

Kylmäaineiden kehitystyö hiilidioksidista hiilidioksidiin

DI Pertti Hakala
25.09.2007

1600-luku

- Huomattiin, että veden ja suolan liuoksella on jäähdytysominaisuus
- Thomas Moore patentoi jäällä kylmettämisen 1793
- Vaatii jatkuvaa hoitoa



1800-luvun kylmäaineet

- Dietyylieetteri
 - Väritön
 - Helposti haihtuva neste
 - Kiehumispiste ilmakehän paineessa 34,6 C
 - Huono ominaisuus on höyrystimen alipaineisuus, jolloin ilman mukana sisään päässyt happi aiheutti huomattavan räjähdysvaaran

1800-luvun kylmäaineet

- Ammoniakki NH₃
 - Typen ja vedyn yhdiste
 - Väritön, pistävän hajuinen
 - Myrkyllinen
 - Neste ei syty helposti, räjähdysrajat kaasuuntuneena ilmassa 15-30 %
 - Kiehumispiste -33,4 C
 - Carl von Linde esitteli kylmäaineeksi 1870-luvulla

1800-luvun kylmäaineet

- Rikkidioksidi SO₂
 - Rikin ja hapen yhdiste
 - Väritön
 - Pistävän hajuinen
 - Myrkyllinen kaasu. Viiden minuutin oleskelu 0,5 - 1 % pitoisuudessa on kohtalokasta
 - Kiehumispiste -10 C
 - Esiteltiin kylmäaineeksi 1874

1800-luvun kylmäaineet

- Hiilidioksidi CO₂
 - Väritön
 - Happaman makuinen palamaton kaasu
 - Liukenee runsaasti veteen
 - Kiehumispiste -78,5 C
 - Esiteltiin kylmäaineeksi 1886

1800-luvun kylmäaineet

- Metyylikloridi CH_3Cl
 - Väritön
 - Miellyttävän hajuinen
 - Ei kovin helposti syttyvä, mutta on räjähdysvaarallinen ja myrkyllinen
 - Kiehumispiste $-24,09\text{ C}$
 - Esiteltiin kylmäaineeksi 1878
 - Saavutti 1920-luvulla vahvan aseman kylmäaineena, mutta menetti merkityksensä varsin pian, kun freonit tulivat.

William Cullen

- Demonstroi 1748 Glasgowin yliopistossa tiettävästi ensimmäisen kerran keinotekoisia jäähdytystä, antamalla eetterin höyrystä alipaineessa.
- Koska höyrystynyttä eetteriä ei nesteytetty uudelleen, ei ollut kovin taloudellinen jäähdytystapa.

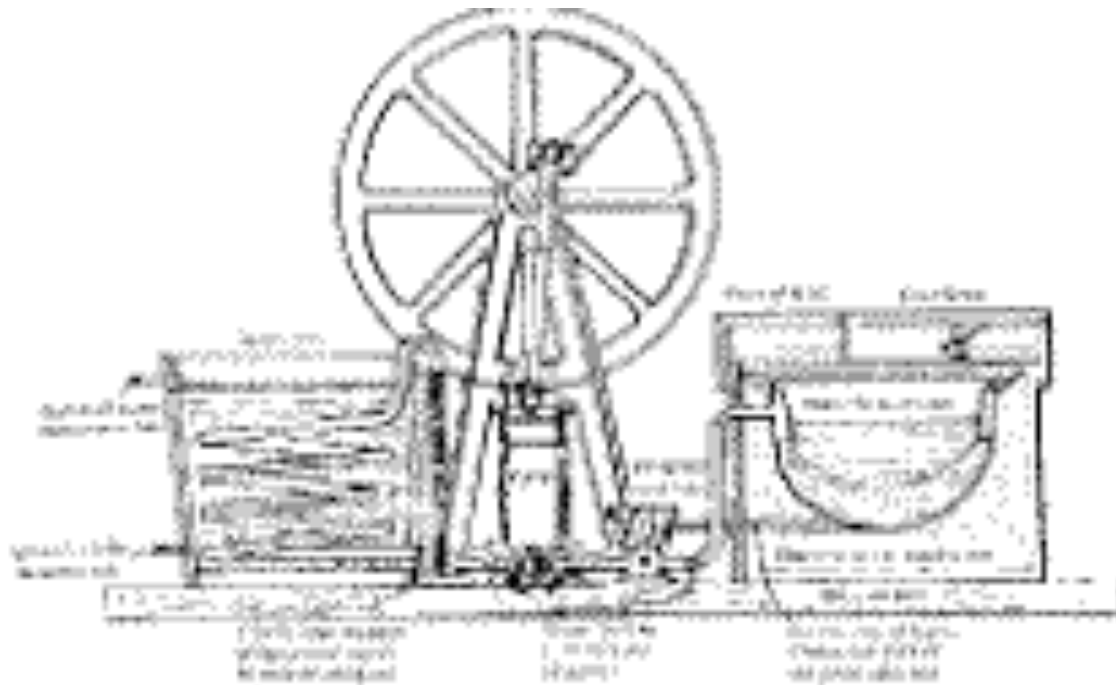
Oliver Evans

- Amerikkalainen keksijä, joka tiettävästi ensimmäisenä ehdotti, että käytetään hyväksi kiertoprosessin höyrystymistä ja lauhtumista
- Kirjoitti myös kirjan "The young steam engineer's guide"
- Evans ei rakentanut koskaan koneistoaan.

Jacob Perkins

- 1834 patentoi ensimmäisenä kylmäkoneiston, jossa kiertoprosessissa käytettiin hyväksi höyrystymistä ja lauhtumista
- Kylmäaineena oli eetteri
- Siinä oli neljä peruskomponenttia: höyrystin, kompressori, lauhtutin ja paisuntaventtiili

Jacob Perkins



James Harrison

- James Harrison 1850 luvulla rakensi ensimmäiseksi käsikäyttöisen kylmäkoneiston, jolla voitiin valmistaa jäätä. Kylmäaineena oli eetteri
- Kehittyneemmille versioille hän haki patentin 1856-57. Harrisonin kylmäkoneistoja käytettiin menestyksellisesti panimoissa ja teurastamoissa, kunnes ammoniakki ja hiilidioksidi koneistot syrjäyttivät ne.

Ferdinand Carre

- 1860 käytti kylmäaineen ammoniakkia omassa absorptio-kylmäkoneistossaan

Alexander Twinning ja Thaddeus Lowe

- 1850 Alexnader Twinning ehdotti ensimmäisen kerran hiilidioksidin käyttöä kylmäaineena ja sai sille patentin
- 1866 Thaddeus Lowe käytti ensimmäistä kertaa hiilidioksidia kylmäaineena ja patentoi järjestelmän.

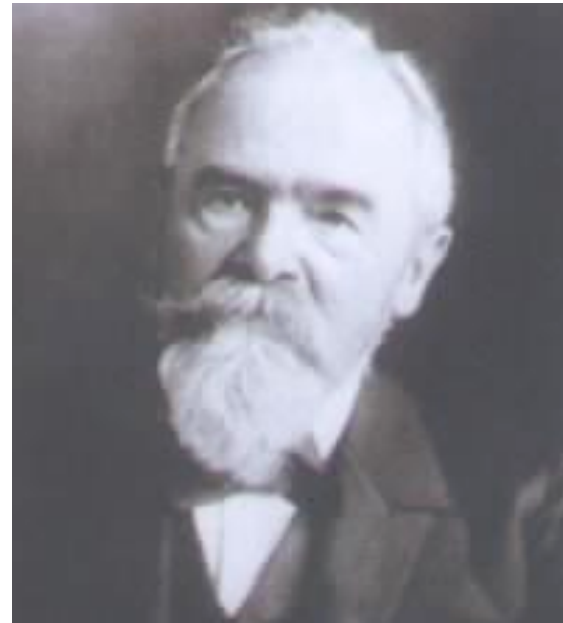
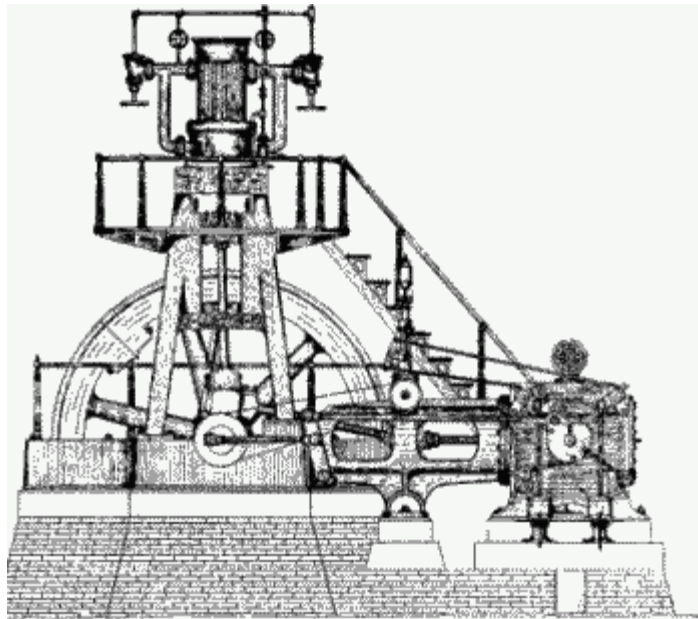
Rauol Pictet

- 1874 rikkidioksidin kylmäaineena otti käyttöön sveitsiläinen Rauol Pictet

Carl von Linde

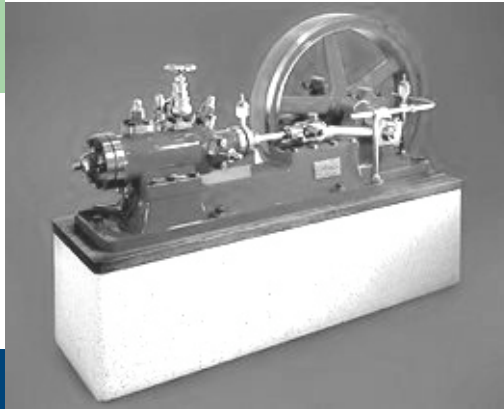
- Linden ensimmäinen ammoniakilla toimiva kompressori valmistui 1876
- 2-sylinterinenpytysmallinen mäntä kompressori
- Asennettiin Itävalta-Unkarin Triestessä sijaitsevaan olutpanimoon, jossa oli toiminnassa vuoteen 1908 saakka

Carl von Linde



J & E Hall

- Kehitti hiilidioksidia kylmäaineena käyttävän kompressorin
- 1887 lähtien vahva asema laivakoneistojen kylmäaineena



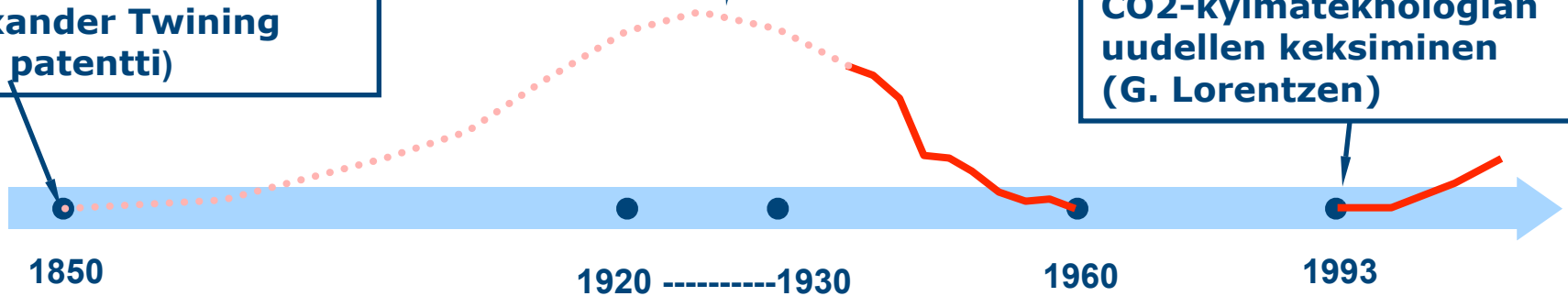
CO₂ kompressor
Arviolta 1900



CO₂-kylmätekniologian
uudellen keksiminen
(G. Lorentzen)

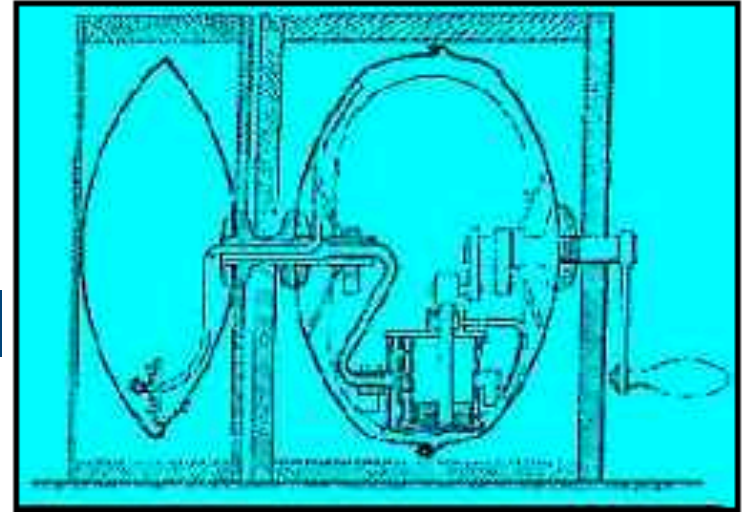
Ehdotus CO₂n käytöstä
kylmäaineena
(Alexander Twining
engl. patentti)

CO₂ käyttö
kylmäaineena
saavutti huipun



Marcel Audiffren

- 1894 Marcel Audiffren patentoi hermeettisen jäähdytysjärjestelmän
- 1905 Hendri Sigrun rakensi sen Ranskassa ensimmäisen hermeettisen kompressorin, jossa kylmäaineena oli rikkidioksidi



Virstanpylväitä 1800-luvulta

- 1862 kaivoskuilun jäädyttäminen etyylietterikoneistolla
- 1876 valmistui ensimmäinen tekojäärata Chelseassa. Kylmäaine ammoniakki, rataputkistossa liuoksena glyseriini
- 1877-1878 ensimmäinen jäädytetyn 80 tn lampaanlihan kuljetus Argentiinasta Ranskaan, Ferdinand Carren suunnittelema ammoniakkikoneisto

Willis Carrier



”Ilmastoinnin jäähdytyksen isä”

Freonit tulevat

- Metyylikloridi aiheutti useita vakavia onnettomuuksia 1920-luvulla ja ihmiset alkoivat sen vuoksi luopua jääkaapeistaan.
- Frigidaire, General Motors ja DuPont päättivät lähteä etsimään vaaratonta jäähdytystapaa
- Franklin Ketterin valitsi Thomas Midgley'n johtamaan kehitysohjelmaa

Freonit tulevat

- Franklin Ketterin valitsi kehitysohjelman johtamaan Thomas Midgelyn, muita ryhmässä olivat Henne ja McNary
- Ketterer oli General Motorsin tuotekehitysosaston varajohtaja ja keksi itse esimerkiksi auton moottorin sytytysjärjestelmän

Freonit tulevat

- Piti löytää uusi kylmäaine, joka on myrkytön, palamaton, stabiili ja höyrystymislämpötila ilmakehän paineessa $-35\dots-40$ C.
- Hyvin nopeasti vain kolmessa päivässä kehitysryhmä löysi CFC-yhdisteet
- Yhteensä he löysivät 15 eri CFC-yhdistettä, jossa yhden hiiliatomin kanssa eri määrä klooria, fluoria ja vetyä

Freonit tulevat

- 1928 esiteltiin ensimmäinen CFC-ihmeaine R12 ja silloin syntyi myös kaupp nimi Freon
- Patentti myönnettiin Frigidairille 31.12.1928

Freonit tulevat

Yleisimmät freonit tulivat markkinoille seuraavasti

- 1931 R12
- 1932 R11
- 1936 R22
- 1951 R502

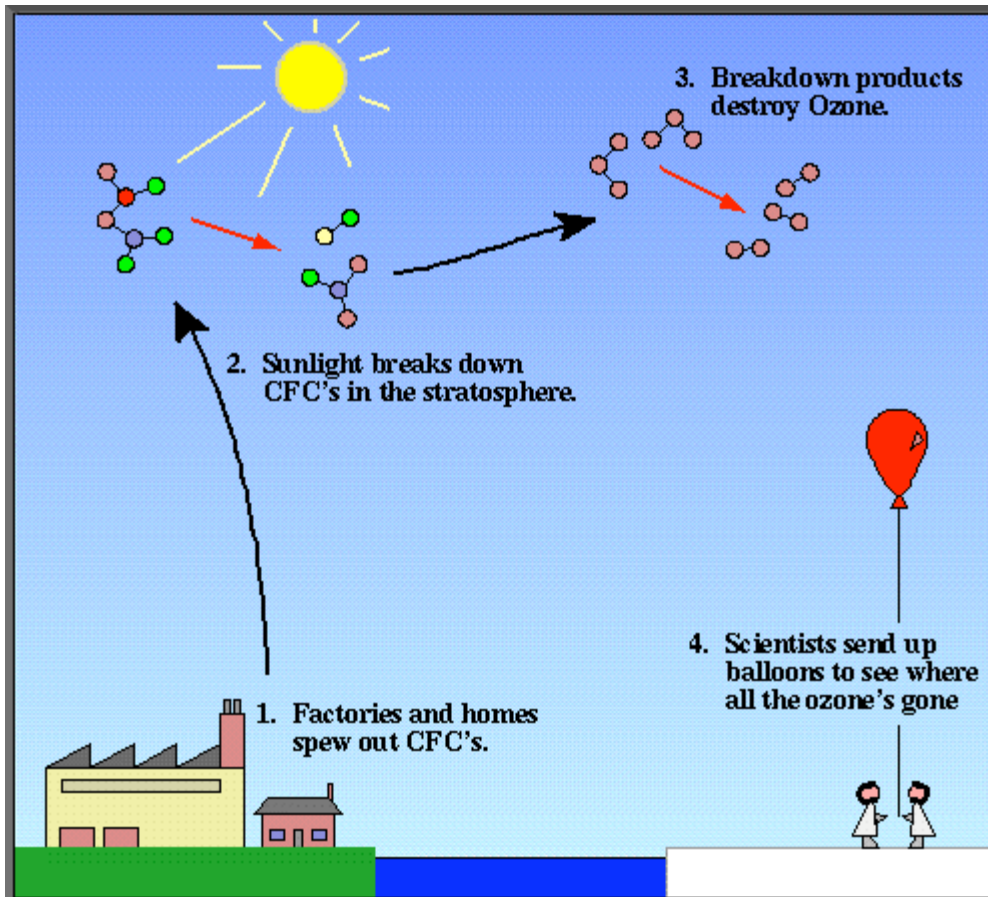
Muiden kylmäainevalmistajien kauppanimiä olivat Frigen, Arcton, Kaltron, Genetron...

Freonit tulevat

- 1930 General Motors ja DuPont perustivat Kibetic Chemical Companyn valmistamaan Freonia.
- 1932 Carrier Engineering Corporation käytti freonia ensimmäisessä koteihin tarkoitetuissa ilmastointilaitteessaan.
- 1935 mennessä Frigidaire ja sen kilpailijat olivat myyneet 8 miljoonaa jääkaappia, jossa käytettiin uutta kylmäainetta.

Vallankumous oli alkanut.....

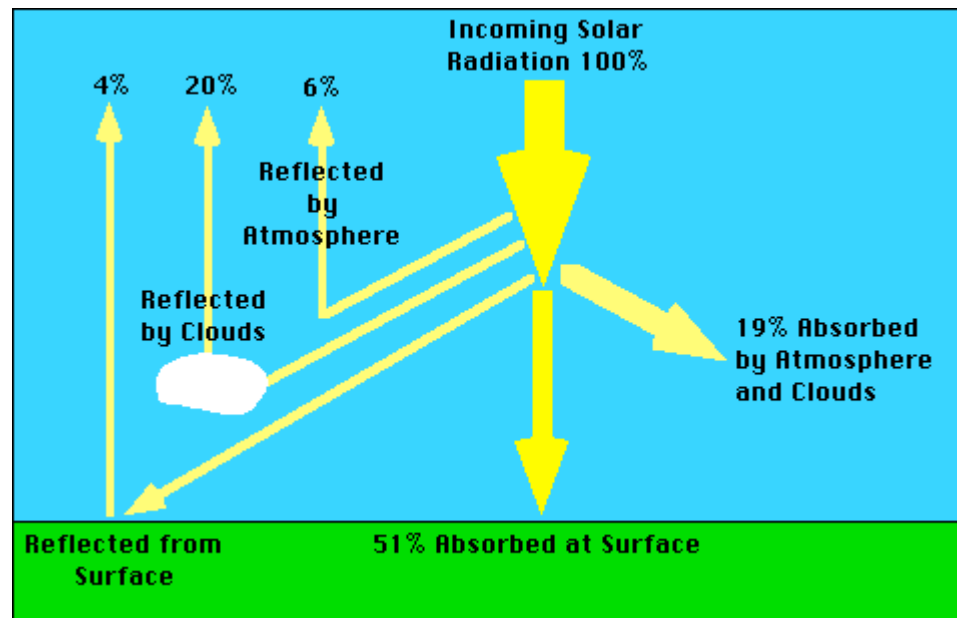
Otsonikerroksen tuhoutuminen



1974 (myöhemmin 2000-luvulla Nobelin fysiikan palkinnon voittaneet) Rowland ja Molina esittivät ensimmäiset arvionsa siitä, että halogenoitujen hiilivetyjen kloori aiheuttaa ilmakehän otsonikerroksen tuhoa stratosfäärissä.

1987 Montrealin pöytäkirjasta lähti kylmäaineiden rajoitusohjelmat liikkeelle

Kasvihuoneilmiö



Kasvihuonekaasujen vaikutuksesta ilmakehän lämpenemiseen alettiin puhua 1980-luvun puolivälistä alkaen

HFC-aineet tulevat

- 1990 R134a
- 1991 R123
- 1993 R404A
- 1994 R407C
- 1996 R507 ja R410A

Palavat hiilivedyt kylmäaineena

- R-600a Iso-butaani
- R-600 Butaani
- R-290 Propaani
- R-1270 Propyleeni

Kylmäaineiden kehitystyö hiilidioksidista hiilidioksidiin

Uudet kylmäaineet ?

Fluorihilivedyt?

Hiilivedyt?

NH₃

CO₂

Kun muutoksen tuulet puhaltavat, jotkut
rakentavat tuulensuojia, toiset tuulimyllyjä

Kiinalainen sananlasku

