

Kohlendioxid – CO₂ – R 744 – (Kohlensäure)

Zur Geschichte eines interessanten Stoffes

eurammon fördert alle natürlichen Kältemittel, die den Einsatz des Kältemittels Ammoniak unterstützen. Diese Stoffe sind – bedingt durch die ODP- und GWP-Problematik – wieder in den Blickpunkt von Wissenschaftlern, Anwendern und Politikern gerückt. Zu diesen natürlichen Kältemitteln gehören neben Ammoniak Wasser, Kohlenwasserstoffe (zum Beispiel Propan) und Kohlendioxid. Letzteres, mit der ISO-Kennzeichnung R 744 und der chemischen Formel CO₂, hat in den letzten Jahren in Forschung und auch bereits in der Anwendung als Kältemittel und Kälteträger eine Wiedergeburt erlebt.

Diese eurammon-Information gibt einen kleinen Einblick in die Historie des Kohlendioxids, wobei von hier an der Terminus CO₂ angewendet wird.

CO₂ umgibt uns mit der Atmosphäre seit Urzeiten, wenn auch heute in geringer Konzentration im Verhältnis zu Stickstoff (N₂) und Sauerstoff (O₂), aber möglicherweise mit großer Wirkung auf diese Atmosphäre. Das CO₂ der Atmosphäre stammt aus den unterschiedlichsten Vorkommen und Prozessen, als da sind Vulkane, Ozeane (als Speicher), natürliche Quellenkohlenensäure, Verbrennung fossiler Brennstoffe, Waldbrände, Abgase aus chemischer Produktion und Erdgas- und Erdölverarbeitung sowie Gärprozesse. Selbst Menschen und Tiere geben mit ihrer Atemluft CO₂ ab. Der Mensch zum Beispiel zirka ein Kilogramm/Tag je nach Konstitution und Belastung. Bei der Bierherstellung entstehen durch den Gärvorgang bis zu 3,5 kg CO₂ je Hektoliter Bier.

Unter dem Handelsnamen „Kohlensäure“ begegnet uns CO₂ in vielen Erfrischungsgetränken und in anderen Bereichen, zum Beispiel bei der Trinkwasseraufbereitung, Abwasseraufbereitung, Feuerlöschtechnik, Hochdruckextraktion, Schädlingsbekämpfung, Lebensmittelverpackung, Oberflächenreinigung, Lebensmittelkühlung, beim Tiefgefrieren und Kaltmahlen, als Inertgas und Trockeneis, in der Medizin und neuerdings wieder in Kälteanlagen als Kältemittel und Kälteträger. Diese vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten in der Wirtschaft ergeben sich aus den besonderen Eigenschaften des CO₂. Kohlendioxid ist, um nur einige Eigenschaften zu nennen, als Gas farblos, geruchlos, geschmacksneutral und besitzt eine hohe Dichte (Normzustand zirka 2 kg/m³), etwa das 1,5-fache von Luft. Weiterhin ist die chemische Verbindung CO₂ sehr stabil.

Der kritische Punkt liegt bei	+31,0 °C und 73,83 bar
der Tripelpunkt bei	-56,6 °C und 5,18 bar
der Sublimationspunkt bei	-78,9 °C und 0,981 bar

Oft wird der Name „Kohlensäure“ – nicht ganz korrekt – als Synonym für CO₂ (Kohlendioxid) verwendet. Erst in Verbindung mit Wasser entsteht aus CO₂ Kohlensäure (H₂CO₃). Der CO₂-Gehalt unserer Atmosphäre hat sich von 280 ppm im Jahre 1800 über 295 ppm im Jahre 1900 bis auf 368 ppm im Jahre 2000 erhöht, wofür die Mehrheit der Wissenschaft anthropogene Einflüsse verantwortlich macht. Auf den Kohlenstoff/Kohlendioxid-Kreislauf und das CO₂-Gleichgewicht der Natur und den Treibhauseffekt soll diese eurammon-Information nicht weiter eingehen.

Im Folgenden sollen einige Streiflichter auf die „Vergangenheit“ des CO₂ geworfen werden, ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben.

CO₂ ist von alters her aus Erdquellen bekannt. Schon die Römer kannten die wohltuende Wirkung von CO₂-haltigen Bädern aus vulkanischen Quellen auf die Durchblutung. Die gefährliche Wirkung (Erstickung durch Luftverdrängung) war ihnen ebenfalls bekannt. Plinius spricht vom „spiritus letalis“, dem „tödlichen Geist“, der seine Opfer ohne Spuren zu hinterlassen tötet. Früher war es üblich, in Gärkellern zur Überwachung der Raumluft Kerzen aufzustellen, welche eine zu hohe CO₂-Konzentration durch Erlöschen anzeigten. Seit Jahrhunderten ist CO₂ als Abfallgas aus der Gärung und beim Kalkbrennen bekannt. Eine ältere Methode der Kohlendioxidherzeugung bestand darin, dass man Marmorstückchen oder Kalksteine mit Salz- oder Schwefelsäure begoss, dabei bildete sich CO₂-Gas. Schon Paracelsus (1493–1541) unterschied das CO₂ deutlich von der Luft, und J. B. van Helmont (1577–1644) erkannte, dass es sich bei den auf verschiedenen Wegen gewonnenen Gasen um den gleichen Stoff handelte, der wenig später auch als Bestandteil der Luft gefunden wurde.

Der französische Physiker Lavoisier (1780) prägte das Wort „acide-carbonique“ (übersetzt: Kohlensäure), nachdem er die Zusammensetzung des Gases aus einem Teil Kohlenstoff und zwei Teilen Sauerstoff entdeckt hatte.

Im Jahre 1823 gelang es dem Physiker Faraday (1791–1867) als erstem, flüssiges CO₂ in geringen Labormengen herzustellen. CO₂ in fester Form als Schnee wurde zuerst im Jahre 1834 von Thilorier durch Entspannung von flüssigem CO₂ auf Atmosphärendruck erzeugt. Er teilte mit, „dass der Schnee sich leicht verdichten ließe, bei Atmosphärendruck eine Temperatur von -78,5 Grad Celsius besäße und ohne vorher zu schmelzen vom festen Zustand unmittelbar in den dampfförmigen überginge“ (Sublimation). Dieses feste CO₂ trägt den Namen „Trockeneis“ (Dry Ice). Industriell wurde Trockeneis zuerst 1924 in Montreal

hergestellt. Nachdem die Dry Ice Corporation New York Trockeneis für den Transport von Eiskrem und gefrorenen Lebensmitteln propagierte, stieg der Verbrauch in den USA von 1925 bis 1935 von 135 Tonnen auf 120.000 Tonnen pro Jahr. In Deutschland begann eine nennenswerte Trockeneisproduktion am Anfang der 1930er Jahre. Im „Taschenbuch für Kälte-Techniker“ (1939) von W. Pohlmann werden für 1938 eine Produktion von 5.500 Tonnen und 15 Hersteller genannt. Der Preis betrug in Großstädten zirka 0,30 bis 0,40 RM je Kilogramm. An gleicher Stelle werden 75 Prozent der Weltproduktion den USA zugeschrieben, welche 1937 150.000 Tonnen produzierten.

Auch heute noch wird Trockeneis in erheblichen Mengen verwendet, hauptsächlich zur Transportkühlung von Lebensmitteln. Die europäische Produktion betrug im Jahre 2000 zirka 120.000 Tonnen Trockeneis. In noch größerem Maße wurde und wird flüssiges CO₂ hergestellt und angewendet beziehungsweise verbraucht.

In Deutschland begann die Verflüssigung und industrielle Nutzung des CO₂ (1877) durch den Gymnasiallehrer am Realgymnasium zu Hannover Dr. phil. Wilhelm Carl Raydt. Er verflüssigte CO₂ mittels eines Kolbenverdichters bei Umgebungstemperatur durch Wasserkühlung. Eine seiner ersten Anwendungen von CO₂ war das Heben und Versetzen eines 5 Tonnen schweren Ankersteines im Hafen von Kiel im Auftrag der kaiserlichen Marine. Raydt ließ dazu einen Gummiballon durch einen Taucher an dem Ankerstein befestigen und den Ballon mit CO₂ aus einer Stahlflasche aufblasen. Dadurch konnte der Ankerstein schwimmend an einen anderen Platz versetzt werden. 1880 erhielt Raydt ein Patent auf „Ein Verfahren und Apparate um mittels tropfbarer flüssiger Kohlensäure Wasser zu imprägnieren, zu heben und zu werfen“. Darauf beruht die Herstellung von kohlendioxidhaltigen Getränken und die Verwendung von CO₂ beim Fassbier-Ausschank zur Druckhaltung und Förderung des Bieres zur Zapfsäule.

Jener Dr. Raydt taucht, jedoch anders geschrieben, auch in den „Lebenserinnerungen“ (1914) von Heinrich Dräger (Gründer der Dräger-Werke, Lübeck) auf. Er schreibt dort für das Jahr 1889 über einen Zeitungsartikel, den er vor einem Jahr oder länger gelesen hätte: „Er handelte von der flüssigen Kohlensäure und wie sie gewerblich zu verwerten sei. Der Erfinder Dr. Rhaidt beabsichtige, sie in Flaschen zu füllen und zum Bierausschank zu verwenden. Deshalb hätte er sich mit einer Firma in Hannover verbunden, und ihre Apparate würden demnächst in den Handel kommen. Der allwissende Zeitungsschreiber hatte an diese Nachricht dann eine sehr gelehrte, abfällige Kritik geknüpft. Die flüssige Kohlensäure habe den ungeheuren Druck von 35 Atmosphären, der sich in der Wärme noch bedeutend steigern könne. Kein Wirt würde eine solche Bombe ins Haus nehmen, und übrigens würde auch die Polizei hierzu niemals ihre Einwilligung geben. Schwerlich dürften die Eisenbahnen solche Sprengkörper befördern wollen, wie es ferner keine Bierfässer gebe, die diesen

Druck ertragen könnten. Zur weiteren Bekräftigung seiner Auseinandersetzung folgte dann noch eine mathematische Formel, so daß auch der einfältigste Leser einsehen mußte, der Mann habe recht.“

Heinrich Dräger erkannte, dass flüssige Kohlensäure das ideale Druckmittel für Bier sei. Er entwickelte die damals verfügbaren Bierdruckapparate (CO₂-Druckminderer) für den Fassbierausschank zur Perfektion. Damit begann der Aufschwung seiner Firma. Ab 1902/03 entwickelten H. Dräger, sein Sohn Bernhard und der Lübecker Chirurg Dr. Otto Roth auf der Grundlage eben dieses Bierdruckapparates das erste maschinelle Narkosegerät, um eine kontrollierte Mischung von Atemluft beziehungsweise Sauerstoff und dem Inhalationsnarkotikum zu erreichen (Auszeichnung auf der Weltausstellung 1904 in St. Louis).

Durch einen Lizenzvertrag zwischen Dr. Raydt und der Chemischen Fabrik Kuhnheim & Co., Berlin-Niederschöneweide, im Jahre 1882 begann dort die erste industrielle Produktion von flüssigem CO₂ in Deutschland. 1883 wurde daraus die Firma „Actien-Gesellschaft für Kohlensäure-Industrie“ (seit 1931 Agefko) gegründet, welche im ersten Geschäftsjahr (1884) 122.088 Kilogramm CO₂ produzierte. Deren erster Geschäftsführer, Hugo Baum, warb für sein flüssiges CO₂ recht unkonventionell, indem er 1884 die kaiserliche Werft bat, „zwei Fläschchen flüssige Kohlensäure gratis, sowie ferner einen vollständigen Bierdruck-Apparat leihweise für die Officiers-Messe auf einem der Schiffe Seiner Majestät liefern zu dürfen“. Die „Fläschchen“ wogen je brutto zirka 60 Kilogramm.

Die Firma Rommenhüller & Co., Rotterdam, brachte 1886 die Raydt-Patente zu Fall, so dass weitere Hersteller entstehen konnten. Sechs dieser Firmen schlossen sich im Jahre 1892 im Wettbewerb zu Agefko zu einer Verkaufsgemeinschaft (Syndikat?) der „Kohlensäure-Verkaufs-Verein Ges. mbH“, zusammen, der sich weitere neun Firmen anschlossen. Vom 1. Oktober 1895 bis zum 1. September 1896 verkaufte diese Gemeinschaft 8,5 Millionen Kilogramm CO₂. Sie löste sich bereits am 1. September 1899 (Stand 20 Firmen) wieder auf, bedingt durch interne Probleme, weiterer äußerer Konkurrenz und Preiskämpfe. Aber schon am 1. Januar 1901 wurde eine neue Vereinigung, die „Deutsche Kohlensäure-Gesellschaft mbH“ (DGK), in Berlin gegründet. Bis auf die Firma Buse traten ihr alle inzwischen bestehenden 30 Kohlensäurewerke bei, auch die Firma Agefko.

Die Gasindustrie und die Verwendung ihrer verflüssigten Gase erhielten große Impulse durch die Erfindung leichter und sicherer Druckgasflaschen. Howard Lane und Richard Taunton erhielten 1886 das englische Patent Nr. 12371 zur Herstellung von nahtlosen Stahlflaschen aus flachen Stahlscheiben von einem Zoll Dicke durch Schmieden, Ziehen, Drücken und Pressen. Im gleichen Jahr stellten in Deutschland die Gebrüder Max und Reinhard Mannesmann ihr Kaltwalzverfahren zur Herstellung nahtloser Rohre vor, das bald

in die Herstellung dünnwandiger Druckgasflaschen Eingang fand. Vorher wog eine aus einem Block geschmiedete Stahlflasche leer zirka 52 Kilogramm für ein Füllgewicht von 8 Kilogramm CO₂. Eine heutige Druckgasflasche für 10 Kilogramm Inhalt wiegt leer in Stahl zirka 16,5 Kilogramm und in Aluminium zirka 12 Kilogramm.

Als Kältemittel wurde CO₂ zuerst vorgeschlagen von Alexander Twining in seinem Britischen Patent von 1850. In Amerika experimentierte Thaddeus S. C. Lowe in den 1860er Jahren mit CO₂ für Militärballons und entdeckte die Möglichkeit, CO₂ als Kältemittel zu benutzen. Lowe begann Kälteanlagen zu entwickeln und erwarb 1867 das Britische Patent Nr. 952. Er errichtete zirka 1869 eine CO₂-Maschine in Jackson, Miss., und baute eine weitere an Bord eines Schiffes zum Transport von Gefrierfleisch von Texas nach New York. Die erste CO₂-Kompressions-Kältemaschine in Europa wurde von C. Linde 1881 (Plank) (n. Göttsche 1883) gebaut, von der Maschinenfabrik in Augsburg hergestellt und 1882 bei Krupp in Essen in Betrieb genommen. Linde war jedoch kein Verfechter der CO₂-Maschine und lieferte sie nur auf ausdrücklichen Wunsch. Er setzte auf Ammoniak. Von 1893–1894 testete Linde in München eine solche CO₂-Kältemaschine mit dem Ziel, die Minderwertigkeit der CO₂-Maschinen seiner Konkurrenten Riedinger und Hall nachzuweisen. Er wollte auch beweisen, dass CO₂-Maschinen nicht den Wirkungsgrad von NH₃-Maschinen erreichen können.

Seit 1881 hatte sich auch der bereits erwähnte W. Raydt in Hannover mit der Konstruktion von CO₂-Maschinen befasst. 1884 erhielt er das Britische Patent 15475 für ein „compression ice-making system using carbon dioxide“. Einen wesentlichen Beitrag zum Durchbruch der CO₂-Maschinen leisteten die Arbeiten von Franz Windhausen in Berlin (1886). Nach seinem Patent DRP 37214 wurden die ersten CO₂-Schiffskälteanlagen in Deutschland von den Firmen Riedinger in Augsburg und Haubold in Chemnitz gebaut. 1886 erhielt Windhausen das Britische Patent 2864 für seinen CO₂-Verdichter. Nach diesem Patent begann die Firma J. & E. Hall in England mit dem Bau von Schiffskältemaschinen. Die erste wurde 1890 in den Dampfer „Highland Chief“ eingebaut zum Transport von Gefrierfleisch.

Zur gleichen Zeit 1887/90 begannen die Entwicklung und der Bau von CO₂-Maschinen- und Anlagen in den USA. Die Firma „Kroeschell Bros. Ice Machine Company“ propagierte CO₂ als „Sicherheitskältemittel“ im Gegensatz zu Schwefligsäure und Ammoniak, welche als extrem „schädlich“ bezeichnet wurden. Kroeschell fertigte CO₂-Kältemaschinen nach einem Patent (1898) des Ungarn Julius Sedlacek und nannte seine Verdichter-Serie „North Pole compressors“. Kroeschell fusionierte 1924 mit der Brunswick Refrigeration Company of New Brunswick, N.J., welche Ammoniak-Verdichter herstellte.

Weitere US-Firmen, welche sich mit CO₂-Verdichtern- und Anlagen beschäftigten, waren unter anderem eine 1915 von Fred Wittenmeier (ausgeschiedener Mitarbeiter bei Kroeschell) in Chicago gegründete Firma sowie die Carbondale Machine Company und die American Carbonic Machinery Company. Die bis dahin verwendeten Kaltluft- und Ammoniakmaschinen im Schiffsbetrieb wurden immer mehr durch CO₂-Maschinen abgelöst. An Land wurden hauptsächlich Klimaanlageanlagen und Lebensmittelbetriebe mit CO₂-Kälteanlagen ausgerüstet. Nach Bäckström wurden 1950 noch 60 Prozent der Schiffs- und 10 Prozent der Landkälteanlagen mit CO₂ betrieben.

Göttsche (1912/15) nennt für Europa 29 Fabriken, welche CO₂-Kältemaschinen bauen, davon 23 in Deutschland. Kleinkältemaschinen hatten eine Leistung von 2.300 bis 16.000 kcal/h, (zum Beispiel Riedinger). Übliche Typenreihen hatten bei einer Soleabkühlung von -2 Grad Celsius auf -5 Grad Celsius einen Leistungsumfang von 2.000 bis 140.000 kcal/h. Als Verflüssiger dienten so genannte Tauchkondensatoren oder Berieselungskondensatoren. Als Besonderheit erwähnt Göttsche eine CO₂-Handeismaschine Typ „Kolibri“ von Ths. Sabroe & Co., Aarhus. Der Verdichter wurde mittels einer Handkurbel in Bewegung gesetzt. Die Maschine konnte 1,5 bis 2 Kilogramm Eis pro Stunde erzeugen. Nach Göttsche/Heinel waren 1908 in Deutschland annähernd 3.000 Ammoniak-, 1.600 Kohlensäure- und 800 Schwefligsäuremaschinen in Betrieb.

Als Kältemittelverlust durch Undichtigkeiten wurden nach Pohlmann (1935), zum Beispiel bei einer CO₂-Soleanlage mit einer Leistung von 80.000 kcal/h und einer Füllmenge von 420 Kilogramm CO₂, 600 Kilogramm/Jahr als normal angesehen. Der Preis für CO₂ betrug 0,75 RM/Kilogramm (Syndikats-Preis) und im Kleinhandel 1,29 RM/Kilogramm.

Die Entwicklung der CO₂-Kälteanlagen verlief in Europa ähnlich wie in den USA. In den USA wurde CO₂ erfolgreich für Schiffs- und Industrie-Kälteanlagen in den beginnenden 1890er Jahren und für Klima seit etwa 1900 bis zu einem Höhepunkt Mitte der 1920er Jahre erfolgreich eingesetzt. Wegen der Ungiftigkeit und Nichtentflammbarkeit wurden CO₂-Kälteanlagen in Lebensmittelmärkten, Küchen, Krankenhäusern, Hotels, Restaurants, Theatern und Passagierschiffen eingesetzt. Es handelte sich überwiegend um indirekte Kühlung mittels Chlorkalziumsole.

In Industrie-Kälteanlagen wurde das CO₂ Anfang der 1930er Jahre immer mehr durch Ammoniak, welches ja schon seit dem letzten Viertel des 19. Jahrhunderts parallel verwendet wurde, abgelöst. Im Klimabereich begann die Ablösung des CO₂ Mitte der 30er Jahre des 20. Jahrhunderts durch das neue „Sicherheitskältemittel“ R 12 (zum Beispiel Freon 12, Frigen 12).

Das Wiederaufleben der Diskussion über CO₂ als Kältemittel wurde wesentlich angestoßen durch ein Patent von Prof. Gustav Lorentzen aus dem Jahre 1990 „Trans-critical vapor

compression cycle device“, Patent WO 90/07683. Anregend waren weiterhin die Arbeiten aus den Jahren 1993/94 von G. Lorentzen und J. Pettersen über CO₂ als Kältemittel für Automobil-Klimaanlagen. Es wurde in vielen Fachkreisen erkannt, dass CO₂ für unsere heutige Energie- und Umweltsituation ein exzellentes Kältemittel sein kann. Eine lebhaftere Forschungstätigkeit begann in Instituten, Firmen und an Universitäten, um über 100 Jahre alte Erkenntnisse auszugraben und an unsere heutigen Möglichkeiten bezüglich Verfahren, Werkstoffe, Schmierung und optimaler Energienutzung anzupassen.

In jüngster Zeit sind zahlreiche neue CO₂-Anwendungen in der Kältetechnik entwickelt und in die Praxis, als ausgeführte Anlagen, umgesetzt worden. Den größeren Anteil haben bisher Anlagen mit CO₂ als verdampfendem Kälte­träger, bevorzugt im Tiefkühlbereich (bis - 50 Grad Celsius) für zum Beispiel Backwarenfroster und andere Lebensmittel, Supermärkte (viele in Schweden), Tiefkühlhäuser und für Kunsteisbahnen (zum Beispiel im südlichen, deutschsprachigen Raum). Die Abkühlung beziehungsweise Rückverflüssigung des Kälte­trägers erfolgt bei größeren Anlagen in der Regel durch ein- oder zweistufige NH₃-Kälteanlagen. Zweistufige CO₂/NH₃-Kaskadenanlagen mit CO₂-Verdichtern auf der Niederdruckseite und NH₃-Verdichtern auf der Hochdruckseite wurden bereits ebenfalls, zum Beispiel für Frosterbetrieb, realisiert. Außerdem sind Systeme für Fahrzeugklimaanlagen und Wärmepumpen mit CO₂ als Kältemittel für den Betrieb im überkritischen Bereich entwickelt worden.

Neben der ökologischen Unbedenklichkeit dieser neuen CO₂-Anwendungen gibt es auch handfeste wirtschaftliche Vorteile, wie zum Beispiel bessere Produktqualität bei tieferen Temperaturen, gleichmäßige Kälte­träger­temperaturen (Kunsteisbahnen), bessere Wärmeübergangskoeffizienten, kleinere Niederdruckverdichter, geringere Rohr­abmessungen und Optimierung des Energieeinsatzes.

Herausgegeben von eurammon
Postfach 71 08 64 _ D-60498 Frankfurt
Telefon +49 69 6603 1277 _ Fax +49 69 6603 2276
e-mail: karin.jahn@eurammon.com
<http://www.eurammon.com>