovery.html

5 Literaturverzeichnis

- Adler, B., 2016. Rotation Heat Pump, ECOP Technologies GmbH, in: 14. Symposium Energieinnovation, 10.-12.02.2016, Graz/Austria. pp. 1–24.
- Adler, B., Mauthner, R., 2016. ECOP Rotationswärmepumpe auf Basis eines Joule Prozesses, in: 14. Symposium Energieinnovation, 10.-12.02.2016, Graz/Austria. pp. 1–12.
- AIT, 2016. Projektvorstellung DRYficiency, in: Wärmetagung 2016, 2. September 2016, St. Gallen, Schweiz. pp. 1–4.
- Alder, B., Riepl, S., 2011. Vorrichtung und Verfahren zum Umwandeln thermischer Energie. AT509231B1, WO 2011137476 A1.
- Arpagaus, C., Bertsch, S.S., Javed, A., Schiffmann, J., 2016a. Two-stage heat pump using oil-free turbocompressors – system design and simulation, Paper 2101. 16th Int. Refrig. Air Cond. Conf. Purdue, July 11-14 1–10.
- Arpagaus, C., Bless, F., Schiffmann, J., Bertsch, S.S., 2016b. Multi-Temperature Heat Pumps – A Literature Review, Paper ID 2021. Int. Refrig. Air Cond. Conf. Purdue, R-04 Heat Pump Des. Assess. 1–10.
- Arpagaus, C., Bless, F., Schiffmann, J., Bertsch, S.S., 2016c. Multi-temperature heat pumps: A literature review. Int. J. Refrig. 69, 437–465. doi:10.1016/j.ijrefrig.2016.05.014
- Assaf, K., Zoughaib, A., Sapora, E., Peureux, J.-L., Clodic, D., 2010. Experimental simulation of a heat recovery heat pump system in food industries, Paper 1087, in: International Refrigeration and Air Conditioning Conference. pp. 1–7.
- Bauder, H.J., 1980. Hochtemperatur-Wärmepumpen: Möglichkeiten der Anwendung und ihre Grenzen. Wärme, Band 86, H. 3 27–32.
- Bertinat, M., 1986. Fluids for high temperature heat pumps. Int. J. Refrig. 9, 43–50. doi:10.1016/0140-7007(86)90152-0
- BFE, 2013. 19. Tagung des Forschungsprogramms Wärmepumpen und Kälte des BFE, 26. Juni 2013, HTI Burgdorf, News aus der News aus der Wärmepumpen-Forschung.
- Bitzer, 2016. Kältemittel-Report 19, Bitzer Kühlmaschinenbau GmbH, 09.2016.
- Blesl, M., Wolf, S., Fahl, U., 2014. Large scale application of heat pumps, in: 7th EHPA European Heat Pump Forum, 20 May 2014, Berlin. pp. 1–13.
- BMWi, 2016. Energiedaten: Gesamtausgabe, Stand: Mai 2016, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie.
- Bobelin, D., Bourig, A., Peureux, J., 2012. Experimental results of a newly developed very high temperature industrial heat pump (140°C) equipped with scroll compressors and working with a new blend refrigerant, Paper 1299, in: International Refrigeration and Air Conditioning Conference. pp. 1–10.
- Bolaji, B.O., Huan, Z., 2013. Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant - A review. Renew. Sustain. Energy Rev. 18, 49–54. doi:10.1016/j.rser.2012.10.008
- Brown, J.S., 2009. HFOs New, Low Global Warming Potential Refrigerants. ASHRAE J. 22–29.
- Brown, J.S., Zilio, C., Cavallini, A., 2009. The fluorinated olefin R-1234ze(Z) as a high-temperature heat pumping refrigerant. Int. J. Refrig. 32, 1412–1422. doi:10.1016/j.ijrefrig.2009.03.002
- Büchel, E., 2015. Summary - Mögliche Alternativen zur konventionellen, Kompressor basierten Hochtemperaturwärmepumpe, Semesterarbeit HS 2015, NTB Buchs.
- Burtscher, G., Burtscher, H., Burtscher, S., 2009. Hochtemperaturwärmepumpen in der Industrie, Projektarbeit CAS "Wärmepumpentechnik", NTB Buchs.

- Calm, J.M., 2008. The next generation of refrigerants - Historical review, considerations, and outlook. *Int. J. Refrig.* 31, 1123–1133. doi:10.1016/j.ijrefrig.2008.01.013
- Cao, X.-Q., Yang, W.-W., Zhou, F., He, Y.-L., 2014. Performance analysis of different high-temperature heat pump systems for low-grade waste heat recovery. *Appl. Therm. Eng.* 71, 291–300. doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.06.049
- Chamoun, M., Rulliere, R., Haberschill, P., Berail, J.F., 2012a. Dynamic model of an industrial heat pump using water as refrigerant. *Int. J. Refrig.* 35, 1080–1091. doi:10.1016/j.ijrefrig.2011.12.007
- Chamoun, M., Rulliere, R., Haberschill, P., Peureux, J., 2013. Modelica-based modeling and simulation of a twin screw compressor for heat pump applications. *Appl. Therm. Eng.* 58, 479–489. doi:10.1016/j.applthermaleng.2013.04.020
- Chamoun, M., Rulliere, R., Haberschill, P., Peureux, J.-L., 2014. Experimental and numerical investigations of a new high temperature heat pump for industrial heat recovery using water as refrigerant. *Int. J. Refrig.* 44, 177–188. doi:10.1016/j.ijrefrig.2014.04.019
- Chamoun, M., Rulliere, R., Haberschill, P., Peureux, J.-L., 2012b. Experimental investigation of a new high temperature heat pump using water as refrigerant for industrial heat recovery, Paper 1165, in: *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*, Purdue. pp. 1–8.
- Dietrich, W., Fredrich, O., 2012. GEA Grasso heat pumps using ammonia – the megawatt range, in: *ACHEMA Kongress 2012*, Frankfurt Am Main, 13.6.2012. pp. 1–25.
- DIN EN 378-1, 2008. DIN EN 378-1 Kälteanlagen und Wärmepumpen - Sicherheitstechnische und umweltrelevante Anforderungen - Teil 1: Grundlegende Anforderungen, Begriffe, Klassifikationen und Auswahlkriterien.
- Drexler-Schmid, G., Lauer mann, M., Popovac, M., Baumhake l, A., Hafner, A., 2016. Messung und Simulation einer 50 kW Butan-Hochtemperaturwärmepumpe mit Ejektor, II.2.14, in: *Deutsche Kälte- Und Klimatagung 2016*, Kassel, 16.-18. November 2016, Kurzfassungen.
- Duclos, J., Gosselin, D., Buchet, P., 2014. High temperature gas heat pumps to recover industrial waste heat, in: *International Gas Union Research Conference, IGRC*, September 17-19, 2014, Copenhagen, Denmark. pp. 1–9.
- Dupont, M., Sapor a, E., 2009. The heat recovery potential in the French industry: which opportunities for heat pump systems?, in: *ECEEE 2009 Summer Study*, La Coller Sur Loup, Cote d'Azur, France. pp. 1115–1123.
- Dürr thermea GmbH, 2016. CO₂-Kältemaschinen und Hochtemperaturwärmepumpen.
- ECOP, 2015. Vorrichtung zum Umwandeln thermischer Energie, Patent AT515210B1, WO2011137476 A1.
- EDF, 2015. Heat pumps for industrial waste recovery, in: *EDF Technology Unveiled*, R&D September 2015. pp. 1–4.
- Eisa, M.A.R., Best, R., Holland, F.A., 1986. Working fluids for high temperature heat pumps. *Heat Recover. Syst.* 6, 305–311. doi:10.1016/0140-7007(86)90152-0
- EMERSON, 2012. Neatpump: The High Temperature Ammonia Heat Pump, Brochure DV143-EN-1209.
- EMERSON, 2010. VILTER - Single screw ammonia heat pumps.
- Fleckl, T., Hartl, M., Helminger, F., Kontomaris, K., Pfaffl, 2015a. Performance testing of a lab-scale high temperature heat pump with HFO-1336mzz-Z as the working fluid, in: *European Heat Pump Summit 2015*, October 20-21, Nuremberg, Germany. pp. 1–25.
- Fleckl, T., Ramerstorfer, C., Hammerschmid, A., Ciepiela, T., Ochsner, K., Lachmair, T., Hagn, S., 2014. Integration einer Hochtemperaturwärmepumpe mit Direktverdampfung zur Wärmerückgewinnung in einer Rauchgaskondensationsanlage einer Biomasseverbrennungsanlage, IV.12, in: *Deutsche Kälte- Und Klimatagung 2014*, 19-21. November 2014, Düsseldorf, Kurzfassungen.

- Fleckl, T., Wilk, V., Hartl, M., 2015b. Effiziente Abwärmenutzung durch Hochtemperaturwärmepumpen in der Industrie, in: Energietag 2015, Temperaturdifferenzen Als Energiequellen, Arbeitskreis Energie Der Österreichischen Physikalischen Gesellschaft, 31. August 2015, Wien. pp. 1–31.
- FRIGOPOL, 2000. Trennhauben-Kälte-Kompressoren-frequenzregelbar, Broschüre.
- Friotherm AG, 2005. Uniturbo 50FY – Centrifugal Compressor for large scale refrigeration plants and heat pumps.
- Fukuda, S., Kondou, C., Takata, N., Koyama, S., 2014. Low GWP refrigerants R1234ze(E) and R1234ze(Z) for high temperature heat pumps. *Int. J. Refrig.* 40, 161–173. doi:10.1016/j.ijrefrig.2013.10.014
- Furukawa, T., 1981. Industrial High-Temperature Heat Pump for Waste Heat Recovery, in: Millhone, J.P., Willis, E.H. (Eds.), *New Energy Conservation Technologies and Their Commercialization, Proceedings of an International Conference, Berlin, 6-10 April, 1981.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1981, pp. 1483–1493.
- Genath, B., 2015. Hochleistungs-Wärmepumpe nutzt Prozessabwärme, Sole-Wasser-Wärmepumpe mit bis zu 90°C Vorlauftemperatur von Viessmann-Tochter KWT. *HK-Gebäudetechnik* 8/15 58–59.
- Göktun, S., 1995. Selection of working fluids for high-temperature heat pumps. *Energy* 20, 623–625. doi:10.1016/0360-5442(95)00010-E
- Hartl, M., Biermayr, P., Schneeberger, A., Schöfmann, P., 2016. Österreichische Technologie-Roadmap für Wärmepumpen. *Nachhalt. Berichte aus Energie- und Umweltforsch.* 8/2016 1–137.
- Hartl, M., Lauermaun, M., Fleckl, T., Rittenschober, B., Kontomaris, K., 2015. Hochtemperaturwärmepumpen für industrielle Produktionsprozesse mit simultaner Heiz- und Kühlanforderung, IV. 16, in: *Deutsche Kälte- Und Klimatagung 2015*, 18.-20. November 2015, Dresden, Kurzfassungen.
- Hashimoto, K., Kaida, T., Hasegawa, H., Sakuraba, I., Fujinawa, T., Watanabe, C., 2014. Development of Large-Capacity Heat Pump Performance-Evaluating Apparatus, Poster P.4.7, in: *11th IEA Heat Pump Conference*, May 12-16, 2014, Montréal, Canada. pp. 1–13.
- He, Y., Cao, F., Jin, L., Wang, X., Xing, Z., 2015. Experimental study on the performance of a vapor injection high temperature heat pump. *Int. J. Refrig.* 60, 1–8. doi:10.1016/j.ijrefrig.2015.08.012
- Heidelck, R., Kruse, H., La, 2000. Wärmepumpen in Gewerbe und Industrie - Ein Überblick 1–13.
- Helminger, F., Hartl, M., Fleckl, T., Kontomaris, K., Pfaffl, J., 2016. Hochtemperatur Wärmepumpen Messergebnisse einer Laboranlage mit HFO-1336MZZ-Z bis 160°C Kondensationstemperatur, in: *14. Symposium Energieinnovation*, 10.-12. Februar 2016, TU Graz. pp. 1–20.
- Heyse, C., Hafner, A., 2013. Hochtemperatur-Absorptionswärmepumpen, IV.14, in: *Deutsche Kälte- Und Klimatagung 2013*, 20.-22. November 2013, Hannover, Kurzfassungen.
- Honeywell, 2016. Solstice refrigerants roadmap: The future of refrigerants, Brochure FPR-004-2016-09-EN.
- Honeywell, 2014. Solstice ze Refrigerant (HFO-1234ze), Brochure FPR-003/2014-09.
- Honeywell, 2013. Honeywell Solstice 1233zd(E) Technical Brochure.
- Huber, K., 2013. Prozesswärmepumpen - Medientemperaturen bis 110°C, in: *4. VDI-Fachkonferenz: Wärmepumpen 2013 – Umweltwärme Effizient Nutzen*, 12.06.2013, Raunheim.
- IEA, 2014a. Annex 35, Application of Industrial Heat Pumps, Final Report, Part 1, Report No. HPP-AN35-1. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- IEA, 2014b. Application of industrial heat pumps, Heat Pump Programme Annex 35/13.
- IEA, 2014c. Annex 35, Application of Industrial Heat Pumps, Executive Summary, HPP-AN35-SUM. doi:10.1017/CBO9781107415324.004

- IEA, 2012. Industrial heat pumps. Newsletter, Vol. 30, No. 1 1–46.
- IEA, 1995. Industrial Heat Pumps, Experiences, Potential and Global Environmental Benefits, Annex 21, Report No. HPP-AN21-1.
- Jakobs, R., 2013. Research and developments in the European heat pump industry based on the European Heat Pump Summit 2013.
- Jakobs, R., 2010. Status und Ausblick Wärmepumpen für Gewerbe , Prozess- und Industriekälte Innovative Wärmepumpen Anwendungen. Energieeffizienz der Gewerbe-, Prozess- und Großkälte.
- Jakobs, R., Cibis, D., Laue, H.J., 2010. Status And Outlook: Industrial Heat Pumps. Int. Refrig. Air Cond. Conf. 1–8.
- Jakobs, R., Laue, H.-J., 2015. Application of Industrial Heat Pumps IEA HPP IETS Annex 35-13 IEA HPC: Workshop, in: Workshop Regarding Heat Pumps and IEA Projects “Application of Industrial Heat Pumps”, 4 May 2015, Aarhus, Denmark. pp. 1–82.
- Javed, A., Arpagaus, C., Bertsch, S., Schiffmann, J., 2016. Small-scale turbocompressors for wide-range operation with large tip-clearances for a two-stage heat pump concept. Int. J. Refrig. 69, 285–302. doi:10.1016/j.ijrefrig.2016.06.015
- Jensen, J.K., Markussen, W.B., Reinholdt, L., Elmegaard, B., 2015a. On the development of high temperature ammonia-water hybrid absorption- compression heat pumps. Int. J. Refrig. 58, 79–89. doi:10.1016/j.ijrefrig.2015.06.006
- Jensen, J.K., Ommen, T., Markussen, W.B., Reinholdt, L., Elmegaard, B., 2015b. Technical and economic working domains of industrial heat pumps: Part 2 - Ammonia-water hybrid absorption-compression heat pumps. Int. J. Refrig. 55, 183–200. doi:10.1016/j.ijrefrig.2015.02.011
- Johnson Controls, 2017. SABROE HeatPAC™ HPX heat pumps, Brochure PUBL-7682, 01.2017.
- Johnson Controls, 2015. Heat Pump Solutions, Brochure PUBL-7659.
- Juhasz, J.R., Simoni, L.D., 2015. A Review of Potential Working Fluids for Low Temperature Organic Rankine Cycles in Waste Heat Recovery, Paper ID: 177, in: 3rd International Seminar on ORC Power Systems, October 12-14, 2015, Brussels, Belgium. pp. 1–10.
- Kabelac, S., Flohr, F., Stadtländer, C., 2006. Entwicklung eines Arbeitsfluids für Hochtemperaturwärmepumpen. KI Luft- und Kältetechnik 6/2006 234–240.
- Kaida, T., Sakuraba, I., Hashimoto, K., Hasegawa, H., 2015. Experimental performance evaluation of heat pump-based steam supply system, in: 9th International Conference on Compressors and Their Systems, 7-9 September 2015, London, UK. pp. 1–10. doi:10.1088/1757-899X/90/1/012076
- Keller, C.-P., Dietl, N., 2016. Opteon Arbeitsfluide: Lösungen für die Wärmepumpenindustrie, II.2.19, in: Deutsche Kälte- Und Klimatagung 2016, Kassel, 16.-18. November 2016, Kurzfassungen.
- Kim, J., Park, S.R., Baik, Y.J., Chang, K.C., Ra, H.S., Kim, M., Kim, Y., 2013. Experimental study of operating characteristics of compression/absorption high-temperature hybrid heat pump using waste heat. Renew. Energy 54, 13–19. doi:10.1016/j.renene.2012.09.032
- Kim, M., Baik, Y.J., Park, S.R., Chang, K.C., Ra, H.S., 2010. Design of a high temperature production heat pump system using geothermal water at moderate temperature. Curr. Appl. Phys. 10, S117–S122. doi:10.1016/j.cap.2009.11.015
- Kleefkens, O., Spoelstra, S., 2014. R&D on Industrial Heat Pumps, ECN-M-14-039, in: 11th IEA Heat Pump Conference 2014, May 12-16 2014, Montréal (Québec) Canada.
- Klein, S., 2009. Hochtemperaturwärmepumpen: Aktuelle Situation und Perspektiven. KKA Kälte Klima Aktuell, Sonderdruck Grösskälte 2009 1–4.

- Kondou, C., Koyama, S., 2015. Thermodynamic assessment of high-temperature heat pumps using low-GWP HFO refrigerants for heat recovery. *Int. J. Refrig.* 53, 126–141. doi:10.1016/j.ijrefrig.2014.09.018
- Kondou, C., Koyama, S., 2014. Thermodynamic Assessment of High-Temperature Heat Pumps for Heat Recovery, in: 15th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue, July 14-17, 2014. pp. 1–10.
- Kontomaris, K., 2015. Zero-ODP, low GWP working fluids for high temperature heating from low temperature heat: DR-14, DR-12 and DR-2. *Staw. Agric. L. Use Baseline 2015* 1. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Kontomaris, K., 2014a. HFO-1336mzz-Z: High Temperature Chemical Stability and Use as A Working Fluid in Organic Rankine Cycles, Paper 1525. *Int. Refrig. Air Cond. Conf.* 10.
- Kontomaris, K., 2014b. HFO-1336mzz-Z as low GWP working fluid for transcritical rankine power cycles, in: *Jraia International Symposium 2014*. p. 6.
- Kontomaris, K., 2014c. Zero-ODP, Low-GWP, Nonflammable Working Fluids for High Temperature Heat Pumps, in: *ASHRAE Annual Conference, Seattle, Washington, July 1, 2014*. pp. 1–40.
- Kontomaris, K., 2013. Low GWP Working Fluid for High Temperature Heat Pumps: DR-2, Chemical Stability at High Temperatures, in: *European Heat Pump Summit 2013, October 15, 2013*. pp. 1–28.
- Kosmadakis, G., Manolagos, D., Kyritsis, S., Papadakis, G., 2009. Comparative thermodynamic study of refrigerants to select the best for use in the high-temperature stage of a two-stage organic Rankine cycle for RO desalination. *Desalination* 243, 74–94. doi:10.1016/j.desal.2008.04.016
- Kuromaki, Y., 2012. Industrial Heat Pump Reduce Cost and Save Energy in Actual Case Studies, in: *Chillventa Konferenz, Nürnberg, 15.10.2012*. pp. 1–57.
- Lambauer, J., Wolf, S., Fahl, U., Blesl, M., Voß, A., 2012. IEA HPP - IETS Annex 35/13, The role of heat pumps for industrial processes, Current status and annex achievements, Application of Industrial Heat Pumps in Germany, in: *Chillventa Congressing, 8 October 2012*.
- Liebold, A., 2015. SCCER Work Package 2.2, high temperature heat pump, steam generation.
- Liebold, A., 2014. Einsatzbereiche Hochtemperatur Wärmepumpen, Anwendung in der Industrie.
- Loh, G., Creazzo, J.A., Robin, M.L., 2010. Further Development of FEA-1100: a Low GWP Foam Expansion Agent, in: *Polyurethanes Technical Conference, October 11, 2010, Houston, TX, USA*. pp. 1–14.
- Longo, G.A., Zilio, C., Righetti, G., Brown, J.S., 2014. Experimental assessment of the low GWP refrigerant HFO-1234ze(Z) for high temperature heat pumps. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 57, 293–300. doi:10.1016/j.expthermflusci.2014.05.004
- Mayekawa, 2010. MAYEKAWA CO2 Supercritical Heat Pump, HEATCO2M, Brochure, ENG 03/2010.
- Minea, V., 2016. Advances in Industrial Heat Pump Technologies and Applications, in: Minea, V. (Ed.), *Advances in Heat Pump-Assisted Drying Technology*. CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, pp. 1–116.
- Moisi, H., Rieberer, R., 2016. Erforderliche Sauggasüberhitzung bei einer R600 Hochtemperaturwärmepumpe – Nutzung der Motorabwärme, II.2.15, in: *Deutsche Kälte- Und Klimatagung 2016, Kassel, 16.-18. November 2016, Kurzfassungen*.
- Nellissen, P., Wolf, S., 2015. Heat pumps in non-domestic applications in Europe: Potential for an energy revolution, in: *8th EHPA European Heat Pump Forum, 28 May 2015, Brussels*. pp. 1–17.
- Noack, R., 2016. Entwicklung einer Hochtemperatur-Wärmepumpe für Nutztemperaturen über 120°C, in: *Deutsche Kälte- Und Klimatagung 2016, Kassel, 16.-18. November 2016, Kurzfassungen*.

- Ochsner, 2012. Hochtemperatur-Industriewärmepumpen - Vorlauftemperaturen bis 100°C. KI Kälte Luft Klimatechnik, 10/2012, Prax. Wärmepumpen 60.
- Ochsner, K., 2015. High Temperature Heat Pumps for Waste Heat Recovery, in: 8th EHPA European Heat Pump Forum. pp. 1–10.
- Oue, T., Okada, K., 2013. Air-sourced 90°C Hot Water Supplying Heat Pump “HEM-90A.” Kobelco Technol. Rev. 70–74.
- Pan, L., Wang, H., Chen, Q., Chen, C., 2011. Theoretical and experimental study on several refrigerants of moderately high temperature heat pump. Appl. Therm. Eng. 31, 1886–1893. doi:10.1016/j.applthermaleng.2011.02.035
- Pearson, A., 2010. High Pressure Ammonia Systems – New Opportunities. Refrig. Air Cond. 1–7.
- Peureux, J.-L., Sicard, F., Bobelin, D., 2014. French industrial heat pump developments applied to heat recovery, in: 11th IEA Heat Pump Conference, May 12, 2014, Montréal, Canada.
- Pilevski, A., Tokan, T., 2016. Regelung und Steuerung einer Hochtemperatur-Hybridwärmepumpe, S.06, in: Deutsche Kälte- Und Klimatagung 2016, 16.-18. November 2016, Kassel, Kurzfassungen.
- Pulfer, M., Spirig, M., 2014. BFE Forschungsprogramm Industrielle Prozesse: Abwärmeverstromung: Sicht des Bundes, Forschung-Umsetzung, in: 1. CH ORC-Symposium, HSLU, 21. Nov. 2014. pp. 1–30.
- Reinhard, A., 1997. Kapitel 7.4 Turboverdichter, in: Cube/Steimle/Lotz/Kunis (Ed.), Lehrbuch Der Kältetechnik, Band 1, 4. Auflage. C.F. Müller Verlag, Hüthig GmbH, Heidelberg, p. 527.
- Reißner, F., 2015. Development of a Novel High Temperature Heat Pump System, Entwicklung eines neuartigen Hochtemperatur-Wärmepumpensystems.
- Reißner, F., Gromoll, B., Danov, V., Schäfer, J., Karl, J., 2013a. Auswahl und thermodynamische Systemsimulation von Arbeitsfluiden für Hochtemperaturwärmepumpen, II.1.18, in: Deutsche Kälte- Und Klimatagung 2013, 20.-22. November 2013, Hannover, Kurzfassungen.
- Reißner, F., Gromoll, B., Schäfer, J., Danov, V., Karl, J., 2013b. Experimental performance evaluation of new safe and environmentally friendly working fluids for high temperature heat pumps, in: European Heat Pump Summit 2013, October 15-16, 2013. pp. 1–20.
- Rieberer, R., Zotter, G., Hannl, D., 2014. Wärmepumpen für den industriellen Einsatz, in: Science Brunch, Graz, 14.10.2014. pp. 1–26.
- Rieberer, R., Zotter, G., Hannl, D., Moser, H., Kotenko, O., Zottel, A., Fleckl, T., Malenkovic, I., 2015. IEA Heat Pump Programme Annex 35: Anwendungsmöglichkeiten für industrielle Wärmepumpen. Nachhalt. Berichte aus Energie- und Umweltforsch. 17/2015 1–265.
- Schmid, W., 2013. Groß- und Hochtemperaturwärmepumpen auf dem Vormarsch. EuroHeat&Power, 42. Jg (2013), H. 3 42–45.
- Schröder, A., Köhler, J., 2015. Einsatz eines CO₂ Ejektors in einer 1 MW Hochtemperaturwärmepumpe, AA II.2.12, in: Deutsche Kälte- Und Klimatagung 2015, 18.-20. November 2015, Dresden. pp. 1–12.
- Thermea, 2012. CO₂-Hochtemperaturwärmepumpen, CO₂-Kältemaschinen, CO₂-Drucklufttrockner, in: Chillventa, 9.-11. Okt. 2012, Nürnberg. pp. 1–28.
- Uhlmann, M., Heldstab, A., Bertsch, S., 2014. OptiRef: Heat Pump with Two Heat Sources at Different Temperature Levels, Paper 2142. Int. Refrig. Air Cond. Conf. 1–10.
- Vetsch, B., 2013. Hochtemperatur-Wärmepumpe: Literaturrecherche zur Evaluation von Varianten zum Bau einer Wärmepumpe für Vorlauftemperaturen um 120°C.
- Viessmann, 2016. Wärmepumpen bis 2000 kW, Broschüre 9443170-5 DE 11/2016.
- Watanabe, C., 2013. Pioneering Industrial Heat Pump Technology in Japan, in: 3rd Conference of AHPNW, HUST, Hanoi, Vitnam, October 8, 2013. pp. 1–66.

- Wilk, V., Hartl, M., Fleckl, T., Priesner, R., Haimer, E., Wastyn, M., 2016a. Erhöhung der Energieeffizienz industrieller Trocknungsprozesse durch den Einsatz von Wärmepumpen, in: 14. Symposium Energieinnovation, 10.-12.2.2016, Graz/Austria. pp. 1–11.
- Wilk, V., Hartl, M., Fleckl, T., Widhalm, E., Ramler, F., Adelberger, G., Ciepiela, T., Ochsner, K., 2016b. Hochtemperatur-Wärmepumpe für Industrieanwendungen: Prüfstandmessungen und Systemsimulation, IV.18, in: Deutsche Kälte- Und Klimatagung 2016, Kassel, 16.-18. November 2016, Kurzfassungen.
- Wojtan, L., 2016. Industrielle Abwärmerückgewinnung auf hohem Temperaturniveau, in: News Aus Der Wärmepumpen-Forschung, 22. Juni 2016, HTI Burgdorf. pp. 1–34.
- Wolf, S., Fahl, U., 2014. Entwicklung und Anwendung Hochtemperaturwärmepumpe. Kälte Klima Aktuell.
- Wolf, S., Fahl, U., Blesl, M., Voss, A., Jakobs, R., 2014. Analyse des Potenzials von Industrierwärmepumpen in Deutschland, Forschungsbericht.
- Xiaohui, Y., Yufeng, Z., Na, D., Chengmin, C., Lijun, M., Lipin, D., Yan, Z., 2014. Experimental performance of high temperature heat pump with near-azeotropic refrigerant mixture. Energy Build. 78, 43–49. doi:10.1016/j.enbuild.2013.12.065
- Yamazaki, T., Kubo, Y., 1985. Development of a High-Temperature Heat Pump.pdf. IEA Heat Pump Cent. Newsletter, Vol. 3, No. 4 18–21.
- Zauner, F., 2016. Hochtemperatur-Wärmepumpen zur energetischen Nutzung industrieller (Niedertemperatur-) Abwärme, Ochsner Energie Technik GmbH, in: Highlights Der Energieforschung 2016: Die Rolle Der Wärmepumpe Im Zukünftigen Energiesystem, 22. Juni 2016, Wien, AT. pp. 1–11.
- Zhang, J., Zhang, H.-H., He, Y.-L., Tao, W.-Q., 2016. A comprehensive review on advances and applications of industrial heat pumps based on the practices in China. Appl. Energy 178, 800–825. doi:10.1016/j.apenergy.2016.06.049
- Zhao, Z., Xing, Z., Hou, F., Tian, Y., Jiang, S., 2016. Theoretical and experimental investigation of a novel high temperature heat pump system for recovering heat from refrigeration system. Appl. Therm. Eng. 107, 758–767. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.07.047
- Zhijiang, W., Jinping, L., Xuwei, Z., 2015. Experimental Investigation on High-temperature Heat Pump Water Heater of R1234ze, in: 5th International Conference on Advanced Design and Manufacturing Engineering (ICADME 2015). pp. 1403–1406.
- Zhou, G., Feng, S., Cui, S., Liu, Y., 2012. Review Status on High Temperature Heat Pumps. Appl. Mech. Mater. 170-173, 2550–2553. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.170-173.2550