

Hans Hammer, Stefan Morgenstern, Markus Markowitz, Ioannis Lazaridis,
Dr. Stefan Wöhrl, Jürgen Wertenbach
Autoren: Vertreter der Automobilindustrie und des VdA

R1234yf – Ein neues, sicheres und umweltfreundliches Kältemittel für Fahrzeugklimaanlagen

Inhalt:

- Neues und sicheres Kältemittel für mehr Umweltschutz
- R1234yf für die Automobilindustrie
- Hinweise aus dem R1234yf Sicherheitsdatenblatt
- Entzündung und Brandentstehung
- Fahrzeugbrand und neue Kältemittel
- Thermische Zersetzung
- Gesamtbewertung USA durch die US-EPA
- R1234yf im Service
- Fazit

Neues und sicheres Kältemittel für mehr Umweltschutz

In den letzten Jahren ist die globale Erwärmung zu einem wichtigen Aspekt bei vielen industriellen Anwendungen geworden. Zahlreiche Arbeitsstoffe- und damit auch die Kältemittel für Klimaanlagen - stehen seither im Fokus bezüglich ihres direkten Treibhauseffekts. Dieser wird als Wert über einem Index - in der Regel im Verhältnis zu CO₂ über einen 100-jährigen Zeithorizont – angegeben und als "Global Warming Potential" (GWP) bezeichnet. Ein typischer teilhalogenierter Fluorkohlenwasserstoff (H-FKW) ist das heute übliche Kältemittel CH₂FCF₃ (R134a) mit einem GWP von 1430, das heißt die Klimawirksamkeit eines Kilogramms dieses Kältemittels entspricht der von 1.430 kg CO₂.

Die Richtlinie des EU-Parlaments und des Rates über Emissionen aus Klimaanlagen in Kraftfahrzeugen (2006/40/EG) schreibt vor, dass die nach dem 1. Januar 2011 neu typgeprüften Fahrzeugmodelle und ab dem 1. Januar 2017 alle Neufahrzeuge nur noch besonders klimafreundliche Kältemittel enthalten dürfen. Nach der EU-Richtlinie dürfen diese neuen Kältemittel nur noch ein GWP von weniger als 150 aufweisen. Somit verbleibt nur eine geringe Zahl von Kältemitteln mit kleinem GWP. Daneben sind auch die indirekten Auswirkungen innerhalb der Anwendung in der das Kältemittel verwendet werden soll, einschließlich der Energieeffizienz, zu berücksichtigen.

Die Automobilindustrie hatte schon vor vielen Jahren begonnen, mögliche Kältemittel-Alternativen zu prüfen. Im Jahre 2007 erfüllte nur das Kältemittel R744 (CO₂) die hohen Anforderungen der deutschen Fahrzeughersteller. Seitdem haben neue Erkenntnisse und viele Ergebnisse intensiver Untersuchungen sowie der weitere technische Fortschritt dazu geführt, dass mit R1234yf eine weitere Alternative als Ersatz für das bisherige R134a hinzukam.

Infolgedessen haben Automobilhersteller weltweit beide Kältemittel R1234yf (GWP 4) und R744 (GWP 1) zu Umweltverträglichkeit und potenziellen, zusätzlichen Risiken im Fahrzeugeinsatz umfassend bewertet. Hierzu wurden in einem weltweiten Verbund von Fahrzeugherstellern und Zulieferern in international renommierten Laboratorien umfangreiche Tests und Studien durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass beide Alternativen vergleichbar umweltfreundlich und sicher im PKW eingesetzt werden können. Wie das von internationalen Experten begleitete SAE "Risk Assessment" [1] feststellt, wird das Fahrzeugrisiko durch beide Alternativen gegenüber dem heutigen Kältemittel nicht erhöht. Die Fahrzeuge sind somit so sicher wie die heutigen.

Nach Vorlage und Sichtung der umfangreichen Tests, Studien und Analysen schließt sich die deutsche Automobilindustrie der Entscheidung der anderen Automobilhersteller an und erfüllt mit R1234yf als Kältemittel die neuen Vorgaben. Damit kann beim Kältemittel weiterhin ein globaler Standard gehalten werden. Eine „nationale Insellösung“ wäre nicht sinnvoll und würde aufgrund von kleinen Stückzahlen für Komponenten bei geringerer Produktionsmenge zu erheblichen Wettbewerbsnachteilen für die deutsche Automobilindustrie führen. Darüber hinaus würden durch einen wechselnden Verbau verschiedener Kältekreislauf-Systeme die Abläufe in der Pkw-Produktion und im Service deutlich komplexer und fehlerträchtiger werden.

Die Vorgehensweise und die Richtigkeit der erzielten Ergebnisse des SAE- „Risk Assessment“ (Analyse der Gefährdungshäufigkeit) der globalen Kooperation sind den deutschen Fahrzeugherstellern zusätzlich durch ein unabhängiges TÜV-Gutachten bestätigt worden.

Die vielfach von manchen Verbänden und in den Medien des Öfteren verbreiteten Behauptungen, z.B. hinsichtlich vermehrter Fahrzeugbrände und Entstehung von „Flusssäure in gefährlichen Konzentrationen“ durch das Kältemittel R1234yf, berücksichtigen die realen Gegebenheiten nicht ausreichend und führen zu fragwürdigen Einschätzungen des Risikos. Dabei werden Ergebnisse von Versuchen unter Laborbedingungen bzw. Versuche an Fahrzeugen unter künstlich hergestellten, realitätsfernen Bedingungen zitiert und daraus eine Gefährdung von Insassen und Rettungskräften hergeleitet, die in der Praxis so nicht eintreten kann.

Die folgenden Ausführungen sollen die Verwendung und die Diskussion von Risiken von R1234yf in Fahrzeugklimaanlagen sowie den Einsatz von Rettungskräften beleuchten.

R1234yf für die Automobilindustrie

Für die Automobilindustrie ist das in der Praxis schwer entzündbare, langsam und unter geringer Enthalpiefreisetzung brennbare R1234yf das umweltverträglichste, weltweit einsetzbare Kältemittel mit faktisch keinem Treibhauseffekt.

Die chemische Industrie hat die toxikologische Vertretbarkeit von R1234yf in den vorgeschriebenen Zulassungsverfahren bestätigt. Ähnlich wie das bisher verwendete R134a zeigt es nur ein sehr geringes Potential für toxische Wirkungen. Daher kann die Anwendung in Fahrzeugklimaanlagen als unbedenklich angesehen werden.

Zudem wurde das Kältemittel in Laboratorien und in Fahrzeugen unter realistischen Bedingungen untersucht. Zusammen mit den Ergebnissen des SAE-„Risk Assessment“, durchgeführt mit externen, neutralen Instituten, ist die weltweite Automobilindustrie davon überzeugt, dass Brennbarkeit und Toxizität im Fahrzeug absolut beherrschbar sind und dass dadurch keine Gefahr für Fahrzeuginsassen und Helfer besteht.

Die thermodynamischen Eigenschaften sind mit dem bisherigen Kältemittel vergleichbar. Die erzielbare Kälteleistung sowie die Effizienz der Klimaanlage bleiben auf dem heutigen Niveau. Die Verträglichkeit der im Kältekreislauf verwendeten Materialien gegenüber dem Kältemittel und dem Kältemaschinenöl ist gegeben. Darüber hinaus bilden Vorschriften und umfangreiche Normen einen soliden Stand der Technik ab. Somit kann auf die weltweit bewährten und langjährig optimierten Komponenten weiter zugegriffen werden und damit gelingt es, einen globalen Kältemittel-Standard aufrecht zu erhalten.

Hinweise aus dem R1234yf Sicherheitsdatenblatt [2]

Zur Einstufung bzw. Kenntlichmachen möglicher Gefahren im Zusammenhang mit Lagerung und/oder Gebrauch von chemischen Substanzen helfen die entsprechenden Sicherheitsdatenblätter (SDB) der Chemikalienhersteller. Sie gelten für Produktion, Umgang und Anwendung. Die Begrifflichkeiten folgen strikten Vorgaben und stellen für sich kein Maß für eine Gefährdung dar. Aus dem Absatz „Mögliche Gefahren“ erfolgen für R1234yf die Einstufungen:

nach VERORDNUNG (EG) Nr. 1272/2008

- Entzündbare Gase 1
- H220 Extrem entzündbares Gas.
- Gase unter Druck Verflüssigtes Gas
- H280 Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.

nach EU-Richtlinien 67/548/EWG oder 1999/45/EG

- F+ Hochentzündlich
- R12 Hochentzündlich.“

Kennzeichnungselemente



Entzündung und Brandentstehung

R1234yf gilt demnach als ein entzündbares Gas. Die Entzündbarkeit eines Stoffes wird generell mit homogenen Kältemittel-Luft-Mischungsverhältnissen und mit hoher Entzündungsenergie untersucht. Um eine Gefährdung hieraus abzuleiten wird die Entzündbarkeit einer Substanz durch die unteren und oberen Grenzen der brennbaren Konzentrationen bewertet. Das Vorhandensein einer Zündquelle, welche ausreichende Wärme bereitstellt um eine Zündung hervorzurufen, wird durch die Mindestzündenergie oder die Selbstentzündungstemperatur (AIT) definiert. Die sich entwickelnden Flammen und deren Wirkungen (Schadenspotential) werden durch die Verbrennungswärme und die Brenngeschwindigkeit beschrieben. Bild 1 und 2 [3] zeigt einen Vergleich mit anderen bekannten brennbaren Substanzen.

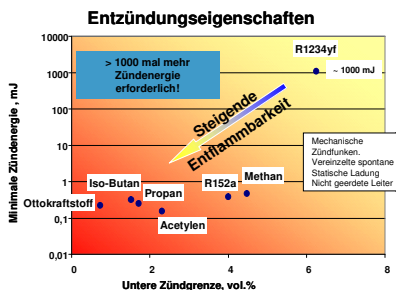


Bild 1 Entzündungseigenschaften - Vergleich von brennbaren Substanzen

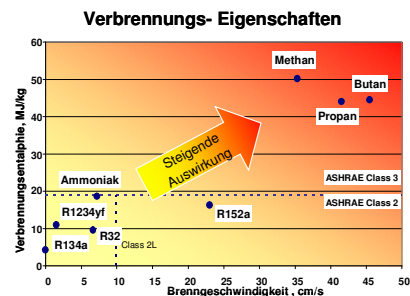


Bild 2 Verbrennungseigenschaften - Einstufung von brennbaren Substanzen

Daraus lässt sich ableiten, dass eine "Verbrennung" von R1234yf heterogen verläuft und nur eine geringe Wirkung auf die Umgebung zeigt. In den praxisrelevanten Eigenschaften unterscheidet sich R1234yf demnach deutlich von anderen entzündlichen Kältemitteln oder im Fahrzeug eingesetzten Substanzen besonders durch die

hohe Zündenergie (über 1000 mal höher als Propan/Butan oder Benzin)
 hohe Konzentration zum Erreichen der „unteren Zündgrenze“
 niedrige Flammgeschwindigkeit (30 mal kleiner als Benzin)
 geringe Verbrennungswärme (4 mal geringer als Benzin)
 geringe „Blow off“ Geschwindigkeit
 große „Quenching“¹ Distanz.

In einer Studie des TÜV Süd [4] sind alle relevanten und wichtigen Aspekte zur Entzündung nach dem aktuellen Stand der Technik hinterfragt worden. Die Annahmen bzw. Sicherheitsabstände, die für die Stoffdaten des Kältemittels vorlagen, gelten als konservativ festgelegt und entsprechen auch anderen etablierten Untersuchungsergebnissen. Der TÜV SÜD stellt als Ergebnis der Sichtung der R1234yf Stoffdaten fest, dass mit R1234yf ein in der Praxis „schwer entflammbares Gas“ vorliegt. Es handelt es sich somit um ein entzündbares Gas, allerdings aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften, wie zum Beispiel der sehr hohen erforderlichen Zündenergie und einer langsamen Flammenausbreitungsgeschwindigkeit, um ein schwer zu zündendes Gas.

Für die Beurteilung einer Anwendung des Kältemittels wurden die potentiell möglichen Zündquellen im Fahrzeug auf ihre Wirksamkeit hin untersucht. Nur offene Flammen durch Zündholz oder vorab entzündetem Feuerzeug könnten neben sehr heißen Oberflächen als wirksame Zündquellen gelten. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass aufgrund der Flammenausbreitungsgeschwindigkeit eine Explosion im Sinne einer Gasdurchzündung nicht stattfindet. Ebenso ist ein Druckanstieg nur marginal und sicherheitstechnisch nicht weiter zu beachten. Ein konventionelles Handfeuerzeug lässt sich übrigens in entsprechendem Gemisch nicht entzünden.

Batterie (Battery)		Lampen (Lamps)	
Schalter (Control switch)		Feuerzeug ²⁾ (Butane Lighter)	
Reibung (Friction)		Streichholz ³⁾ (Match)	
Schutzschalter (Fuse contained)		Leistungsschalter (Power Switches)	
Sicherungen (Fuses)		Schleifkontakte (Sliding Contacts)	
Heiße Motor Bauteiloberflächen ¹⁾ (Hot Engine Surface)			

*1) mindestens „kirschtrot“ glühende Teile (>650 °C) bei ruhendem Gemisch

*2)*3) hohe Konzentration Kältemittel nur im Fußraum möglich, Handfeuerzeug lässt sich nur außerhalb des Gemischs entzünden

Bild 3 Mögliche Zündquellen im Auto [5]

Damit ist eine Entzündung des Kältemittels oder präziser des Kältemittel/Öl-Gemischs im Fahrzeuginnenraum kein realistisches Szenario, weil sich nur in konstruierten Fällen relevante Konzentrationen und wirksame Zündquellen zur gleichen Zeit am gleichen Ort befinden können.

Auch an heißen Motorbauteilen ist eine Entzündung des Kältemittel/Öl- Gemischs bei Luftströmung nicht und bei ruhender Luft kaum möglich. Unter Laborbedingungen hatte sich reines Kältemittel an Oberflächen > 900 °C[6] und Kältemittel /Öl-Gemisch (3%) > 650 °C [7] entzünden können. Im Motorraum sind bei abgeschaltetem Lüfter, Fahrzeugstillstand oder nicht vorhandener freier Konvektion diese Bedingungen auch bei Berücksichtigung einer Sicherheitsmarge selten vorhanden, zumal sich in dem zerklüfteten, nach unten teil - offenen Motorraum kaum eine zündfähige Konzentration an relevanter Stelle ausbildet.

Es kann in diesem Zusammenhang darauf verwiesen werden, dass auch das bis dato verwendete R134a/Öl-Gemisch entzündbar ist. Das Sicherheitsdatenblatt[8] gibt für R134a eine Selbstentzündungstemperatur von 743 °C an. Die Entzündungstemperatur der üblicherweise

¹ Quenching ist das Erlöschen einer Flammfront an einer (kalten) Wand durch Wärmeentzug, für R1234yf beträgt diese (konservativ) 10mm: Zündquellen nahe einer Wand gelten nicht als wirksame Zündquellen.

eingesetzten PAG (Polyalkylenglykol) basierten Kältemaschinenölen liegt deutlich niedriger. Trotz langjähriger Verwendung von R134a/PAG-Gemischen in Fahrzeugklimaanlagen ist nicht von einem nennenswerten Brandpotential berichtet worden.

Auch die Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) kommt zur Einschätzung[5]:

„In einem Fahrzeug finden neben dem Kältemittel für die Klimaanlage viele andere Substanzen wie Kraftstoffe Anwendung, die zu Gefährdungen für Mensch und Umwelt führen können. Die zusätzliche Gefährdung hinsichtlich Brand- und Explosionsszenarien durch das Kältemittel R1234yf ist vergleichbar niedrig.“

Unter realen Fahrzeuggegebenheiten bleibt daher eine Gefährdung durch Kältemittelentzündung und Reaktionsprodukte im Motorraum weiterhin unwahrscheinlich, im Fahrgastraum ist diese ausgeschlossen.

Fahrzeugbrand und neues Kältemittel

Bekanntlich ist Feuer eine schnell verlaufende Oxidation einer Substanz im chemischen Prozess einer Verbrennung, die unter Abgabe von Energie in Form von Wärme und Licht und verschiedenen Reaktionsprodukten abläuft. Eine Verbrennung ist eine exotherme Oxidation (Zufuhr von O₂) welche mit jeder organischen Substanz erfolgen kann. Wenn Verbrennungsabläufe ein Gleichgewicht erreichen, ist ein breites Spektrum von Substanzen wie z.B. Kohlendioxid oder reiner Kohlenstoff (Ruß) entstanden. Zusätzlich entstehen bei jeder Verbrennung in der Atmosphäre (78% N₂) verschiedene Formen von Stickstoffoxiden.

Wird unter Anwendung spezieller Datenbanken die Entstehungsmöglichkeit von Verbrennungsprodukten für R1234yf und R134a simuliert [9], zeigen die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen, dass final die Gase Fluorwasserstoff (HF) und Kohlendioxid (CO₂) entstehen.

So führt auch die (theoretisch) vollständige Umsetzung von R134a und R1234yf zu HF Gas, CO₂F Gas und CO₂. Bei beiden Kältemitteln entstehen ähnliche Mengen von Fluorwasserstoff (HF), bzw. etwa zehn Prozent weniger bei R1234yf. CO₂F ist ähnlich wie HF zu betrachten, da es in Verbindung mit Wasser zu HF zerfällt. HF liegt gasförmig vor, jedoch nicht als Fluss-Säure. Erst die wässrige Lösung von Fluorwasserstoff in Wasser wird als Fluss-Säure bezeichnet.

In der Realität findet man selten vollständige Verbrennungsvorgänge (z.B. Ruß ist ein unvollständiges Reaktionsprodukt aus einer Kraftstoff-Verbrennung). Für das Reaktionsszenario des Kältemittel/Öl-Gemischs im Fahrzeug kann, wenn überhaupt, nur eine sehr unvollständige Verbrennung unterstellt werden, da keine idealen Randbedingungen vorliegen. Einige Gründe hierfür sind: Es besteht kein homogenes Gemisch, es erfolgt ein dynamisches Ausströmen aus der Leckstelle, es entsteht kein zusammenhängendes Volumen durch den zerklüfteten Motorraum und die Flamme erlischt von alleine wegen der geringen Energiefreisetzung und der langsamen Brenngeschwindigkeit. Zudem kann nur das Kältemittel partiell verbrennen, welches direkt mit der Flamme in Kontakt kommt. Deshalb ist nur eine Teil-Umsetzung denkbar und somit ist in realistischen Szenarien - wie im Fahrzeug – von sehr viel weniger HF als unter idealen Bedingungen auszugehen.

HF ist ein ätzendes und reizendes Gas [10]. Die stark reizende Eigenschaft von HF in der Atemluft kann die Aufnahme begrenzen, weil Individuen, wenn möglich, sich der Reizwirkung aktiv entziehen. Die Geruchschwelle für HF schwankt dabei individuell. Werte von 0,02 bis 0,13 ppm werden hier berichtet.

Um die mögliche Gesundheitsgefährlichkeit einer Exposition von Personen im Fahrzeuginnenraum oder von hinzukommenden Helfern zu beurteilen, ist es sinnvoll Grenzwerte heranzuziehen. Die AEGL-Werte (Acute Exposure Guideline Levels) des US National Research Council [11] sind international anerkannt und werden zur Beurteilung von Störfällen und der Notwendigkeit entsprechender Maßnahmen herangezogen. Als Orientierungswert für eine noch tolerable Exposition im Fahrzeuginnenraum bzw. in der Außenluft kann der AEGL-2 Wert von 95 ppm herangezogen werden. Der AEGL-2 Wert gilt für 10 min und basiert auf dem NOEL (No Observed Effect Level) für schwere Lungenschäden bei Ratten nach 10 min Exposition von 950 ppm geteilt durch 10, um

unterschiedliche Empfindlichkeiten zwischen Ratte und Mensch sowie Unterschiede innerhalb der Bevölkerung zu berücksichtigen. Entsprechend der Definition des AEGL-2 Wertes ist bei einer bis zu 10 Minuten dauernden Exposition gegenüber 95 ppm nicht mit irreversiblen oder anderen lang andauernden Schäden zu rechnen. Die Fähigkeit, sich aus dem Gefahrenbereich zu entfernen, ist ebenfalls nicht beeinträchtigt [12].

Den Einsatzkräften stellt sich nun die Frage, verhält sich das nach EU-Richtlinie 67/548/EWG oder 1999/45/EG als 'hochentzündlich' und nach Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 als entzündbares Gas 1 eingestufte R1234yf im Vergleich zu R134a bei einem PKW-Brand anders?

Ein Fahrzeugkältekreislauf ist eine Baugruppe mehrerer kleiner und robuster Druckgeräte, die zu einer zusammenhängenden funktionalen Einheit verbunden sind. Ein Fahrzeugbrand (Brandursache, z.B. Vandalismus) könnte sich so ausweiten, dass es zu hohem Innendruck in der Anlage und Materialschwächung der Komponenten führen kann und in der Folge Medien austreten könnten. Ein solches Abblasen der gesamten Kältemittelfüllmenge (0,4 bis 1kg) und des Kältemaschinenöls (10g bis 30 g) kann von wenigen Sekunden bis zu mehreren Minuten dauern. R134a oder R1234yf werden sehr ähnlich aus dem System ausströmen.

Es bleibt festzuhalten, dass sich sowohl bei R1234yf als auch bei R134a Teile des Gemischs in einer Flamme entzünden könnten. In der Zukunft werden Füllmengen von Kältemitteln in Fahrzeugen gegenüber heutigen Mengen weiter herabgesetzt. Damit wird sich das mögliche Potential einer HF-Bildung bei beiden Kältemitteln reduzieren. Hier stellt sich die Frage nach einer Entstehung von gefährlicher Fluorwasserstoff durch Lösung von Fluorwasserstoff (HF) in Wasser, z.B. im fein verdüstem Löschwasser. Auch wenn hier das Massenverhältnis Fluorwasserstoff (HF) zu Wasser, wenn überhaupt, nur zu sehr schwachen Säure-Konzentrationen führen könnten, wird hierüber später zu berichten sein.

Trotz der beschriebenen Sachverhalte bleibt die Feststellung bestehen, dass Einsatzkräfte immer davon ausgehen müssen, dass die maximale mögliche Menge Fluorwasserstoffgas (HF) entsteht. Diese ungünstigsten Konstellationen können nicht nur bei zukünftigen Fahrzeugen auftreten, sondern auch bei den aktuellen oder älteren Modellen.

Zusammenfassend betrachtet, unterscheiden sich beide Kältemittel R134a und R1234yf bei einem Fahrzeugbrand hinsichtlich ihres Fluorwasserstoff (HF) allenfalls wenig und die Brandlast verändert sich nur marginal.

Im Brandfall sind die üblichen Schutzmaßnahmen von den Einsatzkräften (PSA, PA, etc.) [2] und für das Umfeld zu ergreifen. Diese entsprechen schon heute der gängigen Einsatzpraxis. Auch bei der technischen Hilfeleistung der Feuerwehren nach Verkehrsunfällen ist aufgrund der beschriebenen physikalischen Eigenschaften des neuen Kältemittel R1234yf von keiner geänderten Betrachtung des Risikos auszugehen.

Thermische Zersetzung

Als weitere Gefährdung bei der Anwendung von R1234yf wird häufig die thermische Zersetzung mit der Bildung von gefährlichen Zersetzungsprodukten benannt.

Als thermische Zersetzung wird die Umwandlung eines Mittels in eine oder mehrere Substanzen durch Wärme allein, d.h. ohne Oxidation, als sogenannte Pyrolyse definiert. Zahlreiche Untersuchungen im Labor und Fahrzeug haben die Fluorwasserstoff(HF)-Entstehung von Kältemittel an heißen Oberflächen sorgfältig ergründet.

Die Tests [7] mit R134a und R1234yf an heißen Oberflächen (Zylinder: l = 500mm, ø 100mm, T = 700 °C) waren als Extremversuch angelegt, um die potentiell mögliche HF-Bildung aus einer thermischen Zersetzung zu ermitteln. Eine Vielzahl von Faktoren bestimmt die HF-Entstehung, so:

- ist die HF-Bildung proportional zur Größe und zur Temperatur der heißen Oberfläche
- steigt die HF-Konzentration abhängig von der Expositionszeit des Kältemittels an der heißen Oberfläche an
- entstand bei Labortests mit R1234yf mehr HF als bei R134a
- lässt ein Kältemittel / Öl-Gemisch mehr HF als bei reinem Kältemittel entstehen.

Andere Tests mit R134a und R1234yf im Fahrzeug an heißen Oberflächen im Motorraum [9] sollten extreme Situationen darstellen, um die HF- Entstehung aus einer thermischen Zersetzung in einer quasi realen Umgebung zu betrachten. Die Ergebnisse zeigen auch hier, dass:

- eine HF-Bildung an sehr heißen Oberflächen im Motorraum bei beiden Kältemitteln erfolgen kann
- auch bei speziell präparierten Versuchsaufbauten als „worst case“ Bedingungen für die Luftansaugung nur unkritische HF-Mengen vom Motorraum in die Fahrzeugkabine gelangen
- Analysen in unmittelbarer Umgebung des Fahrzeugs keine messbare HF-Konzentration zeigten.

Es stellt sich erneut die Frage, ob sich R1234yf und R134a bei der Freisetzung von Fluorwasserstoff an heißen Oberflächen unterscheiden. Die statischen Labor-Tests (Kältemittel ist während der Wärmeexposition in Ruhe über (sehr viel) längere Zeit ausgesetzt) zeigen, dass bei beiden Kältemitteln Fluorwasserstoff (HF) in der gleichen Größenordnung entsteht: Aufgrund der Laborsituation wird die HF-Entstehung bei beiden Kältemitteln für eine realistische Abschätzung der Fahrzeuganwendung aber überbewertet.

Dynamische Tests (Kältemittel/ Öl kommen aufgrund der Luftbewegung nicht komplett oder nur sehr kurz mit der heißen Oberfläche in Kontakt) im Motorraum zeigten zudem, dass die Resultate für Fahrgastraum und Motorraum sehr viel niedrigere HF-Werte im Vergleich zu den Laborergebnissen liefern. Aber auch diese Versuche überbewerten die entstehende HF-Menge durch:

- direktes Aufsprühen des Kältemittels auf den heißen Körper
- fehlende Luftströmung / Zirkulation mit der Außenluft
- extreme und partiell inhomogene Temperatur des heißen Bauteils

Fazit: Die thermische Zersetzung in einem Motorraum wird durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst, welche signifikant die Fluorwasserstoff-Bildung reduzieren. Die HF Entstehung infolge thermischer Zersetzung ist sehr viel kleiner als die bei einer Verbrennung und stellt keine besondere Gefährdung dar.

Gesamtbewertung R1234yf durch die US-EPA

Fahrzeugklimaanlagen haben in Nordamerika eine lange Tradition, Packard Motors installierte schon 1939 die erste Klimaanlage in einem Auto. Das erste Kältemittel war ungiftig und nicht brennbar, aber ozonschichtschädigend und wurde 1987 im Montreal-Protokoll verboten. Als Ersatz wurde R134a eingeführt.

Alle neuen Kältemittel müssen seitdem in den USA ein Genehmigungsverfahren (sog. SNAP-Prozess) durchlaufen. Die amerikanische Umweltbehörde EPA (Environment Protection Agency) führt dazu ein öffentliches Verfahren durch, in dem die Betroffenen, wie Industrie und Umweltorganisationen, eingebunden sind.

R1234yf stuft die US-EPA unter Einhaltung der entsprechenden SAE-Normen als mit R134a vergleichbar sicher ein. Als höchste Gefährdung wird eine potentielle Exposition eines Insassen, durch Fluorwasserstoff (HF) infolge Entzündung und Zersetzung, gesehen. Dabei entspricht diese dem mit dem heutigen Kältemittel R134a. Die US-EPA hatte R134a bereits 1994 für den Einsatz in Fahrzeugklimaanlagen ohne Auflagen bezüglich möglicher Risiken durch HF-Bildung als geeignet erklärt. Seither sind keine Fälle von Verletzungen durch HF-Expositionen aufgrund von Zersetzung von R134a bekannt geworden. Folglich hat die US-EPA darauf verzichtet, weitergehende Anwendungsvorschriften für die Verwendung von R1234yf in Fahrzeugklimaanlagen festzulegen.

R1234yf im Service

Ein Leitfaden zur Handhabung des neuen Kältemittels R1234yf in Werkstätten und Servicestellen wurde von Vertretern der Gesetzlichen Unfallversicherer und der Fahrzeugindustrie, unter Mitarbeit des TÜV Rheinland, erarbeitet [13]. Zur Sicherheit im Service tragen eine Gasanalyse des Kältemittels zur Detektion gefährlicher Verunreinigungen, ein neues Sicherheitskonzept für die Servicekupplungen und die selbstständige Erkennung von Undichtheiten im Kältekreislauf bei. Durch letzteres werden keine besonderen sicherheitstechnischen Vorkehrungen für den Servicemitarbeiter notwendig.

Bei der Zulassung der Werkstattausrüstung ist weiterhin die Richtlinie BGR157 zu erfüllen. Zusätzliche bauliche und organisatorische Maßnahmen werden selbst im Brandfall nicht notwendig.

Verbreitung des Kältemittels

Alle Fahrzeughersteller und Importeure werden im Rahmen der geltenden Bestimmungen der EU das neue Kältemittel sukzessive bei neuen Fahrzeugtypen zumindest in der Europäischen Union einführen. R1234yf kommt zunächst in Fahrzeugen zum Einsatz, die mit der neuesten Klimaanlagegeneration ausgerüstet sind, bis 2017 werden es alle Neufahrzeuge erhalten. Die mit dem heutigen Kältemittel R134a befüllten Fahrzeugklimaanlagen werden im Service nicht umgestellt oder umbefüllt, sie werden weiterhin mit dem Kältemittel betrieben, welches vom Hersteller als Erstbefüllung freigegeben wurde.

Es ist davon auszugehen, dass auch Länder außerhalb der EU – wenn sie den Kältemittelleinsatz in Fahrzeugen regulieren wollen – weitgehend die Anforderungen der Richtlinie 2006/40/EG übernehmen und infolgedessen auch dort R1234yf eingesetzt wird.

Fazit

Die Einführung des neuen Kältemittels R1234yf in Fahrzeugklimaanlagen erfolgt erst nach grundsätzlichen Untersuchungen zum Nachweis der Eigenschaften bezüglich der Kälteleistung, der Materialverträglichkeiten und des Umgangs in der Produktion und im Service. Daneben steht das Thema Toxizität des Reinstoffs und möglicher Zersetzungsprodukte im Fokus der Eignungsprüfung.

Eine globale Forschungsgemeinschaft, zusammengesetzt aus Automobilherstellern, der Zulieferindustrie und vielen, anerkannten Experten zu den Themen Toxizität, Entzündbarkeit und Brandschutz hat umfangreiche Untersuchungen im Labor und unter realistischen Bedingungen im Fahrzeugeinsatz durchgeführt. Die Ergebnisse in dem vom TÜV Süd für die deutsche Automobilindustrie zusätzlich zertifizierten SAE „Risk Assessment“ belegen eindeutig, dass durch den Einsatz des Kältemittels R1234yf in Fahrzeugklimaanlagen kein erhöhtes Gefährdungspotenzial im Vergleich zum heute verwendeten Kältemittel R134a entsteht. Die Fahrzeuge sind somit so sicher wie die heutigen. Rettungspersonal und Feuerwehren können von vergleichbaren Risiken ausgehen.

Quellenangaben:

- [1] Risk Assessment for Alternative Refrigerants HFO-1234yf and R744 (CO₂) –Phase III, SAE INTERNATIONAL Cooperative Research Projekt 2009.
- [2] DuPont, 03.08.2011: Sicherheitsdatenblatt HFO-1234yf
- [3] SAE/OEM HFO-1234yf SNAP Workshop US-EPA, Washington, 2009, Nov.
- [4] Konzeptprüfung Handlung HFO-1234yf in Entwicklung und Produktion –nicht veröffentlicht-
- [5] INERIS – DRA – 2008-92009, Ignition Risk of the cooling fluid HFO-1234yf in case of a leakage inside the cab of a vehicle, Part II
- [6] BAM II-2318/2009 „Ignition Behavior of R1234yf“, Bericht der Bundesanstalt für Materialprüfung, 08-2010
- [7] HAI #: 1EWF00003.000, Refrigerant Decomposition Tests, Part II, Hughes Associates, Inc. 082409
- [8] DuPont, 15.07.2011: Sicherheitsdatenblatt R134a,

- [9] INERIS – DRA – 09-107774, HF-generation by a refrigerant when submitted to a high temperature
- [10] International Program on Chemical Safety (IPCS), 1995 Hydrogen Fluoride.
www.inchem.org/documents/pims/chemical/hydrofluor.htm. abgerufen 27.07.2011
- [11] National Advisory Council for AEGs/National Research Council (NAC/NCR). 2004. Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals: Volume 4. Appendix 3: Hydrogen Fluoride, National Academic Press. Washington DC.
- [12] Toxikologische Stellungnahme zu den im Fahrzeuginnenraum und im Motorraum gemessenen HF-Konzentrationen, 2009, TU München, H. Greim (nicht veröffentlicht)
- [13] Kältemittel in Fahrzeugklimaanlagen - Was ist zu beachten? - 2010, Berufsgenossenschaft Metall Nord Süd, Akademie des Deutschen Kraftfahrzeuggewerbes GmbH (TAK)