



Propan/Isobutan-Gemische in Wärmepumpen: Sensitivität der optimalen Gemischzusammensetzung auf Prozessrandbedingungen

Christoph Höges¹ · Christian Vering¹ · Dirk Müller¹

Eingegangen: 11. Mai 2023 / Angenommen: 21. November 2024
© The Author(s) 2025

Zusammenfassung

Die Effizienz von Wärmepumpen wird maßgeblich durch das verwendete Kältemittel bestimmt. Dabei haben sich Kohlenwasserstoffe wie Propan (R290) in vielen Anwendungen etabliert. Neben Reinstoffen bieten zeotrope Gemische das Potenzial, die Effizienz zu steigern, indem aufgrund des resultierenden Temperaturgleits die Verluste während der Wärmeübertragung minimiert werden. Zeotrope Gemische reagieren allerdings sensibler auf Änderung der äußeren Randbedingungen (Temperatur und Temperaturspreizung), wodurch das Potenzial absinken kann.

In diesem Beitrag werden sowohl das Potenzial als auch die Sensitivität hinsichtlich unterschiedlicher Betriebsbedingungen untersucht und bewertet. Fokus der Untersuchung sind 21 Zusammensetzungen des Gemischpaares Propan/Isobutan im Kältemittelkreislauf mit internem Wärmeübertrager. Die Modellierung umfasst ein semi-physikalisches Verdichtermodell, welches die Berechnung betriebspunkt- und kältemittelabhängiger Wirkungsgrade ermöglicht.

Das zeotrope Gemisch Propan/Isobutan (80/20) erhöht den *SCOP* für eine Vorlauftemperatur von 35 °C im Vergleich zum Reinstoff Propan um bis zu 6,4 %, wobei die volumetrische Heizenergie um 14,1 % abnimmt. Die Erhöhung der Vorlauftemperatur auf 55 °C reduziert die Effizienzsteigerung auf 4 %, wobei die optimale Zusammensetzung identisch bleibt. Den größten Einfluss auf das Optimum hat die Temperaturspreizung der sekundären Fluide. Dabei führt eine Änderung der Spreizung der Wärmequelle von 5 auf 3 K zu einer Verschiebung der optimalen Zusammensetzung auf 90 mol-% Propan. Die Analyse der Auswirkungen einer Entmischung aufgrund von auftretender Leckage zeigt, dass die direkten Einflüsse auf die Effizienz mit einer Änderung von 1 % nach zehn Jahren vernachlässigbar klein sind. Insgesamt belegen die Studien das Potenzial des zeotropen Gemischs Propan/Isobutan (80/20) trotz der erhöhten Sensitivität auf äußere Einflüsse.

✉ Christoph Höges
Christoph.hoeges@eonerc.rwth-aachen.de

¹ E.ON Energieforschungszentrum, Lehrstuhl für Gebäude- und Raumklimatechnik, RWTH Aachen University, Mathieustraße 10, 52074 Aachen, Deutschland

Propane/Isobutane mixtures in heat pumps: sensitivity of the optimal mixture composition to process parameters

Abstract

The efficiency of heat pumps strongly depends on the refrigerant. Hydrocarbons such as propane are established in many applications. In addition to pure fluids, zeotropic mixtures offer the potential to increase efficiency by minimizing losses during heat transfer due to the temperature glide. However, zeotropic mixtures are more sensitive to changes in external boundary conditions (temperature and temperature spread), which can lead to a reduced potential. Thus, this paper investigates both the improvement potential and the sensitivity with respect to operating conditions.

The investigation uses the mixture pair propane/isobutane. We analyze 21 compositions, which are subsequently investigated in the refrigerant cycle with internal heat exchanger. The modeling includes a semi-physical compressor model, which allows the calculation of operating point and refrigerant dependent efficiencies.

The zeotropic mixture propane/isobutane (80/20) increases the *SCOP* for a supply temperature of 35 °C compared to pure propane by up to 6.4%, with a 14.1% decrease in volumetric heating capacity. Increasing the supply temperature to 55 °C reduces the efficiency improvements to 4%, while the optimum composition remains. The highest influence on the optimum is the temperature spread of the secondary fluids. Reducing the heat source spread from 5–3 K shifts the optimal composition to 90 mol% propane. Analysis of the effects of the decomposition due to leakage shows direct influences on efficiency are negligible, with a decrease in efficiency of 1%. Overall, the studies demonstrate the potential of the zeotropic mixture propane/isobutane (80/20) despite its increased sensitivity to external influences.

Abkürzungen

GWP	Treibhausgaspotential (global warming potential)
KW	Kohlenwasserstoffe
NBP	Normalsiedepunkte (normal boiling point)

Indizes

design	Auslegung
Kon	Kondensator
krit	Kritisch
lb	Untere Grenze (lower bound)
ub	Obere Grenze (upper bound)
Quelle	Quellentemperaturen
ÜH	Überhitzung
UK	Unterkühlung
sat	Sättigungszustand
Ver	Verdampfer
1–6	Zustandspunkte des Kältemittelkreislaufes

ten Emissionen. Die indirekten Emissionen resultieren aus der Stromerzeugung und sind an die benötigte Strommenge und somit die Effizienz der Wärmepumpe gekoppelt. Die direkten Emissionen entstehen durch Leckagen des Kältemittels, welches zum Betrieb einer Wärmepumpe benötigt wird und typischerweise ein Treibhausgaspotential (engl. Global warming potential (GWP)) besitzt. Folglich werden die direkten Emissionen unmittelbar vom gewählten Kältemittel beeinflusst. Zusätzlich interagiert das Kältemittel mit den in der Wärmepumpe verbauten Komponenten, wodurch maßgeblich die Effizienz der Wärmepumpe bestimmt wird. Das Kältemittel beeinflusst somit sowohl die direkten als auch die indirekten Emissionen und ist folglich einer der Haupteinflüsse auf die Gesamtemission einer Wärmepumpe. Es existieren bereits Regularien, welche den ökologischen Einfluss von Kältemitteln und damit zulässige GWPs vorgeben [3, 4]. Diese werden derzeit überarbeitet, sodass weitere Einschränkungen für den zukünftigen Einsatz von Kältemitteln entstehen [5].

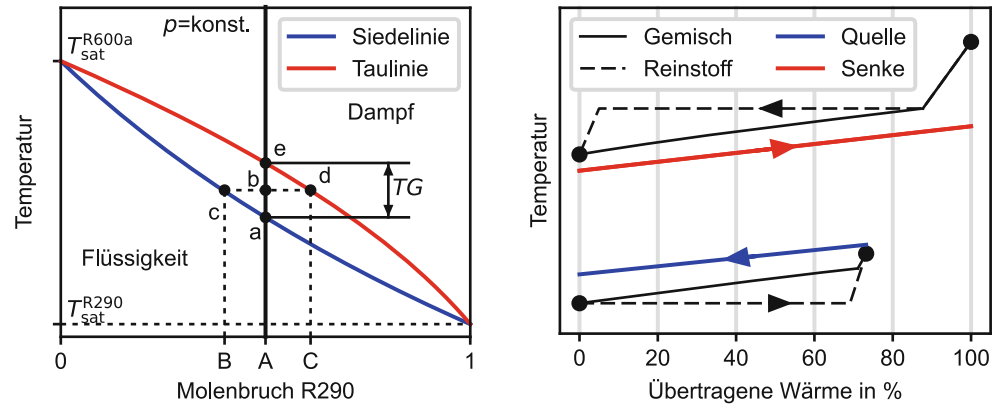
Aufgrund der derzeitigen Regularien sind Kohlenwasserstoffe (KW) als Kältemittel im Fokus der Industrie. Für Wärmepumpen zur Bereitstellung von Raumwärme wird Propan (R290) häufig eingesetzt. Innerhalb von Kühlschränken hat sich das Kältemittel Isobutan (R600a) etabliert [6]. Zusätzlich zu Kältemittelreinstoffen wie Propan und Isobutan sind zeotrope Gemische derzeitiger Stand der Forschung [7]. Zeotrope Gemische können zu zwei Vorteilen führen. Zum einen können durch die Mischung zweier oder mehrerer Reinstoffe die thermodynamischen Eigenschaften des resultierenden Kältemittelgemischs angepasst werden. Durch die Einstellung der thermodynamischen Eigenschaften kann unter anderem die Wärmeübertragung

1 Einleitung

Innerhalb des Gebäudesektors entfällt ein Großteil der Emissionen auf die Bereitstellung von Raumwärme und Trinkwarmwasser [1]. Die Emissionen entstehen durch die Verbrennung von fossilen Energieträgern, welche für den Betrieb von Gas- und Ölheizungen benötigt werden. Eine emissionsärmere Möglichkeit der Wärmeerzeugung stellt die Wärmepumpe dar. Diese kann mit Hilfe von elektrischem Strom und Umgebungswärme Nutzwärme für den Gebäudebedarf bereitstellen [2].

Grundlegend unterteilen sich die Emissionen von Wärmepumpen in zwei Bereiche: die indirekten und die direk-

Abb. 1 T_x -Diagramm für das Gemischpaar Propan/Isobutan (*links*) und der schematische Temperaturverlauf eines zeotropen Gemisches und eines Reinstoffs innerhalb des Verdampfers und Kondensators



verbessert, die Effizienz gesteigert und die Betriebsgrenzen erweitert werden [8, 9]. Zum anderen haben zeotrope Gemische die zusätzliche Eigenschaft des Temperaturgleites (TG), welcher zu weiteren Effizienzverbesserungen führen kann [10]. Der Temperaturgleit kann anhand des T_x -Diagramms veranschaulicht werden (Abb. 1 links).

Bei zeotropen Gemischen findet die isobare Verdampfung nicht isotherm wie bei Reinstoffen statt. Das exemplarische binäre Kältemittelgemisch Propan/Isobutan in Abb. 1 hat einen Propananteil von x_A . Zu Beginn der Verdampfung liegt das gesamte Gemisch flüssig vor (Punkt a). Die Zusammensetzung der entstehenden Dampfblasen unterscheidet sich allerdings von der Zusammensetzung der Flüssigphase und ist eine Funktion des Dampfgehaltes sowie des Druckes. Hierdurch stellen sich innerhalb des Zweiphasengebietes (Punkt b) Propananteile in der Flüssigphase x_B (Punkt c) und Gasphase x_C (Punkt d) ein, welche sich von der Ausgangszusammensetzung x_A unterscheiden. Aufgrund der sich stetig ändernden Zusammensetzung der Flüssigphase steigt die Sättigungstemperatur während der isobaren Verdampfung, wodurch eine Temperaturerhöhung entsteht. Der Temperaturgleit ist dabei die Differenz der Temperaturen auf der Tau- und Siedelinie bei einer isobaren Verdampfung und ist eine Funktion des Druckes. Der Temperaturgleit verändert somit im Vergleich zum Reinstoff die thermodynamische Mitteltemperatur während der Verdampfung und Kondensation. Dieser Effekt kann nach Abb. 1 rechts genutzt werden, die Temperaturdifferenz zwischen Kältemittel und Sekundärmedium zu reduzieren und somit die Verluste während der Wärmeübertragung zu minimieren [11].

Innerhalb der Forschung wird daher untersucht, welches Potenzial von zeotropen Gemischen ausgeht und wie dieses Potenzial in Wärmepumpen genutzt werden kann. Die Forschungsbeiträge teilen sich dabei in simulative [12–21] und experimentelle Arbeiten [22–28], wobei die Anzahl simulativer Arbeiten überwiegt. Zühlsdorf et al. [14] untersuchen, wie sich der Temperaturgleit auf das Potenzial von Kältemitteln auswirkt. Die Untersuchung umfasst binäre zeotrope Gemische basierend auf 14 natürlichen Käl-

temitteln für den Einsatz in Booster-Wärmepumpen. Die Autoren identifizieren ein theoretisches Potenzial durch die Nutzung von zeotropen Gemischen von bis zu 27 %, wobei das Verbesserungspotenzial vom Betriebspunkt abhängig ist. Mota-Babloni et al. [20] analysieren das Potenzial von ternären Kältemittelgemischen für die Anwendung in Ultratiefemperatur-Kältemaschinen. Die untersuchten Gemische basieren auf 13 Reinstoffen. Die Studien zeigen, dass Verbesserungen der Effizienz von bis zu 13 % und der volumetrischen Heizenergie von bis zu 147 % im Vergleich zum Kältemittelreinstoff R170 möglich sind. Die Autoren weisen allerdings darauf hin, dass die Sicherheitsklasse berücksichtigt werden muss und die hochentzündlichen Kältemittel höhere Effizienzen aufweisen. Zu ähnlichen Erkenntnissen gelangen Bell et al. [15], welche Gemische mit bis zu vier Komponenten erstellen. Zwar können manche Kältemittelgemische die Effizienz im Vergleich zu Reinstoffen erhöhen, allerdings muss die Brennbarkeit berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse der simulativen Studien konnten bereits durch experimentelle Arbeiten bestätigt werden, wobei das Potenzial in den experimentellen Arbeiten meist niedriger ausfällt. Chang et al. [22] untersuchen Kohlenwasserstoff-Reinstoffe sowie Gemische. Die experimentellen Ergebnisse zeigen für die Gemischpaare Propan/Butan und Propan/Isobutan Verbesserungen von 11 % und 7 % im Vergleich zu den betrachteten Reinstoffen. Das Potenzial hängt allerdings stark von der gewählten Gemischzusammensetzung ab. Venzik et al. [29] untersuchen das binäre Gemischpaar Propan/Isobutan. Die Autoren identifizieren ein Verbesserungspotenzial im Vergleich zu den Reinstoffen von bis zu 7 %. Quenel et al. [30] untersuchen das Gemischpaar Propan/Isobutan. Die Studie führt für eine Zusammensetzung von Propan/Isobutan (75/25) zu den höchsten Effizienzen mit möglichen Verbesserungen der Effizienz von bis zu 5 %. Die Autoren zeigen weiterhin, dass das Potenzial sowohl von der Verdichterdrehzahl als auch vom Betriebspunkt abhängig ist.

Die vorgestellten Studien der Literatur zeigen, dass zeotrope Gemische in Wärmepumpen ein Verbesserungspo-

tential gegenüber Reinstoff aufweisen können. Gleichzeitig wird gezeigt, dass das Potenzial vom Betriebspunkt und somit den äußeren Randbedingungen abhängig ist. Die Untersuchungen finden alle allerdings unter Laborbedingungen statt. Wie sich unterschiedliche Betriebsbedingungen während der gesamten Lebensdauer einer Wärmepumpe auf die Gesamteffizienz auswirken, wurde bisher noch nicht untersucht. Generell zeigen die Studien, dass der Temperaturgleit des Kältemittelgemisches ähnlich zu den Temperaturspreizungen der sekundären Fluiden sein sollte, um die Effizienz zu maximieren [14]. In vielen Anwendungsfällen variieren die Spreizungen Quelle und der Senke allerdings mit dem Betriebspunkt. Im Gebäudesektor sind beispielsweise die Spreizungen einer Fußbodenheizung geringer als die eines Radiatorsystems oder während der Trinkwarmwasserbereitstellung [31]. Folglich kann das Potenzial eines Temperaturgleits vom späteren Anwendungsfall abhängig sein. Der genaue Einfluss der Temperaturspreizungen wurde bisher noch nicht untersucht.

Zusätzlich zu den Schwankungen der Temperaturen während des Betriebs treten über die Lebensdauer einer Wärmepumpe Kältemittelleckagen auf [32]. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Gas- und Flüssigphase eines zeotropen Kältemittelgemisches entweicht dabei ein höherer Anteil der leichtsiedenden Komponente. Dies führt zu einer Verschiebung der Gemischzusammensetzung. Die Auswirkungen einer langfristigen Nutzung zeotroper Gemische und die entstehenden Sensitivitäten auf die Betriebsbedingungen und einer auftretenden Entmischung wurden bisher noch nicht untersucht.

Im Rahmen dieses Beitrags werden daher die Einflüsse des Betriebspunktes, der Temperaturspreizung der sekundären Fluide sowie auftretender Entmischungseffekte auf das Potenzial von zeotropen Gemischen bewertet. Die Analyse erfolgt am Beispiel des binären zeotropen Gemischpaares Propan/Isobutan. Dafür ist der Beitrag wie folgt aufgebaut: Zunächst werden das numerische Simulationsmodell sowie die Bewertungsvorschrift des seasonal coefficient of performance (*SCOP*) in Anlehnung an die DIN EN 14825 [33] vorgestellt. Anschließend wird zunächst die Ausgangssituation für die Anwendung in einer Fußbodenheizung mit einer Vorlauftemperatur von 35 °C analysiert. Innerhalb der Bewertung werden insgesamt 21 Kältemittel (19 zeotrope Gemische basierend auf Propan und Isobutan sowie die beiden Reinstoffe) analysiert. In Abschn. 4 wird daraufhin die Sensitivität der optimalen Gemischzusammensetzung auf eine Entmischung in Folge einer Leckage, auf einen Wechsel des Anwendungsfalls (Radiatorsystem mit 55 °C Vorlauftemperatur) und einer Variation der Temperaturspreizung analysiert. Im Anschluss werden die Ergebnisse diskutiert und die Umsetzbarkeit sowie das Gesamtpotential von zeotropen Gemischen bewertet. Abschließend werden

die Ergebnisse zusammengefasst und weiterer Forschungsbedarf abgeleitet.

2 Numerisches Berechnungsmodell

Innerhalb dieses Abschnitts werden Rahmenbedingungen der simulativen Untersuchung vorgestellt. Zunächst wird das Modell zur Berechnung des Kältemittelkreislaufes beschrieben. Abschn. 2.2 umfasst die Berechnungsvorschrift des *SCOP* in Anlehnung an die DIN EN 14825. Abschließend werden die Parameter der durchgeführten Simulationsstudien vorgestellt.

2.1 Modellierung des Kältemittelkreislaufes

Die Berechnung des Kältemittelkreislaufes basiert auf einem Optimierungsschema [34]. Innerhalb der Optimierung werden die Prozessparameter x des Kältemittelkreislaufes variiert, sodass die Effizienz (*COP*) für jedes Kältemittel und jeden Betriebspunkt maximiert wird. Gleichung (1) beschreibt die allgemeine Formulierung.

$$\max_x COP(x, \theta) \text{ s.t. } g(x, \theta) \geq 0 \quad x_{lb} \leq x \leq x_{ub} \quad (1)$$

Die Optimierung unterliegt Nebenbedingungen in Form von Ungleichheitsbedingungen g sowie unteren (x_{lb}) und oberen Grenzen (x_{ub}) der Prozessparameter. Der Vektor θ umfasst betriebspunktspezifische Parameter wie die Temperaturen der Quelle und Senke sowie die minimale Pinch-Temperaturdifferenz ΔT_{min} innerhalb der Wärmeübertrager.

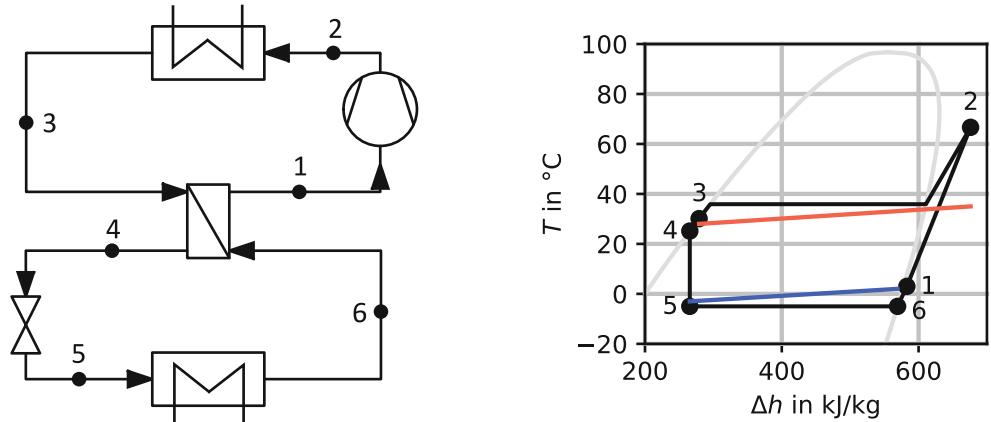
Die Nebenbedingungen stellen einen physikalisch sowie technisch möglichen Betrieb sicher. Die erste Nebenbedingung überprüft, dass kein Tropfenschlag im Verdichter stattfindet. Dabei wird die Verdichtung in 50 Schritte unterteilt und der resultierende Zustand mit dem entsprechenden Sättigungszustand auf der Taulinie verglichen.

Die zweite Nebenbedingung schreibt einen unterkritischen Betrieb vor. Die Effizienz einer überkritischen Prozessführung ist stark von der Spreizung der Senke abhängig [35]. Im Gebäudesektor liegen diese meist im Bereich von 5–15 K [36], in welchem die überkritische Prozessführung deutlich ineffizienter als eine unterkritische Prozessführung ist. Daher wird die überkritische Prozessführung direkt in der Simulation ausgeschlossen.

Die dritte Nebenbedingung nutzt die Pinch-Modellierung der Wärmeübertrager und überprüft, ob an jeder Stelle die minimale Pinch-Temperaturdifferenz ΔT_{min} von 2 K eingehalten wird. Die Wärmeübertrager sind in 50 Zellen unterteilt.

Als Kältemittelkreislauf wird der Kreislauf mit internem Wärmeübertrager herangezogen. Durch den internen Wär-

Abb. 2 Kreislaufschema mit internem Wärmeübertrager (*links*) und resultierendes *Th*-Diagramm für den Reinstoff Propan im Betriebspunkt A2/W35 (*rechts*)



meübertrager (IWÜ) kann die Überhitzung aus dem Verdampfer ausgelagert und in den IWÜ verschoben werden. Aufgrund der Auslagerung der Überhitzung kann das untere Druckniveau ansteigen, wodurch insgesamt die Effizienz steigen kann. Der Effekt ist besonders stark für zeotrope Gemische ausgeprägt [14], welche im Rahmen dieses Beitrags untersucht werden sollen. Abb. 2 zeigt das Kreislaufschema (*links*) und das zugehörige *Th*-Diagramm für den Reinstoff Propan im Betriebspunkt A2/W35 (*rechts*). Dabei steht A2 für die Wärmequelle Luft (englisch air) mit einer Eintrittstemperatur von 2 °C und W35 für die Wärmequelle Wasser (englisch water) mit einer Austrittstemperatur von 35 °C. Die blaue und rote Linie repräsentieren die Zustandsänderung der Wärmequelle bzw. Wärmesenke.

Innerhalb der Kreislaufberechnung bestimmt der Optimierer die vier Prozessparameter: Den Verdampfungsdruck p_{Ver} , den Kondensationsdruck p_{Kon} , die Überhitzung am Eintritt des Verdichters $\Delta T_{\text{ÜH}}$ und die Unterkühlung Austritt des Kondensators ΔT_{UK} .

$$\mathbf{x} = [p_{\text{Ver}}, p_{\text{Kon}}, \Delta T_{\text{ÜH}}, \Delta T_{\text{UK}}] \quad (2)$$

Zusätzliche Annahmen innerhalb der Modellierung sind:

- Vollständig gesättigter Dampf am Austritt des Verdampfers (Zustand 6)
- Vernachlässigung der Druck- und Wärmeverluste
- Isenthalpe Expansion

Zur Berechnung des Kreislaufes wird eine Beschreibung der Zustandsänderung innerhalb des Verdichters benötigt. Hierfür wird ein semi-physikalisches Modell eines Hubkolbenverdichters herangezogen [37]. Mit Hilfe des Modells können auf Basis von Zustand 1 und des Kondensationsdrucks der isentrope und volumetrische Wirkungsgrad bestimmt werden. Die Berechnung bezieht den Einfluss des Betriebspunktes und des verwendeten Kältemittels mit ein. Insbesondere die Berücksichtigung des Kältemittels ist für den zu untersuchenden Einfluss zeotroper Gemische essentiell, da die Verdichterwirkungsgrade unmittelbar vom Käl-

temittel abhängig sind [11, 38]. Mit Hilfe des isentropen Wirkungsgrades kann nach Gl. (3) die Enthalpie am Zustand 2 bestimmt werden. Alle weiteren Zustände folgen aus der Anwendung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik in den entsprechenden Komponenten.

$$h_2 = h_1 + \frac{h_{2s} - h_1}{\eta_{\text{is}}} \quad (3)$$

$$h_{2s} = f(p_2, s_1) \quad (4)$$

Eine ausführliche Beschreibung der Modellierung liefert [34]. Das Programm ist in der Programmiersprache *Python* geschrieben und verwendet zur Berechnung der Stoffwerte die Stoffdatenbank *REFPROP* Version 10 [39].

Nach Berechnung der Zustände können die Effizienz des Kreislaufes nach Gl. (5) und die volumetrische Heizenergie (*VHC*) nach Gl. (6) berechnet werden.

$$COP = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1} \quad (5)$$

$$VHC = (h_2 - h_3) \cdot \rho_1 \quad (6)$$

Im Rahmen der Analyse der Kältemittelgemische soll der Einfluss unterschiedlicher Betriebspunkte analysiert werden. Folglich ist die Berechnung eines einzelnen Betriebspunktes und damit einer einzelnen Effizienz nicht ausreichend. Aus diesem Grund wird der seasonal coefficient of performance (*SCOP*) innerhalb der Auswertung verwendet, welcher eine Gewichtung mehrere Betriebspunkte darstellt. Die zugrundeliegende Berechnungsvorschrift wird nachfolgend vorgestellt.

2.2 Berechnung des *SCOP*

Zur Berechnung des *SCOP* wird die Norm DIN EN 14825 [33] herangezogen, welche die aktuelle Bewertung von bestehenden Wärmepumpensystemen umfasst. Für die Bewer-

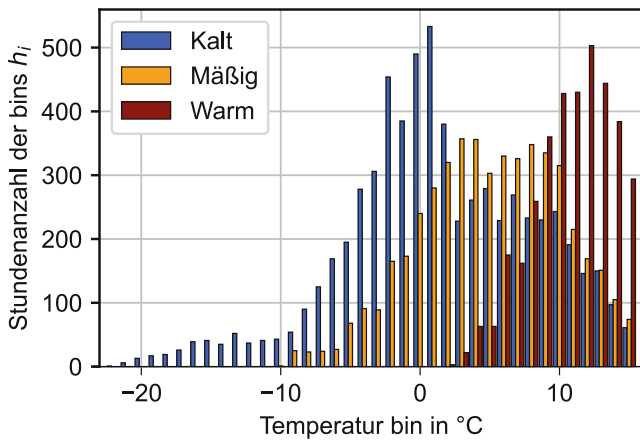


Abb. 3 Häufigkeitsverteilung der Temperatur bins für die Klimazonen. (Nach DIN EN 14825 [33])

tung müssen die klimatischen Bedingungen (kalt, mäßig, warm) und eine Temperaturanwendung (niedrig, intermediär, mittel, hoch) ausgewählt werden. Typischerweise werden ein mäßiges Klima, welches Straßburg entspricht, und eine niedrige Temperaturanwendung von 35 °C verwendet, welche das Temperaturniveau einer Fußbodenheizung darstellt. Abb. 3 zeigt die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Temperaturbins der drei möglichen klimatischen Bedingungen nach Norm [33].

Neben dem Temperaturniveau und den klimatischen Bedingungen hängt die Berechnung des $SCOP$ nach Norm vom Wärmepumpentyp ab. Im Rahmen dieses Beitrags wird eine Luft-Wasser-Wärmepumpe betrachtet, woraus sich als Quellenmedium die Umgebungsluft und als Senkenmedium das Heizwasser ergeben. Hieraus folgen weiterhin die Quellentemperaturen, welche in die Berechnung des $SCOP$ einfließen. Standardmäßig werden die Temperaturen -7 , 2 , 7 und 12 °C verwendet. Hinzukommen die Auslegungstemperatur der Wärmepumpe T_{design} sowie die Bivalenztemperatur bei bivalenten Systemen. Die nachfolgenden Studien fokussieren sich auf die Wärmepumpe, weshalb ein monovalentes System betrachtet wird. Folglich

Tab. 1 Rahmenbedingungen der $SCOP$ Berechnung nach DIN EN 14825

Parameter	Wert
Klimatische Bedingungen	Mäßig (Straßburg)
Temperaturanwendung	Niedrig (35 °C)
Medium der Wärmequelle	Umgebungsluft
Medium der Wärmesenke	Wasser
Auslegungstemperatur der Wärmepumpe T_{design}	-10 °C
Resultierende Quellentemperaturen T_{Quelle}	-10 °C, -7 °C, 2 °C, 7 °C, 12 °C
Temperaturdifferenz der Quelle und Senke	5 K

existiert keine Bivalenztemperatur. Als Auslegungstemperatur wird -10 °C herangezogen, welches die minimale Temperatur des mäßigen Klimas darstellt. Eine Zusammenfassung aller Rahmenbedingung liefert Tab. 1.

Die Berechnung des $SCOP$ erfolgt nach Gl. (7). Die Berechnung umfasst die Berücksichtigung eines Teillastfaktors (partial load ratio (plr)), welcher nach Gl. (8) bestimmt werden kann.

$$SCOP = \frac{\sum_{i=1}^n h_i (T_{\text{Quelle},i}) \cdot plr(T_{\text{Quelle},i})}{\sum_{j=1}^n h_j (T_{\text{Quelle},j}) \cdot \frac{plr(T_{\text{Quelle},j})}{COP(T_{\text{Quelle},j})}} \quad (7)$$

$$plr(T_i) = \frac{T_i - 16}{T_{\text{design}} - 16} \quad (8)$$

2.3 Rahmenbedingungen der Fallstudien

Im Rahmen der Studien wird das binäre Gemisch basierend auf den Reinstoffen Propan und Isobutan betrachtet. Die resultierenden Gemische sind zeotrop und führen zu einem Temperaturgleit von unterschiedlichem Ausmaß. Derzeit existieren zwei Kältemittelgemische basierend auf Propan und Isobutan auf dem Markt (R436A und R436B). Tab. 2 umfasst die Stoffeigenschaften beider Reinstoffe sowie beider markterhältlicher Gemische.

Zur detaillierten Untersuchung werden im Rahmen dieser Studie weitere Kältemittelgemische erstellt. Hierfür wird eine äquidistante Schrittweite von 5 mol-% herangezogen. Folglich umfassen die Studien 19 zeotrope Gemische sowie die beiden Reinstoffe. Die Bestimmung der Stoffeigenschaften der resultierenden Gemische erfolgt mit Hilfe von *REFPROP* [39].

Innerhalb dieser Untersuchung werden vier Studien durchgeführt. Für die Berechnung des $SCOP$ werden die Werte aus Tab. 1 herangezogen, sofern keine weiteren Angaben bei der jeweiligen Studie gemacht werden. Die erste Studie stellt die Grundlage für die weiteren drei Untersuchungen dar. Innerhalb der Studie wird analysiert, wie sich die Gemischzusammensetzung auf die Zielfunktionen Effizienz ($SCOP$), volumetrische Heizenergie (VHC) und die Betriebsgrenzen (insbesondere die maximale Prozessstemperatur) grundlegend auswirken. Dadurch wird das Potenzial von zeotropen Gemischen aufgezeigt.

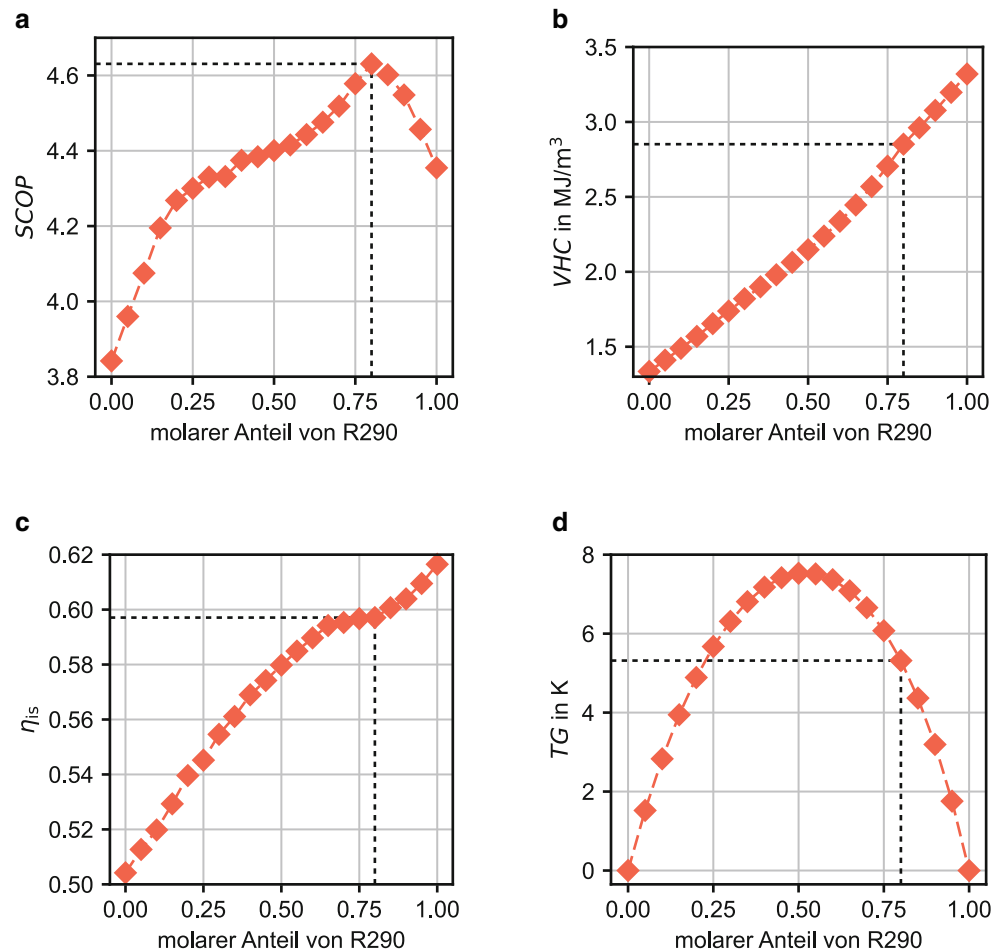
Die nachfolgenden drei Studien umfassen die Bewertung von Sensitivitäten auf das Potenzial von zeotropen Gemischen. Studie zwei umfasst den Einfluss einer nicht optimalen Gemischzusammensetzung auf das Gesamtpotential. Hierbei wird insbesondere der Einfluss von Leckagen berücksichtigt. In Studie drei werden die Auswirkungen einer veränderten Temperaturanwendung (Wechsel von Fußbodenheizung mit 35 °C Vorlauftemperatur auf Radiatoren mit 55 °C) quantifiziert. Studie vier bewertet die Auswirkungen

Tab. 2 Eigenschaften der Kältemittelreinstoffe sowie markterhältlicher Kältemittelgemische

Kältemittel	Zusammensetzung in mol-%	GWP	T_{krit} in °C	NBP in °C	Molare Masse in g/mol	TG in K
R290	–	3	96,7	–42,4	44,1	0
R600a	–	3	134,7	–12,1	58,1	0
R436A	R290/R600a (62,6/37,4)	3	115,9	–34,6	49,3	7,2
R436B	R290/R600a (58,9/41,1)	3	117,4	–33,6	49,9	7,4

Der Temperaturleit liegt bei einer Kondensationstemperatur von 20 °C vor.

Abb. 4 Der $SCOP$ (a), die volumetrische Heizenergie (VHC) (b), der isentrope Verdichterwirkungsgrad η_{is} bei einer Quelltemperatur von 2 °C (c) für eine niedrige Temperaturanwendung in Abhängigkeit der Zusammensetzung. d zeigt den resultierenden Temperaturleit (TG) bei einer Temperatur von 20 °C auf der Taulinie



unterschiedlicher Spreizungen der Quelle (3, 5, und 7 K) und Senke (5, 7 und 10 K).

3 Simulationsstudie

Zunächst wird die Basis für die anschließende Sensitivitätsstudie gelegt. Die Rahmenbedingungen der Studie sind in Abschn. 2.3 zusammengefasst. Die Ergebnisse für die niedrige Temperaturanwendung (35 °C) zeigt Abb. 4. Für den $SCOP$ (Abb. 4a) stellt sich ein Optimum von 4,63 bei einer Zusammensetzung von 80 mol-% Propan ein. Im Vergleich zum Reinstoff Propan wird eine Verbesserung von 6,3 % festgestellt. Zusätzlich wird deutlich, dass der Rein-

stoff Propan deutlich höhere Effizienzen als der Reinstoff Isobutan aufweist.

Die Änderungen im $SCOP$ können auf zwei Haupteffekte zurückgeführt werden. Zum einen bildet das Gemisch mit der Zusammensetzung 80/20 einen Temperaturleit von 5,3 K bei 20 °C (Abb. 4d) aus. Dieser liegt damit in der Größenordnung der Temperaturspreizung der sekundären Fluide (Tab. 1). Der vorliegende Temperaturleit innerhalb des Kondensators und Verdampfers weicht allerdings leicht von diesem Wert, da der Temperaturleit druckabhängig ist. Außerdem kann innerhalb des Verdampfers nicht der gesamte Temperaturleit genutzt werden, da der Zustand des Kältemittels am Eintritt bereits im Zweiphasengebiet vorliegt (s. Zustand 5 in Abb. 2). Insgesamt fällt auf, dass der effek-

tive Temperaturleit im Verdampfer im Optimum nahe an der sekundären Temperaturspreizung liegt. Im Kondensator liegt der effektive Temperaturleit zwar ebenfalls in der Nähe der Temperaturspreizung des sekundären Fluides, allerdings sind die Abweichungen dort größer. Insgesamt führt der Temperaturleit damit zum einen zu einer Reduktion der treibenden Mitteltemperatur während der Wärmeübertragung in beiden Wärmeübertragern, wodurch die Verluste in den Wärmeübertragern (irreversible Entropieproduktion der Wärmeübertragung) reduziert werden. Zum anderen kann das untere Druckniveau ansteigen, wodurch sich das resultierende Druckverhältnis (Kondensationsdruck zu Verdampfungsdruck) reduziert und die benötigte Verdichterarbeit abnimmt. Beide Effekte führen zu reduzierten Verlusten und somit zu erhöhten Effizienzen.

Der zweite Effekt ist der Einfluss des isentropen Wirkungsgrads (Abb. 4c). Der isentrope Wirkungsgrad nimmt mit zunehmenden Propananteilen zu und weist das Maximum beim Reinstoff Propan (etwa 62 %) auf. Im Vergleich zum Reinstoff Isobutan (etwa 50 %) liegt dieser deutlich höher. Hieraus resultieren niedrigere Verluste im Verdichter, welche die Hauptursache von Verlusten in konventionellen Wärmepumpenanwendungen darstellt [38]. Die niedrigeren Verluste sind wiederum die Ursache für die deutlich höheren Wärmepumpeneffizienzen von Propan im Vergleich zu Isobutan. Hauptursache für die zusätzlichen Verluste von Isobutan während der Verdichtung sind die höhere molare Masse und die niedrigeren Dichten am Eintrittszustand in den Verdichter. Die benannten Effekte werden ausführlich in [40] und [41] beschrieben, weshalb an dieser Stelle auf eine ausführliche Begründung verzichtet wird.

Das Gemisch aus beiden Reinstoffen mit einer Zusammensetzung von 80/20 führt in diesem Fall zu einem isentropen Wirkungsgrad von 60 % und somit zu höheren Verlusten als Propan. Die Auswirkungen des isentropen Wirkungsgrades sind allerdings von den Auswirkungen des Temperaturleits überlagert, wodurch sich insgesamt ein vom maximalen isentropen Wirkungsgrad unterschiedliches Effizienz-Optimum einstellt. Folglich müssen beide Effekte betrachtet werden, um das Effizienz-Optimum einer Wärmepumpe zu bestimmen. So führt weder der höchste isentrope Wirkungsgrad noch der optimal angepasste Temperaturleit zum Effizienz-Optimum. Daher bildet sich insgesamt auch nur ein Effizienz-Maximum aus. Die Zusammensetzung 20/80 führt zwar zu einem ähnlichen Temperaturleit, der isentrope Wirkungsgrad allerdings deutlich niedriger ausfällt, wodurch die Effizienz der Wärmepumpe reduziert wird.

Die Beobachtungen beim *SCOP* decken sich mit den Ergebnissen experimenteller Arbeiten der Literatur [22, 26, 30]. Chang et al. [22] identifizierten ebenfalls ein Optimum beim Gemischpaar Propan/Isobutan. Dieses lag bei einer Zusammensetzung von etwa 75 mol-% Propan und führte

zu einer Verbesserung des *COPs* von etwa 7 %. Ähnliche Ergebnisse zeigte die Studie von Quenel et al. [30]. Innerhalb der Studie identifizierten die Autoren ein Optimum im Bereich von ebenfalls 75 mol-% Propan und einer maximalen Verbesserung von bis 8 %.

Neben der Effizienz beeinflusst die Zusammensetzung weitere Parameter, welche für den Wärmepumpenbetrieb ausschlaggebend sind. Ein Aspekt ist die Heizleistung, welche innerhalb dieser Studie als volumetrische Heizenergie (*VHC*) berücksichtigt wird (Abb. 4b). Die volumetrische Heizenergie ist das Produkt der Enthalpiedifferenz über den Kondensator und der Dichte am Verdichtereintritt (s. Gl. 6) und steigt mit zunehmenden Propananteil nahezu linear an. Das Effizienzoptimum führt somit zu Heizleistungen, welche um 14,1 % niedriger als die des Reinstoffs Propan ausfallen. Ursache hierfür sind die deutlich höheren Betriebsdrücke von Propan im Vergleich zum Reinstoff Isobutan. Bei einer Quellentemperatur von 2 °C liegt der Betriebsdruck von Propan bei 4,1 bar und der von Isobutan bei 1,3 bar. Aus dem höheren Betriebsdruck folgt eine höhere Dichte am Eintritt des Verdichters. Gleichzeitig ist die Enthalpiedifferenz über den Kondensator für die untersuchten Kältemittel nahezu konstant, wodurch insgesamt deutliche Unterschiede in der volumetrischen Heizenergie aufgrund der Dichteänderungen folgen.

Zusätzlich sind die Betriebsgrenzen einer Wärmepumpe für das Einsatzgebiet entscheidend und hängen ebenfalls vom Kältemittel ab. Die Betriebsgrenzen werden bei niedrigeren Verdampfungstemperaturen durch den Normalsiedepunkte (NBP) beschränkt. Dieser liegt für Propan bei etwa −42,4 °C und für das Gemisch Propan/Isobutan (80/20) bei etwa −38,5 °C. Folglich resultiert eine Differenz von 4 K. Zu hohen Kondensationstemperatur werden die Betriebsgrenzen durch die maximale Prozesstemperatur und damit durch die Temperatur am Austritt des Verdichters bestimmt, da das im Verdichter verwendete Schmieröl maximale Temperaturen nicht überschreiten darf. Die Temperaturen am Austritt des Verdichters weichen innerhalb dieser Studie allerdings für alle betrachteten Kältemittel um weniger als 1 K ab, weshalb die Auswirkungen bei dem betrachteten Gemischpaar vernachlässigt werden können. Insgesamt wird also nur die minimale Verdampfungstemperatur durch das Gemisch angehoben. Die Änderung liegt allerdings in einem sehr kleinen Bereich, welcher für die konventionelle Anwendung von Wärmepumpen ebenfalls vernachlässigt werden kann.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse ein Verbesserungspotential, welches zeotrope Gemische (in diesem Fall das Gemischpaar Propan/Isobutan) haben können. Dabei sollten allerdings immer mehrere Zielfunktion gegeneinander abgewogen werden. Dazu gehören die unterschiedlichen Auswirkungen auf die Effizienz und die volumetrische Heizenergie (Abb. 4). Inwieweit das Potenzial von

optimal ermittelten zeotropen Gemischen in der Praxis genutzt werden kann, hängt von der Sensitivität der Ergebnisse ab. Wärmepumpen werden über den gesamten Lebenszyklus (> 15 Jahre) betrieben und müssen über den gesamten Betriebsbereich hohe Effizienzen erreichen. Die detaillierte Analyse hinsichtlich der Auswirkungen einer Kältemittelleckage und einer Variation der äußeren Randbedingungen (Temperaturniveau und Temperaturspreizungen) umfasst der nachfolgende Abschnitt.

4 Bewertung der Sensitivität

Nachfolgend wird der Einfluss einzelner Änderungen der Rahmenbedingungen analysiert. Zunächst wird der Einfluss einer kontinuierlichen Kältemittelleckage und der daraus resultierenden Entmischung untersucht. Anschließend werden die Auswirkungen einer Temperaturänderung in der Senke (von 35 auf 55 °C Vorlauftemperatur) bewertet. Abschließend wird die Sensitivität der optimalen Zusammensetzung auf die vorliegenden Temperaturspreizungen der sekundären Medien analysiert.

4.1 Einfluss einer Entmischung

Während des Betriebs einer Wärmepumpe können sehr kleine, kontinuierliche Leckageraten auftreten. Folglich entweicht über den Lebenszyklus eine gewisse Menge an Kältemittel. In Wärmepumpen sind die Komponenten allerdings meist mittels Lötverbindungen miteinander verbunden, welche leckageunanfällig im Vergleich zu Steck- oder Schraubverbindungen sind. Daher ist die auftretende Leckagerate von Wärmepumpen im Vergleich zu bspw. Kältemaschinen deutlich geringer.

Nichtsdestotrotz können Leckagen auftreten. In Folge einer Leckage entweicht gasförmiges Kältemittel aus dem Kältemittelkreislauf in die Umgebung. Bei Kältemittelreinstoffen (bspw. Propan) entweicht nur der jeweilige Reinstoff. Bei Kältemittelgemischen hingegen, entweicht immer ein Gemisch aus den jeweiligen Bestandteilen. Dabei reichert sich innerhalb der Gasphase immer die leichtsiedende Komponente an, weshalb die Gas- und Flüssigphase unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen (Abb. 1). Folglich hat das aufgrund einer Leckage entweichende Gemisch nicht die ursprüngliche Zusammensetzung, wodurch eine schleichende Entmischung entsteht. Der Einfluss dieser schleichenden Entmischung wird nun nachfolgend untersucht. Hierfür wird angenommen, dass die Wärmepumpe eine ursprüngliche Kältemittelfüllmenge von 2 kg besitzt und eine konstante jährliche Leckagerate von 2 mas-% ausweist. Dies entspricht einer anfänglichen jährlichen Kältemittelleckage von 40 g/a. Als Ausgangszusammensetzung wird das Optimum aus Abschn. 3 mit 80 mol-% Propan ge-

nutzt. Die Berechnung unterliegt der Annahme, dass nur die leichtsiedende Komponente (hier Propan) entweicht. Dies stellt eine konservative Abschätzung dar, da der Anteil an Propan in der Gasphase zwar höher ausfällt, aber auch ein kleiner Anteil Isobutan in der Gasphase vorliegt (s. Abb. 1). Folglich ist der nachfolgend beschriebene Einfluss in der Praxis tendenziell kleiner als es die Berechnung darstellt. Die Annahme vereinfacht die Berechnung und führt zu einer ersten Einschätzung. Tab. 3 zeigt die entsprechenden Auswirkungen der Leckage auf die Gesamtmasse, die Zusammensetzung, den *SCOP* und die volumetrische Heizenergie (*VHC*) in Abhängigkeit der Lebensdauer. Die Berechnung berücksichtigt die Auswirkungen der sich einstellenden Entmischung. Die Auswirkungen aufgrund einer zu geringen Füllmenge wird hier nicht berücksichtigt.

Die Tabelle zeigt, dass eine Änderung der molaren Zusammensetzung um 5 mol-% erst nach etwa zehn Jahren auftritt. Damit geht eine Änderung der Effizienz (*SCOP*) um etwa 1 % und ein Leistungsverlust von 4,8 % einher. Beide Veränderungen sind also in einem zu vernachlässigenden Bereich. Gleichzeitig reduziert sich die Gesamtmasse um etwa 20 %. Dies stellt eine signifikante Änderung der Kältemittelmasse dar, welche meist mit betrieblichen Problemen einghergeht. Wenn die Kältemittelmasse zu niedrig ausfällt, können die Betriebsdrücke oder die benötigte Leistung in den Betriebspunkten teilweise nicht mehr bereitgestellt werden [42]. Die Auswirkungen der Füllmenge auf die Effizienz und die Heizleistungen sind in den dargestellten Berechnungen allerdings nicht enthalten. Aufgrund der Auswirkungen der Füllmenge auf den Wärmepumpenbetrieb werden Wärmepumpen regelmäßig gewartet und entsprechend Kältemittel nachgefüllt. Dabei sind Wartungszyklen von wenigen Jahren üblich, weshalb eine Veränderung der Zusammensetzung von über 5 mol-% aufgrund von kleinen Leckagen unwahrscheinlich ist.

Die dargestellten Änderungen beziehen sich allerdings nur auf den Einfluss der Entmischung und stellen damit nur den direkten Einfluss der Entmischung dar. Neben dem direkten Einfluss existieren allerdings auch indirekte Folgen einer Entmischung. Ein indirekter Einfluss ist die fehlerhafte Berechnung von Stoffeigenschaften. In Wärmepumpen werden meist nur die Betriebstemperaturen und die Betriebsdrücke gemessen. Aus den beiden Messgrößen werden anschließend mit Hilfe von Stoffdaten weitere Größen bestimmt, die für eine ordnungsgemäße Betriebsführung notwendig sind. Für die Regelung ist hier insbesondere die Überhitzung am Eintritt des Verdichters relevant. Aufgrund der veränderten Zusammensetzung stimmen die hinterlegten Stoffdaten allerdings nicht mehr mit dem Kältemittel in der Wärmepumpe überein, da der Anteil der leichtsiedenden Komponente (hier Propan) niedriger als zu Beginn ist. Eine Folge hiervon ist, dass die berechnete Überhitzung höher als die reale Überhitzung ausfallen wird, da die Sät-

Tab. 3 Veränderung der Zusammensetzung eines Propan/Isobutan (80/20) Gemisches bei einer jährlichen Leckagerate von 2 % unter der Annahme, dass nur die leichtsiedende Komponente (Propan) entweicht

Lebensdauer in a	Gesamtmasse in kg	Molanteil Propan in mol-%	Massenanteil Propan in mas-%	$\Delta SCOP$ in %	ΔVHC in %
0	2	80,0	75,2	0,0	0,0
1	1,96	79,6	74,7	0,1	-0,3
2	1,92	79,1	74,1	0,1	-0,6
3	1,88	78,7	73,7	0,0	-1,0
4	1,84	78,2	73,1	-0,2	-1,6
5	1,81	77,7	72,6	-0,3	-2,1
6	1,77	77,2	72,0	-0,5	-2,7
7	1,74	76,7	71,4	-0,6	-3,2
8	1,70	76,2	70,8	-0,7	-3,7
9	1,67	75,7	70,3	-0,9	-4,2
10	1,63	75,2	69,7	-1,0	-4,8
11	1,60	74,6	69,0	-1,1	-5,4
12	1,57	74,1	68,4	-1,3	-5,9
13	1,54	73,5	67,8	-1,4	-6,5
14	1,51	72,9	67,1	-1,5	-7,0
15	1,48	72,3	66,4	-1,7	-7,6

tigungstemperatur bei gleichem Sättigungsdruck im Falle der entmischten Zusammensetzung höher ausfällt. Inwieweit dieser Effekt Einfluss auf den sicheren Betrieb oder die Effizienz der Wärmepumpe hat, ist von der individuellen Regelung der Wärmepumpe abhängig. Folglich kann an dieser Stelle keine allgemeine Aussage getroffen werden. Der beschriebene Effekt kann aber unter anderem Einfluss auf die minimale stabile Überhitzung [43] haben, wodurch die Regelung insgesamt instabiler werden kann.

Zusätzlich sollte berücksichtigt werden, dass die Einflüsse der Leckage vom verwendeten Kältemittel abhängig sind. Folglich muss die Abschätzung der Einflussfaktoren für jedes zeotrope Gemische individuell erfolgen. Die hier vorliegende Analyse des Gemisches Propan/Isobutan (80/20) zeigt aber, dass der Einfluss der Entmischung auch für weitere Kältemittelgemische vernachlässigbar klein ausfallen kann.

4.2 Einfluss des Temperaturniveaus

Nach dem Einfluss einer potenziellen Leckage wird nun der Einfluss einer Änderung der Senktemperatur (von 35 auf 55 °C) und damit des Betriebspunktes untersucht. In der Praxis stellt die Änderung einen Wechsel von einer Fußbodenheizung auf ein Radiatorsystem dar. Die Spreizung der sekundären Fluide beträgt weiterhin 5 K. Abb. 5 zeigt den Einfluss der Zusammensetzung auf den $SCOP$ für die beschriebene Anwendung.

Der Verlauf des $SCOP$ ist ähnlich zu den Ergebnissen für die niedrige Temperaturanwendung aus Abschn. 3 (Abb. 4a). Der Reinstoff Isobutan führt erneut zu den niedrigsten Effizienzen mit einem $SCOP$ von etwa 2,8. Das Optimum hinsichtlich des $SCOP$ s liegt erneut bei einer

Zusammensetzung von 80 mol-% Propan mit einem $SCOP$ von etwa 3,2. Im Vergleich zum Reinstoff Propan ($SCOP$ von 3,1) stellt dies eine Verbesserung von 4 % dar und fällt somit niedriger im Vergleich zu Abschn. 3 aus. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Änderungen zwischen den Zusammensetzungen geringer ausfallen. Folglich wirkt sich eine suboptimale Zusammensetzung oder eine Leckage während des Betriebes insgesamt weniger stark auf den $SCOP$ als bei den Ergebnissen aus Abschn. 3 aus. Die Beobachtungen sind auf zwei Effekte zurückzuführen. Zum einen steigen die Gesamtverluste der Wärmepumpe mit erhöhter Senktemperatur an. Die Zunahme der Gesamtverluste resultiert aus den höheren Druckverhältnissen, welche wiederum zu erhöhten reversiblen Arbeiten in den Expansionsventilen und im Verdichter führen. In den Expansionsventilen dissipiert die reversible Arbeit aufgrund der isenthalpen Zustandsänderung vollständig. Im

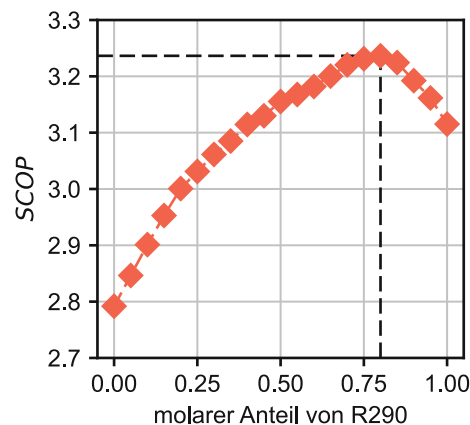


Abb. 5 $SCOP$ in Abhängigkeit der Zusammensetzung für eine mittlere Temperaturanwendung (55 °C)

Verdichter sind die Verluste über den isentropen Wirkungsgrad an die reversible Arbeit gekoppelt. Folglich steigen die Gesamtverluste an. Hierdurch wird der Einfluss einer Reduktion der Verluste in den Wärmeübertragern aufgrund des Temperaturgleits kleiner, wodurch sowohl das Gesamtpotential als auch die Unterschiede zwischen den Zusammensetzungen abnehmen.

Zum anderen steigen aufgrund der höheren Druckverhältnisse auch die Unterschiede im Temperaturgleit zwischen Verdampfer und Kondensator. Der Temperaturgleit ist druckabhängig und somit unmittelbar an die Druckniveaus gekoppelt. Weiterhin wirkt innerhalb des Verdampfers nur ein effektiver Temperaturgleit, welcher wiederum von der Enthalpie bzw. dem Dampfgehalt am Eintritt des Verdampfers abhängig ist. Bei höheren Kondensationsdrücken verschieben sich diese zu größeren Werten, wodurch der effektive Temperaturgleit im Verdampfer abnimmt. Daraus resultiert nicht nur ein optimaler Temperaturgleit, sondern mehrere Kompromisslösungen. Folglich fallen die Änderungen des *SCOP* aufgrund der Zusammensetzung geringer aus.

Die Änderungen der volumetrischen Heizenergie in Abhängigkeit der Zusammensetzung fallen identisch zu den Ergebnissen bei einer niedrigeren Temperaturanwendung (Abschn. 3) aus. Ähnliche Beobachtungen können für die Betriebsgrenzen gemacht werden, weshalb auf diese Größen nicht weiter eingegangen wird.

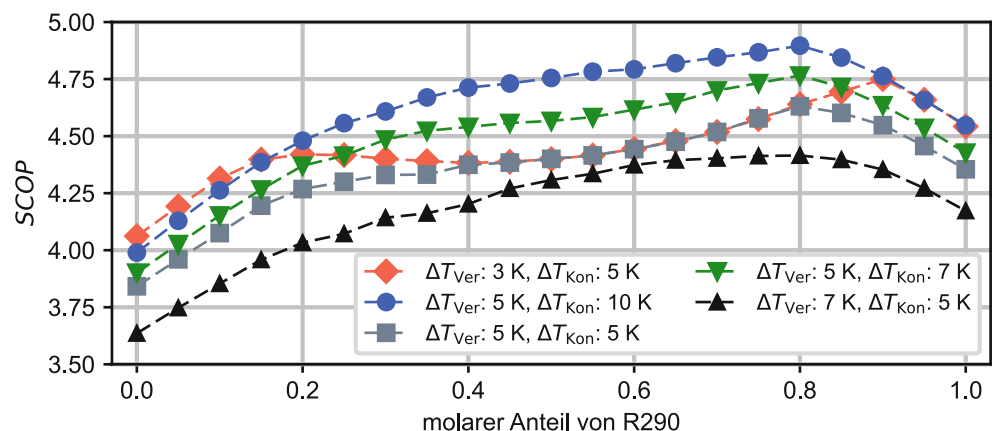
Insgesamt zeigt die Veränderung der Senkentemperatur, dass das Potenzial von zeotropen Gemischen vom Betriebspunkt abhängig ist. Der Vorteil zeotroper Gemische ist bei niedrigen Temperaturhuben besonders groß. Weiterhin kann beobachtet werden, dass sich zwar das Potenzial verändern kann, das Optimum verschiebt sich allerdings nicht. Folglich ist dieselbe Zusammensetzung für unterschiedliche Temperaturanwendungen optimal. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass sich mit der Temperaturanwendung häufig auch die Temperaturspreizung der Senke ändert. Die Auswirkungen einer veränderten Spreizung werden daher im nachfolgenden Abschnitt untersucht.

4.3 Einfluss der Temperaturspreizungen

Als dritter Einfluss auf das Potenzial von zeotropen Gemischen werden die Wechselwirkungen mit den Temperaturspreizungen der sekundären Fluide untersucht. Hierzu werden sowohl für den Kondensator (5, 7, 10 K) als auch für den Verdampfer (3, 5, 7 K) jeweils drei Temperaturspreizungen analysiert. Die gewählten Spreizungen entstammen dabei unterschiedlichen Anwendungen im Gebäudesektor. Abb. 6 zeigt die Einflüsse auf den *SCOP* in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Die Berechnung erfolgt für eine niedrige Temperaturwendung (35 °C).

Die graue Kurve stellt die Ergebnisse aus Abschn. 3 dar, bei der die effizienteste Zusammensetzung bei 80 mol-% Propan vorlag. Die Verläufe der weiteren Kurven sind dem Ausgangsverlauf sehr ähnlich. Für alle Spreizungen zeigt Isobutan die niedrigsten Effizienzen. Weiterhin bildet sich für alle Kurven ein Optimum bei einem zeotropen Gemisch aus, welches ein Verbesserungspotential im Vergleich zum Reinstoff Propan darstellt. Das Optimum liegt dabei abgesehen von der roten Kurve ($\Delta T_{\text{Ver}} = 3 \text{ K}$) bei 80 mol-% Propan. Für die kleine Spreizung im Verdampfer mit 3 K (rote Kurve) verschiebt sich das Optimum zu höheren Propananteilen mit insgesamt 90 mol-%. Daraus ergeben sich Verbesserungspotentiale im Vergleich zum Reinstoff Propan, welche zwischen 4,6 % (rote Kurve) und 7,7 % (blaue Kurve) liegen. Auffällig ist dabei, dass die Betriebspunkte mit den höchsten und kleinsten Temperaturspreizungen die entsprechenden Grenzwerte darstellen. Dies zeigt die hohe Sensitivität von zeotropen Gemischen auf den eingestellten Betriebspunkt. Weiterhin zeigt die Untersuchung, dass die Spreizung der Wärmequelle das Potenzial stärker als die Spreizung der Wärmesenke beeinflusst. Der höhere Einfluss der Wärmequelle folgt aus der höheren Abhängigkeit der Effizienz vom Verdampfungsdruck. Die benötigte Leistung des Verdichters ist direkt an das Druckverhältnis zwischen Kondensationsdruck und Verdampfungsdruck gekoppelt. Da der Verdampfungsdruck deutlich kleiner als der Kondensationsdruck ist und gleichzeitig im Nenner des

Abb. 6 *SCOP* in Abhängigkeit der Zusammensetzung für eine niedrige Temperaturanwendung mit unterschiedlichen Spreizungen der Quelle (ΔT_{Ver}) und Senke (ΔT_{Kon})



Druckverhältnisses steht, führen bereits kleine Änderungen des Verdampfungsdrucks zu signifikanten Änderungen des Druckverhältnisses und damit der benötigten elektrischen Leistung.

Die Studie zeigt damit, dass nicht nur der Betriebspunkt, sondern auch die Temperaturspreizungen einen entscheidenden Einfluss auf das Potenzial von zeotropen Gemischen. Folglich sollte für zeotrope Gemische der spätere Anwendungsfall innerhalb der Entwicklung frühzeitig bereits aufgenommen werden, um das gesamte Potenzial ausschöpfen zu können. Gleichzeitig zeigt sich allerdings auch, dass sich die optimale Zusammensetzung nur mäßig mit einer Veränderung der Spreizung verändert. Hierbei sollte insbesondere berücksichtigt werden, dass die am häufigsten verbauten Wärmepumpensysteme derzeit mit Umgebungsluft als Wärmequelle arbeiten. Aufgrund der geringen Energiedichte von Luft sind entweder sehr hohe Volumenströme notwendig, welche mit erhöhten Ventilatorleistungen einhergehen oder es werden höhere Temperaturspreizungen im Bereich von 5 K notwendig. Diese stellen in dieser Studie gute Rahmenbedingungen dar, um zeotrope Gemische effizient einzusetzen.

5 Diskussion

Die vorausgegangenen Studien zeigen, dass zeotrope Gemische hinsichtlich der Effizienz ein deutliches Verbesserungspotential im Vergleich zu Kältemittelreinstoffen aufweisen können. Innerhalb der Studien wird ein Potenzial von bis zu 7,7% hinsichtlich des *SCOPs* beobachtet. Das Potenzial hängt allerdings sowohl vom Betriebspunkt und damit den Temperaturniveaus der Quelle und Senke als auch von den äußeren Temperaturspreizungen ab. Aus diesem Grund sollte das Gesamtpotential für unterschiedliche Szenarien in weiteren Studien untersucht werden. Daraus folgt entsprechend, für welche Anwendungen zeotrope Gemische eine effiziente und sinnvolle Alternative im Vergleich zu Reinstoffen darstellen. Weiterhin sollte der Fokus nicht allein auf der Effizienz liegen, da weitere Faktoren wie Wärmeleistung und Betriebsgrenzen einen wichtigen Einfluss auf die Integration einer Wärmepumpe in bestehende Energiesysteme darstellen. Hierfür sollten weitere zeotrope Gemischepaare im Detail analysiert werden. Eine Beimischung von CO₂ zu Propan anstelle von Isobutan beispielsweise kann die Wärmeleistung aufgrund der höheren Betriebsdrücke signifikant erhöhen. Die daraus resultierenden Auswirkungen auf die Effizienz und weiteren Faktoren müssen allerdings individuell untersucht werden. Gleichzeitig kann durch die Mischung zweier Komponenten die Wärmeübertragung aufgrund niedrigerer Wärmeübertragungskoeffizienten eingeschränkt werden [44]. Dieser Effekt wurde im Rahmen dieses Beitrags nicht beleuchtet, da vor allem

höhere Investitionen in Folge vergrößerter Wärmeübertrager entstehen. Dementsprechend sollte für eine abschließende Bewertung von zeotropen Gemischen eine ökonomische Analyse durchgeführt werden.

Ein häufig auftretendes Gegenargument zu zeotropen Gemischen ist die mögliche Entmischung in Folge von Leckagen und die daraus entstehende Verschlechterung des Systemverhaltens. Die Studie aus Abschn. 4.1 zeigt allerdings, dass die direkten Einflüsse der Leckage mit einer Veränderung von einem Prozent der Effizienz nach zehn Jahren vernachlässigbar sind. Unter Berücksichtigung der regelmäßigen Wartung von Wärmepumpen fallen die Auswirkungen sogar noch kleiner aus. Die Auswirkungen sind dabei allerdings von dem gewählten zeotropen Gemisch abhängig. Die Studie zeigt aber, dass die Auswirkungen geringer als meist angenommen ausfallen. In diesem Kontext muss berücksichtigt werden, dass die Befüllung einer Wärmepumpe im Feld mit einem zeotropen Gemisch aufwendiger ist. Bei Kältemittelreinstoffen kann das sich noch in der Anlage befindliche Kältemittel weiter genutzt werden, weshalb nur die Leckage bei der Wartung ausgeglichen werden muss. Da bei zeotropen Gemischen eine Entmischung aufgrund der Leckage auftritt und somit die verbliebene Zusammensetzung unbekannt ist, muss immer das vollständige Kältemittel entnommen und ein neues Kältemittelgemisch befüllt werden. Daraus folgt ein erhöhter Kältemittelbedarf und höhere Mengen an Kältemittel, welche recycelt werden müssen, wodurch insgesamt die Kosten der Wartung steigen werden. Welche Auswirkungen genau zu erwarten sind, ist allerdings an dieser Stelle nur schwierig zu quantifizieren. Weiterhin beschäftigt sich die Forschung derzeit intensiv mit der frühzeitigen Fehlererkennung von Wärmepumpensystemen [45, 46]. In Zukunft könnte also die sowohl die fehlende Menge an Kältemittel als auch der Anteil der jeweiligen Komponente bei zeotropen Gemischen bereits vorab festgestellt werden, was den Wartungsaufwand auch für zeotrope Gemische reduziert wird. Die genauen Methoden und Auswirkungen auf die Praxis bleibt es aber abzuwarten und können in diesem Beitrag nicht weiter diskutiert werden.

Ein bisher noch nicht diskutierter Einfluss zeotroper Gemische ist die Veränderung der Wärmeübertragung. Zum einen zeigen die durchgeführten Studien, dass zeotrope Gemische aufgrund des Temperaturgleits die treibende Temperaturdifferenz innerhalb der Wärmeübertrager reduzieren. Dementsprechend muss der Wärmeübertrager für die gleiche Wärmeleistung größer ausgelegt werden, da andernfalls die resultierende Pinch-Temperaturdifferenz größer ausfallen wird. Zum anderen führen insbesondere binäre zeotrope Gemische zu niedrigeren Wärmeübertragungskoeffizienten als die entsprechenden Reinstoffe [47], wodurch die Wärmeübertrager ebenfalls größer ausgelegt werden müssen. Die Vergrößerung der Wärmeübertrager hat mehrere negative

Auswirkungen. Zum einen erhöhen sich die Kosten. Gleichzeitig steigt der Materialbedarf und somit steigt auch der ökologische Einfluss der Wärmepumpe. Zum anderen steigt mit größeren Wärmeübertragungsflächen der Bauraum der Wärmepumpe, was bei manchen Anwendungsfällen nachteilig sein kann. Die genauen Auswirkungen auf die einzelnen Zielfunktion müssen allerdings im Detail untersucht werden. Die Autoren erwarten hier eine vernachlässigbare Veränderung. Nichtsdestotrotz sollten die Phänomene berücksichtigt werden.

Neben den Wärmeübertragern beeinflusst das Kältemittel den Schmierstoff innerhalb des Verdichters, da diese im direkten Austausch miteinander stehen. Folglich muss mit der Mischung von Reinstoffen ebenfalls der Schmierstoff berücksichtigt werden. Die Studien innerhalb der Literatur zeigen allerdings, dass bei der Mischung von Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Propan/Isobutan, keine Änderungen am Schmierstoff aus technischer Sicht notwendig sind [24]. Der Schmierstoff beeinflusst allerdings zusätzlich die benötigte Füllmenge der Kältemittel, da immer ein Teil des Kältemittels im Schmierstoff gelöst ist. Folglich kann die Veränderung des Kältemittels eine erhöhte Löslichkeit hervorrufen, wodurch zusätzliches Kältemittel benötigt wird. Dieses Phänomen ist bisher noch nicht im Detail erforscht, weshalb die konkreten Wechselwirkungen zwischen Kältemittelgemischen und Schmierölen analysiert werden sollten.

Daraus folgt, dass Kältemittelgemische einen unmittelbaren Einfluss auf die benötigte Füllmenge haben. Dieser Einfluss resultiert aus den möglichen Anpassungen der Komponenten (Wärmeübertrager, Schmieröl) und den veränderten Stoffeigenschaften (Veränderung der Heizleistung, veränderte Dichten). Allerdings kann keine pauschale Aussage auf die Folgen getroffen werden. Zum einen können zeotrope Gemische die volumetrische Heizenergie erhöhen, wodurch tendenziell niedrigere Füllmengen möglich werden. Zum anderen hängt die erlaubte Füllmenge von der Sicherheitsklasse und der unteren Flammpunktschranke ab. Die untere Flammpunktschranke ist allerdings eine Stoffeigenschaft und kann durch die Beimischung eines nichtbrennbaren Kältemittels (bspw. CO_2) angehoben werden, wodurch die erlaubte Füllmenge steigt. Folglich muss für jedes Gemisch individuell der Einfluss auf die Füllmenge untersucht werden.

Zusammenfassend führen zeotrope Gemische zu zusätzlichen Herausforderungen und Anforderungen an Wärmepumpen. Allerdings existiert ein Verbesserungspotential insbesondere hinsichtlich der Effizienz, welches langfristig genutzt werden sollte. Weiterhin werden derzeit bereits Wärmepumpensysteme mit dem Kältemittel R454C, welches ein zeotropes Gemisch auf Basis von R32 und R1234yf darstellt, eingesetzt und installiert. Der Einsatz von R454C zeigt, dass die zusätzlichen Herausforderungen zeotroper

Gemische lösbar sind. Insbesondere für Anwendungen, welche niedrige Temperaturhübe vorweisen, haben zeotrope Gemische ein hohes Potenzial die Effizienz zu steigern und somit langfristig den Primärenergiebedarf und die Emissionen der Wärmebereitstellung zu reduzieren.

6 Zusammenfassung

Innerhalb dieses Beitrags wird das Potenzial von zeotropen Gemischen und der Einfluss von veränderten Betriebsbedingungen in Wärmepumpen untersucht. Die Studien umfassen das zeotrope Gemischpaar Propan/Isobutan, aus dem in 5 mol-% Schritten Gemische erstellt werden. Hieraus resultieren 19 zeotrope Gemische und zwei Reinstoffe. Die Berechnung des Kältemittelkreislaufes nutzt einen Kreislauf mit internem Wärmeübertrager, um das vollständige Potenzial zeotroper Gemische nutzen zu können. Das Modell umfasst zusätzlich ein semi-physikalisches Verdichtermode, um alle Komponenten fluid- und betriebspunktabhängig analysieren zu können. Die anschließende Bewertung erfolgt auf Basis einer *SCOP* Berechnung in Anlehnung an die DIN EN 14825.

Die Kernaussagen der durchgeführten Studien sind:

1. Für eine Temperaturanwendung von 35 °C stellt sich eine optimale Zusammensetzung von 80 mol-% Propan ein. Diese führt zu einer Verbesserung der Effizienz (*SCOP*) von 6,3 % im Vergleich zum Reinstoff Propan. Gleichzeitig sinkt die volumetrische Heizenergie (*VHC*) um 14,1 % ebenfalls im Vergleich zum Reinstoff Propan. Folglich muss ein Kompromiss aus zwischen volumetrischer Heizenergie und Effizienz eingegangen werden.
2. Bei einer Änderung der Temperaturanwendung von 35 auf 55 °C bleibt die optimale Zusammensetzung identisch. Das Potenzial nimmt aufgrund der höheren Gesamtverluste ab. Die Studie führt zu einer maximalen Verbesserung des *SCOPs* von 4 % im Vergleich zum Reinstoff Propan.
3. Das Verbesserungspotential im Vergleich zu Propan sowie die optimale Zusammensetzung reagiert sensibler auf die Temperaturspreizung der Wärmequelle als die der Wärmesenke. Die Variation der Temperaturspreizungen der Wärmequelle (3, 5, 7 K) und Wärmesenke (5, 7, 10 K) führen zu Verbesserungspotentialen zwischen 4,6 und 7,7 %. Dabei verschiebt sich nur für eine Spreizung der Wärmequelle von 3 K die optimale Zusammensetzung zu 90 mol-% Propan. Für die anderen Temperaturspreizungen bleibt die optimale Zusammensetzung identisch.
4. Der direkte Einfluss einer Entmischung in Folge einer kontinuierlichen Leckage über den Betriebszeitraum ist zu vernachlässigen. Die Studie zeigt eine Veränderung

Tab. 4 Nomenklatur

Formelzeichen		
<i>COP</i>	Leistungszahl	–
<i>g</i>	Vektor der Nebenbedingungen der Optimierung	–
<i>h</i>	Spezifische Enthalpie	J/kg
<i>h_i</i>	Häufigkeit der Temperaturbins	h
<i>p</i>	Druck	Pa
<i>pl_r</i>	Teillastverhältnis	–
<i>s</i>	Spezifische Entropie	J/(kg K)
<i>SCOP</i>	Seasonal coefficient of performance	–
<i>T</i>	Temperatur	K
<i>TG</i>	Temperaturgleit	K
<i>VHC</i>	Volumetrische Heizenergie	MJ/m ³
<i>x</i>	Vektor der Optimierungsvariablen	–
ΔT	Temperaturdifferenz	K
η_{is}	Isentroper Verdichterwirkungsgrad	–
ρ	Dichte	kg/m ³
θ	Vektor mit Parametern der Optimierung	–

des *SCOP* von 1 % und eine Veränderung der *VHC* von 4,8 % nach zehn Jahren bei einer jährlichen Leckagerate von 2 mas-%. Die indirekten Auswirkungen aufgrund einer fehlerhaften Bestimmung von Stoffeigenschaften durch die verwendete Regelung müssen im Detail untersucht werden und hängt von der gewählten Regelung ab.

Folglich erhöhen zeotrope Kältemittelgemische die Anzahl von Einflüssen, welche bei der Auslegung berücksichtigt werden müssen. Gleichzeitig führen Kältemittelgemische zu einem erheblichen Verbesserungspotential hinsichtlich der Effizienz, welches langfristig genutzt werden sollte, um die Emissionen der Wärmebereitstellung zu minimieren.

7 Nomenklatur

Die Nomenklatur ist in Tab. 4 zu sehen.

Förderung Die Arbeiten wurden im Rahmen des Vorhabens LOGIN (Förderkennzeichen: 03EN4011) durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) gefördert.

Author Contribution C. Höges: Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Visualization, Writing – Original Draft, Writing – Review & Editing; C. Vering: Writing – Review & Editing, Funding Acquisition, Supervision; D. Müller: Writing – Review & Editing, Supervision, Funding Acquisition.

Funding Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Interessenkonflikt C. Höges, C. Vering und D. Müller geben an, dass kein Interessenkonflikt besteht.

Open Access Dieser Artikel wird unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz veröffentlicht, welche die Nutzung, Vervielfältigung, Bearbeitung, Verbreitung und Wiedergabe in jeglichem Medium und Format erlaubt, sofern Sie den/die ursprünglichen Autor(en) und die Quelle ordnungsgemäß nennen, einen Link zur Creative Commons Lizenz beifügen und angeben, ob Änderungen vorgenommen wurden. Die in diesem Artikel enthaltenen Bilder und sonstiges Drittmaterial unterliegen ebenfalls der genannten Creative Commons Lizenz, sofern sich aus der Abbildungslegende nichts anderes ergibt. Sofern das betreffende Material nicht unter der genannten Creative Commons Lizenz steht und die betreffende Handlung nicht nach gesetzlichen Vorschriften erlaubt ist, ist für die oben aufgeführten Weiterverwendungen des Materials die Einwilligung des jeweiligen Rechteinhabers einzuholen. Weitere Details zur Lizenz entnehmen Sie bitte der Lizenzinformation auf <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>.

Literatur

1. International Energy Agency (IEA) (2019) 2019 Global Status Report for Buildings and Construction. <https://www.unep.org/resources/publication/2019-global-status-report-buildings-and-construction-sector>
2. McLinden MO, Seeton CJ, Pearson A (2020) New refrigerants and system configurations for vapor-compression refrigeration. *Science* 370(6518):791–796. <https://doi.org/10.1126/science.abe3692>
3. Roberts MW (2017) Finishing the job: the Montreal Protocol moves to phase down hydrofluorocarbons. *RECIEL* 26(3):220–230. <https://doi.org/10.1111/reel.12225>
4. European Parliament (2014) Regulation (EU) No. 517/2014 of the European Parliament and of the Council of 16 April 2014 on fluorinated greenhouse gases and repealing regulation (EC) No. 842/2006
5. European Parliament Review of the F-gas regulation. [https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_ATA\(2023\)745700](https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_ATA(2023)745700). Zugegriffen: 13. Apr. 2023
6. Wu D, Hu B, Wang RZ (2021) Vapor compression heat pumps with pure low-GWP refrigerants. *Renew Sustain Energy Rev*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110571>
7. Kang GH, Na S-I, Kim MS (2021) Reasonable performance comparison for a refrigeration system using different refrigerants: case with propane and isobutane mixtures with several compositions. *Int J Refrig*. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2021.12.006>
8. Cui M, Wang B, Wei F, Shi W (2022) Novel zeotropic refrigeration cycles for air cooling with large temperature decrease. *Energy Build* 274:112450. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2022.112450>
9. Liu J, Zhou L, Lin Z, Zhang X (2022) Performance evaluation of low GWP large glide temperature zeotropic mixtures applied in air source heat pump for DHW production. *Energy Convers Manag* 274:116457. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116457>
10. Rajapaksha L (2005) Zeotropic refrigerant mixtures in vapour compression refrigeration systems—issues and implications, undefined. <https://pdfs.semanticscholar.org/ef82/1779a28d31be55307645703c74ff68c9a8b3.pdf>
11. Venzik V (2019) Experimentelle Untersuchung des Fluideinflusses auf die Thermodynamik der Wärmepumpe: Kohlenwasserstoffe und deren Gemische. DuEPublico, Duisburg-Essen
12. Dalkilic AS, Wongwises S (2010) A performance comparison of vapour-compression refrigeration system using various alternati-

- ve refrigerants. *Int Commun Heat Mass Transf* 37(9):1340–1349. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.07.006>
13. Hakkaki-Fard A, Aidoun Z, Ouzzane M (2014) Applying refrigerant mixtures with thermal glide in cold climate air-source heat pumps. *Appl Therm Eng* 62(2):714–722. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.10.033>
 14. Zühlsdorf B, Jensen JK, Cignitti S, Madsen C, Elmegaard B (2018) Analysis of temperature glide matching of heat pumps with zeotropic working fluid mixtures for different temperature glides. *Energy* 153:650–660. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.048>
 15. Bell IH, Domanski PA, McLinden MO, Linteris GT (2019) The hunt for nonflammable refrigerant blends to replace R-134a. *Int J Refrig* 104:484–495. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.05.035>
 16. Calleja-Anta D, Nebot-Andrés L, Catalán-Gil J, Sánchez D, Cabello R, Llopis R (2020) Thermodynamic screening of alternative refrigerants for R290 and R600a. *Results Eng* 5:100081. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2019.100081>
 17. Heredia-Aricapa Y, Belman-Flores JM, Mota-Babiloni A, Serrano-Arellano J, García-Pabón JJ (2020) Overview of low GWP mixtures for the replacement of HFC refrigerants: R134a, R404A and R410A. *Int J Refrig* 111:113–123. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.11.012>
 18. Kristensen AS, Sørensen EK, Madsen C, Kristófersson J, Forooghi P (2023) Performance analysis of heat pumps with zeotropic mixtures at different load conditions. *Int J Refrig* 145:264–275. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2022.09.028>
 19. Ozsipahi M, Kose HA, Kerpici H, Gunes H (2022) Experimental study of R290/R600a mixtures in vapor compression refrigeration system. *Int J Refrig* 133:247–258. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2021.10.004>
 20. Mota-Babiloni A, Fernández-Moreno A, Giménez-Prades P, Udroui C-M, Navarro-Esbrí J (2023) Ternary refrigerant blends for ultra-low temperature refrigeration. *Int J Refrig*. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2023.01.006>
 21. Roskosch D, Venzik V, Schilling J, Bardow A, Atakan B (2021) Beyond temperature glide: the compressor is key to realizing benefits of zeotropic mixtures in heat pumps. *Energy Technol*. <https://doi.org/10.1002/ente.202000955>
 22. Chang Y, Kim M, Ro S (2000) Performance and heat transfer characteristics of hydrocarbon refrigerants in a heat pump system. *Int J Refrig* 23(3):232–242. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(99\)00042-0](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(99)00042-0)
 23. Jung D, Kim C-B, Song K, Park B (2000) Testing of propane/isobutane mixture in domestic refrigerators. *Int J Refrig* 23(7):517–527. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(99\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(99)00084-5)
 24. Park K-J, Jung D (2009) Performance of heat pumps charged with R170/R290 mixture. *Appl Energy* 86(12):2598–2603. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.04.009>
 25. Rasti M, Aghamiri S, Hatamipour M-S (2013) Energy efficiency enhancement of a domestic refrigerator using R436A and R600a as alternative refrigerants to R134a. *Int J Therm Sci* 74:86–94. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2013.07.009>
 26. Venzik V, Roskosch D, Atakan B (2020) Propan/Isobutan-Gemische als alternative Kältemittel in Kompressionskältemaschinen: Eine experimentelle Untersuchung. *Forsch Ingenieurwes* 84(1):65–77. <https://doi.org/10.1007/s10010-019-00389-8>
 27. Llopis R, Calleja-Anta D, Sánchez D, Nebot-Andrés L, Catalán-Gil J, Cabello R (2019) R-454C, R-459B, R-457A and R-455A as low-GWP replacements of R-404A: experimental evaluation and optimization. *Int J Refrig* 106:133–143. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.06.013>
 28. Sun Z et al (2019) Experimental study on CO2/R32 blends in a water-to-water heat pump system. *Appl Therm Eng* 162:114303. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114303>
 29. Venzik V, Roskosch D, Atakan B (2017) Propene/isobutane mixtures in heat pumps: an experimental investigation. *Int J Refrig* 76:84–96. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.01.027>
 30. Quenel J, Anders M, Atakan B (2023) Propane-isobutane mixtures in heat pumps with higher temperature lift: an experimental investigation
 31. Østergaard DS, Svendsen S (2016) Replacing critical radiators to increase the potential to use low-temperature district heating—a case study of 4 Danish single-family houses from the 1930s. *energy* 110:75–84. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.140>
 32. Chen G, Fang J, Li Z, Zhang S (2022) Theoretical analysis of the impacts of refrigerant leakage on the performance of a flash tank vapor injection heat pump. *Int J Refrig*. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2022.11.021>
 33. Deutsches Institut für Normung (2019) DIN EN 14825: Air conditioners, liquid chilling packages and heat pumps, with electrically driven compressors, for space heating and cooling—testing and rating at part load conditions and calculation of seasonal performance. German version EN 14825:2018, 14825
 34. Höges C, Roskosch D, Brach J, Vering C, Venzik V, Müller D (2023) Investigation of the interactions between refrigerant, flow-sheet, and compressor in residential heat pumps. *Energy Technol*. <https://doi.org/10.1002/ente.202201295>
 35. Wu J, Sun S, Song Q, Wang D, Sun D (2022) Subcritical recuperative air-to-water heat pump with zeotropic mixtures: comparative and performance assessment. *Energy Reports* 8:13682–13697. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.10.058>
 36. Elmegaard B, Ommen TS, Markussen M, Iversen J (2016) Integration of space heating and hot water supply in low temperature district heating. *Energy Build* 124:255–264. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.09.003>
 37. Roskosch D, Venzik V, Atakan B (2017) Thermodynamic model for reciprocating compressors with the focus on fluid dependent efficiencies. *Int J Refrig* 84:104–116. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.08.011>
 38. Sánchez D, Cabello R, Llopis R, Arauzo I, Catalán-Gil J, Torrella E (2017) Energy performance evaluation of R1234yf, R1234ze(E), R600a, R290 and R152a as low-GWP R134a alternatives. *Int J Refrig* 74:269–282. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.09.020>
 39. Lemmon EW, Bell IH, Huber ML, McLinden MO (2018) NIST standard reference database 23: reference fluid thermodynamic and transport properties-REFPROP, version 10.0. National Institute of Standards and Technology <https://doi.org/10.18434/T4/1502528>
 40. Roskosch D, Arpagaus C, Bertsch S, Bardow A (2022) Compressor design vs. refrigerants properties: what is the main influence on compressor efficiency? 26th International Compressor Engineering Conference at Purdue, July 10–14
 41. Höges C, Venzik V, Vering C, Müller D (2022) Bewertung alternativer Arbeitsmittel für Wärmepumpen im Gebäudesektor. *Forsch Ingenieurwes*. <https://doi.org/10.1007/s10010-022-00584-0>
 42. Li K, Yu J, Liu M, Xu D, Su L, Fang Y (2020) A study of optimal refrigerant charge amount determination for air-conditioning heat pump system in electric vehicles. *Energies* 13(3):657. <https://doi.org/10.3390/en13030657>
 43. Shang Y, Wu A, Fang X (2015) A study on the modeling of the minimal stable superheat for a variable speed refrigeration system. *Int J Refrig* 59:182–189. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.07.028>
 44. Moreira TA, Ayub ZH, Ribatski G (2021) Convective condensation of R600a, R290, R1270 and their zeotropic binary mixtures in horizontal tubes. *Int J Refrig* 130:27–43. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2021.06.031>
 45. Bellanco I, Belío F, Vallés M, Gerber R, Salom J (2022) Common fault effects on a natural refrigerant, variable-speed heat pump. *Int J Refrig* 133:259–266. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2021.10.017>

46. Chen Z et al (2023) A review of data-driven fault detection and diagnostics for building HVAC systems. Appl Energy 339:121030. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.121030>
47. Azzolin M, Berto A, Bortolin S, Moro L, Del Col D (2019) Condensation of ternary low GWP zeotropic mixtures inside channels. Int J Refrig 103:77–90. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.03.021>

Hinweis des Verlags Der Verlag bleibt in Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutsadressen neutral.