

Hochtemperatur Wärmepumpe •
HFO • HCFO • Kältemittel • niedriges
GWP • COP

Hochtemperatur-Wärmepumpen mit Vorlauftemperaturen im Bereich von 100 bis 160 °C werden künftig zunehmend in industrielle Prozesse, wie z.B. Trocknung, Sterilisation und Verdampfung integriert. Diese Studie untersucht verschiedene Hydrofluorolefine (HFO) und Hydrochlorfluorolefine (HCFO) mit niedrigem GWP hinsichtlich ihrer Eignung als Kältemittel für die Anwendung in Hochtemperatur-Wärmepumpen.

High Temperature Heat Pump with HFO and HCFO refrigerants

high temperature heat pump • HFO •
HCFO • refrigerant • low GWP • COP

High temperature heat pumps with supply temperatures in the range of 100 to 160 °C will be more and more integrated into industrial processes such as drying, sterilisation and evaporation. This study examines various hydrofluoroolefins (HFO) and hydrochloroolefins (HCFO) with low GWP in terms of suitability for use as refrigerants in these systems.



Autoren

(v.l.o.): Cordin Arpagaus¹, Manuel Prinz¹, Frédéric Bless¹, Michael Uhlmann¹ (ohne Bild), Elias Büchel¹, Stefan Frei¹, Ralph Kuster¹, Jürg Schiffmann², Stefan S. Bertsch¹

¹ Institut für Energiesysteme IES, NTB Interstaatliche Hochschule für Technik Buchs, Schweiz

² Laboratory for Applied Mechanical Design, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Schweiz

Hochtemperatur-Wärmepumpe mit HFO- und HCFO-Kältemitteln

Einleitung

Hochtemperatur-Wärmepumpen (HTWP) mit Vorlauftemperaturen (Wärme-senkentemperaturen) im Bereich von 100 bis 160 °C werden in den kommenden Jahren zunehmend kommerzialisiert. Abbildung 1 zeigt eine Zusammenstellung von verschiedenen industriellen Wärmepumpen, die bereits heute auf dem Markt erhältlich sind [1]–[3]. Potenzielle Anwendungen für HTWP finden sich in verschiedenen industriellen Prozessen, wie Trocknung, Sterilisation, Dampferzeugung, Papierherstellung, Lebensmittelzubereitung, Wärmerückgewinnung oder Abwärmenutzung (Abbildung 2). Abwärme auf einem niedrigen Temperaturniveau kann effizient in nutzbare Hochtemperaturwärme (z.B. Prozesswärme) umgewandelt werden. Darüber hinaus eignen sich Multi-Temperatur-Wärmepumpensysteme zur Nutzung mehrerer Wärmequellen und -senken mit unterschiedlichen Temperaturniveaus, um die Systemeffizienz weiter zu erhöhen [4]. Trotz des großen ökologischen Potenzials gibt es noch einige Hemmnisse für die weitere Verbreitung industrieller HTWP. Unter anderem werden folgende Gründe genannt:

- geringer Bekanntheitsgrad der technischen Möglichkeiten von HTWP bei Anwendern, Beratern, Investoren, Anlagenplanern, Herstellern und Installateuren, etc.
- mangelndes Wissen über die Integration von HTWP in bestehende industrielle Prozesse,
- zu lange Amortisationszeiten, die grösser sind als bei gas- oder ölbefeuerten Kesselanlagen,
- Mangel an verfügbaren Kältemitteln im Hochtemperaturbereich mit niedrigem Treibhauspotenzial (GWP),
- fehlende Langzeiterfahrung mit Pilot- und Demonstrationsanlagen.

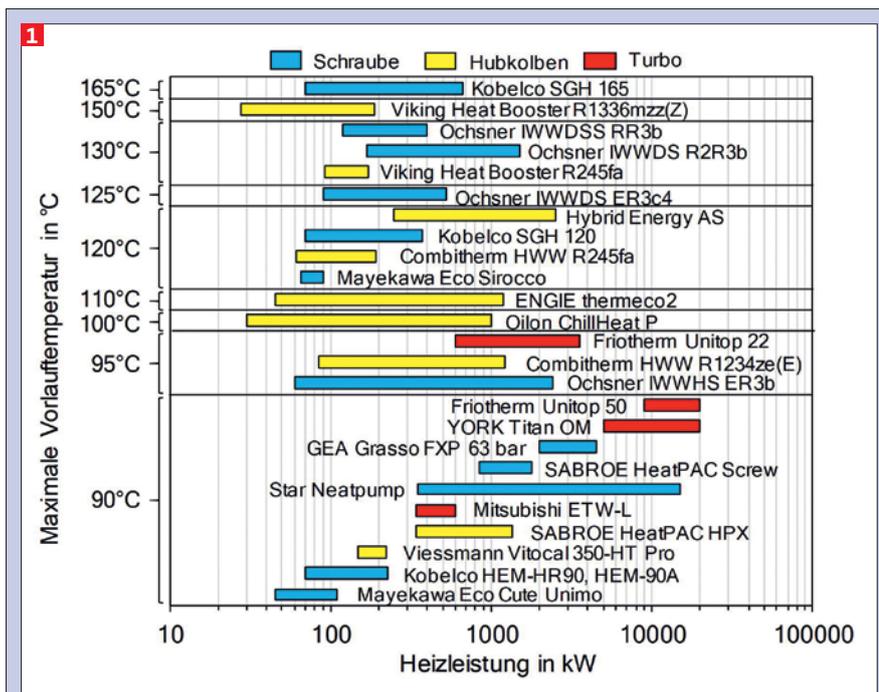
Im Bereich der Technologieentwicklung von HTWP gibt es eine hohe Forschungsaktivität auf internationaler Ebene. Die Hauptforschungsziele sind die Erweiterung der Quellen- und Senkentemperaturen auf höhere Niveaus, die Verbesserung der Wärmepumpeneffizienz (COP), die Erprobung neuer umweltfreundlicher Kältemittel, und insbesondere der Scale-up vom Labor- in den Industriemasstab. Mit

Verschärfung der F-Gas-Verordnung dürfen bis 2022 nur noch Kältemittel mit einem niedrigen Treibhauspotenzial (GWP kleiner als 150) in neuen Wärmepumpen für den gewerblichen Einsatz verwendet werden. Die treibhauswirksamen HFKW-Kältemittel R245fa und R365mfc (GWP von 858 und 804) werden deshalb in den meisten Industrieländern einem „Phase-down“ (d.h. Reduktion von Produktion und Verbrauch) unterzogen. Ersatzkältemittel werden zurzeit entwickelt und erforscht (Abbildung 3).

Natürliche Kältemittel wie Wasser (R718) [5]–[7] oder Kohlenwasserstoffe wie R600 [8]–[10] und R601 [11] sind vielversprechende, umweltfreundliche Ersatzstoffe. Allerdings sind spezielle Ausführungen des Wärmepumpenzyklus mit mehrstufiger Verdichtung (z.B. Brüdenrekompensation) oder ausgeklügelte Sicherheitsmassnahmen aufgrund der Brennbarkeit nötig, was die Systemkosten erhöhen kann.

In den letzten Jahren wurden verschiedene Hydrofluorolefine (HFO) und Hydrochlorfluorolefine (HCFO) entwickelt, welche sehr niedrige GWPs aufweisen, nicht brennbar sind und ein großes Potenzial für den Einsatz als Kältemittel in HTWP haben. Die thermodynamischen Eigenschaften dieser synthetischen Kältemittel erlauben einen Wärmepumpenbetrieb bei Kondensationstemperaturen von 140 bis zu 160 °C [12], [13]. Einige experimentelle Forschungsarbeiten berichten über neue Kältemittel, geben jedoch keine Informationen über deren chemische Zusammensetzung, wie LG6 [14], ÖKO1 (enthält R245fa) [15], ECO3 (enthält R245fa) [16], [17], HT125 [18], BY-4 [19] oder BY-5 [20]. Die meisten experimentell untersuchten Wärmepumpen-Kreisläufe sind einstufig. Einzelne Studien untersuchten zweistufige Zyklen [8] oder Kreisläufe mit zusätzlichen Unterkühlern zur kombinierten Warmwasserbereitung [10], [16]. Die experimentell erreichten COPs in diesen Laboranlagen reichen von etwa 5,7 bis 6,5 bei 30 K Temperaturerhub (zwischen Quelle und Senke) und 2,2 bis 2,8 bei 70 K [1], [2].

Dieser Beitrag untersucht die HFOs R1336mzz(Z) und R1234ze(Z) sowie die HCFOs R1233zd(E) und R1224yd(Z) auf deren Eignung in HTWP und vergleicht



Auswahl an kommerziell erhältlichen industriellen HTWP, sortiert nach maximaler Vorlauftemperatur (Wärmesenktemperatur) und Heizleistung [2].



Beispiele industrieller Prozesse für den Einsatz von Hochtemperatur-Wärmepumpen mit Vorlauftemperaturen von 100 bis 160°C [3].

die Leistungszahl (COP) und die volumetrische Heizleistung (VHC) mit den Kältemitteln R365mfc und R245fa bei unterschiedlichen Kondensationstemperaturen und Temperaturhuben. Darauf basierend wurde eine einstufige Laboranlage mit internem Wärmetauscher (IHX) entwickelt und aufgebaut. Mit dieser HTWP können verschiedene Kältemittel bei Quellentemperaturen von 40 bis 80°C und Vorlauftemperaturen von 80 bis 150°C getestet werden. Die HTWP erreicht eine Heizleistung von circa 5 bis 10 kW und arbeitet mit einem

drehzahlvariablen Hubkolbenverdichter. Ein stufenlos zuschaltbarer IHX gewährleistet eine ausreichende Überhitzung des Kältemittels und dient zur Effizienzerhöhung des Wärmepumpenkreislaufs. Das Systemdesign, die theoretischen Simulationen und die ersten experimentellen Testergebnisse mit dem HCFO-Kältemittel R1233zd(E) werden in diesem Beitrag vorgestellt.

Kältemittel Eigenschaften

Abbildung 3 vergleicht die wesentlichen Eigenschaften der Kältemittel

R1336mzz(Z), R1234ze(Z), R1233zd(E), R1224yd(Z) und R514A.

R1336mzz(Z) hat eine hohe kritische Temperatur von 171,3°C bei einem kritischen Druck von 29,0 bar. Dies erlaubt hohe Kondensationstemperaturen bis 160°C. Die Sicherheitsklasse ist A1 (nicht brennbar) und das GWP liegt bei 2. Das Ozonabbaupotenzial (ODP) ist 0 und die Lebensdauer in der Atmosphäre beträgt nur 22 Tagen [21]. Chemours vermarktet R1336mzz(Z) seit 2018 unter der Marke Opteon™ MZ. Das Kältemittel ist thermisch bis 250°C stabil und eignet sich für Organic-Rankine-Zyklen und Anwendungen zur Wärmerückgewinnung und Dampferzeugung [22]–[25]. Laboruntersuchungen haben gezeigt, dass die Materialverträglichkeit gegenüber Kupfer und Stahl ähnlich gut ist wie bei R245fa. Als Schmiermittel wird hochviskoses Polyolesteröl (POE) empfohlen, da es über weite Temperaturbereiche und Zusammensetzungen vollständig mischbar ist.

Relativ wenig Informationen sind über das Kältemittel R1234ze(Z) bekannt, das eine kritische Temperatur von 150,1°C und einen kritischen Druck von 35,3 bar aufweist [26]. Das GWP ist < 1 [21] und seine Brennbarkeit ist mit A2L bewertet [27]. R1234ze(Z) wird als vielversprechender „Drop-in“-Ersatz für R114 in HTWP-Anwendungen angesehen [28].

R1233zd(E) mit einer kritischen Temperatur von 165,5°C und einem kritischen Druck von 35,7 bar ist als Solstice®zd von Honeywell oder als Forane®HTS 1233zd von Arkema erhältlich und wird für HTWP-Anwendungen empfohlen. Obwohl das Kältemittel R1233zd(E) ein Chlor-Atom enthält, ist das ODP aufgrund der kurzen atmosphärischen Lebensdauer von 40,4 Tagen extrem klein (0,00034) [29].

R1224yd(Z) ist ein weiteres nicht brennbares (A1) HCFO-Kältemittel, das für den Einsatz in Wärmepumpen für die Abwärmerückgewinnung entwickelt wurde. AGC Chemicals (Asahi Glass) vertreibt das Kältemittel als Amolea®1224yd [30]. Mit einem ODP von fast Null (0,00012, atmosphärische Lebensdauer von 21 Tagen) und einem GWP < 1 führt R1224yd(Z) diesbezüglich zu geringen Umweltbelastungen. Die physikalischen Eigenschaften liegen nahe an R245fa und R1233zd(E). Darüber hinaus ist es auch mit den gängigsten Metallen, Kunststoffen und Elastomeren kompatibel und mit POE Ölen mischbar.

Auswahl des Zyklus

Um den thermodynamischen Wirkungsgrad der ausgewählten Kältemittel zu vergleichen, wurde eine Simulation für einen idealisierten Wärmepumpenzyklus durchgeführt. Abbildung 4 veranschaulicht die verschiedenen thermodynamischen Zustände und den Kreislauf des aufgebauten Modells. Da die Kältemittel eine stark überhängende Sattdampfline im log(p)-h-Diagramm), ist eine ausreichend hohe Überhitzung notwendig, um eine trockene Verdichtung zu gewährleisten. Ein IHX ist ein einfaches Konzept, um die erforderliche Überhitzung zu realisieren und gleichzeitig die Flüssigkeit nach der Kondensation weiter zu unterkühlen. Dieser Wärmepumpenzyklus bietet zudem eine einfache Konfiguration und erfordert nur eine minimale Anzahl von Gerätekomponenten. Die minimale Überhitzung hängt vom Kältemittel, den Verflüssigungs- und Verdampfungstemperaturen sowie dem isentropen Verdichterwirkungsgrad ab. R1233zd(E) und R245fa benötigen weniger als 10 K minimale Überhitzung [9], während R1336mzz(Z) für einen 40 K Temperaturhub mindestens 11 K Überhitzung benötigt (basierend auf theoretischer Betrachtung und isentroper Kompression $\eta_{is} = 1$) [30].

Simulationsmodell

Das Simulationsmodell wurde in der Software EES (V10.268) [31] mit folgenden Annahmen erstellt:

- Konstanter isentroper Wirkungsgrad des Verdichters von $\eta_{is} = 0.7$
- 5 K Überhitzung am Verdichtereinlass ($\Delta T_{SH,I} = 5 \text{ K}$) für R1233zd(E), R1234ze(Z) und R245fa
- 5 K Überhitzung am Verdichterausgang ($\Delta T_{SH,II} = 5 \text{ K}$) für R365mfc, R1336mzz(Z) und R1224yd(Z)
- 5 K Unterkühlung ($\Delta T_{SC} = 5 \text{ K}$)
- 5 K minimale Temperaturdifferenz innerhalb des IHX zwischen den Zustandspunkten 6 und 4 ($\Delta T_{IHX} = T_6 - T_4 = 5 \text{ K}$)
- Keine Druckverluste in den Komponenten außer im Expansionsventil (isenthalpe Expansion, $h_5 = h_4$)
- Keine Wärmeverluste an die Umgebung

Der COP und der VHC wurden nach Gl. (1) und (2) für einen Kondensationstemperaturbereich zwischen 60 und 200 °C bei einem fixen Temperaturanstieg von 70 K berechnet:

3

Typ	Kältemittel	Formel	T_{krit} in °C	p_{crit} in bar	Sdp. in °C	ODP	GWP ₁₀₀	SG
HFO	R1336mzz(Z) ^a	CF ₃ CH=CHCF ₃ (Z)	171.3	29.0	33.4	0	2	A1
	R1234ze(Z) ^b	CF ₃ CH=CHF(Z)	150.1	35.3	9.8	0	<1	A2L
HCFO	R1233zd(E) ^c	CF ₃ CH=CHCl(E)	166.5	36.2	18.4	0.00034	1	A1
	R1224yd(Z) ^d	CF ₃ CF=CHCl(Z)	155.5	33.3	14.0	0.00012	<1	A1
HFKW (Vergleich)	R365mfc ^e	CF ₃ CH ₂ CF ₂ CH ₃	186.9	32.7	40.2	0	804	A2
	R245fa ^f	CHF ₂ CH ₂ CF ₃	154.0	36.5	15.1	0	858	B1

HFO

R1336mzz(Z) R1234ze(Z)

HCFO

R1233zd(E) R1224yd(Z)

R514A: azeotropes Gemisch
 $T_{bub} = 176.4^\circ\text{C}$
 $p_{krit} = 29.3 \text{ bar}$
 $Sdp. = 34.0^\circ\text{C}$
 $ODP = 0.00006$
 $GWP < 2$
B1

R1336mzz(Z) (74.7%) + R1130(E) (25.3%)

Bemerkungen:

- ODP Basis R11=1.0 (UNEP, 2017)
- GWP₁₀₀ mit 100-Jahre Zeithorizont: Basis CO₂=1.0, IPCC 5th (Myhre et al. 2013) und F-Gase-Verordnung No 517/2014 (EU, 2014)
- Sicherheitsgruppe (SG) gemäss (ASHRAE, 2016)
- ^aOpteon™ MZ von Chemours, ^bFukuda et al. (2014) [27], ^cSolstice®zd von Honeywell, ^dAMOLEA®1224yd von AGC Chemicals, ^eSolkane®365mfc von Solvay, ^fGenetron® 245fa von Honeywell

Eigenschaften von HFO- und HCFO-Kältemitteln, welche für die HTWP-Anwendung geeignet sind. SG: Sicherheitsgruppe [34], ODP [35], GWP₁₀₀ [21], Sdp.: Siedepunkt bei 1,013 bar, ^aOpteon™ MZ und R514A (Opteon™XP30) von Chemours, ^bFukuda et. al. (2014) [27], ^cSolstice®zd von Honeywell, ^dAMOLEA®1224yd von AGC Chemicals, ^eSolkane®365mfc von Solvay, ^fGenetron® 245fa von Honeywell.

$$VHC = \rho_1(h_2 - h_3) \quad \text{(Gl. 1)}$$

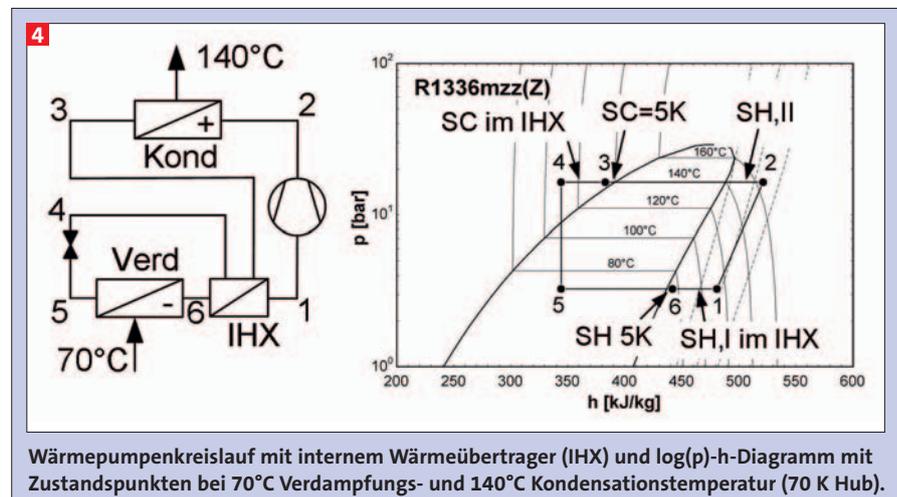
$$COP = (h_2 - h_3)/(h_2 - h_1) \quad \text{(Gl. 2)}$$

Die volumetrische Heizleistung (VHC) beschreibt die erzeugte Wärmeleistung pro verarbeitetem Volumen an Kältemittelsaugdampf. Sie bestimmt die Verdichtergröße und beeinflusst den experimentell erreichbaren COP. Die thermodynamischen Eigenschaften der Kältemittel stammen aus der Flüssigkeitsdatenbank von EES [31], die Daten von R1224yd(Z) aus der Literatur [32].

Simulationsresultate

Abbildung 5 (A) zeigt die simulierten COPs des Wärmepumpenkreislaufs mit

den verschiedenen Kältemitteln in Abhängigkeit der Kondensationstemperatur bei einem konstanten Temperaturhub von 70 K. Die COP-Kurven weisen ein Optimum auf, das etwa 40 bis 60 K unter der kritischen Temperatur des jeweiligen Kältemittels liegt. Die optimalen Verflüssigungstemperaturen für R1234ze(Z), R1224yd(Z) und R1233zd(E) betragen etwa 100 bis 120 °C. R365mfc bietet den höchsten COP aller Kältemittel bei Kondensationstemperaturen über 110 °C mit einem maximalen COP von etwa 3,2. R245fa weist die niedrigsten COPs aller Kältemittel auf. Über 80 °C steigen die COPs der HFO- und HCFO-Kältemittel gegenüber R245fa an, was für HTWP-Anwendungen vielversprechend ist. Die



1 Simulationsergebnisse des Wärmepumpenzyklus bei konstanten Temperaturbedingungen mit $\Delta T_{Hub} = 30\text{ K}$ ($T_{Evap}/T_{Kond} = 60^\circ\text{C}/90^\circ\text{C}$) und $\Delta T_{Hub} = 70\text{ K}$ ($T_{Evap}/T_{Kond} = 60^\circ\text{C}/130^\circ\text{C}$).

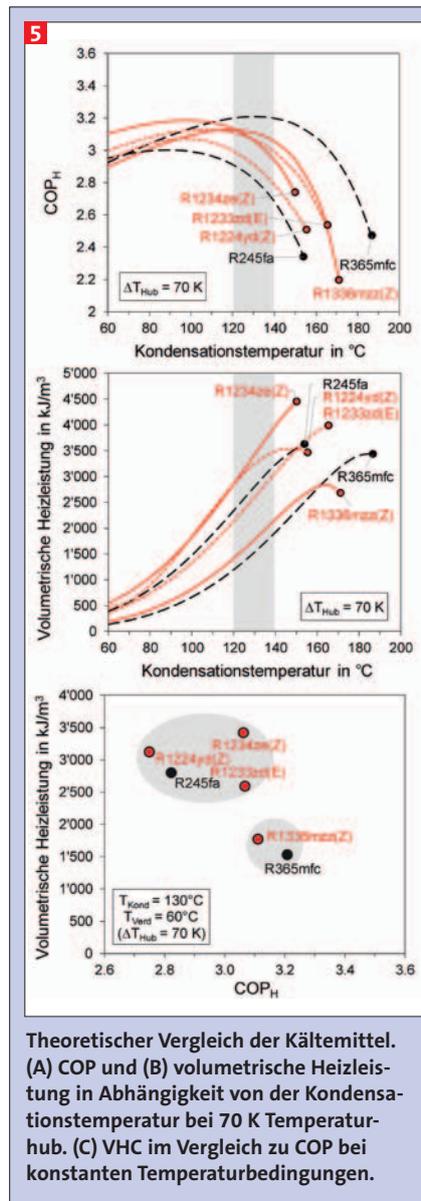
Kältemittel	$\Delta T_{Hub} = 30\text{ K}$ ($T_{Evap}/T_{Kond} = 60^\circ\text{C}/90^\circ\text{C}$)								$\Delta T_{Hub} = 70\text{ K}$ ($T_{Evap}/T_{Kond} = 60^\circ\text{C}/130^\circ\text{C}$)							
	$\Delta T_{SH,I}$ [K]	$\Delta T_{SH,II}$ [K]	p_{Evap} [bar]	p_{Kond} [bar]	p_{Ratio} [-]	T_2 [$^\circ\text{C}$]	COP [-]	VHC [kJ/m^3]	$\Delta T_{SH,I}$ [K]	$\Delta T_{SH,II}$ [K]	p_{Evap} [bar]	p_{Kond} [bar]	p_{Ratio} [-]	T_2 [$^\circ\text{C}$]	COP [-]	VHC [kJ/m^3]
R1233zd(E)	5	6.3	3.9	8.3	2.1	96.3	7.91	3'318	5	6.2	3.9	19.1	4.9	136.2	3.07	2'594
R1234ze(Z)	5	12.8	5.2	10.8	2.1	102.8	7.86	4'284	5	21.2	5.2	24.6	4.8	151.2	3.06	3'426
R245fa	5	4.5	4.6	10.1	2.2	94.5	7.74	3'926	5	3.0	4.6	23.4	5.1	133.0	2.82	2'808
R365mfc	10.6	5	2.0	4.6	2.3	95	8.03	1'897	21.1	5	2.0	11.4	5.8	135	3.21	1'536
R1336mzz(Z)	10.7	5	2.4	5.6	2.3	95	7.99	2'268	20.9	5	2.4	13.5	5.5	135	3.11	1'779
R1224yd(Z)	6.7	5	4.4	9.3	2.1	95	8.05	3'602	6.4	5	4.4	21.1	4.8	135	2.91	3'247

fallenden Zweige der COP-Kurven sind mit der Verengung des Zweiphasengebiets verbunden und der Endpunkt entspricht der kritischen Temperatur des jeweiligen Kältemittels.

Abbildung 5 (B) vergleicht die verschiedenen VHCs für die ausgewählten Kältemittel. Die VHC-Kurven nehmen mit der Kondensationstemperatur zu, was einem höheren Verdampfungsdruck (bei konstantem Temperaturhub) und damit einer höheren Saugdampfdichte entspricht. In der Nähe des kritischen Punktes neigen die VHCs aufgrund der abnehmenden latenten Wärme im Kondensator zu verflachen. Höhere VHC-Werte sind vor allem für Verdrängerkompressoren (z.B. Kolben und Schrauben) von Vorteil, da sie bei gegebener Leistung ein geringeres Hubvolumen und damit geringere Baugrößen und Investitionskosten erfordert. Für Temperaturen über 120°C bietet R1234ze(Z) die höchsten VHCs unter den untersuchten Kältemitteln. Im Vergleich dazu erscheinen R1224yd(Z), R245fa und R1233zd(E) vielversprechend mit VHC-Werten im Bereich von 2'500 bis 3'400 kJ/m^3 bei 130°C (und 70 K Hub). Die VHC-Werte von R1336mzz(Z) sind vergleichbar mit R365mfc und etwa 58% niedriger als R245fa, was zu einem größeren Verdichter und Wärmepumpenanlage (z.B. Verrohrung, Wärmeübertrager) führt.

Abbildung 5 (C) vergleicht die berechneten VHCs und COPs der verschiedenen Kältemittel bei festen Temperaturbedingungen. Für R365mfc ist das Kältemittel R1336mzz(Z) der nächste „Drop-in“-Ersatzstoff, da dessen COP und VHC nahezu identisch sind (circa 3% niedrigerer COP und 16% höhere VHC). R1224yd(Z), R1234ze(Z) und R1233zd(E) liegen näher an R245fa.

Tabelle 1 listet die simulierten Werte einschließlich der Heißgastemperatur (T_2), der Druckverhältnisse (p_{Ratio}) und der Drücke bei $60^\circ\text{C}/90^\circ\text{C}$ und $60^\circ\text{C}/130^\circ\text{C}$ Verdampfungs- und Kondensationstem-



peratur auf. R1234ze(Z) weist die höchsten Verdichteraustrittstemperaturen auf, was für die Verdichter- und Ölstabilität entscheidend ist. Um die Auswirkungen der relativ hohen Verdichteraustrittstemperaturen zu mildern, wären einige Modifikationen am Kompressor erforderlich

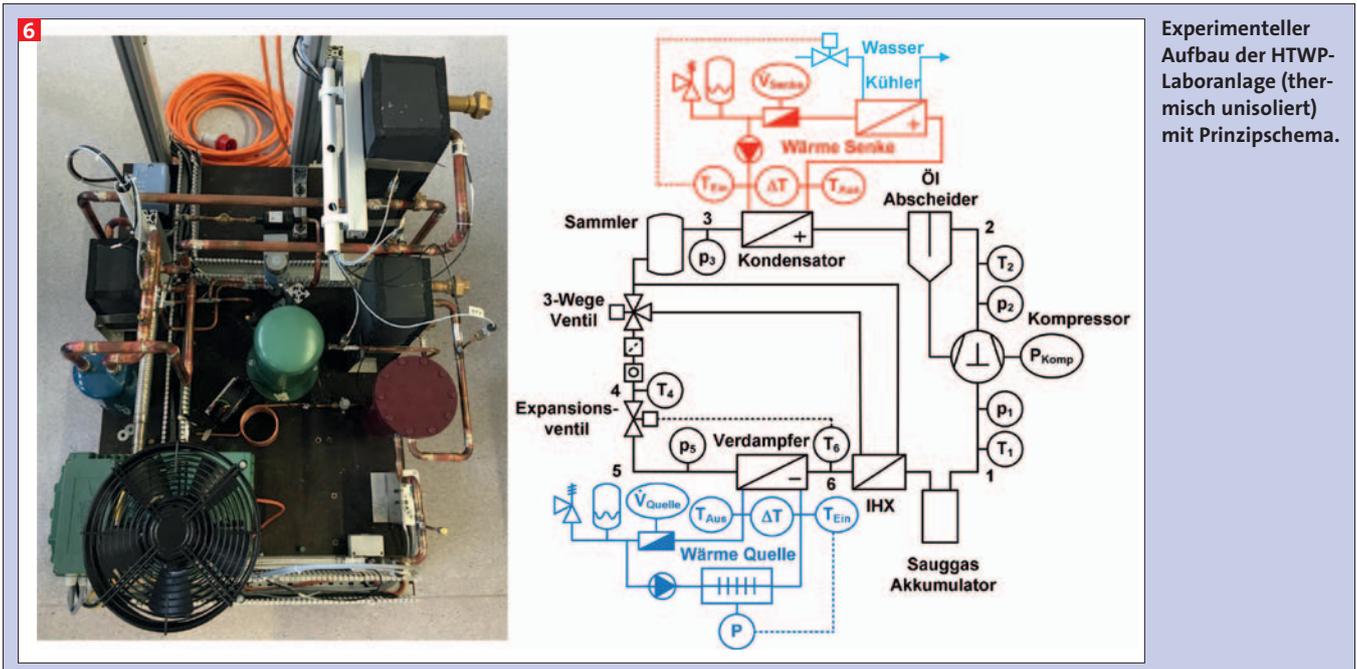
(z.B. Kühlung). Die berechneten Druckverhältnisse von 4,8 bis 5,8 sind mit herkömmlichen Verdrängerkompressoren erreichbar. Insgesamt deutet die Zyklusanalyse darauf hin, dass es bei der Auswahl eines geeigneten Kältemittels für HTWP-Anwendungen einen Kompromiss zwischen Effizienz (hoher COP) und spezifischer Heizleistung (hohe VHC) gibt.

Experimenteller Aufbau

Die Abbildungen 6 und 7 veranschaulichen den Aufbau der HTWP-Laboranlage mit dem Prinzipschema und den beiden Hydraulikkreisläufen für die Wärmequelle und -senke. In Tabelle 2 sind die Hauptkomponenten des HTWP-Systems mit den eingebauten Sensoren und deren Messgenauigkeiten aufgelistet. Alle verwendeten Komponenten sind handelsübliche Standardkomponenten ohne Modifikationen.

Der Wärmequellenkreislauf simuliert potenziell verfügbare Abwärme von 40 bis 80°C aus einem industriellen Prozess und beinhaltet eine steuerbare elektrische Heizung, eine Wasserpumpe mit regelbarem Volumenstrom, ein Ausdehnungsgefäß mit Sicherheitsventil und ein Entlüftungsventil. Die Wärmesenke simuliert eine mögliche Anwendung (z.B. Dampferzeugung oder Trocknungsprozess) und enthält eine Wasserpumpe, einen Coriolis-Durchflussmesser, ein Ausdehnungsgefäß und einen Wasserkühler, um die erzeugte Wärme an die Umgebung abzugeben. In beiden Hydraulikkreisläufen wird Wasser mit einem Systemdruck von 3 bis 5 bar verwendet, um die Dampfbildung innerhalb der Kreisläufe zu verhindern.

Ein halbhermetischer Kolbenverdichter mit variabler Drehzahl treibt die HTWP an. Ein externer Frequenzumrichter passt die Verdichterdrehzahl innerhalb der zulässigen Grenzen an (30 bis 60 Hz entspricht 870 bis 1'750 U/min). Ein integrierter Temperatursensor verhindert eine Überhitzung der Motorwicklungen.



Experimenteller Aufbau der HTWP-Laboranlage (thermisch unisoliert) mit Prinzipschema.

Die Abschalttemperatur liegt bei circa 110 °C. Der Ventilator des Kompressors wurde während der Experimente ausgeschaltet. Als Kältemittel wurde R1233zd(E) (Solstice®zd von Honeywell) verwendet, da es nicht brennbar (A1) und eine hohe kritische Temperatur von 166,5 °C aufweist. Zudem ist es erwerbbar (etwa 50 Euro pro kg) und hat ein niedriges GWP von 1. Die physikalischen Eigenschaften und die theoretische Heizleistung sind vergleichbar mit R245fa (siehe Simulationsresultate). Die Füllmenge beträgt 4,2 kg.

Auf der Druckseite ist ein Ölabscheider installiert, der das Öl auffängt und über ein Kühlrohr an den Kompressor zurückleitet. Um eine ausreichende Schmierung bei den hohen Betriebstemperaturen zu erreichen, wird ein POE Öl mit einer Viskosität von 170 mm²/s bei 40 °C verwendet. Ein Flüssigkeitsbehälter dient als Kältemittelsammler nach der Kondensation.

Die eingesetzten Wärmeübertrager (Kondensator, Verdampfer, IHX) sind kompakte Plattenwärmeübertrager mit niedrigem Druckabfall. Die eigentliche HTWP besteht aus einem einfachen Wärmepumpenzyklus mit einem internen Wärmeübertrager (IHX). Der IHX überträgt die Wärme des heißen, flüssigen Kältemittels nach dem Kondensatoraustritt an das Sauggas und erhöht damit die Sauggastemperatur (T₁) und sorgt für eine ausreichende Überhitzung. Die Überhitzung für die Regelung des Expansionsventils wird vor dem IHX (bzw. nach dem Verdampfer) gemessen.

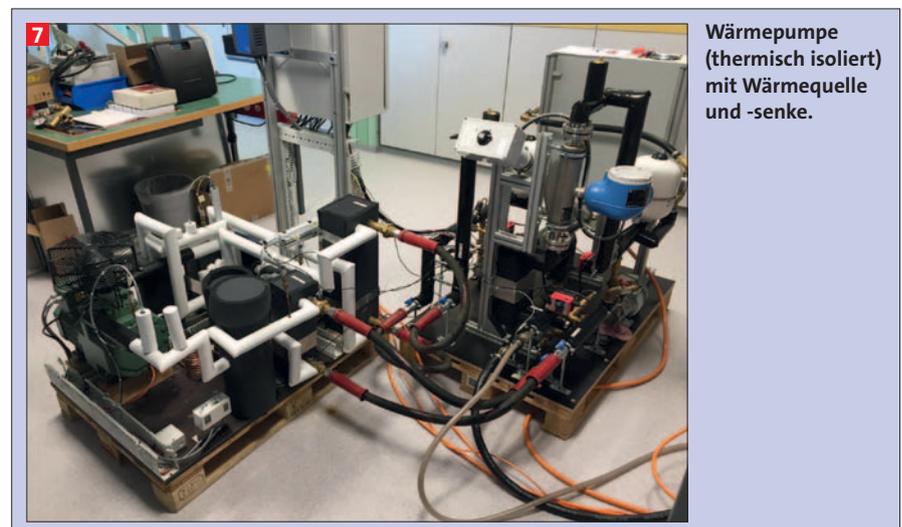
Der Kältemittelmassenstrom durch den IHX kann über den Öffnungsgrad eines 3-Wege-Ventils stufenlos eingestellt werden. Eine Einstellung von 0 % IHX entspricht dem Betrieb eines einfachen Wärmepumpenzyklus, während 100 % den IHX vollständig in den Zyklus integriert. Ein Sauggasakkumulator (SLA) verhindert das direkte Einsaugen von flüssigem Kältemittel in den Verdichter. Die Kupferrohre und die Kreislaufkomponenten sind mit Armaflex HT isoliert (bis max. 150 °C beständig).

Die Temperaturen werden mit Thermoelementen (Typ K, Klasse 1) gemessen, die in einem Silikonölbad von 20 bis 110 °C mit einer Genauigkeit von ± 0,1 K kalibriert wurden. An den Ein- und Ausgängen der Wärmepumpe sind Thermo-

elemente mit Differenztemperaturmessung installiert. Der Durchflussmesser im Senkenkreislauf ist ein kalibrierter Coriolis-Sensor (Promass 300 F) mit einer Messabweichung ± 0,05 %. Ein Leistungssensor misst die elektrische Leistungsaufnahme des Kompressors mit einer Genauigkeit von ± 3 %. Ein CompactRIO® von National Instruments (cRIO-9022 mit 8 Karten-Steckplätzen) in Kombination mit LabVIEW™2017myRio dient zur Datenerfassung und Steuerung des Versuchsaufbaus mit einer Abtastzeit von 1 Sekunde.

Testverfahren

Nach dem Aufheizen des Wärmepumpensystems auf einen bestimmten Betriebspunkt und dem Erreichen der stati-



Wärmepumpe (thermisch isoliert) mit Wärmequelle und -senke.

2 Komponenten und Instrumentierung der HTWP-Laboranlage.				
	Komponente	Modell	Hersteller	Beschreibung (max. zulässiger Druck, Temperatur), Messbereich und Genauigkeit
Hochtemperatur-Wärmepumpe	Kompressor	2DES-3Y New Ecoline	Bitzer	13.4 m ³ /h bei 50 Hz (1'450 rpm), POE Öl: Reniso Triton SE170
	Frequenzumrichter	Vacon 100	Vacon	30 bis 60 Hz Einstellung (870 bis 1'740 rpm)
	Kondensator	B8LASHx30/1P-SC-M	SWEP	Plattenwärmetauscher, 0.708 m ²
	Verdampfer	B25THx30/1P-SC-S	SWEP	Plattenwärmetauscher, 1.76 m ²
	Interner Wärmeübertrager (IHx)	B5THx16/1P-SC-M	SWEP	Plattenwärmetauscher, 0.168 m ²
	Ölabscheider	Coalecent 922M	Temprite	Öl Volumen 0.4 L (max. 160 °C, 45 bar)
	Trocknenfilter	Multiplex 083	Hansa	Molekularsieb 3Å und Aluminiumoxid (max. 120 °C, 60 bar)
	Schauglas	SGP 10S N	Danfoss	Mit Trocken-/Feuchtigkeitsanzeige (max. 80 °C, 52 bar)
	Flüssigkeitsbehälter	F556	Bitzer	Volumen 5.6 L (max. 120 °C, 33 bar)
	Sauggasakkumulator (SLA)	FA-22	ESK Schultze	Volumen 3.5 L (max. 100 °C, 28 bar)
	Expansionsventil (EXV)	MVL661.15-0.4	Siemens	K _{vs} = 0.4 m ³ /h, Magnetantrieb (max. 140 °C, 45 bar)
	3-Wege-Ventil	M3FK15LX15	Siemens	K _{vs} = 1.5 m ³ /h, Magnetantrieb (max. 120 °C, 32 bar)
	Sicherheitsdruckschalter	KP17WB	Danfoss	32 bar (Hochdruck) und 0.7 bar (Niederdruck) Einstellungen
Hydraulische Kreisläufe (Wärmequelle/-senke)	Elektrische Heizung	12R104-01	Backer ELC	Rohrmodell, Heizleistung 10 kW (max. 110 °C)
	Wasserpumpen	HT-AY-2251-PM.0005	Speck Pumpen	Turbinenpumpen, 1'000 bis 4'000 rpm (max. 40 L/min, 180 °C)
	Frequenzumrichter	Vacon 20	Vacon	30 bis 60 Hz Einstellung
	Ventile	NEBM24.2-05	Nenutec	2-Wege-Kugelhähne, Stellglied modulierend (max. 80 °C)
	Wasserkühler	WP4.24 (GBS400H-24)	GEA WTT/Kelvion	Plattenwärmetauscher 0.77 m ² (max. 31 bar)
	Ausdehnungsgefäße	VS8	Solardirekt24	Volumen 8 L, mit EPDM Membran (max. 140 °C, 10 bar)
	Sicherheitsabblaseventile	Solar 253	Caleffi Solar	Membransicherheitsventile (max. 160 °C, 6 bar)
	Druckmessgerät	232.50	WIKA	(max. 200 °C, 10 bar)
	Entlüftungsventile	SV50	Solardirekt24	(max. 180 °C, 10 bar)
Sensoren	Drucksensoren	PAA-21Y (piezoelektrisch)	Keller	0 bis 5, 10, und 50 bar (max. 120 °C), max. 1.5% vom Messbereich
	Thermoelemente	Typ K (Klasse 1)	Alphasol Tec	-25 to +400 °C, ± 1.5 K (Absolut), ± 0.1 K (Differenz)
	Leistungssensor	ITL-101	Infratek	0 bis 15 kW Bereich, 0,2% vom Messbereich + 0,1% vom Messwert
	Durchflussmessgerät	Promass F300 (Coriolis)	Endress + Hauser	0 bis 1'300 kg/h (max. 180 °C), Messabweichung ± 0,05 %

onären Prozessbedingungen wurde die HTWP für mehrere Minuten im stationären Zustand betrieben. Mittelwerte wurden berechnet und für die Datenanalyse verwendet. Die Eintrittstemperatur der Wärmequelle wurde zwischen 40 und 80 °C und die Senkentemperatur zwischen 70 und 150 °C variiert. Die elektrische Heizung steuert die Eintrittstemperatur der Wärmequelle ($T_{Quelle, Ein}$) und ein Regelventil am Eingang des Wasserkühlers die Eintrittstemperatur der Senke ($T_{Senke, Ein}$) in den Kondensator (beides durch PI-Regelungen in LabVIEW). Nach Erreichen der gewünschten Wärmequellen- und -senktemperaturen wurden die Drehzahlen der Wasserpumpen (bzw. die Massenströme) in den beiden Hyd-

raulikkreisläufen manuell angepasst, sodass eine Wärmequellenheizung von $3,0 \pm 0,1$ K und einer Senkenheizung von $5,0 \pm 0,1$ K (in Anlehnung an Norm DIN EN 14511) entsteht. Das Expansionsventil steuert die Überhitzung nach dem Verdampfer (vor dem IHX) mittels PI-Regelung in LabVIEW. Für alle Experimente wurde eine Überhitzung nach dem Verdampfer (vor dem IHX) (ΔT_{SH}) von 5 K eingestellt (siehe Gl. 3). Die Flüssigkeitsunterkühlung (ΔT_{SC}) nach dem Kondensator wurde mit der Gleichung (4) berechnet. Der COPH der HTWP und der Gütegrad (η_{2nd}) wurden durch die Gleichungen (5) und (6) ermittelt:

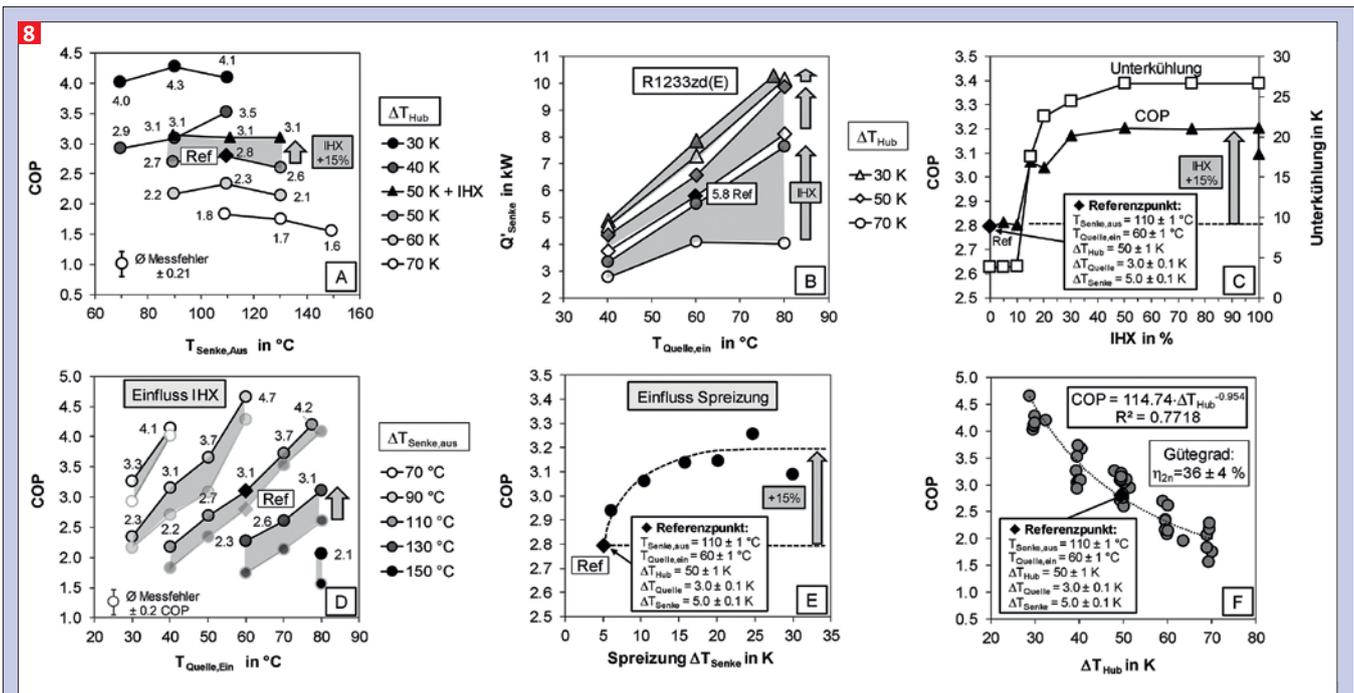
$$\Delta T_{SH} = T(p_5) - T_6 \quad (\text{Gl. 3})$$

$$\Delta T_{SC} = T(p_3) - T_4 \quad (\text{Gl. 4})$$

$$COP_H = \dot{Q}_{Senke} / P_{comp} = (\dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O}(T) \cdot \Delta T_{Senke}) / P_{Komp} \quad (\text{Gl. 5})$$

$$\eta_{2nd} = COP_H / COP_{Carnot} \quad \text{mit} \quad COP_{Carnot} = T_{Senke, Aus} / (T_{Senke, Aus} - T_{Quelle, Ein}) \quad (\text{Gl. 6})$$

wobei \dot{m}_{H_2O} dem Wasserdurchfluss und ΔT_{Senke} der Temperaturspreizung bzw. -differenz zwischen Ausgang und Eingang der Wärmesenke entspricht. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität von Wasser $c_{p,H_2O}(T)$ wurde gemäß Daten aus dem VDI-Wärmeatlas [33] angepasst. Zur Berechnung des COP wurde die vom Kompressor auf-



Experimentelle Resultate der untersuchten HTWP-Laboranlage mit Kältemittel R1233zd(E). (A) Betriebskennfeld des einfachen Wärmepumpenkreislaufs, (B) Heizleistung in Funktion der Quelltemperatur, (C) Einfluss des IHX auf den COP im Referenzpunkt (W60/W110), (D) Betriebskennfeld des Wärmepumpenkreislaufs mit und ohne IHX, (E) Effizienzsteigerung durch Temperaturspreizung auf der Senkenseite, (F) COP Messdaten vs. Temperaturhub (Quelle- zu Senkentemperatur) mit einem Gütegrad von $36 \pm 4\%$.

genommene elektrische Leistung (P_{Komp}) verwendet. Die elektrische Leistungsaufnahme der Steuerung der Wärmepumpenanlage (circa 110 W) und der Wasserpumpen in den Hydraulikkreisläufen (zwischen 0,25 bis 1,75 kW) sind bei der COP-Berechnung nicht berücksichtigt.

Ausgehend von einem Referenzpunkt (Ref) bei W60/W110 (50 K Temperaturhub) wurde mit einer Parameterstudie das Betriebskennfeld der Wärmepumpe ausgemessen. Der Einfluss des äußeren Temperaturhubs (30, 50 und 70 K) zwischen Wärmequelle und -senke ($\Delta T_{Hub} = T_{Senke,Aus} - T_{Quelle,Ein}$), der Temperaturspreizung auf der Senkenseite (5 bis 30 K) und des IHX (0 bis 100% Öffnungswinkel 3-Wege-Ventil) auf den COP und Gütegrad wurden untersucht.

Experimentelle Testergebnisse und Diskussion

Die wichtigsten Messergebnisse der Parameterstudie sind in den Abbildungen 8 (A) bis (F) veranschaulicht.

Abbildung 8 (A) zeigt den experimentell gemessenen COP der Laboranlage als Funktion der untersuchten Senkentemperaturen ($T_{Senke,Aus}$) bei unterschiedlichen Temperaturhuben von 30 bis 70 K. Am Referenzpunkt W60/W110 (50 K Hub) wurde ein COP von 2.8 gemessen. Die Messunsicherheit der Ergebnisse

liegt bei durchschnittlich ± 0.21 COP. Der COP steigt mit einem kleineren Temperaturhub gemäß der Carnot-Beziehung (Gl. 6). Die leicht abnehmende COP-Kurve bei 70 K Hub ist ein Resultat des schmalen Zweiphasenbereichs für die Kondensation nahe der kritischen Temperatur sowie der steigenden Wärmeverluste des Systems durch natürliche Konvektion und Strahlung bei erhöhten Temperaturen. Aus der Energiebilanz der Wärmepumpe lassen sich Wärmeverluste von etwa $21 \pm 7\%$ abschätzen ($\dot{Q}_{Verluste} \approx \dot{Q}_{Quelle} + P_{Komp} - \dot{Q}_{Senke}$). Damit besteht Optimierungspotenzial in der Dämmung (vor allem am Kompressor) und Raum für Effizienzsteigerungen.

Die Integration des IHX in den Wärmepumpenkreislauf führt zu einer Steigerung des COPs von etwa 15% gegenüber dem einfachen Wärmepumpenzyklus. Dies steht im Einklang mit anderen experimentellen Studien im Labor mit einem IHX und dem Kältemittel R1233zd(E), bei denen eine Effizienzsteigerung von 4 bis 10% und 19 bis 47% bei 35 K und 60 K Temperaturhub beobachtet wurde [12], [14].

Abbildung 8 (B) veranschaulicht die Heizleistung (\dot{Q}_{Senke}) in Funktion der Wärmequellentemperatur bei konstantem Temperaturhub. Die Heizleistung nimmt mit höherer Quelltemperatur

stetig zu (siehe Carnot's Beziehung Gl. 6). Bei den Referenzpunktbedingungen (Ref) beträgt die Heizleistung circa 5,8 kW und steigt beim Betriebspunkt W80/W110 bis auf etwa 10 kW. An dieser Stelle erreicht der Wärmepumpenaufbau seine physikalischen Kapazitätsgrenzen.

Abbildung 8 (C) zeigt den Einfluss des IHX auf den COP über den gesamten Öffnungsgrad von 0 bis 100% des 3-Wege-Ventils am Referenzpunkt (W60/W110). Im Vergleich zum einfachen Wärmepumpenzyklus (0% IHX) wird das Sauggas im IHX zusätzlich überhitzt und das flüssige Kältemittel stärker unterkühlt. Mit der Zuschaltung des IHX steigen sowohl die Sauggas- (T_1) und Heißgastemperaturen (T_2) als auch der COP aufgrund der höheren Heizleistung. Der variabel zuschaltbare IHX führt zu einer zusätzlichen Flexibilität bei der Überhitzungsregelung für zukünftige Anwendungen mit Kältemitteln, die hohe Überhitzungsanforderungen erfordern (stark überhängendes Nassdampfgebiet im $\log(p)$ -h-Diagramm).

Abbildung 8 (D) illustriert das gesamte Betriebskennfeld des Wärmepumpenkreislaufs mit und ohne IHX bei gleichen experimentellen Temperaturbedingungen. Die Effizienzsteigerung durch den Einsatz des IHX ist klar ersichtlich. Bei-

spielsweise erhöht sich der COP beim Betriebspunkt W80/W150 (70 K Hub) von 1.6 auf 2.1 oder im Referenzpunkt W60/W110 (50 K Hub) von 2.8 auf 3.1. Für den Betriebspunkt W80/W130 lagen die Saug- (T_1) und Heißgastemperaturen (T_2) bei 112 °C bzw. 161 °C und damit nahe der eingestellten Verdichtergrenze. Zu hohe Heißgastemperaturen werden durch die Abschalttemperatur des Verdichters begrenzt. Zum Vergleich berichteten Helminger et al. (2016) [12] über Senkentemperaturen von fast 160 °C mit dem HFO-Kältemittel R1336mzz(Z). COP-Werte von 2,7 wurden bei einem Temperaturhub von 45 K (Wärmequelle- zu Senkentemperatur) erreicht. Fleckl et al. (2015) [13] erzielten 150 °C mit einem COP von 2,4 und 70 K Temperaturhub (Kondensations- zu Verdampfungstemperatur).

Abbildung 8(E) zeigt den Einfluss einer höheren Senkenspreizung auf den COP als Beispiel für einen Aufwärmprozess. Mit steigendem Temperaturgleit von 5 auf 30 K (bei gleichbleibender Senkenaustrittstemperatur) verbessert sich die Wärmeübertragung im Kondensator und erhöht den COP um circa 15 %.

Abbildung 8(F) stellt die ermittelten COPs der gesamten Messdaten in Funktion des jeweiligen Temperaturhubs dar. Die COP-Werte nehmen mit höherem Temperaturhub tendenziell ab (gemäß Carnot-Beziehung Gl. 6) und liegen auf einer Kurve mit $36 \pm 4\%$ Gütegrad. Zum Vergleich berichteten Fleckl et al. (2015) [13] in einer Laboranlage mit R1336mzz(Z) über Gütegrade von rund 35 bis 50 %. Positive Auswirkungen auf den COP haben eine geringe Temperaturdifferenz zwischen Wärmequelle und -senke, ein Dauerbetrieb vorzugsweise unter Voll-Last und die gleichzeitige Nutzung von Wärme und Kälte aus der Wärmepumpe. Durch den zusätzlichen Nutzen des gleichzeitigen Kühlens lässt sich der Gesamt-COP fast verdoppeln ($COP_{H+K} = COP_H + COP_K = 2 \cdot COP_H - 1$).

Die experimentellen Messergebnisse der neu entwickelten HTWP-Laboranlage und dem Kältemittel R1233zd(E) haben folgende Optimierungspotenziale für weitere Untersuchungen aufgezeigt:

- Durch eine Verbesserung der Isolierung des HTWP-Systems und Reduzierung der Wärmeverluste bei erhöhten Temperaturen wird eine deutliche Effizienzsteigerung erreicht, da der COP mit geringeren Wärmeverlusten proportional steigt.

- Temperaturbeständige Kompressoren und Schmieröle sind entscheidende Komponenten für die weitere Entwicklung und Kommerzialisierung von HTWP-Anlagen.

- Die Durchführung weiterer Tests mit alternativen HFO- und HCFO-Kältemitteln mit niedrigem GWP, welche Senkentemperaturen über 150 °C zulassen (siehe Kältemittel Eigenschaften), sind anzustreben.

Schlussfolgerungen

Theoretische Simulationen eines einfachen Wärmepumpenzyklus mit verschiedenen HFO- und HCFO-Kältemitteln mit niedrigem GWP zeigen einen Kompromiss zwischen Effizienz (COP) und volumetrischer Heizleistung (VHC). R1336mzz(Z) wurde als nächster „Drop-in“-Ersatz für R365mfc identifiziert. Die Leistungszahlen von R1224yd(Z), R1234ze(Z) und R1233zd(E) liegen näher an R245fa. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde eine Hochtemperatur-Wärmepumpe (HTWP) im Labormassstab mit dem handelsüblichen HCFO-Kältemittel R1233zd(E) konzipiert, gebaut und getestet. Für den experimentellen Versuchsaufbau wurden Standardkomponenten verwendet. Die entwickelte HTWP ist einstufig, arbeitet mit einem Hubkolbenverdichter und enthält einen stufenlos regelbaren internen Wärmeübertrager (IHX) zur Überhitzung und Effizienzsteigerung. Der Einsatz des IHX erhöht die Effizienz im gesamten Betriebskennfeld im Vergleich zu einem einfachen Wärmepumpenzyklus deutlich (+15 %). Der Wärmepumpenkreislauf ist relativ einfach zu steuern. Die Grundfunktionalität der entwickelten Laboranlage ermöglicht die Überprüfung industrieller Prozessanwendungen (z. B. Trocknungsprozesse oder Dampferzeugung) bei Wärmequellentemperaturen von 40 bis 80 °C und Senkentemperaturen zwischen 70 und 150 °C. Im Referenzpunkt (W60/W110, 50 K Temperaturhub) wurde mit dem IHX im Wärmepumpenkreislauf ein COP von 3.1 erreicht. Die Leistungsdaten der HTWP konnten bei 30, 50 und 70 K Temperaturhub über das gesamte Betriebskennfeld bestimmt werden. Insbesondere wurde eine COP-Steigerung von 15 % durch Erhöhung der Senkenspreizung von 5 auf 30 K erreicht. Die Ergebnisse sind vielversprechend, da die entwickelte HTWP-Laboranlage die Erprobung weiterer HFO- und HCFO-Kältemittel wie R1336mzz(Z) und R1224yd(Z) in Zukunft ermöglicht. Wei-

tere Effizienzsteigerungen können durch die Reduzierung der Wärmeverluste bei erhöhten Temperaturen durch eine bessere Isolierung der Wärmepumpenkomponenten und -leitungen erreicht werden. Es ist mit einer weiteren Erhöhung des COP der Heizung zu rechnen.

Nomenklatur

COP	Coefficient of performance, Leistungszahl (–)
c_p	Spezifische Wärmekapazität (kJ/kg K)
ρ	Dichte (kg/m ³)
ΔT	Temperaturdifferenz (K)
GWP	Treibhauspotenzial (Global Warming Potential)
h	Spezifische Enthalpie (kJ/kg)
η_{nd}	Gütegrad
HCFO	Hydrochlorfluorolefin
HFKW	Fluorkohlenwasserstoff
HFO	Hydrofluorolefin
HTWP	Hochtemperatur-Wärmepumpe
ODP	Ozonabbauopotenzial
p	Druck (bar)
P	Elektrische Leistung (kW)
POE	Polyolesteröl
\dot{Q}	Heizleistung (kW)
Ref	Referenzbedingungen
SG	Sicherheitsgruppe
SLA	Sauggasakkumulator
T	Temperatur (°C)
VHC	Volumetrische Heizkapazität (kJ/m ³)
\dot{V}	Volumenstrom (m ³ /s)

Indizes

Aus	Austritt
Ein	Eintritt
H	Heizen
Hub	Temperaturhub
IHX	Interner Wärmeübertrager
K	Kühlen
Komp	Kompressor
Kond	Kondensation, Kondensator
krit	kritisch
Senke	Wärmesenke
Quelle	Wärmequelle
Verd	Verdampfung, Verdampfer
1 ... 6	Zustandspunkte

Literatur

- [1] C. Arpagaus, F. Bless, M. Uhlmann, J. Schiffmann, and S. S. Bertsch, “High temperature heat pumps: Market overview, state of the art, research status, refrigerants, and application potentials”, *Energy*, vol. 152, pp. 985–1010, 2018.
- [2] C. Arpagaus, *Hochtemperatur-Wärmepumpen: Marktübersicht, Stand der Technik und Anwendungspotenziale*. VDE Verlag GmbH, Berlin, 2018, 138 Seiten, ISBN 978-3-8007-4550-0 (Print), ISBN 978-3-8007-4551-7 (E-Book).

- [3] C. Arpagaus et al., "Hochtemperatur Wärmepumpe mit HFO- und HCFO-Kältemitteln" in Deutsche Kälte- und Klimatagung 2018, Aachen, 21.-23. Nov. 2018.
- [4] C. Arpagaus, F. Bless, J. Schiffmann, and S. S. Bertsch, "Multi-Temperature Heat Pumps – A Literature Review, *Int. J. Refrig.*, vol. 69, pp. 437–465, 2016.
- [5] S. Bertsch, C. Arpagaus, F. Bless, A. Weickgenannt, and J. Schiffmann, "Theoretical Investigation of a High Temperature Heat Pump using a Micro Turbo Compressor and Water as a Refrigerant, Paper ID 201," in 13th IIR-Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants, 18-20 June 2018, Valencia, Spain, pp. 1–9.
- [6] M. Chamoun, R. Rulliere, P. Haberschill, and J.-L. Peureux, "Experimental and numerical investigations of a new high temperature heat pump for industrial heat recovery using water as refrigerant," *Int. J. Refrig.*, vol. 44, pp. 177–188, 2014.
- [7] P. De Larminat, D. Arnou, P. La Sausse, F. Clunet, and J.-L. Peureux, "A high temperature heat pump using water vapor as working fluid," in 11th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Refrigerants, GL 2014, China, 31 August – 2 September 2014.
- [8] O. Bamigbetan, T. M. Eikevik, P. Nekså, and M. Bantle, "Development of propane-butane cascade high temperature heat pump: Early test rig results," in International Workshop on High Temperature Heat Pumps, September 9, 2017, Copenhagen, Denmark, pp. 1–12.
- [9] H. Moisi and R. Rieberer, "Refrigerant Selection and Cycle Development for a High Temperature Vapor Compression Heat Pump," in 12th IEA Heat Pump Conference 2017, Rotterdam, pp. 1–10.
- [10] A. K. Wemmers, A. W. M. B. van Haasteren, and P. K. J. van der Kremers, "Test results R600 pilot heat pump," in 12th IEA Heat pump conference, Rotterdam, May 14-17, 2017, pp. 1–9.
- [11] T. Yamazaki and Y. Kubo, "Development of a High-Temperature Heat Pump," *IEA Heat Pump Centre, Newsletter*, Vol. 3, No. 4, pp. 18–21, 1985.
- [12] F. Helminger, K. Kontomaris, J. Pfaffl, M. Hartl, and T. Fleckl, "Hochtemperatur-Wärmepumpen-Messergebnisse einer Laboranlage mit HFO-1336MZZ-Z bis 160°C Kondensationstemperatur," in 14. Symposium Energieinnovation, 10. bis 12. Februar 2016, Technische Universität Graz.
- [13] T. Fleckl, M. Hartl, F. Helminger, K. Kontomaris, and Pfaffl, "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, 2015, pp. 1–25.
- [14] F. Reißner, B. Gromoll, J. Schäfer, V. Danov, and J. Karl, "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.
- [15] V. Wilk et al., "Hochtemperatur-Wärmepumpe für Industrieanwendungen: Prüfstandmessungen und Systemsimulation, IV.18," in Deutsche Kälte- und Klimatagung 2016, Kassel, 16.-18. November 2016.
- [16] D. Bobelin, A. Bourig, and J. Peureux, "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, 2012, pp. 1–10.
- [17] J. Peureux, E. Sapor, and D. Bobelin, "Very high-temperature heat pumps applied to energy efficiency in industry," in *ACHEMA 2012*, Frankfurt am Main, June 21, 2012, 2012, pp. 1–23.
- [18] R. Noack, "Entwicklung einer Hochtemperatur-Wärmepumpe für Nutzttemperaturen über 120°C," in Deutsche Kälte- und Klimatagung 2016, Kassel, 16.-18. November 2016, Kurzfassungen, 2016.
- [19] X. Yu et al., "Experimental performance of high temperature heat pump with near-azeotropic refrigerant mixture," *Energy Build.*, vol. 78, pp. 43–49, 2014.
- [20] Y. Zhang et al., "Analysis of a high temperature heat pump using BY-5 as refrigerant," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 127, pp. 1461–1468, 2017.
- [21] G. Myhre et al., "Anthropogenic and natural radiative forcing," in *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 2013, pp. 659–740.
- [22] K. Kontomaris, "Zero-ODP, Low-GWP, Non-flammable Working Fluids for High Temperature Heat Pumps," in *ASHRAE Annual Conference*, Seattle, Washington, July 1, 2014, 2014, pp. 1–40.
- [23] K. Kontomaris, "HFO-1336mzz-Z as low GWP working fluid for transcritical rankine power cycles," in *Jraia International Symposium 2014*, p. 6.
- [24] K. Kontomaris, "A non-flammable, zero-ODP, low GWP working fluid for high temperature heat pumps: DR-148," in 11th IEA Heat Pump Conference, May 12-16, 2014, Montréal (Québec) Canada, pp. 1–10.
- [25] K. Kontomaris, "HFO-1336mzz-Z: High Temperature Chemical Stability and Use as a Working Fluid in Organic Rankine Cycles, Paper 1525," *Int. Refrig. Air Cond. Conf.*, p. 10, 2014.
- [26] C. Kondou and S. Koyama, "Thermodynamic assessment of high-temperature heat pumps using low-GWP HFO refrigerants for heat recovery," *Int. J. Refrig.*, vol. 53, pp. 126–141, 2015.
- [27] S. Fukuda, C. Kondou, N. Takata, and S. Koyama, "Low GWP refrigerants R1234ze(E) and R1234ze(Z) for high temperature heat pumps," *Int. J. Refrig.*, vol. 40, pp. 161–173, 2014.
- [28] J. S. Brown, C. Zilio, and A. Cavallini, "The fluorinated olefin R-1234ze(Z) as a high-temperature heat pumping refrigerant," *Int. J. Refrig.*, vol. 32, no. 6, pp. 1412–1422, 2009.
- [29] K. O. Patten and D. J. Wuebbles, "Atmospheric lifetimes and Ozone Depletion Potentials of trans-1-chloro-3,3,3-trifluoropropylene and trans-1,2-dichloroethylene in a three-dimensional model," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 22, pp. 10867–10874, 2010.
- [30] K. Kontomaris, "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.
- [31] S. A. Klein, "Engineering Equation Solver (Version V10.268): F-Chart Software." 2017.
- [32] AGC Chemicals, "AMOLEA® 1224yd, Technical Information, ASAHI Glass Co., Ltd." pp. 1–18, 2017.
- [33] VDI, *VDI-Wärmeatlas*, 10. Auflage, Stoffwerte von Wasser, Dba. Berlin Heidelberg: Springer, 2006.
- [34] ASHRAE, "Standard 34 - Safety Standard for Refrigeration Systems and Designation and Classification of Refrigerants." 2016.
- [35] UNEP, "Handbook for the Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, Eleventh edition." pp. 1–793, 2017.

Danksagung

Dieses Forschungsprojekt ist Teil des Swiss Competence Center for Energy Research SCCER EIP der Schweizer Innovationsagentur Innosuisse.