

CLIMATE CHANGE

17/2015

Implementierung der ab dem Berichtsjahr 2013 gültigen IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories 2006 in die Inventurerhebung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF₆, NF₃)

CLIMATE CHANGE 17/2015

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3712 41 103 1
UBA-FB 002184

Implementierung der ab dem Berichtsjahr 2013 gültigen IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories 2006 in die Inventarerhebung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF₆, NF₃)

von

Barbara Gschrey, Winfried Schwarz, Thomas Kimmel, Bastian Zeiger, Sabrina
Reitz
Öko-Recherche Büro für Umweltforschung und –beratung GmbH,
Frankfurt/Main

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

Öko-Recherche Büro für Umweltforschung und –beratung GmbH
Münchener Str. 23
60329 Frankfurt/Main

Abschlussdatum:

November 2014

Redaktion:

Fachgebiet III 1.4 Stoffbezogene Produktfragen
Kerstin Martens

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/implementierung-der-ab-dem-berichtsjaehr-2013>

ISSN 1862-4359

Dessau-Roßlau, September 2015

Das diesem Bericht zu Grunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit unter der Forschungskennzahl 3712 41 103 1 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung

Als Vertragsstaat der *Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen* (UNFCCC) und des *Kyoto-Protokolls* ist die Bundesrepublik Deutschland verpflichtet, jährlich Emissionsdaten von Treibhausgasen an das UN-Klimasekretariat zu berichten. Der Berichtspflicht unterliegen auch die fluorierten Treibhausgase HFKW, FKW und SF₆ ("F-Gase").

Der vorliegende Bericht stellt die Anforderungen an die Berichterstattung von F-Gas-Emissionen entsprechend der neuesten Vorgaben der *UNFCCC Reporting Guidelines* sowie der methodischen Anleitungen der *2006 IPCC Guidelines* jeweils im Vergleich zu den bisher gültigen Anforderungen dar.

Für die bisher angewendeten Berechnungs- und Erhebungsmethoden der Emissionsberichterstattung werden Änderungen und Aktualisierungen vorgeschlagen. Neue (Unter-)Quellgruppen von F-Gas-Emissionen, etwa ORC-Anlagen und Wärmeüberträger, werden in das Emissionsinventar integriert.

Auch neu zu berichtende F-Gase (z.B. HFKW-245fa, HFKW-365mfc, NF₃) werden ausführlich hinsichtlich tatsächlicher und möglicher Anwendungen beschrieben. Emissionen für alle neuen F-Gase werden für den Zeitraum ab 1990 abgeschätzt.

Darüber hinaus werden die Stoffgruppen der perfluorierten Polyether und der Hydrofluorether erstmals in ihren Anwendungen in Deutschland beschrieben. Die produzierten, importierten und exportierten Mengen dieser Stoffe werden nach der Überarbeitung der europäischen *F-Gase-Verordnung* von Unternehmen berichtet.

Die Veränderungen für das deutsche F-Gas-Inventar werden abschließend im Überblick dargestellt.

Abstract

As a party to the *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC) and the *Kyoto Protocol*, Germany is obliged to annually report greenhouse gas emissions to the Climate Secretariat. Fluorinated greenhouse gases ("F-gases") such as HFCs, PFCs and SF₆ are also subject to reporting.

This report presents the requirements for the reporting of F-gas emissions according to the *Revised UNFCCC Reporting Guidelines* as well as the methodologies described in the *2006 IPCC Guidelines* in comparison to the rules applied for reporting today.

Changes and updates of the used approaches for estimates and calculations in emission reporting are proposed.

New emission source (sub-) categories, e.g. ORC-systems and heat transfer fluids, are integrated in the emission inventory.

New F-gases subject to reporting (e.g. HFC-245fa, HFC-365mfc, NF₃) are described in detail as concerns actual and possible applications. Emissions of all new F-gases are estimated for the time period from 1990 onwards.

Furthermore, the application of the substance groups of perfluorinated polyethers and hydrofluoropolyethers in Germany are described for the first time. The quantities of these F-gases produced, imported and exported will be subject to reporting by companies under the *Revised F-gas Regulation*.

Finally, implications for the German F-gas inventory arising from these changes are presented in an overview.

Inhalt

Abbildungsverzeichnis.....	10
Tabellenverzeichnis.....	11
Abkürzungen	15
Verzeichnis englischsprachiger Fachbegriffe	19
1 Zusammenfassung	21
1.1 Neue Anforderungen an die Emissionsberichterstattung von F-Gasen in Annex I-Ländern	21
1.2 Alte und neue Berichtspflichten für das F-Gas-Inventar	22
1.3 Die neuen Quellgruppen für die Berichterstattung	25
1.4 Neue F-Gase im deutschen Inventar.....	26
1.4.1 Neue Gase mit UNFCCC-Berichtspflicht: HFKW, FKW, NF ₃	26
1.4.2 Neue berichtspflichtige Gase nach neuer <i>F-Gase-Verordnung</i> : ungesättigte HFKW	28
1.4.3 Neue berichtspflichtige Gase nach neuer <i>F-Gase-Verordnung</i> : PPFMIE (PFPE).....	29
1.4.4 Neue berichtspflichtige Gase nach neuer <i>F-Gase-Verordnung</i> : Hydrofluorierte Ether (HFE)	31
1.5 Quantitative Änderung der gesamten F-Gas-Emissionen	33
2 Summary.....	36
2.1 New requirements for emission reporting of F-gases in Annex I countries.....	36
2.2 Old and new reporting requirements for the F-gas inventory.....	37
2.3 New emission source categories for emission reporting	40
2.4 New F-gases in the German inventory	41
2.4.1 New F-gases subject to mandatory UNFCCC reporting: HFCs, PFCs, NF ₃	41
2.4.2 New F-gases subject to mandatory reporting according to the <i>Revised F-gas Regulation</i> : unsaturated HFCs	43
2.4.3 New F-gases subject to mandatory reporting according to the <i>Revised F-gas Regulation</i> : PPFMIE (PFPEs)	43
2.4.4 New F-gases subject to mandatory reporting according to the <i>Revised F-gas Regulation</i> : Hydrofluoroethers (HFEs).....	45
2.5 Quantitative effect on total F-gas emissions.....	48
3 Emissionsberichterstattung von fluorierten Treibhausgasen	50
3.1 Anforderungen an die Emissionsberichterstattung in Annex I-Ländern.....	50
3.2 Ziele und Inhalte dieser Studie	52
4 Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung	54

Neue Guidelines für die Inventarerhebung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF₆, NF₃)

4.1	IPCC Guidelines.....	54
4.1.1	Aufbau, Struktur und allgemeine Änderungen.....	54
4.1.2	Methoden zur Emissionsermittlung.....	56
4.1.3	Default-Werte.....	65
4.1.4	Emissionsarten.....	72
4.2	<i>UNFCCC Reporting Guidelines</i>	75
4.2.1	Struktur und allgemeine Änderungen.....	76
4.2.2	Änderungen für die Berichterstattung der F-Gase.....	77
4.3	Integration von Berichterstattungsdaten gemäß europäischer Verordnungen.....	80
4.3.1	<i>F-Gase-Verordnung</i> und Entwurf zur Überarbeitung.....	80
4.3.2	<i>Verordnung (EU) Nr. 525/2013 zum Monitoring Mechanismus</i>	82
4.3.3	Übersicht der zu berichtenden Stoffe.....	82
5	Berechnungs- und Erhebungsmethoden.....	85
5.1	Überprüfung vorhandener Quellgruppen.....	86
5.2	Anpassung der GWP-Werte.....	86
5.3	Integration der neuen (Unter-)Quellgruppe ORC-Anlagen.....	88
5.3.1	ORC-Prozess.....	88
5.3.2	Einsatzbereiche.....	89
5.3.3	Einsatz von F-Gasen in deutschen ORC-Anlagen.....	89
5.3.4	Füllmengen.....	91
5.3.5	Auswahl der Arbeitsmittel.....	91
5.3.6	Leckagen.....	92
5.3.7	Zeitreihen der Bestände und Bestandsemissionen.....	93
5.3.8	Einordnung von ORC-Anlagen in der Emissionsberichterstattung.....	93
5.4	Integration anderer neuer Quellgruppen.....	95
5.4.1	Wärmepumpenwäschetrockner.....	95
5.4.2	Medizinische und kosmetische Anwendungen und Produkte.....	95
5.4.3	Wärmeüberträger.....	96
5.4.4	Weitere neue Quellgruppen.....	96
5.5	Integration weiterer Emissionsarten.....	97
5.5.1	Rückgewinnung.....	97
5.5.2	Emissionen aus Container Management.....	97
6	Neue F-Gase im deutschen Inventar.....	98
6.1	Überblick.....	98
6.2	HFKW.....	100

Neue Guidelines für die Inventarerhebung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF₆, NF₃)

6.2.1	HFKW-152.....	100
6.2.2	HFKW-161.....	100
6.2.3	HFKW-236cb.....	101
6.2.4	HFKW-236ea.....	101
6.2.5	HFKW-245fa	102
6.2.6	HFKW-365mfc	104
6.2.7	Ungesättigte HFKW: HFKW-1234yf, HFKW-1234ze, HFKW-1336mzz	105
6.3	FKW	110
6.3.1	Perfluorcyclopropan (c-C ₃ F ₆ ; FKW-216).....	111
6.3.2	Perfluordecalin (C ₁₀ F ₁₈ ; PFD; FKW-9-1-18).....	111
6.3.3	Hexafluorbutadien (C ₄ F ₆ , Sifren®).....	114
6.3.4	C ₄ F ₁₀ (FKW-3-1-10; FKW-410; Perfluorbutan; Decafluorbutan)	115
6.3.5	C ₅ F ₁₂ (FKW-4-1-12; n-Perfluorpentan)	117
6.3.6	C ₆ F ₁₄ (FKW-5-1-14; Perfluorhexan)	118
6.3.7	Andere FKW	120
6.4	Stickstofftrifluorid (NF ₃).....	121
6.4.1	Eigenschaften und Verwendung	121
6.4.2	Anwendung in der Halbleiterindustrie	121
6.4.3	Anwendung in der Produktion photovoltaischer Zellen.....	122
6.5	Trifluormethylschwefelpentafluorid (SF ₅ CF ₃).....	125
6.5.1	Eigenschaften und Verwendung	125
6.5.2	Emissionen	126
6.6	Perfluorpolyether (PFPE) und Perfluorpolymethylisopropylether (PFPMIE).....	126
6.6.1	Eigenschaften und Verwendung	126
6.6.2	Eigenschaften und Verwendung von niedrig und höher siedenden Perfluorpolyethern der GALDEN-Reihe.....	127
6.6.3	Verwendungsmengen und Emissionen von Perfluorpolyethern	128
6.7	Hydrofluorether (HFE).....	141
6.7.1	Eigenschaften und Verwendung	141
6.7.2	Verwendungsmengen und Emissionen.....	144
7	Auswirkungen auf das deutsche F-Gas-Inventar	159
7.1	Neue Quellgruppen und neue F-Gase	159
7.2	Quantitative Änderungen der Gesamtemissionen	164
7.3	Übersicht der Änderungen des F-Gas-Inventars.....	166
8	Quellenverzeichnis.....	169
8.1	Kapitel 3.....	169

Neue Guidelines für die Inventarerhebung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF₆, NF₃)

8.2	Kapitel 4.....	169
8.3	Kapitel 5.....	170
8.3.1	Literatur zu ORC-Anlagen.....	170
8.3.2	Andere Literatur	171
8.4	Kapitel 6.....	172

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Gesamte F-Gas-Emissionen 1990-2012 im Vergleich zwischen alten und neuen Guidelines.....	34
Figure 2:	Trend of total F-gas emissions 1990-2012 under the old reporting stipulations (old) and including proposed changes (new).....	48
Abbildung 3:	Schematische Darstellung des ORC-Prozesses.....	88
Abbildung 4:	Skelettformel von Perfluordecalin (C ₁₀ F ₁₈).....	112
Abbildung 5:	Ablauf des Dampfphasenlötens mit dem Medium GALDEN	129
Abbildung 6:	Der Bestand an Wärmeübertragungsflüssigkeiten in der deutschen Halbleiterindustrie von 1990 bis 2012	137
Abbildung 7:	Bestand an HFE-Wärmeträgern nach Substanzen (HFE-7500, HFE-7100, H-GALDEN) in der deutschen Halbleiterindustrie 2000-2012	148
Abbildung 8:	Entwicklung des Verbrauchs (metrische Tonnen) der halogenierten Narkosegase in Deutschland seit 1990	155
Abbildung 9:	Verlauf der F-Gas-Gesamtemissionen im Zeitraum 1990-2012 gemäß der bisherigen Berichterstattung (alt) und mit allen vorgeschlagenen Änderungen (neu).....	164

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht der für F-Gase relevanten Quellgruppen für die CRF-Tabellen gemäß den alten <i>UNFCCC Reporting-GL</i> und den neuen <i>Revised UNFCCC Reporting-GL</i>	22
Tabelle 2:	F-Gase, die für die Berichterstattung an das UN-Klimasekretariat neu in das F-Gas-Inventar aufzunehmen sind, mit chemischer Formel, GWP ₁₀₀ gemäß IPCC-Sachstandsberichten und bisher bekannten Anwendungsbereichen.....	28
Tabelle 3:	Ausgewählte Kenndaten von PPFMIE (PFPE)	29
Tabelle 4:	Hydrofluorether aus der Stoffliste der neuen <i>Revised UNFCCC-Reporting Guidelines</i> (Annex III), die in Deutschland kommerzielle Bedeutung haben bzw. hatten.....	31
Tab. 5:	Overview of the F-gas emission source categories according to old <i>UNFCCC Reporting Guidelines</i> and <i>Revised UNFCCC Reporting Guidelines</i>	37
Tab. 6:	New F-gases to be included into the F-gas inventory for reporting to the UNFCCC secretariat, chemical formula, GWP ₁₀₀ according to IPCC assessment reports, and known applications.....	42
Tab. 7:	Selected characteristics of PPFMIE (PFPE).....	44
Tab. 8:	Hydrofluoroethers in Annex III of the <i>Revised UNFCCC Reporting Guidelines</i> , with past or present commercial significance in Germany.....	46
Tabelle 9:	Zeitplan der Revision der <i>UNFCCC Reporting Guidelines</i>	51
Tabelle 10:	Vergleich der in den IPCC Guidelines vorgeschriebenen Methoden zur Datenerhebung	60
Tabelle 11:	Inventardaten nach Sektoren, Zuordnung zu Quellgruppen (QG) im NIR 2013 (alt) und gemäß <i>2006 IPCC-GL (neu)</i> , in Deutschland verwendete Methoden (Tiers) zur Datenerhebung gemäß <i>2000 IPCC-GPG</i> (alt) und <i>2006 IPCC-GL</i> (neu), Art und Höhe der Emissionsfaktoren.....	62
Tabelle 12:	Default-Werte für verschiedene Berechnungsparameter in der Haushaltskälte gemäß verschiedener Fassungen der IPCC-GL	65
Tabelle 13:	Default-Werte für verschiedene Berechnungsparameter in stationären Kälte- und Klimaanwendungen (außer Haushaltskälte) gemäß verschiedener Fassungen der IPCC-GL.....	66
Tabelle 14:	Default-Werte für verschiedene Berechnungsparameter in mobilen Klimaanwendungen gemäß verschiedener Fassungen der IPCC-GL.....	68
Tabelle 15:	Default-Werte für verschiedene Berechnungsparameter in Schaumanwendungen gemäß verschiedener Fassungen der	

Neue Guidelines für die Inventarerhebung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF₆, NF₃)

	IPCC-GL für die Treibmittel HFKW-134a bzw. HFKW-152a (ohne Extruded Polyethylene (PE)).....	69
Tabelle 16:	Struktur der alten und neuen Version der <i>UNFCCC Reporting Guidelines</i>	76
Tabelle 17:	Übersicht der für F-Gase relevanten Quellgruppen gemäß den CRF-Tabellen der alten <i>UNFCCC Reporting-GL</i> und der <i>Revised UNFCCC Reporting-GL</i>	78
Tabelle 18:	Übersicht der zu berichtenden F-Gase gemäß <i>Revised UNFCCC Reporting-GL</i> , des Vorschlags zur Überarbeitung der europäischen <i>F-Gase-Verordnung</i> und der europäischen <i>Verordnung zum Monitoring Mechanismus Nr. 525/2013</i>	83
Tabelle 19:	GWP ₁₀₀ -Werte verschiedener F-Gase gemäß 2., 3. und 4. IPCC-Sachstandsbericht (neue F-Gase grau hinterlegt).....	87
Tabelle 20:	ORC-Anlagen mit F-Gasen – nach Standort, eingesetztem Arbeitsmittel, elektrischer Leistung, Wärmequelle und Jahr der Inbetriebnahme (Stand Januar 2013).....	90
Tabelle 21:	Gesamt F-Gas-Mengen in ORC-Anlagen nach F-Gas-Typ (Stand Ende 2012).....	91
Tabelle 22:	Mengen eingesetzter F-Gase von 2003 bis 2013 und Emissionen aus Bestand, Befüllung und Entsorgung von ORC-Anlagen.....	94
Tabelle 23:	F-Gase, die für die Berichterstattung an das Klimasekretariat neu in das F-Gas-Inventar aufzunehmen sind, mit jeweiliger chemischer Formel, GWP ₁₀₀ gemäß IPCC-Sachstandsberichten und bisher bekannten Anwendungsbereichen.....	99
Tabelle 24:	Produkte, die ungesättigte HFKW enthalten, von den Herstellern Honeywell und DuPont, nach Anwendungsbereichen (Stand Anfang 2013).....	107
Tabelle 25:	NF ₃ -Emissionen der deutschen Halbleiterindustrie 1990-2012 (metrische Tonnen).....	122
Tabelle 26:	NF ₃ -Verbrauch und -Emissionen in der Photovoltaik-Industrie (Emissionsfaktor 4 %).....	124
Tabelle 27:	Ausgewählte Kenndaten von PFPME.....	126
Tabelle 28	Zusammenfassung der Schätzungen für das Dampfphasen-Reflow-Löten in Deutschland.....	131
Tabelle 29:	Bestandsentwicklung von FKW, PFPE und HFE als Wärmeübertragungsflüssigkeiten in der deutschen Halbleiterindustrie 1990-2012 (Zweijahresabstand) – Schätzung in Tonnen.....	137
Tabelle 30:	Emissionen von FKW, PFPE und HFE als Wärmeübertragungsflüssigkeiten in der deutschen Halbleiterindustrie 1990-2012 (Zweijahresabstand) – Schätzung in Tonnen.....	138

Neue Guidelines für die Inventarerhebung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF₆, NF₃)

Tabelle 31:	PFPE-Emissionen aus den Sektoren Wärmeübertragung, thermische Schockprüfung, Dampfphasen-Reflow-Löten, Schmierstoffe und ORC-Anlagen 1990-2012 (Zweijahresabstand) – Schätzung in t und Mt CO ₂ äq.	140
Tabelle 32:	FKW-5-1-14-Emissionen aus dem Sektor Wärmeübertragung in der Halbleiterindustrie 1990-2012 – Schätzung in t und kt CO ₂ äq. (tausend t CO ₂ -Äquivalente).....	140
Tabelle 33:	Hydrofluorether, für die neue Berichtspflichten gelten, ihre industriellen Bezeichnungen, chemischen Formeln und GWP-Werte nach 3. und 4. IPCC-Sachstandsbericht.....	142
Tabelle 34:	Hydrofluorether aus der Stoffliste im Annex III der neuen <i>UNFCCC Reporting Guidelines</i> , die in Deutschland kommerzielle Bedeutung haben bzw. hatten.....	144
Tabelle 35:	HFE-7100 als Reinigungsmittel: Zahl der Anlagen, Emissionen in kg und t CO ₂ äq. in den Jahren 2004-2012.....	146
Tabelle 36:	Bestandsentwicklung der drei wichtigsten HFE-Wärmeträger-Flüssigkeiten in der deutschen Halbleiterindustrie bis 2012 (Angaben in t)	148
Tabelle 37:	Emissionen der drei hauptsächlichen HFE-Wärmeträger-Flüssigkeiten in der deutschen Halbleiterindustrie bis 2012 (Angaben in t).....	149
Tabelle 38:	Klimawirksame Emissionen der drei hauptsächlichen HFE-Wärmeträger-Flüssigkeiten in der deutschen Halbleiterindustrie bis 2012 (Angaben in Tsd. t CO ₂ -Äquivalente – kt CO ₂ äq.)	149
Tabelle 39:	Verbrauchsschätzung für HFE-7100 und HFE-7200 als Lösemittel für Spezialbeschichtungen in der Elektronik - Angaben in t und kt CO ₂ äq.....	150
Tabelle 40:	Verbrauchsschätzung für HFE-7100, HFE-7200 und HFE-7300 als Trägermittel für Schmierstoffe - Angaben in t und kt CO ₂ äq.	151
Tabelle 41:	Chemische und ökologische Kenndaten der fünf halogenierten Narkosegase.....	153
Tabelle 42:	Geschätzte Anteile (in Prozent) der verschiedenen halogenierten Narkosegase am Gesamtverbrauch in Deutschland in den Jahren 1994 und 2012.....	154
Tabelle 43:	Verbrauch der halogenierten Narkosegase in Deutschland 1990-2012 (Schätzung in t).....	155
Tabelle 44:	Klimawirksame Emissionen der HFE-Narkosegase in Deutschland 1990-2012 (Schätzung in kt CO ₂ äq.) – ohne Enfluran und Halothan.....	156
Tabelle 45:	Emissionen aller HFE-Typen in der Summe und getrennt nach Anwendungen in der Industrie und der Medizin im Zeitraum seit 1990 - Angaben in kt CO ₂ äq.	157

Neue Guidelines für die Inventarerhebung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF₆, NF₃)

Tabelle 46:	F-Gase, die verpflichtend zu berichten sind und neu in das F-Gas-Inventar integriert werden müssen. Für Deutschland relevante Stoffe sind grau unterlegt.	160
Tabelle 47	F-Gase (Hydrofluorether, Perfluorpolyether, SF ₅ CF ₃) für zusätzliche Berichterstattung, die neu in das F-Gas-Inventar integriert werden sollten. Für Deutschland relevante Stoffe sind grau unterlegt.	161
Tabelle 48:	F-Gase, die in Deutschland von Bedeutung sind, für die bisher kein GWP-Wert vom IPCC veröffentlicht wurde	163
Tabelle 49:	F-Gas-Gesamtemissionen in Deutschland wie in der Grafik dargestellt.....	165
Tabelle 50:	Überblick der Änderungen, die sich aus der Implementierung der <i>2006 IPCC-GL</i> bzw. <i>Revised UNFCCC-GL</i> in der Berichterstattung der F-Gas-Emissionen in Deutschland ergeben sowie vorgeschlagene Verbesserungen des Inventars.....	166

Abkürzungen

a	Jahr
A/C	Air conditioning (Klimatisierung)
AR (IPCC-AR)	Assessment Report (Sachstandsbericht) des IPCC
AR4	4. IPCC Sachstandsbericht
Art	Artikel
ATE	Automated Test Equipment, automatische Tests fertiger Mikrochips in der Halbleiterproduktion
ATU	Automatische Prüfanlagen („automatic test unit“)
BHKW	Blockheizkraftwerk
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft
BSH	Bosch-Siemens-Hausgeräte
BSRIA	Building Services Research and Information Association
CERN	Europäische Organisation für Kernforschung (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire)
CFC	Chlorofluorocarbon (vollhalogener Fluorchlorkohlenwasserstoff)
Ch.	Chapter (Kapitel)
CKW	Perchlorierter Kohlenwasserstoff
COP	Conference of the Parties (Vertragsstaatenkonferenz)
CRF	Common reporting format
CS	Country-specific (länderspezifisch)
DKV	Deutscher Kälte- und Klimatechnischer Verein
DDFP	Dodecafluorpentan: C ₅ F ₁₂
ebd.	ebendort
EF	Emissionsfaktor
EGC	Electronic Grade Coating: Besondere Oberflächenbeschichtung.
EGEC	European Geothermal Energy Council
EG	Europäische Gemeinschaft
EPA	Environmental Protection Agency (Umweltbehörde)
et al.	et alii / et aliae (und andere Autoren)
ETCAC	European Topic Centre on Air and Climate Change
EU-15	Europäische Union bis einschließlich April 2004 (15 Mitgliedsstaaten)
fab	Halbleiter-Produktionsstätte
FEA-1100	Produktname eines Schaum-Treibmittels von DuPont (HFO-1336mzz)

Neue Guidelines für die Inventarerhebung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF₆, NF₃)

FCKW	Vollhalogenerter Fluorchlorkohlenwasserstoff
F-Gase	Fluorierte Treibhausgase
FKW	Perfluorierter Kohlenwasserstoff
FKZ	Förderkennzeichen
Forts.	Fortsetzung
GALDEN	Produktname von PFPE niederer und mittlerer Molekularmasse der Firma Solvay Solexis
ggfls.	gegebenenfalls
GWP	global warming potential: Treibhauspotential.
HBA-1	Produktname eines XPS-Schaum-Treibmittels von Honeywell (Solstice)
HBA-2	Produktname eines PU-Schaum-Treibmittels von Honeywell (Solstice)
HCFC	Hydrochlorofluorocarbon (teilhalogenerter Fluorchlorkohlenwasserstoff)
HCFE	Hydrochlorofluoroether (teilhalogenerter Ether)
HFC	Hydrofluorocarbon (teilhalogenerter Fluorkohlenwasserstoff)
HFCKW	Teilhalogenerter Fluorchlorkohlenwasserstoff
HFE	Teilfluorierter Ether
HFKW	Teilhalogenerter Fluorkohlenwasserstoff
HT	Heat transfer (Wärmeübertragung)
HTF	Heat transfer fluid (Wärmeübertragungsflüssigkeit)
INCI	International Nomenclature of Cosmetic Ingredients
insges.	insgesamt
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IPCC-GL	IPCC Guidelines
IPCC-GPG	IPCC Good Practice Guidance
kt CO ₂ äq.	Kilotonne (1000 Tonnen) CO ₂ -Äquivalente
LCD	Liquid crystal display
MAC	Mobile Air Conditioning
MDI	Metered-dose inhaler (Dosieraerosol)
Mitt.	Mitteilung
n.a.	not applicable (nicht zutreffend/ entfällt)
NF ₃	Stickstofftrifluorid
NIR	National Inventory Report (Nationaler Inventarbericht)
NK	Pluskühlung (auch Normalkühlung; oberhalb von 0 °C)
nov.	novelliert
n.s.	not specified (keine Angabe)

Neue Guidelines für die Inventarerhebung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF₆, NF₃)

ODP	Ozone depleting potential (Ozonzerstörungspotential)
ODS	Ozone depleting substance (ozonzerstörende Substanz)
ORC	Organic Rankine Cycle
PF	Perfluor
PFP	Perfluorpentan: C ₅ F ₁₂
PFC	Perfluorocarbon (perfluorierter Kohlenwasserstoff)
PFD	Perfluordecalin
PFPE	Perfluorierter Polyether
PFPME	Perfluorpolymethylisopropylether
PMCH	Perfluormethylcyclohexan
PMCP	Perfluormethylcyclopentan
PS	Plant specific: Anlagenspezifische Emissionsfaktoren
PU-Schaum	Polyurethan-Schaum
R	Refrigerant
RICH-Detektoren	Ring Imaging Cherenkov-Detektoren
RTOC	Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pumps Technical Options Committee
SAR	2. IPCC Sachstandsbericht
SBSTA	Subsidiary Body for Scientific and Technological Advice
SF ₆	Schwefelhexafluorid
SF ₅ CF ₃	Trifluormethylschwefelpentafluorid
SNAP-Programm	Significant New Alternatives Policy-Programm
TAR	3. IPCC Sachstandsbericht
TCU	Thermal control unit (Kühleinheit) in der Waferproduktion
TEAP	Technology and Economic Assessment Panel
TEAP-RTOC	Report of the Economic and Technical Assessment Panel - Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pumps Technical Options Committee
TFT-Bildschirm	Thin film transistor: Dünnschichttransistor bei Flachbildschirmen
TK	Minuskühlung (auch Negativkühlung; unterhalb von 0 °C)
TST	Thermische Schocktests in der Halbleiterindustrie
u.E.	unseres Erachtens
UNEP-RTOC	United Nations Environment Programme - Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pumps Technical Options Committee
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change, Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen
UStatG	Umweltstatistikgesetz

Neue Guidelines für die Inventarerhebung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF₆, NF₃)

VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
WGK	Wassergefährdungsklasse
WMO	World Meteorological Organization (Weltorganisation für Meteorologie)
XPS-Schaum	Extrudierter Polystyrolschaum
ZSE	Zentrales System Emissionen (Emissionsdatenbank)
ZVEI	Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie

Verzeichnis englischsprachiger Fachbegriffe

Englisch	Deutsche Erklärung
annual loss	Jährlicher Verlust bzw. jährliche Emissionen aus einer Anwendung von F-Gasen
air conditioning (AC)	Klimatisierung
best estimates	„Beste Schätzung“ bzw. Schätzspanne für relevante Parameter (zur groben Orientierung geeignet)
bottom-up	„Von unten nach oben“: Daten zu einzelnen Anwendungen werden gesammelt und miteinander verrechnet, um zu einem Gesamtergebnis zu kommen, meist mittels Emissionsfaktoren (vgl. Tier 2a-Ansatz)
charge	Füllmenge
country-specific (CS)	Landesspezifische, eigene Methode bzw. Datenquelle
Conference of the Parties (COP) to the UNFCCC	UNFCCC-Vertragsstaatenkonferenz
Common Reporting Format (CRF)	Gemeinsames Berichterstattungsformat = Tabellenblätter für die Treibhausgas-Berichterstattung unter UNFCCC
Default	Vorgabewerte oder Vorgabewertspannen für Anwendungen von F-Gasen für relevante Parameter (zur groben Orientierung geeignet)
destruction	Zerstörung
end-of-life emissions	Emissionen am Ende der Lebensdauer
first-year loss	Verlust innerhalb des ersten Jahres
Global Warming Potential (GWP)	Treibhauspotential; wie sehr trägt 1kg in die Atmosphäre emittiertes Gas zum Treibhauseffekt bei – im Vergleich mit 1 kg CO ₂ .
initial emission	Erstmalige Emissionen eines neuen Systems/Gerätes
IPCC Guidelines (IPCC-GL)	IPCC Richtlinien; Grundlagendokument im vorliegendem Bericht
IPCC Good Practice Guidance (IPCC-GPG)	Leitfaden für die gute Praxis; ein Grundlagendokument im vorliegendem Bericht hinsichtlich der Vorgaben für die Berichterstattung von F-Gas-Emissionen
mobile air conditioning (MAC)	Mobile Klimatisierung
metered-dose inhaler (MDI)	Asthmaspray (exakt dosierbar)
National Greenhouse Gas Inventories	Nationale Treibhausgasinventare

Neue Guidelines für die Inventarerhebung fluorierter Treibhausgase (HFKW, FKW, SF₆, NF₃)

National Inventory Report (NIR)	Nationaler Inventarbericht
operation emission	Emissionen bei Betrieb eines Gerätes/einer Anlage
ozone depleting substance (ODS)	ozonzerstörende Substanzen
Organic Rankine Cycle (ORC)	Organischer Rankine Kreisprozess, dient zur Stromerzeugung in Kraftwerken, an Stelle von Wasser werden organische Stoffe mit niedrigeren Verdampfungstemperaturen eingesetzt
packaged die	Mikrochip
recovery	Rückgewinnung; Entnahme und Lagerung fluorierter Treibhausgase z.B. aus Maschinen, Einrichtungen und Behältern
Reporting Guidelines	Berichterstattungs-Richtlinien; Grundlegendokument für den vorliegenden Bericht; die Anforderungen an die Berichterstattung von Annex I-Ländern sind in den UNFCCC Annex I Reporting Guidelines festgelegt
tiers	methodische Ansätze bzw. Stufen für die Inventarerstellung
top-down	Von oben nach unten; der Tier 2 top-down-Ansatz basiert auf Massenbilanzierung der eingesetzten Chemikalien, nicht auf Emissionsfaktoren
United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC)	Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen

1 Zusammenfassung

1.1 Neue Anforderungen an die Emissionsberichterstattung von F-Gasen in Annex I-Ländern

Als Vertragsstaat der *Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen* (UNFCCC) und des *Kyoto-Protokolls* ist die Bundesrepublik Deutschland verpflichtet, jährlich Emissionsdaten von Treibhausgasen an das UN-Klimasekretariat zu berichten. Der Berichtspflicht unterliegen auch die fluoridierten Treibhausgase HFKW, FKW und SF₆ (F-Gase).

Die Berichterstattung erfolgt auf Datentabellen des Common Reporting Format (CRF) und durch den dazugehörigen Nationalen Inventarbericht (NIR), der u.a. die angewendeten Methoden und Datenquellen beschreibt. Die Anforderungen an die Berichterstattung von Annex I-Ländern, zu denen die Bundesrepublik Deutschland gehört, sind in den *UNFCCC Annex I Reporting Guidelines* festgelegt. Diese stammen aus den Jahren 1996 bzw. 2000 (*1996 Revised IPCC Guidelines*, ergänzt durch *IPCC Good Practice Guidance 2000*).

Um neue wissenschaftliche Erkenntnisse umzusetzen und die Qualität der nationalen Inventare weiterhin zu gewährleisten, sind Veränderungen der *UNFCCC Reporting Guidelines* für Emissionsinventare der Annex I-Länder erforderlich geworden. Die Anforderungen an die Berichterstattung sowohl an das Klimasekretariat der UN als auch an die Europäische Kommission ändern sich entsprechend den neuen *IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories 2006 (2006 IPCC-GI)*.

Im Rahmen der UNFCCC-Vertragsstaatenkonferenz 2011 in Durban wurde beschlossen, dass Annex I-Länder zusätzlich zu ihren bestehenden Berichtspflichten innerhalb eines Versuchszeitraums zwischen Oktober 2012 und Mai 2013 eine aktualisierte Fassung der *UNFCCC Reporting Guidelines* anwenden können, um erste Erfahrungen damit zu sammeln. Bei der UNFCCC-Konferenz im November 2013 in Warschau wurden die neuen *UNFCCC Annex I Reporting Guidelines* für die reguläre Emissionsberichterstattung aller Annex I-Länder ab 2015 angenommen.

Ziel der vorliegenden Studie ist es, die Inventarerhebung der F-Gase entsprechend der neuen *2006 IPCC-GI* und auch den überarbeiteten *UNFCCC Reporting Guidelines* durchzuführen. Dazu ist es notwendig, die Auswirkungen der neuen Anforderungen auf das deutsche F-Gas-Inventar zu analysieren, indem alte und neue *IPCC* und *UNFCCC Guidelines* miteinander verglichen und alle Änderungen bei den F-Gasen identifiziert werden.

Im Detail bedeutet das, für neue Quell- und Unterquellgruppen (Anwendungen und Unteranwendungen) Modelle zur Ermittlung der Inventardaten zu erstellen und Daten zu erheben. Für einige bestehende Quell- und Unterquellgruppen müssen die bisher verwendeten Modelle und länderspezifischen Modellannahmen überprüft und ggf. angepasst und weiterentwickelt werden. Auch die Emissionen von F-Gasen, die neu unter die Berichterstattungspflicht fallen, müssen in das Inventar integriert werden.

Die vorliegende Studie umfasst vier Teile:

- Vergleichende Bewertung der alten und neuen IPCC Guidelines sowie die Analyse weiterer relevanter Berichtsvorgaben,
- Änderung der Berechnungs- und Erhebungsmethoden einschließlich der Anwendung neuer GWP-Werte, der Einbeziehung weiterer Emissionsarten und der Integration neuer Quellgruppen,

1. Zusammenfassung

- Erhebung und Quantifizierung neuer F-Gase, die bisher nicht der Berichtspflicht unterlagen,
- Abschätzung des deutschen F-Gas-Inventars für 1990 bis 2012 im Hinblick auf Abweichungen der neuen Emissionswerte von den bisher berichteten.

1.2 Alte und neue Berichtspflichten für das F-Gas-Inventar

Für die strukturelle Weiterentwicklung des F-Gas-Inventars sind folgende Dokumente relevant:

- die *IPCC- Guidelines von 1996 (2000) und 2006*,
- die *UNFCCC Reporting Guidelines* und die *Revised UNFCCC Reporting Guidelines*,
- europäische Verordnungen wie die *F-Gase-Verordnung* und die *EU-Verordnung Nr. 525/2013 zum Monitoring-Mechanismus*.

Für Struktur und Aufbau der Berichterstattung ergeben sich aus den neuen *Revised UNFCCC Reporting-GL* (CRF-Tabellen) mehr Quell- und Unterquellgruppen, deren Reihenfolge im Vergleich zu den alten *UNFCCC Reporting-GL* geändert wurde, was auch zu neuen Nummerierungen führt.

Folgende Tabelle zeigt diese Änderungen:

Tabelle 1: Übersicht der für F-Gase relevanten Quellgruppen für die CRF-Tabellen gemäß den alten *UNFCCC Reporting-GL* und den neuen *Revised UNFCCC Reporting-GL*

Alt: <i>UNFCCC Reporting-GL</i>	Neu: <i>Revised UNFCCC Reporting-GL</i>
2.C - Metal production	2.B - Chemical industry
2 C 3 Aluminium Production	2 B 9 Fluorochemical Production
2 C 4 SF ₆ used in Aluminium and Magnesium Foundries	<i>By-Product Emissions</i>
2 C 5 Other	<i>Fugitive Emissions</i>
	2 B 10 Other
2.E - Production of Halocarbons and SF₆	2.C - Metal industry
2 E 1 By-Product Emissions	2 C 3 Aluminium Production
2 E 2 Fugitive Emissions	<i>By-Product Emissions</i>
	<i>F-gases used in foundries</i>
2.F - Consumption of Halocarbons and SF₆	2 C 4 Magnesium Production
2 F 1 Air Conditioning and Refrigeration Systems	2 C 7 Other
<i>2 F 1 a Domestic Refrigeration</i>	
<i>2 F 1 b Commercial Refrigeration</i>	2.E - Electronics industry
<i>2 F 1 c Transport Refrigeration</i>	2 E 1 Integrated Circuit or Semiconductor
<i>2 F 1 d Industrial Refrigeration</i>	2 E 2 TFT Flat Panel Display
<i>2 F 1 e Stationary air conditioning, heat pumps</i>	2 E 3 Photovoltaics
<i>2 F 1 f Mobile air conditioning</i>	2 E 4 Heat Transfer Fluid

1. Zusammenfassung

Alt: UNFCCC Reporting-GL	Neu: Revised UNFCCC Reporting-GL
2 F 2 Foam production	2 E 5 Other
2 F 3 Fire extinguishers	
2 F 4 Aerosols	2.F - Product uses as substitutes for ODS
<i>2 F 4 a Metered dose inhalers</i>	2 F 1 Refrigeration and Air Conditioning
<i>2 F 4 b/c Other aerosols/ novelties</i>	<i>Commercial Refrigeration</i>
2 F 5 Solvents	<i>Domestic Refrigeration</i>
2 F 6 Other applications that use ODS substitutes	<i>Industrial Refrigeration</i>
2 F 7 Semiconductor production	<i>Transport Refrigeration</i>
2 F 8 Electrical equipments	<i>Mobile Air Conditioning</i>
<i>2 F 8 a Switchgear and control gear</i>	<i>Stationary Air Conditioning</i>
<i>2 F 8 b Other</i>	2 F 2 Foam Blowing Agents
2 F 9 Other	<i>Closed cells</i>
<i>2 F 9 a Insulated glass windows</i>	<i>Open cells</i>
<i>2 F 9 b Car tyres</i>	2 F 3 Fire Protection
<i>2 F 9 c Sports shoes</i>	2 F 4 Aerosols
<i>2 F 9 d Trace gas</i>	<i>Metered Dose inhalers</i>
<i>2 F 9 e AWACS maintenance</i>	2 F 5 Solvents
<i>2 F 9 f Welding</i>	2 F 6 Other Applications
<i>2 F 9 g Optical glass fibre</i>	<i>Emissive</i>
<i>2 F 9 h Photovoltaics</i>	<i>Contained</i>
2.G - Other areas	2.G - Other product manufacture and use
	2 G 1 Electrical Equipment
	2 G 2 SF ₆ and PFCs from Other Product Use
	<i>Military applications</i>
	<i>Accelerators</i>
	<i>Soundproof windows</i>
	<i>Adiabatic properties: shoes and tyres</i>
	<i>Other</i>
	2 G 4 Other
	2.H - Other

1. Zusammenfassung

Weitere Änderungen betreffen die Methoden zur Emissionsermittlung. Es werden in den *2006 IPCC-GL* drei Komplexitätsstufen vorgestellt: Tier 1 (1a; 1b) stellt die einfachen Methoden der Emissionsermittlung dar, während Tier 2 (2a; 2b) und Tier 3 komplexere Anforderungen an die Datenverfügbarkeit und Emissionsberechnung stellen, aber auch zu genaueren Emissionserhebungen führen (*2006 IPCC-GL*; S. 1.6). Im Unterschied zu früheren Versionen der IPCC-GL stellt die Berechnung der „potentiellen Emissionen“ in den *2006 IPCC-GL* keine eigenständige Methode mehr dar.

Darüber hinaus wurden in den *2006 IPCC-GL* einige Default-Werte für Emissionen aus stationären Kälte- und Klimaanlageanwendungen geändert. Von praktischer Bedeutung für das deutsche Inventar ist vor allem die Ausweitung der Obergrenze der Lebensdauer von Industrie-Kälteanlagen von 20 auf 30 Jahren gemäß den *2006 IPCC-GL*.

Die neuen CRF-Tabellen verlangen außer Angaben zu Befüll-, Bestands- und Entsorgungsemissionen in einer zusätzlichen Spalte Angaben zu „recovery“, also zu Emissionen, die bei der Rückgewinnung von F-Gasen entstehen. Die Erhebung dieser Emissionen aus der Rückgewinnung („recovery emissions“) wird nicht näher beschrieben; es liegen z.B. keine Default-Werte für die Restmengen von Kältemitteln am Lebensende von Kälte-Klima-Anlagen vor. Jedoch erlauben die *UNFCCC Reporting Guidelines* die Anwendung länderspezifischer Methoden zur Emissionsberechnung. Eine solche Methode liegt für Deutschland bereits vor.

Ein weiterer wichtiger Unterschied der neuen von den alten IPCC Guidelines ist die ausgiebige Beschäftigung mit Emissionen aus dem so genannten Container Management (2.F.1). In den *2006 IPCC-GL* wird vorgeschlagen, die Befüllemmissionen von Kälte- und Klimaanlageanlagen um einen halben Prozentpunkt (0,5 %) gegenüber den alten Werten zu erhöhen, um Emissionen in der Lieferkette vor der eigentlichen Befüllung von Anlagen und Geräten zu berücksichtigen und damit den Anforderungen zur Integration der Emissionen aus Container Management Genüge zu tun.

Die Anforderungen der neuesten Version der *UNFCCC Reporting Guidelines* umfassen die disaggregierte Berichterstattung der tatsächlichen Emissionen von HFKW, FKW, SF₆ und NF₃ entsprechend den Methoden der *2006 IPCC-GL*. Die Liste der zu berichtenden Gase deckt sich mit der Berichterstattung der *EU-Verordnung Nr. 525/2013 zum europäischen Monitoring Mechanismus*.

Des Weiteren sollen für die Berechnung der CO₂-Äquivalente die GWP₁₀₀-Werte gemäß des 4. IPCC-Sachstandsberichts (AR4)¹ für die Emissionsberichterstattung von Annex I-Ländern ab der Berichterstattung im Jahr 2015 herangezogen werden².

Außerdem können die Vorgaben weiterer europäischer Regelungen zur Berichterstattung von Verbrauch und/oder Emissionen fluorierter Treibhausgase genutzt werden.

Die europäische *Verordnung (EG) Nr. 842/2006 über bestimmte fluorierte Treibhausgase (F-Gase-Verordnung)* beinhaltet Berichtspflichten für Produzenten, Importeure und Exporteure von F-Gas-Mengen ab 1 Tonne pro Jahr. Die Übertragbarkeit und Vergleichbarkeit mit Emissionsdaten war bisher nicht gegeben.

¹ IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007.

² Dokument FCCC/CP/2011/9/Add.2, Decision 15/CP.17.

<http://unfccc.int/resource/docs/2011/cop17/eng/09a02.pdf><http://unfccc.int/resource/docs/2011/cop17/eng/09a02.pdf>.

1. Zusammenfassung

Im Rahmen der laufenden Überarbeitung der *F-Gase-Verordnung* werden einige neue Berichtspflichten diskutiert, darunter eine Erweiterung der Liste der berichtspflichtigen Gase auf ungesättigte HFKW, fluorierte Ether und andere perfluorierte Verbindungen. Die derzeit gültige Abschneidegrenze von 1 Tonne soll künftig auf die Klimawirkung bezogen werden. Auch die Zerstörung von F-Gasen in speziellen Einrichtungen soll berichtet werden sowie die Mengen an F-Gasen, die in Produkten und Einrichtungen enthalten sind.

Um auf aktuelle Emissionsreduktionsziele der EU, das EU Klima- und Energie-Paket und neue wissenschaftliche Erkenntnisse einzugehen, wurde im Mai 2013 die *Verordnung (EU) Nr. 525/2013 zum Monitoring Mechanismus* verabschiedet, die auch einige Vorgaben für F-Gase beinhaltet. Die Liste der zu berichtenden Gase umfasst HFKW, FKW, SF₆ und NF₃, jedoch keine fluorierten Ether und andere perfluorierten Verbindungen.

1.3 Die neuen Quellgruppen für die Berichterstattung

Signifikante Auswirkungen auf die Emissionsberichterstattung hat die Verwendung neuer GWP-Werte. Für die Berechnung der CO₂-Äquivalente sind ab dem Berichtsjahr 2013 die GWP₁₀₀-Werte des 4. IPCC-Sachstandsberichts (AR4) heranzuziehen. Bisher wurden die Werte aus dem 2. Sachstandsbericht (SAR) verwendet. Diese Maßnahme führt zu einer allgemeinen Höherbewertung der bisher berichteten F-Gas-Emissionen um 8-10 %.

Um weitere Emissionsabweichungen von der bisherigen Berichterstattung durch Anwendung der Erhebungs- und Berechnungsmethoden der *2006 IPCC-GL* zu bestimmen, werden erstens die im Inventar bereits enthaltenen Quellgruppen überprüft und zweitens neue Quellgruppen identifiziert und in das nationale Inventar integriert. Für die neuen Quell- und Unterquellgruppen werden für Deutschland spezifische Aktivitätsraten, Emissionsfaktoren, Emissionen und Unsicherheiten bestimmt; die Inventardaten werden für die Berichtsjahre 1990-2012 erhoben.

Neue Quellgruppen im deutschen F-Gas-Inventar sind:

1. Wärmepumpenwäschetrockner,
2. Stromerzeugung mithilfe des Organic Rankine Cycle (ORC),
3. einige medizinische und kosmetische Produkte und
4. Wärmeübertragung in der Halbleiterindustrie.

In der Kälte- und Klimatechnik sind durch Anwendung der *2006 IPCC-GL* keine wesentlichen Abweichungen von der Berichterstattung für die Zeit vor 2012 zu erwarten. Zu erfolgen hat allerdings eine Anpassung des Emissionsfaktors der Befüllung von Kälte- und Klimaanlage, um die neue Emissionsart der Emissionen aus Container Management ins Modell zu integrieren (siehe Kapitel 4.1.4.2). Die einzige neue Unterquellgruppe sind **Wärmepumpenwäschetrockner**, die erst 2008 auf den Markt kamen und daher auch in den neuen IPCC-GL noch fehlen. Diese Anwendung wurde in der Studie zu Kältemittelmodellen (Öko-Recherche 2013) beschrieben und schon in die Berichterstattung für das Jahr 2011 aufgenommen. Sie wurde vom Umweltbundesamt bereits der Kategorie „2.F.1.e Stationary air conditioning, heat pumps“ zugeordnet.

Eine Sonderrecherche zur **ORC-Anlagen** im Rahmen dieser Studie ermittelte insgesamt 25 ORC-Anlagen mit F-Gasen in Deutschland. Die Füllmengen sind mit Abstand am größten in den seit 2011 errichteten geothermischen Anlagen, wo sie bis zu 75 t und mehr betragen. Fünfzehn mit F-Gasen befüllte kleinere ORC-Anlagen nutzen die Abwärme aus Biogas-Anlagen. Eine Anlage ist in ein BHKW installiert, und fünf weitere verteilen sich

1. Zusammenfassung

auf Biogas- und Industrie-Anlagen. Da ORC-Anlagen bislang nicht in den IPCC-GL aufgeführt sind, schlagen wir vor, sie in die Unterquellgruppe "2.F.9 Other" (alte GL) bzw. "2.G.4 - other product manufacture and use - other" (neue GL) zu integrieren.

In der **Augenheilkunde** und in einigen **kosmetischen Produkten** werden kleine Mengen FKW (Perfluordecalin) eingesetzt. Die *2006 IPCC-GL* ordnen medizinische und kosmetische Anwendungen von FKW der Quellgruppe „2.G.2 SF₆ and PFCs from Other Product Use“ zu (*2006 IPCC-GL*, V3, Ch. 8, S. 8.23).

In der Studie wurde erstmals die Verwendung von F-Gasen (FKW) als **Wärmeübertragungs-Flüssigkeit** in der Halbleiterfertigung quantifiziert. In den 2006 IPCC-GL ist die Einordnung von Wärmeüberträgern in die Quellgruppe "2.E Electronic Industry", Unterquellgruppe "2.E.4 Heat Transfer Fluid" vorgesehen.

Als weitere neue Quellgruppe nennen die *2006 IPCC-GL* die Verwendung von FKW und SF₆ in **Teilchenbeschleunigern** (2.G.2). Daten zu SF₆ als Isolatorgas in Teilchenbeschleunigern liegen für Deutschland bereits vor (Öko-Recherche 2013) und werden in dieser Unterquellgruppe behandelt. In dieser Studie wurde auch eine mögliche Verwendung von FKW als Radiatorgas in Teilchenbeschleunigern untersucht, die zu dem Ergebnis kam, dass in Deutschland keine FKW eingesetzt werden.

1.4 Neue F-Gase im deutschen Inventar

1.4.1 Neue Gase mit UNFCCC-Berichtspflicht: HFKW, FKW, NF₃

Gemäß der Revision der *UNFCCC Reporting Guidelines* sind ab dem Berichtsjahr 2013 neun neue F-Gase verpflichtend in die nationale Berichterstattung aufzunehmen. Das in nachfolgender Tabelle zusätzlich aufgeführte Trifluormethylschwefelpentafluorid (SF₅CF₃) braucht nur freiwillig berichtet zu werden - ebenso wie Perfluorpolyether (PFPMIE) und Hydrofluorether (HFE). Diese zehn Stoffe und ihre Treibhauspotentiale (GWP₁₀₀) sowie die uns bisher bekannten Anwendungsbereiche der einzelnen Gase in Deutschland sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

In Deutschland sind von den neun berichtspflichtigen F-Gasen nur vier mengenrelevant, nämlich HFKW-245fa, HFKW-365mfc, NF₃ und FKW-9-1-18. Dazu kommt SF₅CF₃, das in kleinen Mengen von einem deutschen Forschungsinstitut eingesetzt wird.

Die flüssigen **HFKW-245fa** und **HFKW-365mfc** werden seit 2002 als Treibmittel in der Herstellung von PU-Hartschaum (geschlossen zellig) und Integralschaum (offenzellig) eingesetzt – als Nachfolgestoffe für den HFCKW-141b. Diese Substanzen wurden von Anfang an durch Öko-Recherche erhoben und vom Umweltbundesamt zusätzlich zu den berichtspflichtigen Gasen jährlich freiwillig als "unspecified mix of HFCs" gemeldet. Da es nur zwei Hersteller dieser HFKW gibt, wurden diese aus Geheimhaltungsgründen nicht einzeln berichtet, sondern in ihrem GWP-Ausdruck zusammengefasst (GWP nach 3. IPCC-Bericht).

Die Anwendungsformen Lösemittel, ORC-Arbeitsmittel und Kältemittel sind jüngeren Datums. Davon ist bisher nur die Verwendung als Arbeitsmittel für ORC-Anlagen wirklich mengenrelevant. Der jährliche HFKW-Verbrauch beträgt hier gegenwärtig mehr als ein Viertel des Verbrauchs für die PU-Schaumherstellung.

Auch **Stickstofftrifluorid (NF₃)** ist ein Stoff, der für das deutsche F-Gas-Inventar nicht ganz neu ist. Im Rahmen ihrer Selbstverpflichtung melden die deutschen Halbleiterhersteller nicht nur die Emissionen von FKW, SF₆ und HFKW-23, sondern von Anfang an auch die

1. Zusammenfassung

von NF_3 , das als Reinigungsgas für die Beschichtungskammern der Wafer eingesetzt wird. Auch in der Herstellung photovoltaischer Zellen der Silizium-Dünnschichttechnologie kommt NF_3 seit 2006 als Ersatz für SF_6 zur Anwendung. Dazu liegt eine Öko-Recherche-Studie für das Umweltbundesamt aus dem Jahr 2009 vor. Die Daten bis zur Gegenwart werden seitdem jährlich bei deutschen Gasehändlern abgefragt, so dass auch für die Photovoltaik eine vollständige Zeitreihe der Emissionen bis 2012 vorliegt.

NF_3 ist international bisher noch nicht berichtet worden. Seine Berichterstattung ab 2015 stellt jedoch für das deutsche F-Gas-Inventar keine Probleme dar.

Über **Perfluordecalin (FKW-9-1-18; $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$)** war bisher wenig bekannt. Es wird zwar nur im Umfang einiger hundert Kilogramm eingesetzt, kommt aber in zahlreichen kosmetischen und medizinischen Anwendungen vor. In Deutschland relevant ist die Verwendung in der Augenheilkunde, wo es von Augenärzten in der Netzhautchirurgie innerhalb des Auges (intraokular) angewendet wird. Daneben spielt Deutschland als Absatzmarkt für Produkte, die Perfluordecalin enthalten, eine Rolle. Als Verwendungsgebiete sind vor allem Kosmetikprodukte (Hautpflege, Nagelpflege) zu nennen, in denen es als Träger- bzw. Speichermedium für Sauerstoff genutzt wird. Die Substanz wird gemäß Herstellerangaben seit dem Jahr 2000 nach Deutschland eingeführt. Die jährlichen Importe als Bulkware nach Deutschland wurden vom Hersteller F2 Chemicals, UK, vertraulich zur Verfügung gestellt und können hier nicht wiedergegeben werden.

SF_5CF_3 kann als Ersatz für SF_6 in der chemischen Ozeanographie als Tracergas für Langzeitmessungen der Durchmischung des Meeres eingesetzt werden. So genannte Tracer-Release-Experimente werden vom Helmholtz-Zentrum in Kiel weltweit durchgeführt, allerdings auf hoher See und nicht in deutschen Gewässern. In Deutschland könnte das Gas theoretisch zwar eingesetzt werden; das ist aber aufgrund alternativer Spurengase bisher nicht vorgekommen. In den Berichterstattungspflichten wird SF_5CF_3 nicht durch das *Kyoto-Protokoll* erfasst, aber kann nach jetzigem Verhandlungsstand der *UNFCCC Reporting Guidelines* in Zukunft freiwillig berichtet werden. Bis einschließlich des Berichtsjahrs 2012 sind jedoch keine SF_5CF_3 -Emissionen zu melden.

1. Zusammenfassung

Tabelle 2: F-Gase, die für die Berichterstattung an das UN-Klimasekretariat neu in das F-Gas-Inventar aufzunehmen sind, mit chemischer Formel, GWP₁₀₀ gemäß IPCC-Sachstandsberichten und bisher bekannten Anwendungsbereichen

Substanz	Formel	GWP ₁₀₀ (TAR)	GWP ₁₀₀ (AR4)	Aktuelle und potentielle (kursiv) Anwendungsbereiche
HFKW-152	C ₂ H ₄ F ₂	43	53	<i>Keine Anwendung bekannt</i>
HFKW-161	C ₂ H ₅ F	12	12	<i>Kältemittel (Alternative zu R22)</i>
HFKW-236cb	C ₃ H ₂ F ₆	1.300	1.340	<i>Lösemittel</i>
HFKW-236ea	C ₃ H ₂ F ₆	1.200	1.370	<i>Hochtemperaturkältemittel in mehrstufigen Wärmepumpen und Arbeitsmittel in geothermischen ORC-Anlagen</i>
HFKW-245fa	C ₃ H ₃ F ₅	950	1.030	Treibmittel für PU-Schaum, Lösemittel, ORC-Arbeitsmittel, Hochtemperaturkältemittel
HFKW-365mfc	C ₄ H ₅ F ₅	890	794	Treibmittel für PU-Schaum, Lösemittel, ORC-Arbeitsmittel, Hochtemperaturkältemittel
FKW-216 (Perfluorocyclopropan)	c-C ₃ F ₆	>16.800	>17.340	<i>Keine Anwendung bekannt</i>
FKW-9-1-18 (Perfluorodecalin)	C ₁₀ F ₁₈	k. A.	>7.500	Medizinische Anwendungen, Medizin- und Kosmetikprodukte
NF ₃ (Stickstofftrifluorid)	NF ₃	10.800 (geschätzt)	17.200	Halbleiterindustrie, Photovoltaische Zellen (Si-Dünnschichttechnologie)
SF ₅ CF ₃ (Trifluormethylschwefelpentafluorid)	SF ₅ CF ₃		17.700	Tracergas; Nebenprodukt der Fluorpolymerherstellung

1.4.2 Neue berichtspflichtige Gase nach neuer *F-Gase-Verordnung*: ungesättigte HFKW

Zu den fluorierten Verbindungen, die nicht der verpflichtenden oder freiwilligen UNFCCC-Berichterstattung unterliegen, aber die nach der neuen *F-Gase-Verordnung* erstmals von Herstellern, Importeuren und Exporteuren von F-Gasen zu melden sein sollen (ab 1000 Tonnen CO₂-Äquivalenten), gehören neben SF₅CF₃, Perfluorpolyether (PFPMIE) und Hydrofluorether (HFE) auch ungesättigte HFKW (z. B. HFKW-1234yf; HFKW-1234ze).

Der bisher bekannteste ungesättigte HFKW ist HFKW-1234yf (GWP₁₀₀ = 4). Er wurde primär als Ersatz für HFKW-134a in Pkw-Klimaanlagen entwickelt, da die europäische *Automobilklima-Richtlinie* den Ersatz des bisher verwendeten HFKW-134a bis 2017 erfordert. Der erste kommerzielle Einsatz in deutschen Pkw war 2011. Allerdings ist die allgemeine Einführung in Pkw-Klimaanlagen zurzeit wieder fraglich geworden. Als Alternative kommt das natürliche Kältemittel CO₂ in Frage. Als Kältemittel für stationäre Anlagen wird HFKW-1234yf mit gesättigten HFKW vermischt angeboten.

1. Zusammenfassung

Daneben wird auch der HFKW-1234ze ($GWP_{100} = 7$) als Treibmittel in der Schaumproduktion und für Aerosole sowie als Kältemittel für stationäre Klimaanlage vermarktet. Letzteres ist sowohl als Reinstoff als auch als Mischungskomponente möglich.

Da sowohl HFKW-1234yf als auch HFKW-1234ze brennbar sind (HFKW-1234ze oberhalb Raumtemperatur), werden ihnen häufig unbrennbare Substanzen beigemischt. Das sind in der Regel (gesättigte) HFKW. Unerwünschte Nebenwirkung der Zugabe unbrennbarer HFKW zu ungesättigten HFKW ist der Anstieg des GWP des Kältemittels.

Unserer Eigenschätzung zufolge betrug die jährlich importierte Menge von HFKW-1234yf zur Befüllung von Autoklimaanlagen in den Jahren 2011 und 2012 weniger als 500 kg. Allerdings war die Menge in importierten Fahrzeugen 2012 viel höher und nahm 2013 auf fast 60 t zu. Die in Deutschland für die Produktion von Dämmstoffen aus extrudiertem Polystyrol (XPS) eingesetzte Menge von HFKW-1234ze überschritt bereits im Jahr 2012 80 t.

1.4.3 Neue berichtspflichtige Gase nach neuer *F-Gase-Verordnung*: PPFMIE (PFPE)

Neue Erkenntnisse im Sinne erstmaliger Daten zu Einsatzgebieten sowie Verbrauchs- und Emissionsmengen werden in der vorliegenden Studie vor allem zu Perfluorpolyether (PPFMIE) und der Gruppe der Hydrofluorether (HFE) präsentiert. Da es sich hier um die national und – nach unserem Kenntnisstand – auch international erste derartige Zusammenstellung handelt, gehen wir etwas ausführlicher darauf ein.

PPFMIE ist die Abkürzung von „Per-Fluor-Poly-Methyl-Isopropyl-Ether“. Er gehört zur Stoffgruppe der PFPE (Perfluorierte Polyether). Bei dieser handelt sich um eine umfangreiche Kategorie vollfluorierter Polymere, die im Unterschied zu vollfluorierten Kohlenwasserstoffen außer Kohlenstoff (C) und Fluor (F) auch Sauerstoff (O) enthalten, aber anders als HFKW oder HFE (Hydrofluorether) keinen Wasserstoff (H). Selbst bei hoher Molekularmasse sind sie noch flüssig. Weltweit einziger Hersteller von PFPE des niederen und mittleren Molekularmasse-Bereichs ist die Firma Solvay Solexis in Italien, die die Produktgruppe unter dem Handelsnamen GALDEN vermarktet.

Tabelle 3: Ausgewählte Kenndaten von PPFMIE (PFPE)

Industrielle Bezeichnung	Chemische Formel	GWP_{100} (AR4)
PPFMIE (PFPE) Perfluorpolymethylisopropylether	$CF_3(OCF(CF_3)CF_2)_n(OCF_2)_mOCF_3$	10.300

PFPE mit Molekularmassen von 750-1200 im Siedebereich 160-260 °C werden für das Dampfphasen-Löten von Leiterplatten sowie für die thermische Schockprüfung von Halbleiterchips eingesetzt. Niedermolekulare niedrigsiedende PFPE (Molekularmasse-Bereich 340-610; Siedebereiche 55-135 °C) werden zu Lösemittelanwendungen und zur Wärmeübertragung (Heat Transfer Fluid – HTF) in der Halbleiterfertigung genutzt. Aufgrund des hohen GWP von 10.300 sind selbst kleine Emissionsmengen klimarelevant.

1.4.3.1 PFPE in ORC-Anlagen

Wie bei ORC-Anlagen als neue Quellgruppe erwähnt, wird der PFPE mit dem Siedebereich um 55 °C (GALDEN HT-55) als 35 %-Komponente im ORC-Fluid „Solkatherm SES 36“ zusammen mit 65 % HFKW-365mfc verwendet. Solkatherm SES 36 wurde bis Ende 2012 in 5 ORC-Anlagen in Deutschland eingesetzt. Die Mengen sind insgesamt noch klein.

1. Zusammenfassung

1.4.3.2 PFPE beim Dampfphasen-Reflow-Löten von Leiterplatten

Das größte Verbrauchsvolumen von PFPE entfällt gegenwärtig auf das Dampfphasen-Reflow-Löten (Vapour-Phase-Reflow-Soldering) von bestückten Leiterplatten. Beim Aufschmelzen des Lots weist ein Ofen mit PFPE-Dampf statt heißer Umluft als Hauptvorteil die präzise Einstellbarkeit der Temperatur auf die Schmelztemperatur des Lots (keine Überhitzung) auf, da die Arbeitsflüssigkeit klar definierte, enge Siedebereiche aufweist.

Nach unseren Recherchen wird in Deutschland das Dampfphasen-Löten auf 5-10 % der bestückten Leiterplatten angewendet. Die PFPE-Einsatzmenge schätzen wir vorläufig auf mindestens 30 t (Minimum) und höchstens 90 t (Maximum) pro Jahr – realistisch 60 t. Unter Verbrauch wird die kontinuierliche Nachfüllung zum Ausgleich des Austrags durch unvollständig getrocknete Leiterplatten sowie der Verluste beim Öffnen und Schließen der Öfen verstanden. Verbrauch und Emissionen sind gleichzusetzen. Bewertet man die 60 t jährlichen Verbrauchs mit dem GWP von 10.300, ergeben sich klimawirksame Emissionen in Höhe von 0,618 Mio. t CO₂-Äquivalente. Das sind etwa 4 % der gesamten deutschen F-Gas-Emissionen von 2012.

1.4.3.3 PFPE beim thermischen Schocktest von Halbleitern

Thermische Schocktests (TST) werden in der Halbleiterindustrie an integrierten Schaltkreisen (Chips) durchgeführt, um Fehler zu entdecken, die durch thermische Belastung im Gebrauch entstehen können. Dabei wird das Prüfteil häufigem und schnellem Wechsel extremer Temperaturen ausgesetzt. Dies erfolgt in der Regel durch Wechsel zwischen einem Bad in kalter und heißer Flüssigkeit. Als Medien, die sowohl bei negativen als auch bei sehr hohen Temperaturen für den TST eingesetzt werden können, dienen meist PFPE, da diese in einem sehr großen Temperaturbereich einphasig bleiben. Nach unserer Schätzung werden in den deutschen Halbleiterfertigungsstätten Bäder mit einer Gesamtfüllmenge von ca. 2 t eingesetzt, wovon jährlich etwa 360 kg (3.7 kt CO₂-Äquivalente) emittieren.

1.4.3.4 PFPE als flüssige Wärmeüberträger in der Halbleiterindustrie

Als flüssige Wärmeüberträger dienen in der Halbleiterindustrie nicht nur PFPE (GALDEN), sondern auch FKW (C₆F₁₄), und darüber hinaus in wachsendem Umfang Hydrofluorether (HFE).

Der Einsatz von Wärmeübertragungsflüssigkeiten (HTF - Heat Transfer Fluids) in der Halbleiterfertigung erfolgt erstens in besonderen Kühleinheiten, welche in den verschiedenen Wafer-Prozesskammern klar definierte Betriebstemperaturen garantieren. Zweitens werden HTF für die Temperierung der Geräte für die automatischen Tests fertiger Chips verwendet. Die Temperaturen werden in beiden Fällen durch sekundäre Umlaufsysteme bereitgestellt, in denen die Wärmeträgerflüssigkeit zirkuliert, die über Wärmetauscher mit einer Kältemaschine verbunden ist.

Wir greifen zur Mengenabschätzung auf den US EPA-Ansatz von 2004 (Burton 2004) zurück. Diesem Ansatz folgend errechnet sich für die deutsche Halbleiterindustrie ein Gesamtbestand flüssiger Wärmeträger von ca. 150 t.

Die Flüssigkeiten zur Wärmeübertragung haben sich seit dem Jahr 1990 in ihren Anteilen sehr verändert. Während in den 1990er Jahren sowohl PFPE als auch FKW die Medien vollentsalztes Wasser und Wasser/Glykol verdrängten, werden sie ihrerseits seit etwa dem Jahr 2000 bei Neuanlagen durch Hydrofluorether (HFE) abgelöst, die niedrigere GWP-Werte aufweisen. Für die Gegenwart nehmen wir für den Bestand bereits über 50 % HFE an; auf PFPE entfällt nur noch etwa ein Drittel (Rest FKW). PFPE-Emissionen aus der

1. Zusammenfassung

Anwendung Wärmeüberträger-Flüssigkeit werden auf 4-5 t/a geschätzt bzw. auf 47 kt CO₂-Äquivalente. Das sind weit weniger als die PFPE-Emissionen aus dem Dampfphasenlöten.

1.4.3.5 PFPE als Lösemittel in Schmierstoffen

Niedrig siedende PFPE werden als Lösemittel zur Viskositätseinstellung von auf PFPE-Basis produzierten, hochmolekularen Schmierstoffen verwendet. Die als Lösemittel verwendeten Mengen schätzen wir auf ca. 10 t jährlich. Bei der Anwendung der Schmierstoffe emittieren sie vollständig. Die Emissionen betragen ca. 10 t bzw. 0,103 Mio. t CO₂-Äquivalente.

1.4.4 Neue berichtspflichtige Gase nach neuer *F-Gase-Verordnung*. Hydrofluorierte Ether (HFE)

Auch für die Stoffgruppe der hydrofluorierten Ether (HFE) ergeben sich neue Berichtspflichten aus dem Entwurf zur Überarbeitung der *F-Gase-Verordnung*. Freiwillige Meldung ist unter den *Revised UNFCCC-GL* möglich. Die Stoffliste in den überarbeiteten *UNFCCC Reporting Guidelines* (Annex III) enthält 34 fluorierte Ether, für die vom IPCC bereits ein GWP bestimmt ist. Neun werden in Deutschland kommerziell verwendet.

HFE sind ab drei Fluoratomen im Molekül bei Raumtemperatur flüssig und grundsätzlich für dieselben Anwendungen geeignet wie höhermolekulare vollfluorierte Verbindungen (FKW, PPFMIE). Dies gilt in Deutschland für Wärmeübertragung in der Halbleiterfertigung und Lösemittelverdünnung von Schmierstoffen.

Tabelle 4: Hydrofluorether aus der Stoffliste der neuen *Revised UNFCCC-Reporting Guidelines* (Annex III), die in Deutschland kommerzielle Bedeutung haben bzw. hatten

Substanz (industrielle Bezeichnung)	Chemische Formel	GWP ₁₀₀ (TAR)	GWP ₁₀₀ (AR4)
HCFE-235da2 (Isofluran)	CHF ₂ OCHClCF ₃	340	350
HFE-236ea2 (Desfluran)	CHF ₂ OCHF ₂ CF ₃	960	989
HFE-347mcc3 (HFE-7000)	CH ₃ OCF ₂ CF ₂ CF ₃	480	575
HFE-449sl (HFE-7100)	C ₄ F ₉ OCH ₃	390	297
HFE-569sf2 (HFE-7200)	C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅	55	59
HFE-43-10pccc124 (H-Galden 1040x, HG-11)	CHF ₂ OCF ₂ OC ₂ F ₄ OCHF ₂	1.800	1.870
<i>HFE-347mmz1 (Sevofluran)</i>	<i>CH₂FOCH(CF₃)₂</i>	-	<i>216</i>
<i>HFE-7300</i>	<i>C₆F₁₃OCH₃</i>	-	<i>210</i>
<i>HFE-7500</i>	<i>C₇F₁₅OC₂H₅</i>	-	<i>100</i>

Anm.: HFE-347mmz1, HFE-7300 und HFE-7500 (untere Zeilen) sind im Annex III der überarbeiteten *UNFCCC Reporting Guidelines* nicht enthalten.

Chemisch unterscheiden sich HFE von perfluorierten Ethern (wie PPFMIE) durch das Wasserstoffatom im Molekül. Es bewirkt eine Verkürzung der atmosphärischen Lebensdauer und trägt zur Senkung des Treibhauspotentials bei. Dies war auch die Absicht, die in den 1990er Jahren hinter den Bemühungen der Chemieunternehmen 3M

1. Zusammenfassung

und Solvay Solexis stand, weniger klimaschädigende Stoffe als die bisher vermarkteten vollfluorierten Verbindungen in kommerziellem Maßstab zur Anwendung zu bringen.

Außer den bewusst aus Umweltgründen synthetisierten HFE, die 1996 von der Firma 3M in den USA zuerst auf den Markt gebracht wurden, haben weitere HFE kommerzielle Bedeutung, und zwar als Narkosegase in der inhalativen Anästhesie. Seit 1995 sind zwei chlorfreie fluorierte Ether für Vollnarkosen zugelassen und in Gebrauch: nämlich Desfluran (HFE-236ea2) und Sevofluran (HFE-347mmz1).

Weitere Anwendungen von HFE sind Lösemittel zur Oberflächenreinigung sowie Trägermittel für bestimmte Polymere zur Oberflächenbeschichtung in der Elektronik. Als Kältemittel und Aerosol-Treibmittel spielen HFE in Deutschland bisher keine Rolle.

1.4.4.1 HFE als Wärmeüberträger in der Halbleiterindustrie

Wichtige Anwendungen von HFE in der Halbleiterindustrie sind, wie bei PFPE ausgeführt, die Wärmeübertragung in der Waferproduktion und der automatische Chiptest. Vor allem drei HFE werden dort als Ersatzstoffe für FKW und PFPMIE eingesetzt: HFE-7100, HFE-7500 (Markennamen von 3M) und H-GALDEN (Markenname von Solvay Solexis). Die zusammengefassten Einsatzmengen schätzen wir für 2012 auf 80 t, die sich gleichmäßig auf die drei Typen verteilen. Mangels Nachfrage hat Solvay Solexis 2011 die Produktion von H-GALDEN eingestellt, so dass dessen Anteil im Bestand zurückgehen wird.

1.4.4.2 HFE als Lösemittel zur Oberflächenreinigung

Seit 1998 wurden HFE-Flüssigkeiten als Präzisions-Reinigungsmittel in Deutschland angeboten. Die jährlichen Verkaufsmengen lagen lange Zeit nur im "Kilogramm-Bereich". In Deutschland spielen halogenierte Medien in der Oberflächenreinigung nur eine marginale Rolle. Wegen des frühen Verbots von FCKW und HFCKW und der strengen Gesetzgebung gegenüber Chlorkohlenwasserstoffen (CKW) durch die *2. Bundes-Immissionsschutzverordnung*³ (*BImSchV*) hatten sich in diesem Sektor wässrige Reiniger und organische Lösemittel auf Basis von Alkohol und Glykolethern durchgesetzt, bevor Hydrofluorether auf den Markt kamen.

Seit 2005 werden aber in nennenswertem Umfang Reinigungsanlagen gebaut, die HFE-7100 enthalten. Bis Ende 2012 waren etwa 24 solcher Anlagen mit Badvolumina von 20 bis 1200 Litern installiert (jährlich etwa 3 Anlagen). Aufgrund der *VOC-Lösemittelrichtlinie*⁴ muss für die Emissionen ein Stundengrenzwert von 30 g eingehalten werden, und zwar pro Anlage, unabhängig von ihrer Größe. Die Gesamtemissionen von HFE-7100 sind damit gesetzlich auf ca. 90 kg/a pro Anlage bzw. ca. 2.160 kg/a im Jahr 2012 insgesamt begrenzt.

1.4.4.3 HFE als Lösemittel für die Oberflächenbeschichtung in der Elektronik

In der elektronischen Fertigung sind HFE in der Nischenanwendung Oberflächen-Modifiziermittel (englisch: "surface modifier") zu finden. Darunter sind bestimmte Polymere zu verstehen, die auf bestückte Leiterplatten, elektronische Bauelemente oder Festplattenkomponenten aufgetragen werden, um einen Schutzfilm gegen Feuchtigkeit

³ 2. Bundes-Immissionsschutzverordnung unter http://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_2_1990/.

⁴ VOC-Lösemittelrichtlinie: Richtlinie 1999/13/EG unter http://www.umwelt-online.de/recht/eu/95_99/99_13gs.htm.

1. Zusammenfassung

der Luft oder bestimmte Lösemittel zu bilden. Als Verdünnungsmittel werden HFE-7100 und HFE-7200 eingesetzt.

Verlässliche Angaben über die Einsatzmengen von HFE im 3M-surface modifier liegen uns vom Unternehmen nicht vor. Wir nehmen vorläufig als jährlichen Verbrauch 10 t pro Jahr an, und zwar zu zwei Dritteln HFE-7100 und zu einem Drittel HFE-7200. Bei der Anwendung verdunsten die HFE vollständig (Emissionsfaktor 100 %).

1.4.4.4 HFE als Trägermittel für Schmierstoffe

Wir vermuten, dass die Verwendung von HFE-7100, HFE-7200 und HFE-7300 als Trägermittel für Schmierstoffe einen großen HFE-Verbrauchsposten bei der Herstellerfirma bildet, den wir auf ca. 20 t/a schätzen. Solange uns keine Zahlen aus der Unternehmensleitung von 3M vorliegen, bleiben unsere Mengenschätzungen äußerst unsicher und sind – wie bei Lösemitteln für surface modifier – als vorläufig zu betrachten.

1.4.4.5 HFE und HCFE als inhalative Anästhetika (Narkosemittel)

Hydrofluorether sind die Standard-Narkosegase für inhalative Anästhesien. Letztere werden in Deutschland bei etwa 7 Mio. Operationen jährlich eingesetzt. Die drei HFE-Narkosemittel sind (in Klammern geschätzte Verbrauchsanteile): Sevofluran (> 55 %), Desfluran (> 35 %) und Isofluran (< 10 %). Letzterer enthält Chlor, ist also ein HCFE, der zur Schädigung der Ozonschicht beiträgt, wenn auch in geringem Maße (ODP = 0,03).

Bei Raumtemperatur sind diese HFE (einschl. des HCFE) flüssig - mit Siedepunkten zwischen 22,8 °C und 58,5 °C. Bei der Anwendung werden sie mit speziellen Vorrichtungen verdampft und in Konzentrationen von 1 % - 6 % in Trägergas verabreicht. Bei 7 Mio. Operationen errechnet sich ein jährlicher Gesamtverbrauch von 150 t.

Das inhalierte Narkosegas wird unverändert ausgeatmet, so dass Verbrauch und Emission gleichgesetzt werden können (Emissionsfaktor 100 %). Die klimawirksamen Emissionen der drei Narkosegase Isofluran, Desfluran und Sevofluran werden für 2012 auf 76 kt CO₂-Äquivalente (0,076 Mio. t CO₂-Äquivalente) geschätzt. Das ist sechs Mal so viel wie die HFE-Emissionen aus allen industriellen Anwendungen zusammen.

Gemessen an den industriellen PFPE-Emissionen in Höhe von 773 kt CO₂äq. sind die HFE-Emissionen aus Industrie und Medizin gering. Gleichwohl stellen die Emissionen von HFE-Narkosegasen eine Größenordnung dar, die nicht zu vernachlässigen ist.

1.5 Quantitative Änderung der gesamten F-Gas-Emissionen

Wenn das deutsche F-Gas-Inventar sämtliche vorgeschlagenen Änderungen durch die *UNFCCC Reporting-GL* und den Entwurf der revidierten *F-Gase-Verordnung* in der Berichterstattung berücksichtigte, würden sich quantitative Änderungen der bisher (1990-2012) berichteten Emissionen gemäß der folgenden Abbildung ergeben.

1. Zusammenfassung

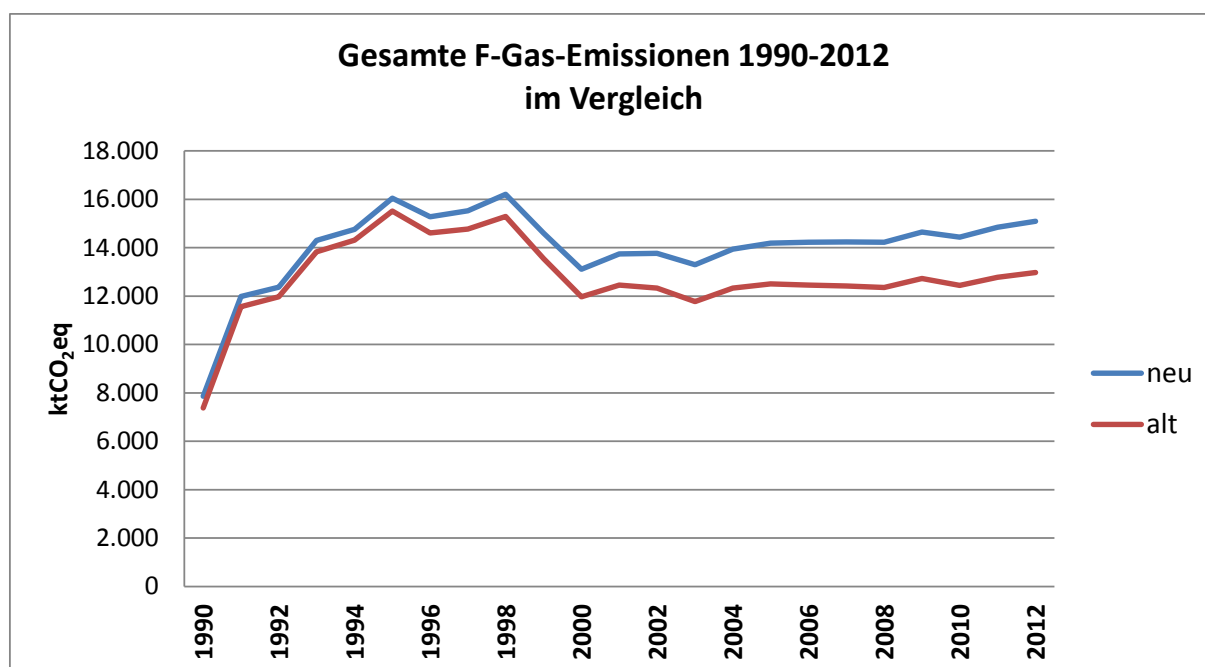


Abbildung 1: Gesamte F-Gas-Emissionen 1990-2012 im Vergleich zwischen alten und neuen Guidelines

Die im neuen Verlauf der Gesamtemissionen enthaltenen Änderungen sind zum einen durch die Verwendung der GWP-Werte des 4. IPCC-Sachstandsberichts begründet und zum anderen durch die Einführung neuer F-Gase. Von den neuen Gasen, zu denen NF₃, Perfluordecalin, HFE und PFPMIE (nicht aber HFKW-245fa und HFKW-365mfc, die bereits seit langem auf freiwilliger Basis berichtet werden) gehören, tragen die perfluorierten Polyether mit Abstand am meisten zum Treibhauseffekt bei.

In Zahlen ausgedrückt, sind die Emissionen in der oberen Kurve der Abbildung ("neu") im Jahr 2012 um 2.082 kt CO₂äq. höher als die Emissionen der unteren Kurve ("alt"). Das ist die Differenz zwischen 15.064 kt CO₂äq. ("neu") und 12.982 kt CO₂äq. ("alt"). Der Unterschied beträgt 16,0 %. Der Mehrbetrag im Jahr 2012 geht zu 9 % auf die Erhöhung der GWP-Werte des 4. gegenüber dem 2. IPCC-Sachstandsbericht für die bisher berichteten F-Gas-Emissionen zurück und zu 7 % auf die Einführung neuer Gase (GWP des 4. Sachstandsberichts).

Die quantitative Zunahme der Emissionen infolge der Einführung neuer Gase in Höhe von 904 kt CO₂äq. (7,20 %), gliedert sich wie folgt auf:

- NF₃: 35 kt CO₂äq.
- C₁₀F₁₈: 7 kt CO₂äq.
- HFE: 89 kt CO₂äq.
- PFPE: 773 kt CO₂äq.

Die unter UNFCCC ab 2015 verpflichtend zu berichtenden neuen Gase, die in Deutschland angewendet, aber bisher nicht gemeldet wurden, sind nur NF₃ und C₁₀F₁₈, da HFKW-245fa und HFKW-365mfc seit vielen Jahren im deutschen F-Gas-Inventar enthalten und in die Berichterstattung einbezogen worden sind⁵. Der rechnerische

⁵ In CRF-Table 9(b) "Completeness – Information on Additional Greenhouse Gases" wurden bisher die Emissionen von HFKW-245fa und HFKW-365mfc zu einem "unspecified mix of HFC" zusammengefasst

1. Zusammenfassung

Emissionszuwachs durch NF_3 und $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$ ist gering. Im Jahr 2012 waren es 42 kt CO_2 äq., was einem Anstieg der gesamten F-Gas-Emissionen um weniger als 0,3 % entspricht.

Von viel größerem Gewicht sind die Emissionen der fluorierten Ether PFPE und HFE, die gemäß den überarbeiteten *UNFCCC Reporting Guidelines* zwar nur freiwillig zusätzlich und separat von den CRF-Meldungen zu berichten sind, aber nach der neuen *F-Gase-Verordnung* dem Reporting von Herstellern, Importeuren und Exporteuren verpflichtend unterliegen. Sie werden für 2012 auf 862 kt CO_2 äq. geschätzt. Dies entspricht einem Anstieg der deutschen F-Gas-Emissionen um fast 7 %.

und mit den GWP-Werten des 3. IPCC Sachstandberichts bewertet. Die in der alten Berichterstattung für 2012 enthaltenen Emissionen von HFKW-245fa und HFKW-365mfc betragen zusammen 152,7 kt CO_2 äq. Mit dem GWP des AR4 sind es 152,3 kt CO_2 äq. – praktisch genau so viel.

2 Summary

2.1 New requirements for emission reporting of F-gases in Annex I countries

As a party to the *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC) and the *Kyoto Protocol*, Germany is obliged to report data on greenhouse gas emissions - including HFCs, PFCs and SF₆ ("F-gases") - to the UNFCCC Secretariat on an annual basis.

As part of this process Germany has to submit data tables according to the Common Reporting Format (CRF), as well as a National Inventory Report (NIR), which should contain descriptions of the methods applied, the data sources, etc. The reporting requirements in Annex I-countries are laid down in the *UNFCCC Annex I Reporting Guidelines*. The methods and formats of these guidelines have so far been based on the *1996 Revised IPCC Guidelines* for Annex I Parties which were later supplemented by the *2000 IPCC Good Practice Guidance*.

In recent years, changes to the *UNFCCC Reporting Guidelines* (*UNFCCC Reporting-GL*) for emission inventories of Annex-I countries have become necessary to incorporate new scientific findings and to further advance the high quality of national inventories. Requirements for the reporting to the UNFCCC Secretariat and the EU Commission need to be adapted to the new *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories* (*2006 IPCC-GL*).

At the UNFCCC Conference of the Parties in Durban in 2011, it was decided that Annex I countries may use an updated version of the *UNFCCC Reporting GL* during a test period from October 2012 to May 2013 in addition to their existing reporting obligations in order to gain some experience. At the UNFCCC Conference in Warsaw in November 2013, the new *UNFCCC Annex I Reporting Guidelines* were adopted for regular emission reporting of Annex I countries starting with the reporting year 2015.

The main objective of this project is to ensure that the F-gas inventory is in line with the requirements of the new *2006 IPCC GL* and the new *UNFCCC Reporting GL*. It is therefore necessary to compare the old to the new *IPCC* and *UNFCCC Guidelines* in order to identify all relevant changes.

Specifically, this means that new models for the calculation of inventory data in new categories and sub-categories of emission sources need to be established. Additionally, new data need to be collected. For certain emission sources, the models and model assumptions used so far need to be examined and possibly adapted or further developed. Emissions of additional F-gases, which are only now subject to reporting requirements, are to be integrated into the inventory.

The study consists of four parts:

- Comparison and evaluation of the old and new Guidelines,
- Methods for calculating and compiling emissions data including the integration of new global warming potential values (GWP values), additional emission categories and new emissions sources,
- Compilation of data regarding new F-gases that have so far not been subject to reporting obligations,
- Implications for the German F-gas inventory for the years 1990-2012 including a recalculation of emissions reported to date.

2. Summary

2.2 Old and new reporting requirements for the F-gas inventory

The following documents are to be considered for the structural development of the German F-gas inventory:

- IPCC- Guidelines from 1996 (2000) and 2006;
- *UNFCCC Reporting GL* and *Revised UNFCCC Reporting GL*;
- European Regulations such as the *F-gas Regulation No. 842/2006⁶* and the *Monitoring Mechanism Regulation No. 525/2013*.

The implementation of the *Revised UNFCCC Reporting-GL* (CRF-tables) leads to more emission source categories and sub-source categories, as well as changes in their order compared to the earlier Reporting Guidelines. This leads to different numbers and letters for the categories and sub-categories.

These changes are shown in the subsequent table:

Tab. 5: Overview of the F-gas emission source categories according to old *UNFCCC Reporting Guidelines* and *Revised UNFCCC Reporting Guidelines*

Old: UNFCCC Reporting Guidelines	New: Revised UNFCCC Reporting Guidelines
2.C – Metal production	2.B – Chemical industry
2 C 3 Aluminium Production	2 B 9 Fluorochemical Production
2 C 4 SF ₆ used in Aluminium and Magnesium Foundries	<i>By-Product Emissions</i>
2 C 5 Other	<i>Fugitive Emissions</i>
	2 B 10 Other
2.E – Production of Halocarbons and SF₆	
2 E 1 By-Product Emissions	2.C – Metal industry
2 E 2 Fugitive Emissions	2 C 3 Aluminium Production
	<i>By-Product Emissions</i>
2.F – Consumption of Halocarbons and SF₆	<i>F-gases used in foundries</i>
2 F 1 Air Conditioning and Refrigeration Systems	2 C 4 Magnesium Production
<i>2 F 1 a Domestic Refrigeration</i>	2 C 7 Other
<i>2 F 1 b Commercial Refrigeration</i>	
<i>2 F 1 c Transport Refrigeration</i>	2.E – Electronics industry
<i>2 F 1 d Industrial Refrigeration</i>	2 E 1 Integrated Circuit or Semiconductor
<i>2 F 1 e Stationary air conditioning, heat pumps</i>	2 E 2 TFT Flat Panel Display
<i>2 F 1 f Mobile air conditioning</i>	2 E 3 Photovoltaics
2 F 2 Foam production	2 E 4 Heat Transfer Fluid

⁶ The new *F-gas Regulation No. 517/2014* was still being developed when this project was finalized. Reference is nonetheless being made to this newer piece of legislation wherever necessary.

2. Summary

Old: UNFCCC Reporting Guidelines	New: Revised UNFCCC Reporting Guidelines
2 F 3 Fire extinguishers	2 E 5 Other
2 F 4 Aerosols	
<i>2 F 4 a Metered dose inhalers</i>	2.F – Product uses as substitutes for ODS
<i>2 F 4 b/c Other aerosols/ novelties</i>	2 F 1 Refrigeration and Air Conditioning
2 F 5 Solvents	<i>Commercial Refrigeration</i>
2 F 6 Other applications that use ODS substitutes	<i>Domestic Refrigeration</i>
2 F 7 Semiconductor production	<i>Industrial Refrigeration</i>
2 F 8 Electrical equipments	<i>Transport Refrigeration</i>
<i>2 F 8 a Switchgear and control gear</i>	<i>Mobile Air Conditioning</i>
<i>2 F 8 b Other</i>	<i>Stationary Air Conditioning</i>
2 F 9 Other	2 F 2 Foam Blowing Agents
<i>2 F 9 a Insulated glass windows</i>	<i>Closed cells</i>
<i>2 F 9 b Car tyres</i>	<i>Open cells</i>
<i>2 F 9 c Sports shoes</i>	2 F 3 Fire Protection
<i>2 F 9 d Trace gas</i>	2 F 4 Aerosols
<i>2 F 9 e AWACS maintenance</i>	<i>Metered Dose inhalers</i>
<i>2 F 9 f Welding</i>	2 F 5 Solvents
<i>2 F 9 g Optical glass fibre</i>	2 F 6 Other Applications
<i>2 F 9 h Photovoltaics</i>	<i>Emissive</i>
	<i>Contained</i>
2.G – Other areas	
	2.G – Other product manufacture and use
	2 G 1 Electrical Equipment
	2 G 2 SF ₆ and PFCs from Other Product Use
	<i>Military applications</i>
	<i>Accelerators</i>
	<i>Soundproof windows</i>
	<i>Adiabatic properties: shoes and tyres</i>
	<i>Other</i>
	2 G 4 Other
	2.H – Other

2. Summary

Further changes have occurred regarding the methods for emissions estimates. The *2006 IPCC-GL* describe three types of approaches with increasing complexity: Tier 1 (1a; 1b) relates to simple methods for estimating emissions while Tier 2 (2a; 2b) and Tier 3 represent more complicated methods requiring a higher degree of data availability and more complex calculations but also lead to more detailed emission estimates (*2006 IPCC-GL*; p. 1.6). In contrast to earlier versions of the *IPCC-GL*, the calculation of “potential emissions” is not considered a tier on its own in the *2006 IPCC-GL* anymore.

Moreover, some default-values for emissions from stationary refrigeration and air conditioning (SRAC) applications have been changed. The extension of the upper threshold of the lifetime of industrial refrigeration equipment from 20 to 30 years according to the *2006 IPCC-GL* is of particular relevance for the German F-gas inventory.

In addition to information on charging emissions, operation emissions and end-of-life emissions, the new CRF-tables require additional reporting of data on recovery emissions in a separate column. Specific approaches for estimating recovery emissions – such as default values for refrigerant quantities remaining in SRAC equipment at the end of life - are not described further. However, the *UNFCCC Reporting-GL* allow application of country-specific methods for the calculation of emissions. Such methods already exist for Germany.

Another important difference between the old and the new IPCC-GL relates to the description of emissions from “container management” (2.F.1). The new document suggests an increase of charging emissions from refrigeration and air conditioning equipment by 0.5 % compared to the values used earlier in order to take into account emissions occurring during the refrigerant supply chain before the actual charging of equipment and systems and to thereby integrate emissions from container management as required.

According to the *Revised UNFCCC Reporting-GL*, actual emissions of HFCs, PFCs, SF₆ and NF₃ need to be reported in a disaggregated way and according to the *2006 IPCC-GL*. The gases subject to reporting are identical to those being reported under the *Monitoring Mechanism Regulation No. 525/2013*.

In addition, the GWP₁₀₀ values of the 4th IPCC Assessment Report (AR4)⁷ are to be used for the calculation of CO₂ equivalents (CO₂-eq.) during emissions reporting by Annex I countries from 2015 onwards⁸.

Furthermore, requirements for the reporting of the use and emissions of F-gases established by other European regulations can be used for the F-gas inventory.

The European *F-gas Regulation (EC) No 842/2006* contains reporting rules for producers, importers and exporters of F-gas quantities of more than 1 ton per year. A comparison of this data to F-gas emissions data has not been possible so far.

Within the current review of the *F-gas Regulation*, some new reporting requirements are discussed such as the inclusion of unsaturated HFCs, fluorinated ethers and other perfluorinated compounds. In the future, today's threshold of 1 ton is meant to be in terms of its respective climate impact via the substances' GWP. The destruction of F-gases

⁷ IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007.

⁸ Dokument FCCC/CP/2011/9/Add.2, Decision 15/CP.17.

<http://unfccc.int/resource/docs/2011/cop17/eng/09a02.pdf>.

2. Summary

in specialized destruction facilities will also have to be reported as well as F-gas quantities contained in products and equipment.

To integrate the EU's emissions reduction targets, the European climate and energy package and new scientific research, the *Revised Monitoring Mechanism Regulation No 525/2013* has been adopted in May 2013 and now contains various F-gases. The gases subject to reporting include HFCs, PFCs, SF₆, and NF₃ but no fluorinated ethers and other perfluorinated compounds.

2.3 New emission source categories for emission reporting

The application of new GWP values will show significant impact on emissions reporting. From reporting year 2013 onwards, the calculation of CO₂-eq. must be based on the GWP₁₀₀ values presented in AR4 – as outlined above. So far, the values from the 2nd IPCC Assessment Report (SAR) have been used. This measure will lead to a general calculated increase of the F-gas emissions reported to date by 8-10 %.

In order to quantify emission differences between existing and new reporting methods the existing emission sources contained in the inventory will first be checked, and then new emission sources will be described and integrated into the national inventory. For the new source and sub-source categories country-specific activity data, emission factors, emissions, uncertainties, and time series for the reporting years 1990-2012 will be established.

The new emission source categories in the German F-gas inventory are:

1. Heat pump tumble dryers,
2. Power generation by means of the Organic Rankine Cycle (ORC),
3. Medical and cosmetic applications and products,
4. Heat transfer in semiconductor manufacture.

In SRAC, the application of the *2006 IPCC-GL* is not expected to result in substantial deviations from the existing reporting data before 2012. However, the emission factor for charging of SRAC equipment must be adapted in the model in order to account for the new emission type "emissions from container management". The only new emissions sub-source category is **heat pump tumble dryers**, equipment which first came onto the market in 2008, and is not yet considered in the *2006 IPCC-GL*. This application has been described in the Öko-Recherche study on refrigerant models (Öko-Recherche 2013), and has already been included in the 2011 emission reporting. The German Federal Environmental Agency (Umweltbundesamt, UBA) includes these emissions into the category „2.F.1.e Stationary air conditioning, heat pumps“.

In this study some research on **ORC-systems** has been conducted. Altogether 25 ORC-systems with HFC fluids were found in Germany. With up to 75 tons the charges in new geothermal ORC-systems are by far the largest compared to much smaller ORC-systems that utilize waste heat. 15 ORC-systems are using the waste heat of biogas power plants. One system is built into a combined heat and power station and an additional five systems are built either in biogas power plants or industrial facilities. Until now, ORC-systems are not mentioned in the *2006 IPCC-GL* or in the *UNFCCC Reporting-GL*, therefore we recommend to integrate them into the sub-source category "2.F.9 Other" (old GL) and "2.G.4 - Other product manufacture and use - other" (new GL), respectively.

2. Summary

Small quantities of PFCs (perfluorodecalin) are being applied in **ophthalmology** and additionally in some **cosmetic products**. The *2006 IPCC-GL* include medical and cosmetic applications of PFCs into the source category „2.G.2 SF₆ and PFCs from Other Product Use“.

In this study, the use of F-gases (more precisely PFCs) as **heat transfer fluids** in the semiconductor industry is quantified the first time. In the *2006 IPCC-GL* heat transfer fluids are attributed to the source category "2.E Electronic Industry", sub-source category "2.E.4 Heat Transfer Fluid".

The *2006 IPCC-GL* introduce the use of PFCs and SF₆ in **particle accelerators** as a new emission sub-source category (2.G.2). Data on SF₆ as an insulation gas in particle accelerators have already been provided for the German inventory (Öko-Recherche 2013). In this study a possible use of PFCs as a radiator gas in particle accelerators has been investigated, with the result that PFCs have not been used in Germany in this context.

2.4 New F-gases in the German inventory

2.4.1 New F-gases subject to mandatory UNFCCC reporting: HFCs, PFCs, NF₃

According to the new *UNFCCC Reporting Guidelines*, nine new F-gases have to be included in the national reporting from reporting year 2013 onwards. The following table additionally lists trifluoromethyl sulphur pentafluoride (SF₅CF₃), the reporting of which is on a voluntary basis only, as it is the case with perfluoropolyethers (PFPEs) and hydrofluoroethers (HFEs). The table contains the associated ten substances and their global warming potential over 100 years (GWP₁₀₀) as well as their applications in Germany.

In Germany, only four out of these ten F-gases with mandatory reporting requirements are being applied in considerable quantities, namely HFC-245fa, HFC-365mfc, NF₃, and PFC-9-1-18. In addition, SF₅CF₃ is used by a German scientific institute, albeit in very small quantities.

The liquids **HFC-245fa** and **HFC-365mfc** have been used as substitutes for HCFC-141b from 2002 onwards as blowing agents for the manufacture of PU rigid foam (closed cells) and integral skin (open cells). These substances have been under observation by Öko-Recherche from the very beginning, and have thus been reported annually by the Federal Environmental Agency as "unspecified mix of HFCs", in addition to the gases with mandatory reporting requirements. For confidentiality reasons, only the combined GWP (TAR) of the two gases was presented because there are only two F-gas manufacturers supplying the German market.

Solvents, ORC working fluids, and refrigerants are more recent applications. So far, only the application as a working fluid in ORC-systems is relevant in terms of the quantities involved. Currently, the annual sales of these fluids to ORC-systems amount to a quarter of the sales to the PU foam industry.

Like the two HFCs, **nitrogen trifluoride (NF₃)** is not a new substance in the German F-gas inventory. Under a voluntary agreement, the German semiconductor manufacturers annually report not only emissions of PFCs, SF₆, and HFC-23 but also of NF₃ which is used as a chemical vapor deposition (CVD) chamber cleaning gas in wafer production. From 2006 on, NF₃ has also been used as a chamber cleaning gas in the production of photovoltaic cells produced via the silicon thin film technology (TFT). A study on this subject was carried out by Öko-Recherche in 2009. The data on annual sales to that sector

2. Summary

are regularly surveyed from German gas distributors. As a consequence, a complete time series of activity data and emissions until 2012 is available for the photovoltaic industry.

Until now, NF₃ has not been reported internationally. The reporting of NF₃ from 2015 on should pose no problems to the German F-gas inventory.

Tab. 6: New F-gases to be included into the F-gas inventory for reporting to the UNFCCC secretariat, chemical formula, GWP₁₀₀ according to IPCC assessment reports, and known applications

Substance	Formula	GWP ₁₀₀ (TAR)	GWP ₁₀₀ (AR4)	Current and potential (<i>italics</i>) applications
HFC-152	C ₂ H ₄ F ₂	43	53	<i>No application known</i>
HFC-161	C ₂ H ₅ F	12	12	<i>Refrigerant (alternative to R22)</i>
HFC-236cb	C ₃ H ₂ F ₆	1,300	1,340	<i>Solvent</i>
HFC-236ea	C ₃ H ₂ F ₆	1,200	1,370	<i>High temperature refrigerant for multistep heat pumps and working fluid in geothermic ORC-systems</i>
HFC-245fa	C ₃ H ₃ F ₅	950	1,030	Blowing agent for PU foam, solvent, ORC working fluid, high temperature refrigerant
HFC-365mfc	C ₄ H ₅ F ₅	890	794	Blowing agent for PU foam, solvent, ORC working fluid, high temperature refrigerant
PFC-216 Perfluorocyclopropane	c-C ₃ F ₆	>16,800	>17,340	<i>No application known</i>
PFC-9-1-18 Perfluorodecalin	C ₁₀ F ₁₈	n.s.	>7.500	Medical applications, medical and cosmetic products
NF ₃ Nitrogen trifluoride	NF ₃	10,800 (estimated)	17,200	Semiconductor industry, photovoltaic cells (Si-thin-film technology)
SF ₅ CF ₃ Trifluoromethyl sulphur pentafluoride	SF ₅ CF ₃		17,700	Tracer gas; by-product of fluoropolymer manufacture

So far, little has been known about **perfluorodecalin (PFC-9-1-18; C₁₀F₁₈)**. It is used in an amount of some hundred kilograms only, but occurs in various cosmetic and medical applications. In Germany, its application in ophthalmology is likewise of relevance; in retinal surgery, ophthalmologists use it within the eye. In addition, Germany is a market for products containing perfluorodecalin such as cosmetic skin and nail care products. In this application, the substance serves as a carrier of oxygen. Perfluorodecalin has been imported to Germany since 2000. F2 Chemicals, UK, is the only European manufacturer. Bulk sales data to Germany have been communicated to Öko-Recherche on a confidential basis.

SF₅CF₃ can be used as an alternative to SF₆ which is used as a tracer gas for ocean circulation experiments that are conducted by a German scientific institute. The substance is released to a depth of several hundred meters; measurements over a long period of time lead to conclusions about the lateral and vertical mixing of the water. So far, such experiments have not been carried out in German waters. SF₅CF₃ is not covered

2. Summary

by the *Kyoto Protocol* but in the future it can be reported on a voluntary basis according to the *UNFCCC Reporting-GL*. At this point, no SF₅CF₃ emissions from Germany need to be reported.

2.4.2 New F-gases subject to mandatory reporting according to the *Revised F-gas Regulation*: unsaturated HFCs

Unsaturated HFCs (HFC-1234yf; HFC-1234ze), perfluoropolyethers (PFPEs), hydrofluoroethers (HFEs), and SF₅CF₃ are among the fluorinated substances not covered by mandatory UNFCCC reporting requirements. However, they are likely to be included in the reporting by producers, importers and exporters of F-gases (from 1,000 t CO₂ equivalents) under the *Revised F-gas Regulation*⁹.

The most well-known unsaturated HFC is HFC-1234yf (GWP₁₀₀ = 4). It has been developed primarily as a substitute for HFC-134a in automotive air conditioning as the *EU MAC Directive No. 2006/40/EC* requires the replacement of the currently used HFC-134a until 2017. The first commercial application in German passenger cars was in 2011. However, a general and widespread application in the automotive air conditioning sector is currently on hold because a debate about the use of the natural refrigerant CO₂ is still ongoing. HFC-1234yf is used in refrigerant blends for SRAC applications.

In addition, HFC-1234ze (GWP₁₀₀ = 7) is commercialized as a blowing agent in foam production and for aerosols as well as a refrigerant for stationary air conditioning applications (as a pure substance and in blends).

Since both, HFC-1234yf and HFC-1234ze, are flammable (HFC-1234ze above room temperature) they are often mixed with non-flammable substances, mostly saturated HFCs. However, the addition of non-flammable HFCs usually leads to an increase of the GWP of the mixture.

According to our estimates, the quantities of HFC-1234yf annually imported to Germany amounted to less than 500 kg for domestic filling of passenger car air conditioners in 2011 and 2012. However, the quantity in imported vehicles was much higher in 2012, and significantly increased in 2013 to almost 60 t. Already in 2012, the quantities of HFC-1234ze for the production of insulation boards of extruded polystyrene (XPS) were significantly higher than those of HFC-1234yf and amounted to more than 80 tons.

2.4.3 New F-gases subject to mandatory reporting according to the *Revised F-gas Regulation*: PFPME (PFPEs)

This study provides for the first time data and estimates on applications as well as on sales and emissions quantities of perfluoropolyether (PFPE) and of hydrofluoroethers (HFEs). To our knowledge, this is the first national and international compilation of this kind, which is why we provided more detailed remarks on these gases.

PFPME is the abbreviation of „Per Fluoro Poly Methyl Isopropyl Ether“. This substance belongs to the group of PFPEs (Per Fluorinated Poly Ethers). The term includes a large variety of fully fluorinated polymers which contain - unlike fully fluorinated hydrocarbons - not only carbon (C) and fluorine (F) but also oxygen (O). However, PFPME (PFPE) does

⁹ *Regulation EU No. 517/2014* implemented this under Article 19.

2. Summary

not contain hydrogen (H) which is an essential element in HFCs and HFEs. PFPEs remain liquids even at molecular weights. Worldwide the only manufacturer of PFPEs (low and medium molecular weights) is the company Solvay Solexis in Italy, which markets these substances under the brand name GALDEN.

Tab. 7: Selected characteristics of PPFMIE (PFPE)

Industrial designation	Chemical formula	GWP ₁₀₀ (AR4)
PPFMIE (PFPE) Perfluoropolymethylisopropylether	$CF_3(OCF(CF_3)CF_2)_n(OCF_2)_mOCF_3$	10,300

PFPEs with molecular weights between 750-1200 in the boiling range 160 °C - 260 °C are used for vapour-phase-reflow-soldering (VPRS) of printed circuit boards as well as for thermal shock tests (TST) of semiconductor chips. Low-molecular, low-boiling PFPEs (molecular weight range 340-610; boiling range 55 °C - 135 °C) are used as solvents and as heat transfer fluids (HTF) during semiconductor manufacture (wafer production). Even small emissions quantities are relevant for climate change as a result of the high GWP of 10,300 (AR4).

2.4.3.1 PFPEs in ORC-systems

PFPEs with a boiling range of approx. 55 °C (GALDEN HT-55) are used in ORC-systems as a 35 % component in the ORC working fluid "Solkatherm SES 36", blended with 65 % HFC-365mfc. By the end of 2012, Solkatherm SES 36 was in use in 5 ORC-systems in Germany. The quantities in use are overall small.

2.4.3.2 PFPEs in vapour-phase-reflow-soldering of printed circuit boards

By far the biggest quantities of PFPEs are used for vapour-phase-reflow-soldering (VPRS) of printed circuit boards. When melting the solder in a furnace, PFPE vapour features some advantages over circulating hot air. Most importantly, its temperature can be adjusted precisely to the melting temperature of the solder (no overheating) due to its clearly defined and narrow boiling range.

According to our research, VPRS is applied to 5-10 % of the printed circuit boards in Germany. Our preliminary estimate of the annual PFPE consumption is between 30 t (minimum) and 90 t (maximum) – with a mean value of 60 t, which we assume to be realistic. Consumption is defined as the continuous refill of fluid to compensate for discharge with incompletely dried boards and for fluid loss when the furnace is being opened and closed. Consumption and emissions are therefore the same. Climate relevant emissions of 0.618 million t CO₂-equivalents can be calculated by multiplying 60 t/a consumption with a GWP of 10,300. This amount is equal to approx. 4 % of the German overall F-gas emissions in 2012.

2.4.3.3 PFPEs in thermal shock tests of semiconductor chips

In semiconductor manufacture, thermal shock tests (TST) are carried out with integrated circuits (chips) in order to detect failures which could arise during a high thermal load in use. In TST, the test part is exposed to frequent and fast changes in temperature, which is usually achieved by switching between baths of hot and cold liquid. PFPEs are well suited for this test because they remain liquid even at very high temperatures. We estimate the total PFPE quantity used in German semiconductor fabs for TST at 2 t, and associated emissions at approx. 360 kg (3.7 kt CO₂-eq.).

2. Summary

2.4.3.4 PFPEs as liquid heat transfer fluids in the semiconductor industry

In addition to PFPEs (GALDEN), PFCs (C₆F₁₄) and increasingly hydrofluoroethers (HFEs) are used as liquid heat transfer fluids (HTF) in the semiconductor industry.

The first application of HTF in semiconductor manufacturing are special cooling units which are meant to establish clearly defined and constant operating temperatures in the various wafer processing chambers. Secondly, HTF are used in temperature controlled devices for automatic tests of finished semiconductor chips. In both cases, the temperatures are established via HTF in secondary circulating systems which are cooled down by a primary refrigeration circuit.

In order to estimate the quantities of HTF we rely on a method developed in 2004 by the US Environmental Protection Agency (EPA; Burton 2004). According to this approach, it is possible to estimate the total stock of liquid HTF in the German semiconductor industry at approximately 150 t.

The shares of the different HTF liquids have changed significantly as of 1990. In the 1990s, both PFPEs and PFCs had replaced deionised water and water/glycol, from 2000 onwards, PFPEs and PFCs themselves have been substituted in new equipment by hydrofluoroethers with lower GWP values. The share of HFEs in the current HTF stock is already estimated at 50 %; PFPEs account for only one third, with the remainder being PFCs. PFPE emissions from the HTF application are estimated at 4 - 5 ton per year which is approximately 47 kt CO₂-eq., much less than PFPE emissions from VPRS.

2.4.3.5 PFPEs as solvent in lubricants

Low boiling PFPEs are used as solvents for the viscosity adjustment (diluting) of PFPE based high molecular lubricants. Their quantity is estimated at ca. 10 t per year. On application in lubricants, the solvents are released into the atmosphere completely. As a consequence, emissions are 10 t which equals 103 kt CO₂-eq.

2.4.4 New F-gases subject to mandatory reporting according to the *Revised F-gas Regulation*. Hydrofluoroethers (HFEs)

The *Revised F-gas Regulation* will require annual reporting of production and sales of hydrofluorinated ethers (HFEs). A voluntary emission reporting is possible according to the new *UNFCCC Reporting-GL*. The list of substances in the *Revised UNFCCC Reporting-GL* (Annex III) contains 34 hydrofluoroethers for which a GWP is already determined by the IPCC. Nine of these 34 HFEs are of commercial significance in Germany.

HFEs with more than three fluorine atoms in the molecule are liquid at room temperature and are suitable for the same applications as PFPEs or medium-molecular PFCs (such as C₆F₁₄). In Germany, this applies in particular to heat transfer in semiconductor manufacture as well as solvent dilution of lubricants.

Chemically, HFEs differ from perfluorinated ethers (like PPFMIE) because of the hydrogen atom in the molecule. The hydrogen causes a shorter atmospheric lifetime, and thus decreases the substance's GWP. Decreasing the GWP was the intention of the chemical companies 3M and Solvay Solexis who aimed to find substitutes for fully fluorinated chemicals.

2. Summary

Tab. 8: Hydrofluoroethers in Annex III of the *Revised UNFCCC Reporting Guidelines*, with past or present commercial significance in Germany

Substance (industrial designation)	Chemical formula	GWP ₁₀₀ (TAR)	GWP ₁₀₀ (AR4)
HCFE-235da2 (Isoflurane)	$\text{CHF}_2\text{OCHClCF}_3$	340	350
HFE-236ea2 (Desflurane)	$\text{CHF}_2\text{OCHF}_3$	960	989
HFE-347mcc3 (HFE-7000)	$\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	480	575
HFE-449sl (HFE-7100)	$\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$	390	297
HFE-569sf2 (HFE-7200)	$\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$	55	59
HFE-43-10pccc124 (H-Galden 1040x, HG-11)	$\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCHF}_2$	1,800	1,870
<i>HFE-347mmz1 (Sevoflurane)</i>	<i>$\text{CH}_2\text{FOCH}(\text{CF}_3)_2$</i>	-	<i>216</i>
<i>HFE-7300</i>	<i>$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCH}_3$</i>	-	<i>210</i>
<i>HFE-7500</i>	<i>$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OC}_2\text{H}_5$</i>	-	<i>100</i>

Remark: HFE-347mmz1, HFE-7300 and HFE-7500 (bottom lines) are not included in Annex III of the *Revised UNFCCC Reporting Guidelines*.

In addition to those HFEs that have been synthesized since 1996 by the US company 3M for environmental reasons, a number of other HFEs are commercially relevant, namely as anaesthetic gases in medical applications. Since 1995, two chlorine-free hydrofluorinated ethers have been approved for general anaesthesia and have been in use since: Desflurane (HFE-236ea2) and Sevoflurane (HFE-347mmz1).

Further applications of HFEs include their use as solvents for surface cleaning and as liquid carriers for certain polymers in surface coating in the electronics industry. So far, HFEs are not used as refrigerants or aerosol propellants in Germany.

2.4.4.1 HFEs as heat transfer fluid in the semiconductor industry

As mentioned earlier, major applications of HFEs in the semiconductor industry include their use as HTF in wafer production and during automated chip test. There are three HFEs which serve as substitutes for PFCs and PFPEs: HFE-7100, HFE-7500 (brands of 3M) and H-GALDEN (brand of Solvay Solexis). The aggregated quantity of these three HFEs in use is estimated at 80 t for the year 2012 and is evenly spread over the three types. Decreasing demand however has caused Solvay Solexis to cease the production of H-GALDEN in 2011. As a result, its share in the stock will decrease over time.

2.4.4.2 HFEs as solvent for surface cleaning

Since 1998, liquid HFEs have been offered as an agent for precision cleaning in Germany. Annual sales have for a long time been in the "kilogram range" only. This is because halogenated media play only a marginal role in Germany. As a result of the early prohibition of CFCs and HCFCs in the 1990s and of a strict regulation of chlorocarbons (2. *German Federal Emission Control Regulation*, 2. *Bundes-Immissionsschutzverordnung*, 2. *BImSchV*), aqueous cleaning agents and organic solvents on the basis of alcohol and glycol ethers had become the norm before HFEs had entered into the German market.

2. Summary

Since 2005, industrial cleaning equipment containing HFE-7100 has been produced in significant numbers. In 2012, approximately 24 units were operated with bath volumes ranging from 20 to 1,200 litres (-3 units built per year since 2005). By law (*VOC Solvent Directive No. 1999/13/EC*), emissions of one unit must not exceed 30 g per hour, independent of the size of the equipment unit. Therefore, annual HFE emissions from one equipment unit are limited to approximately 90 kg, so that the maximum overall emissions from this application can be estimated at 2,160 kg in 2012.

2.4.4.3 HFEs as solvent for surface coating in the electronics industry

In the electronics manufacturing sector HFEs occur in the niche application of "surface modifier". "Surface modifier" are certain polymers which are applied to printed circuit boards, electronic components or hard disc components, in order to provide a protective film against humid air or certain solvents. HFE-7100 and HFE-7200 are used as diluting agents.

Reliable information about the HFE quantities of 3M "surface modifiers" is not available. Our preliminary estimate (not yet confirmed by the company) of the annual consumption is 10 t (two thirds HFE-7100, one third HFE-7200). Once the coating has been applied the HFEs evaporate completely (emission factor 100 %).

2.4.4.4 HFEs as carrier for lubricants

It is our assumption that the use of HFE-7100, HFE-7200, and HFE-7300 as carrier for lubricants accounts for a major part of the domestic HFE consumption by the manufacturer 3M. Our own estimate is approx. 20 t per year. As long as there are no numbers available from the company 3M itself, our estimates are very uncertain (as is the case for diluting agents in surface modifiers) and should be considered preliminary only.

2.4.4.5 HFEs and HCFEs as inhalation anaesthetic agents

Hydrofluoroethers are the standard gases for inhalational anaesthesia in surgery. In Germany, HFEs are applied in approximately 7 million cases per year. The three HFE anaesthetic gases are (estimated fraction of total consumption in brackets): Sevoflurane (> 55 %), Desflurane (> 35 %), and Isoflurane (< 10 %). The latter contains chlorine and is an HCFE. It thus contributes to ozone depletion, even though only to a small extent (ODP = 0.03).

At room temperature these HFEs (including the above mentioned HCFE) are liquid with boiling points between 22.8 °C and 58.5 °C. During application, the liquids are vaporized using a certain type of equipment that dilutes them in a carrier gas (HFE/HCFE concentrations of between 1 % and 6 %). The overall consumption of the three gases is estimated at 150 t/a.

Inhalation anaesthetic gas is exhaled unaltered, so that consumption and emissions are considered to be equal (100 % emission factor). The emissions of the three anaesthetics Isoflurane, Desflurane, and Sevoflurane are estimated at 76 kt CO₂-eq. (0.076 Million t CO₂-eq.) in 2012. This is six times the emissions quantity from all industrial HFE applications.

Compared to the industrial PFPME emissions of 773 kt CO₂-eq., HFE emissions from industry and medicine are low. Nevertheless, the HFE emissions from anaesthesia represent an order of magnitude which should not be neglected.

2. Summary

2.5 Quantitative effect on total F-gas emissions

Quantitative changes in the previously reported emissions (1990-2012) arise as a result of the modifications in the *Revised UNFCCC Reporting-GI* and the *Revised F-gas Regulation* (see Figure 2).

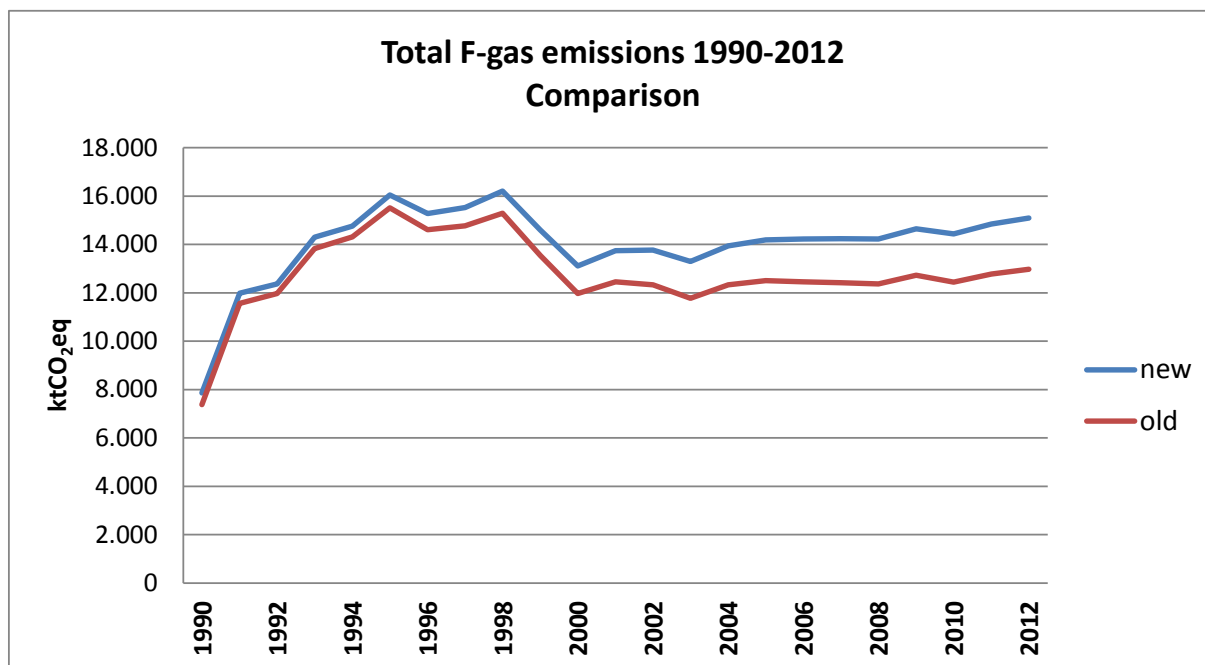


Figure 2: Trend of total F-gas emissions 1990-2012 under the old reporting stipulations (old) and including proposed changes (new).

The elevated level of overall F-gas emissions is caused by (1) the incorporation of the GWP values from the AR4 and (2) the introduction of new gases. Amongst these new gases are NF₃, perfluorodecalin, HFEs, and PFPMIE (but not HFC-245fa and HFC-365mfc which have already been reported on a voluntary basis since many years). PFPEs contribute by far the most to this increase.

In numbers, the 2012 emissions presented in the figure by the upper graph ("new") are 2,082 kt CO₂-eq. higher than the emissions of the lower graph ("old"). This is the difference between 15,064 kt CO₂-eq. ("new") and 12,982 kt CO₂-eq. ("old"). The relative increase is 16 %. 9 % is caused by the increase of the GWP values of AR4 over the GWP values of SAR. 7 % is caused by the consideration of new F-gases (GWPs from AR4).

The quantitative increase in emissions resulting from new F-gases, which amount to 934 kt CO₂-eq. (7.2 %), is split up as follows:

- NF₃: 35 kt CO₂-eq.
- C₁₀F₁₈: 7 kt CO₂-eq.
- HFE: 89 kt CO₂-eq.
- PFPE: 773 kt CO₂-eq.

Only NF₃ and C₁₀F₁₈ are included in mandatory reporting under UNFCCC from 2015 onwards (reporting year 2013) as new F-gases, because HFC-245fa and HFC-365mfc have

2. Summary

been included in the German F-gas inventory for many years and have thus been reported on previously¹⁰. The increase in reported emissions from NF₃ und C₁₀F₁₈ is small. In 2012, it amounts to 42 kt CO₂-eq. which is less than 0.3 % of the total emissions.

The emissions of the fluorinated ethers PFPE and HFE, which are subject to voluntary reporting only according to the *Revised UNFCC Reporting-GL*, and to mandatory reporting according to the *Revised F-gas Regulation* only with respect to sales and production quantities (not emissions), are much higher. This study estimates the 2012 emissions at 862 kt CO₂-eq. This amount corresponds to an increase in the German F-gas emissions by almost 7 %.

¹⁰ In CRF-Table 9(b) "Completeness – Information on Additional Greenhouse Gases", emissions of HFC-245fa and HFC-365mfc are reported together as "unspecified mix of HFC" rated with the GWP values from TAR. The reported emissions of HFC-245fa and HFC-365mfc in 2012 amount to 152.7 kt CO₂-eq. Rated with the GWP of AR4 the emissions are 152.3 kt CO₂-eq. There is practically no difference between the two quantities.

3 Emissionsberichterstattung von fluorierten Treibhausgasen

3.1 Anforderungen an die Emissionsberichterstattung in Annex I-Ländern

Die Bundesrepublik Deutschland ist als Vertragsstaat der *Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen (United Nations Framework Convention on Climate Change; UNFCCC)* und des *Kyoto-Protokolls* verpflichtet, jährlich Emissionsdaten von Treibhausgasen an das Klimasekretariat zu berichten. Die Berichterstattung erfolgt durch Übermittlung von Datentabellen entsprechend des Common Reporting Format (CRF) und des dazugehörigen Nationalen Inventarberichts (National Inventory Report; NIR¹¹), der die angewendeten Methoden, die Datenquellen, relevanten Institutionen und Kontrollmechanismen beschreibt. Die Anforderungen an die Berichterstattung von Annex I-Ländern, zu denen die Bundesrepublik Deutschland gehört, werden in den *UNFCCC Annex I Reporting Guidelines* festgelegt. Bisher basieren die Methodologien und Formate der *UNFCCC Annex I Reporting Guidelines* für die Emissionsberichterstattung durch Annex I-Vertragsstaaten auf den *1996 Revised IPCC Guidelines*¹², die später durch die *IPCC Good Practice Guidance 2000*¹³ ergänzt wurden.

Die zu berichtenden Daten setzen sich aus den Basisdaten und den verwendeten Methoden zusammen. Diejenigen Treibhausgase, die bereits durch die Berichterstattungspflichten des *Montrealer Protokolls* abgedeckt werden, sind hiervon ausgenommen. Um die Umsetzung des *Kyoto-Protokolls* überprüfbar zu machen, berichtet die Bundesrepublik wie die anderen Mitgliedsstaaten der Europäischen Union gemäß der *Verordnung (EU) Nr. 525/2013*¹⁴ ebenfalls an die Europäische Kommission über die Höhe der Emissionen fluoriertener Treibhausgase (F-Gase).

Um neue wissenschaftliche Erkenntnisse zur Emissionsberichterstattung umzusetzen und die Qualität der nationalen Inventare weiterhin sicherzustellen, sind in den letzten Jahren Veränderungen der *UNFCCC Reporting Guidelines* für Emissionsinventare der Annex I-Länder erforderlich geworden. Die Anforderungen an die Berichterstattung sowohl an das Klimasekretariat der UN als auch an die Europäische Kommission ändern sich entsprechend den neuen *IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories 2006*¹⁵

¹¹ Federal Environment Agency, Germany 2012: National Inventory Report for the German Greenhouse Gas Inventory 1990 – 2011, http://unfccc.int/national_reports/annex_i_ghg_inventories/national_inventories_submissions/items/73.83.php.

¹² *1996 Revised IPCC Guidelines*, <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs1.html><http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs1.html>.

¹³ *IPCC Good Practice Guidance 2000*, <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/english/index.html><http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gp/english/index.html>.

¹⁴ *Verordnung (EU) Nr. 525/2013 vom 21. Mai 2013 über ein System für die Überwachung von Treibhausgasemissionen sowie für die Berichterstattung über diese Emissionen und über andere klimaschutzrelevante Informationen auf Ebene der Mitgliedstaaten und der Union und zur Aufhebung der Entscheidung Nr. 280/2004/EG.*

¹⁵ *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/index.html><http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/index.html>.

3. Emissionsberichterstattung von fluorierten Treibhausgasen

(2006 IPCC-GL). Diese ersetzen die *1996 Revised IPCC Guidelines (1996 IPCC-GL)* und die *IPCC Good Practice Guidance 2000 (2000 IPCC-GPG)*. Um die *2006 IPCC-GL* formal einzuführen, hat der Subsidiary Body for Scientific and Technological Advice (SBSTA) des UNFCCC daher 2009 beschlossen, die *UNFCCC Annex I Reporting Guidelines* einschließlich der CRF-Tabellen dahingehend zu aktualisieren¹⁶. Die Inhalte der Revision wurden damals festgelegt¹⁷.

Im Rahmen der UNFCCC-Vertragsstaatenkonferenz 2011 in Durban (COP 17) wurde beschlossen¹⁸, dass Annex I-Länder zusätzlich zu ihren bestehenden Berichtspflichten innerhalb eines Versuchszeitraums zwischen Oktober 2012 und Mai 2013 eine aktualisierte Fassung der *UNFCCC Reporting Guidelines* anwenden können, um erste Erfahrungen zu sammeln. Die Anwendung der neuen *UNFCCC Annex I Reporting Guidelines* für die reguläre Emissionsberichterstattung aller Annex I-Länder ab 2015 wurde bei der UNFCCC-Vertragsstaatenkonferenz im November 2013 in Warschau entschieden¹⁹ (Tabelle 9).

Tabelle 9: Zeitplan der Revision der *UNFCCC Reporting Guidelines*

Jahr	Maßnahme
2010	Erstellung des ersten Entwurfs der überarbeiteten Reporting Guidelines, Durchführung von Expertentreffen zur Diskussion des Entwurfs, Integration der Rückmeldungen von Vertragsstaaten.
2011	Überarbeitung der CRF-Tabellen, Festlegung eines Abstimmungsentwurfs der überarbeiteten Reporting Guidelines (incl. CRF-Tabellen) für einen freiwilligen Versuchszeitraum, der 2012 beginnen sollte. Im Rahmen der UNFCCC-Vertragsstaatenkonferenz (COP 17) Abstimmung über den Entwurf.
2012/2013	Anwendung der neuen Reporting Guidelines für die Berichterstattung durch Vertragsstaaten innerhalb des Versuchszeitraums, Dokumentation, Diskussion und Integration der Erfahrungen in die überarbeitete Version der Guidelines.
2013	Im Rahmen der UNFCCC-Vertragsstaatenkonferenz (COP 19) Abstimmung über die finale Version der überarbeiteten Version der Reporting Guidelines (incl. CRF-Tabellen) und Entscheidung über verpflichtende Verwendung durch die Annex I-Vertragsstaaten ab 2015.

Mehrere Studien zur Implementierung der *2006 IPCC-GL* liegen bereits vor und können als Hintergrundliteratur herangezogen werden (ETCAC 2008; SMED 2009; SYKE 2011). Die Ergebnisse sind aber nicht pauschal auf die Situation in Deutschland übertragbar.

¹⁶ Dokument FCCC/SBSTA/2009/3 des UNFCCC, Entscheidung 99.

¹⁷ Dokument FCCC/SBSTA/2009/3 des UNFCCC, Annex II.

¹⁸ Dokument FCCC/CP/2011/9/Add.2, Decision 15/CP.17,
<http://unfccc.int/resource/docs/2011/cop17/eng/09a02.pdf>.

¹⁹ http://unfccc.int/files/meetings/warsaw_nov_2013/decisions/application/pdf/cop19_inv_rep_gdln.pdf.

3.2 Ziele und Inhalte dieser Studie

Um die Inventarerhebung der F-Gase, welche zukünftig den neuen *2006 IPCC-GL* und auch den neuen *UNFCCC Reporting Guidelines* entsprechen muss, sicherzustellen, ist es notwendig, die Auswirkungen der neuen Anforderungen auf das deutsche F-Gas-Inventar zu analysieren, indem alte und neue *IPCC* und *UNFCCC Guidelines* verglichen und alle Änderungen bei den F-Gasen identifiziert werden. Die erforderlichen Anpassungsmaßnahmen zur Implementierung der neuen Guidelines werden beschrieben.

Im Detail bedeutet das, für neue Quell- und Unterquellgruppen Modelle zur Ermittlung der Inventardaten Deutschlands zu erstellen und Daten zu erheben. Für ausgewählte bestehende Quell- und Unterquellgruppen müssen die bisher verwendeten Modelle und länderspezifischen Modellannahmen überprüft und ggf. angepasst und weiterentwickelt werden. Auch die Emissionen von F-Gasen, die neu unter die Berichterstattungspflicht fallen, müssen in das Inventar integriert werden.

Die Studie beinhaltet die folgenden Kapitel:

- Vergleichende Bewertung der Guidelines,
- Berechnungs- und Erhebungsmethoden,
- Erhebung neuer F-Gase,
- Auswirkungen auf das deutsche F-Gas-Inventar.

Im Kapitel „Vergleichende Bewertung der Guidelines“ werden verschiedene Grundlagendokumente hinsichtlich ihrer Vorgaben für die Berichterstattung der Emissionen fluorierter Treibhausgase verglichen. Diese Dokumente umfassen die *UNFCCC Reporting Guidelines* und die *Revised UNFCCC Reporting Guidelines*, europäische Verordnungen wie die *F-Gase-Verordnung Nr. 842/2006*²⁰, die *EU-Verordnung Nr. 525/2013*²¹ zum *Monitoring-Mechanismus* sowie die verschiedenen Fassungen der *IPCC Guidelines*, nämlich die *1996 Revised IPCC Guidelines (1996 IPCC-GL)*, die *IPCC Good Practice Guidance 2000 (2000 IPCC-GPG)* und die *2006 IPCC Guidelines (2006 IPCC-GL)*. Damit werden in diesem Kapitel die Handlungsbedarfe für strukturelle und methodische Weiterentwicklungen der Inventardatenermittlung fluorierter Treibhausgase entsprechend der neuen Vorgaben herausgearbeitet.

Das Kapitel „Berechnungs- und Erhebungsmethoden“ beinhaltet die tatsächliche Weiterentwicklung und Aktualisierung bisheriger Modelle und Methoden zur Inventardatenerhebung sowie die Einführung neuer Ansätze entsprechend der Vorgaben der *2006 IPCC-GL*. Inventardaten für die Berichtsjahre 1990-2011 werden erhoben bzw. überarbeitet und die Inventarberichte werden fortgeschrieben. Für die bearbeiteten Quell- und Unterquellgruppen wird auch eine Einschätzung der künftigen Situation bezüglich der Markttendenzen und damit verbundenen Modellannahmen abgegeben. Dieses Kapitel stellt eine wichtige methodische Fortentwicklung der

²⁰ Verordnung (EG) Nr. 842/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Mai 2006 über bestimmte fluorierte Treibhausgase (*F-Gase-Verordnung*).

²¹ Verordnung (EU) Nr. 525/2013 vom 21. Mai 2013 über ein System für die Überwachung von Treibhausgasemissionen sowie für die Berichterstattung über diese Emissionen und über andere klimaschutzrelevante Informationen auf Ebene der Mitgliedstaaten und der Union und zur Aufhebung der Entscheidung Nr. 280/2004/EG.

3. Emissionsberichterstattung von fluorierten Treibhausgasen

Emissionsberichterstattung von fluorierten Treibhausgasen entsprechend der Vorgaben der *2006 IPCC-GL* dar.

Gleiches gilt für das Kapitel „Erhebung neuer F-Gase“, welches die Erhebung der neu in nationale Inventare zu integrierenden F-Gase zum Gegenstand hat. Es werden auch hier neue Arbeitsbereiche der Inventardatenerhebung zusammengestellt und Vorschläge zur Sicherstellung der künftigen Erhebung entsprechend der Vorgaben der *2006 IPCC-GL* erarbeitet.

Die neuen Daten werden im Kapitel „Auswirkungen auf das deutsche F-Gas-Inventar“ hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf das deutsche F-Gas-Inventar beschrieben und in die tabellarische Zusammenfassung integriert, so dass quantitative Veränderungen abzuleiten sind.

Diese Studie kann als Grundlage für einen Erfahrungsbericht zur Verwendung der neuen Guidelines an das Klimasekretariat dienen.

4 Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

Um den Handlungsbedarf für strukturelle und methodische Weiterentwicklungen der Inventardatenermittlung fluorierter Treibhausgase zu ermitteln, werden zunächst verschiedene Grundlagendokumente hinsichtlich ihrer Vorgaben für die Berichterstattung von F-Gas-Emissionen verglichen. Diese Dokumente umfassen:

- verschiedene Fassungen der IPCC Guidelines
 - a) *1996 Revised IPCC Guidelines (1996 IPCC-GL)*,
 - b) *IPCC Good Practice Guidance 2000 (2000 IPCC-GPG)* und
 - c) *2006 IPCC Guidelines (2006 IPCC-GL)*;
- die *UNFCCC Reporting Guidelines* und die *Revised UNFCCC Reporting Guidelines*;
- europäische Verordnungen wie die *F-Gase-Verordnung Nr. 842/2006*²² und die *EU-Verordnung Nr. 525/2013*²³ zum *Monitoring-Mechanismus*.

4.1 IPCC Guidelines

Auf der Grundlage der *1996 Revised IPCC Guidelines* wurde im Jahr 2000 die Anwendung der *Good Practice Guidance* beschlossen. Beide Unterlagen bilden für die Annex I-Länder die Anleitung zur praktischen Erstellung von Treibhausgasinventaren, die mit den *1996 Revised IPCC Guidelines* konsistent sind. Die Inventarerhebung soll die jeweiligen Länder befähigen, Emissionen zu ermitteln und deren Unsicherheiten zu bestimmen.

Neue methodische und wissenschaftliche Erfahrungen und Erkenntnisse zu einzelnen Quellgruppen und Parametern werden in den *2006 IPCC Guidelines (2006 IPCC-GL)* dargestellt.

4.1.1 Aufbau, Struktur und allgemeine Änderungen

Die *1996 Revised IPCC Guidelines (1996 IPCC-GL)* bestehen aus drei Bänden, nämlich:

- „Volume 1: Reporting Instructions” - Band 1 enthält grundlegende Definitionen und schrittweise Erläuterungen, die zur Aufbereitung, Dokumentation und Übermittlung von kompletten Datensätzen in der Emissionsberichterstattung dienen. Die Vergleichbarkeit und Konsistenz der übermittelten Berichte soll dadurch sichergestellt werden.
- „Volume 2: Workbook” - Band 2 gibt ausführliche Anleitungen zur Erhebung und Berechnung von Inventardaten für alle Treibhausgase nach Kategorien der Emissionsquellen und ist das Kernstück der Guidelines.

²² Verordnung (EG) Nr. 842/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Mai 2006 über bestimmte fluorierte Treibhausgase (*F-Gase-Verordnung*).

²³ Verordnung (EU) Nr. 525/2013 vom 21. Mai 2013 über ein System für die Überwachung von Treibhausgasemissionen sowie für die Berichterstattung über diese Emissionen und über andere klimaschutzrelevante Informationen auf Ebene der Mitgliedstaaten und der Union und zur Aufhebung der Entscheidung Nr. 280/2004/EG.

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

- „Volume 3: Reference Manual“ – Band 3 beinhaltet Informationen über verschiedene Methoden der Emissionsermittlung, deren wissenschaftliche Grundlagen, eine Typisierung der Emissionsquellen sowie zahlreiche Verweise zur technischen Fachliteratur.

Emissionen fluorierter Treibhausgase werden im Workbook und im Reference Manual ausführlich behandelt. In beiden Bänden ist die Nummerierung der Kapitel identisch, daher sind jeweils folgende Kapitel relevant:

- 2.16 Emissions related to production of halocarbons (HFCs, PFCs) and sulphur hexafluoride (SF₆),
- 2.17 Emissions related to consumption of halocarbons (HFCs, PFCs) and sulphur hexafluoride (SF₆).

Der im Jahr 2000 erschienene Bericht *IPCC Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories 2000 (2000 IPCC-GPG)* stellt eine Ergänzung zu den *1996 IPCC-GI* dar, aber ersetzt sie nicht.

Nach der Einleitung in Kapitel 1 werden in den Kapiteln 2 bis 5 die Kategorien „Energy“, „Industrial Processes“, „Agriculture“ und „Waste“ behandelt. Kapitel 6 befasst sich mit Unsicherheitsbestimmung („Quantifying Uncertainties in Practice“), Kapitel 7 mit der Auswahl von Methoden und Rekalkulation („Methodological Choice and Recalculation“) und Kapitel 8 beinhaltet Leitlinien zu Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle von Emissionsinventaren („Quality Assurance and Quality Control“).

Fluorierte Treibhausgase sind im dritten Kapitel (chapter 3) über „Industrial processes“ enthalten. Das Kapitel ist in sechs Unterkapitel (sections) eingeteilt, nämlich:

- 3.3 PFC emissions from aluminum production,
- 3.4 SF₆ emissions from magnesium production,
- 3.5 Emissions of SF₆ from electrical equipment and other sources,
- 3.6 PFC, HFC, SF₆ emissions from semiconductor manufacturing,
- 3.7 Emissions of substitutes for ozone depleting substances (ODS substitutes),
- 3.8 Estimation of HFC-23 emissions from HCFC-22 manufacture.

Dem Anteil an den gesamten F-Gas-Emissionen entsprechend ist Unterkapitel 3.7 für Deutschland zweifellos das wichtigste, da Emissionen von ODS-Substituten, vor allem von HFKW, zu über 70 % zu den gegenwärtigen F-Gas-Emissionen beitragen. In den 1990er Jahren waren es noch die HFKW-23-Nebenprodukteemissionen gewesen (Unterkapitel 3.8).

Die *2006 IPCC Guidelines (2006 IPCC-GI)* orientieren sich an der Gliederung der *2000 IPCC-GPG* und bestehen aus 5 Bänden²⁴, nämlich:

- Volume 1: General Guidance and Reporting
- Volume 2: Energy
- Volume 3: Industrial Processes and Product Use
- Volume 4: Agriculture, Forestry and Other Land Use

²⁴ <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/index.html>

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

- Volume 5: Waste.

In den *2006 IPCC-GL* sind die F-Gase in einem Band erfasst, nämlich „Volume 3 – Industrial Processes and Product Use (IPPC)“, der die früheren Kapitel zu „Industrial Processes“ und „Solvent Use“ zusammenführt. Für die F-Gase relevant sind folgende Kapitel:

- Chapter 3: Chemical industry emissions,
- Chapter 4: Metal industry emissions,
- Chapter 6: Electronics industry emissions,
- Chapter 7: Emissions of fluorinated substitutes for ozone depleting substances,
- Chapter 8: Other product manufacture and use.

Das Kapitel „3.7 Emissions of fluorinated substitutes for ozone depleting substances“ betrachtet den für Deutschland besonders relevanten Anteil an F-Gas-Emissionen.

4.1.2 Methoden zur Emissionsermittlung

Die IPCC Guidelines enthalten umfangreiche methodische Anleitungen zur Ermittlung von Emissionswerten in den unterschiedlichen Kategorien, Quell- und Unterquellgruppen.

In *2000 IPCC-GPG* werden für die Inventarerstellung drei methodische Ansätze bzw. Komplexitätsstufen („Tiers“) zur Verfügung gestellt, nämlich Tier 1, Tier 2 bottom-up und Tier 2 top-down. Dabei ist Tier 1 eine Methode zur Ermittlung potentieller Emissionen (potential emissions). Beide Tier 2-Ansätze sind Methoden zur Bestimmung tatsächlicher Emissionen (actual emissions).

Bei **Tier 1** lautet die Gleichung für die potentiellen Emissionen:

$$- \text{„Emission} = \text{Production} + (\text{Imports} - \text{Exports}) - \text{Destruction} \text{“}$$

Sie entspricht dem allgemeinen Begriff des Verbrauchs unter dem *Montrealer Protokoll* und bezieht sich zunächst nur auf Bulk-Mengen. Zugrunde liegt die vereinfachende Annahme, dass in einem Land die Emissionen eines bestimmten F-Gases gleich sind dem jährlichen Verbrauch bzw. der jährlichen Produktion neuer Gase – zuzüglich importierter abzüglich exportierter und zerstörter Mengen.

Die neuen Gase für das Inland werden aber nur zum Teil für den Ausgleich von (Bestands)-Emissionen verbraucht, sondern auch für die Befüllung neuer Produkte. Nur falls die neuen Produkte ausschließlich alte Produkte, die Gase emittieren, ersetzen, ist der Verbrauch an F-Gasen für neue Produkte potentiell eine Emission in der Größe der Entsorgungsemissionen.

Dieser Ansatz war für Länder vorgesehen, die erst über ein Minimum von Daten verfügen. Er berücksichtigt nicht den für geschlossene Anlagen typischen zeitlichen Abstand zwischen Verbrauch und Emission und überschätzt daher auf kurze Frist weit die tatsächlichen Emissionen, solange sich der Bestand im Aufbau oder im Wachstum befindet und die neuen Produkte folglich viel mehr F-Gase enthalten als im selben Jahr aus alten Produkten ausscheiden. Dieser Fall ist aber gerade typisch für HFKW, die den Ersatz der nicht der Berichtspflicht unterliegenden ODS in den Anlagen noch nicht abgeschlossen haben.

Die Gleichung nach Tier 1 kann dadurch erweitert werden, dass sie den Import und Export vorgefüllter Anlagen/Geräte einschließt, so dass der „Import/Export in bulk“, um den „Import/Export in products“ korrigiert wird (Tier 1b). Diese erweiterte Bestimmung der

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

potentiellen Emissionen wurde bisher gemäß den *UNFCCC Reporting-GL* für CRF-Tabelle 2(II) „Sectoral Report for Industrial Processes“ für jeden einzelnen F-Gas-Typ verlangt.

Im deutschen F-Gas-Inventar wurde der Tier 1 der *2000 IPCC-GPG* nicht für die Abschätzung tatsächlicher Emissionen (actual emissions) in Sektoren mit geschlossenen Systemen (HFKW, FKW oder SF₆) angewendet (siehe Tabelle 11: Inventardaten nach Sektoren, Zuordnung zu Quellgruppen (QG) im NIR 2013 (alt) und gemäß *2006 IPCC-GL (neu)*, in Deutschland verwendete Methoden (Tiers) zur Datenerhebung gemäß *2000 IPCC-GPG (alt)* und *2006 IPCC-GL (neu)*, Art und Höhe der Emissionsfaktoren). Zur Berechnung der potentiellen Emissionen kam die Tier 1b-Methode zum Einsatz.

In den *2006 IPCC-GL* bilden die „potentiellen Emissionen“ keinen eigenständigen Tier mehr.

Die deutschen Inventarersteller hatten von Anfang an Zweifel an der Aussagekraft der Anforderung, potentielle Emissionen zu berichten, da sie für die tatsächlichen Emissionen keinen zusätzlichen Erkenntnisgewinn liefert. Dabei war der Aufwand für die Berechnung groß, weil Import und Export in Produkten in keinem anderen Zusammenhang erhoben werden mussten. Das betraf klimatisierte Straßenfahrzeuge, SF₆-befüllte Schaltanlagen, Außenhandel mit MDI und mit Montageschaum - um nur die größten Posten zu nennen. Es ist daher sehr zu begrüßen, dass die potentiellen Emissionen künftig nicht mehr in die CRF-Berichterstattung aufgenommen werden müssen.

Es werden in den *2006 IPCC-GL* drei Komplexitätsstufen vorgestellt: Tier 1 (1a; 1b) stellt die einfachen Methoden der Emissionsermittlung dar, während Tier 2 (2a; 2b) und Tier 3 komplexere Anforderungen an die Datenverfügbarkeit und Emissionsberechnung stellen, aber auch zu genaueren Emissionserhebungen führen (*2006 IPCC-GL*; S. 1.6).

Die Tier 2-Ansätze dienen zur Berechnung der tatsächlichen Emissionen einzelner Substanzen und umfassen nach *2000 IPCC-GPG* den „Tier 2 bottom-up-Ansatz“ und den „Tier 2 top-down-Ansatz“.

Der „**Tier 2 bottom-up-Ansatz**“ basiert auf dem „Emissionsfaktor-Ansatz“. Dabei werden die Anzahl von Anlagen, durchschnittliche Füllmengen, Emissionsraten, Lebensdauer, Recycling und Entsorgung ermittelt. Jährliche Befüll-, Bestands- und Entsorgungsemissionen von geschlossenen Systemen werden von diesen Parametern abgeleitet und ermöglichen Aussagen für einzelne Unter-Anwendungen (disaggregiert). Die Emissionswerte werden abschließend addiert. Die entsprechende Formel lautet:

$$\begin{aligned} \text{Total Emissions of each PFC or HFC} &= \text{Equipment Assembly Emissions} \\ &+ \text{Equipment Operation Emissions} \\ &+ \text{Equipment Disposal Emissions} \end{aligned}$$

Der „**Tier 2 top-down-Ansatz**“ hingegen basiert auf Massenbilanzierung der eingesetzten Chemikalien und nicht auf Emissionsfaktoren. Folgende Formel wird angewendet:

$$\begin{aligned} \text{Emissions} &= \text{Annual Sales of New Chemical} \\ &- (\text{Total Charge of New Equipment} \\ &- \text{Original Charge of Retiring Equipment}) \end{aligned}$$

In den *2006 IPCC-GL* stehen für die Erhebung der tatsächlichen Emissionen ein neuer Tier 1-Ansatz und ein Tier 2-Ansatz zu Verfügung; der Unterschied besteht im Aggregationsgrad:

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

- Tier 1 bezieht sich auf eine ganze Anwendung (application) wie etwa „Kälte- und Klima-Anlagen“.
- Tier 2 bezieht sich auf einzelne Unter-Anwendungen (sub-applications) wie etwa „Industriekälte“ oder „mobile Klimaanlage“ (die ihrerseits weiter untergliedert werden können) und berücksichtigt deren Besonderheiten, stellt aber auch höhere Anforderungen an die zu erhebenden Inventardaten.

Bei geschlossenen Systemen wie Anlagen mit Kältemitteln oder Feuerlöschmitteln haben sowohl Tier 1 als auch Tier 2 eine A- und B-Version:

- Tier 1a und Tier 2a verwenden Emissionsfaktoren (jeweils entweder aggregierte oder disaggregierte), und folgen daher dem Emissionsfaktor-Ansatz.
- Die in den *2006 IPCC-GL* enthaltenen Tier 1-Methoden beziehen sich nicht mehr, wie in den früheren Guidelines, auf „potential emissions“, sondern verhelfen zur Ermittlung der tatsächlichen jährlichen Emissionen.
- Der neue Tier 2a-Ansatz, nämlich Emissionsfaktoren auf disaggregierter Ebene, ist identisch mit der oben beschriebenen „Tier 2 bottom-up-Methode“ der *2000 IPCC-GPG*. Dabei werden die Emissionsberechnungen auf detaillierte Daten zu einzelnen Sektoren (Sub-Kategorien) gestützt. Zur Anwendung dieses Ansatzes sind genaue Inventardaten zu den einzelnen Sub-Kategorien erforderlich.

Die Formel zur Emissionsberechnung nach **Tier 2a** lautet (*2006 IPCC-GL*; V3, S. 7.49):

$$E_{total,t} = E_{containers,t} + E_{charge,t} + E_{lifetime,t} + E_{end-of-life,t}$$

Dabei gilt:

$E_{containers,t}$: Emissionen aus Container Management (siehe Kapitel 5.5.2)

$E_{charge,t}$: Befüllungsemissionen

$E_{lifetime,t}$: jährliche Emissionen aus dem Anlagenbestand

$E_{end-of-life,t}$: Entsorgungsemissionen

Alle Emissionsarten müssen für alle Unterkategorien und einzelnen F-Gas-Typen separat bestimmt werden.

- Tier 1b und Tier 2b der *2006 IPCC-GL* stellen vereinfachte Massenbilanz-Ansätze dar, die mit dem „Tier 2 top-down“ aus *2000 IPCC-GPG* vergleichbar sind.

Die Formel zur Emissionsberechnung nach **Tier 2b** lautet für Kältemittel (*2006 IPCC-GL*, V3, S. 7.48):

$$\begin{aligned} \text{“Emissions} &= \text{Annual Sales of New Refrigerant} \\ &\quad - \text{Total Charge of New Equipment} \\ &\quad + \text{Original Total Charge of Retiring Equipment} \\ &\quad - \text{Amount of Intentional Destruction”} \end{aligned}$$

Im Massenbilanz-Ansatz werden die Emissionsarten näherungsweise durch die vier Parameter der Formel abgebildet. Dabei ist zu beachten, dass die Emissionen aus Container Management nicht separat veranschaulicht werden, sondern in der Befüllung von Neuanlagen enthalten sind.

In den Erläuterungen der *2006 IPCC-GL* wird darauf verwiesen, dass Massenbilanzierung höhere Genauigkeit und geringere Unsicherheiten der Emissionen ergibt, weil sie diese

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

direkt erfasst - im Unterschied zur indirekten und damit komplexeren Erhebung mittels Emissionsfaktoren.

Die Gleichung für den Massenbilanz-Ansatz auf der Ebene der „*application*“ (Tier 1b) ist grundsätzlich dieselbe wie auf der Ebene der „*sub application*“ (Tier 2b). Sie ist auch mit der Gleichung des Tier 2 top-down in den *2000 IPCC-GPG* identisch. Sie lautet:

$$\begin{aligned} \text{Emissions} &= \text{Annual Sales of New Chemical} \\ &\quad - (\text{Total Charge of New Equipment} \\ &\quad - \text{Original Charge of Retiring Equipment})^{25} \end{aligned}$$

Die Differenz zwischen "Total Charge of New Equipment" und "Original Charge of Retiring Equipment" drückt die Änderung der F-Gas-Menge im Anlagenbestand aus (Netto-Änderung). Befindet sich der Bestand im Wachstum, dann ist die Differenz ein positiver Wert. Die Differenz zwischen „Annual Sales of New Chemical“ und der Bestandsänderung ist dann kleiner als nach dem Ansatz der potentiellen Emissionen, bei dem die Gleichung nach „Annual Sales of New Chemical“ aufhören würde und die Emissionen überschätzt würden.

Die Erhebung der Emissionen ist vollständig, da sie sowohl Bestandsemissionen als auch Entsorgungsemissionen umfasst²⁶, und sie kommt ohne Kenntnis des F-Gas-Bestands aus. Allerdings ist die Datengewinnung der Anzahl und Füllmengen sämtlicher neuer und alter Anlagen keineswegs so einfach wie die Gleichung selbst. Der Aufwand ist u.E. insgesamt nicht geringer als unter dem Emissionsfaktor-Ansatz des Tier 2a. Siehe dazu *2006 IPCC-GL*, Table 7.2 „Overview of data requirements for different tiers and approaches“ (*2006 IPCC-GL*, V3; Ch. 7, S. 7.13).

Die vorgeschriebenen Methoden zur Datenerhebung für die nach Sektoren geordneten Inventardaten sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Die Massenbilanzierung nach Tier 1b oder Tier 2b umfasst zwar alle Emissionen eines Jahres, unterscheidet sie aber nicht in Befüll-, Bestands- und Entsorgungsemissionen. Daher bietet sie zwar eine Kontrollmöglichkeit für den Emissionsfaktor-Ansatz, aber keine Alternative, wenn es um die jährliche Berichterstattung unter UNFCCC geht. Die CRF-Tabellen, insbesondere die bisherigen für die „Sectoral Background Data“ vorgesehenen Tables 2(II).Fs1 und Tables 2(II).Fs2, die den Kern der Eingabe der F-Gas-Daten bilden, verlangen drei Emissionsarten und die drei ihnen zu Grunde liegenden Aktivitätsdaten. Die alten wie die neuen IPCC Guidelines bieten verschiedene Methoden zur Emissionserhebung an, aber sie dienen nicht nur dem unmittelbaren und ausschließlichen Zweck, berichtsfähige Daten zu generieren. Diesem Zweck unterliegt aber das ZSE des Umweltbundesamts, genauso wie die der ZSE-Eingabe vorgelagerte Datenerhebung. Für das deutsche Inventar ist daher für geschlossene Systeme der Emissionsfaktor-Ansatz von überragender Bedeutung, und zwar der disaggregierte Tier 2a für die zahlreichen „sub-applications“, der den Tier 2 bottom-up-Ansatz der *2000 IPCC-GPG* fortsetzt.

²⁵ Für die vollständige Gleichung muss von den „Annual Sales“ noch die Menge, die in die Zerstörung (Destruction) geht, subtrahiert werden. Exportierte F-Gase sind dagegen durch die Einschränkung auf „Annual sales“ bereits ausgeschlossen, da nur die Verkäufe im Inland gemeint sind.

²⁶ Die Annual Sales of New Chemical sinken in dem Maße, wie F-Gase aus Altanlagen zum Neueinsatz zurückgewonnen werden, und sie sind umgekehrt umso höher, je weniger aus Altanlagen zurückgewonnen wird, sondern emittiert.

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

Wir können für den Bereich der ODS-substituierenden Substanzen bei Tier 2a bzw. Tier 2 bottom-up keinen methodischen Unterschied zwischen *2000 IPCC-GPG* und den *2006 IPCC-GL* erkennen.

Wie zuvor ist es für jeden Untersektor erforderlich, Aktivitätsdaten wie typische Füllmengen, durchschnittliche Lebensdauer, Zusammensetzung nach F-Gas-Typen, Restmenge bei Entsorgung sowie Emissionsfaktoren für Befüllung, Betrieb und Entsorgung (letzterer als Rückgewinnungsrate) zu bestimmen und als entscheidenden Schritt den jährlichen Bestand zu erheben.

Tabelle 10: Vergleich der in den IPCC Guidelines vorgeschriebenen Methoden zur Datenerhebung

<i>1996 IPCC-GL und 2000 IPCC-GPG (alt)</i>	<i>2006 IPCC-GL (neu)</i>
Tier 1 a	Tier 1a
<ul style="list-style-type: none"> • Ermittlung potentieller Emissionen (potential emissions) • Ansatz für Länder, die erst über ein Minimum an Daten verfügen • Tier 1a bezieht sich nur auf Gasmengen in Gebinden (Bulk-Ware) • starke Überschätzung der tatsächlichen Emissionen auf kurze Frist <p><i>Emission = Production + (Imports -Exports) - Destruction</i> (1996 IPCC-GL; V3, S. 2.47)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ermittlung tatsächlicher Emissionen (actual emissions) • basiert auf dem Emissionsfaktor-Ansatz • bezieht sich auf eine ganze Anwendung (application) • aggregierte Ebene
Erweiterter Tier 1: Tier 1 b	Tier 1 b
<ul style="list-style-type: none"> • Erweiterung des Tier 1 Ansatzes • schließt den Import und Export vorgefüllter Anlagen/Geräte ein • „Import/Export in bulk“ wird um den „Import/Export in products“ korrigiert (1996 IPCC-GL, V3, S. 2.48 ff) 	<ul style="list-style-type: none"> • vereinfachter Massenbilanz Ansatz • Ermittlung tatsächlicher Emissionen (actual emissions) • bezieht sich auf eine ganze Anwendung (application) • aggregierte Ebene • vergleichbar mit Tier 2 top-down Ansatz aus <i>2000 IPCC-GPG</i> • keine Unterscheidung in Befüll-, Bestands- und Entsorgungsemissionen <p><i>Emissions = Annual Sales of New Chemical - (Total Charge of New Equipment - Original Charge of Retiring Equipment)</i></p>

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

1996 IPCC-GL und 2000 IPCC-GPG (alt)	2006 IPCC-GL (neu)
Tier 2 bottom-up-Ansatz	Tier 2a
<ul style="list-style-type: none"> • Ermittlung tatsächlicher Emissionen (actual emissions). • basiert auf dem Emissionsfaktor-Ansatz • Ermittlung der Anzahl von Anlagen, durchschnittliche Füllmengen, Emissionsraten, Lebensdauer, Recycling und Entsorgung • Ableitung von Befüll-, Bestands- und Entsorgungsemissionen • Aussagen für einzelne Unter-Anwendungen (disaggregiert) können gemacht werden <p><i>Total Emissions of each PFC or HFC</i> <i>= Equipment Assembly Emissions</i> <i>+ Equipment Operation Emissions</i> <i>+ Equipment Disposal Emissions</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Ermittlung tatsächlicher Emissionen (actual emissions) • basiert auf dem Emissionsfaktor-Ansatz • bezieht sich auf einzelne Unter-Anwendungen (sub-applications) • disaggregierte Ebene • vergleichbar mit dem Tier 2 bottom-up-Ansatz
Tier 2 top-down-Ansatz	Tier 2b
<ul style="list-style-type: none"> • Ermittlung tatsächlicher Emissionen (actual emissions) • vereinfachter Massenbilanz Ansatz <p><i>Emissions = Annual Sales of New Chemical</i> <i>- (Total Charge of New Equipment</i> <i>- Original Charge of Retiring Equipment)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • vergleichbar mit Tier 2 top-down Ansatz • bezieht sich auf einzelne Unter-Anwendungen (sub-applications) • vereinfachter Massenbilanz Ansatz • keine Unterscheidung in Befüll-, Bestands- und Entsorgungsemissionen <p><i>Emissions = Annual Sales of New Chemical</i> <i>- (Total Charge of New Equipment</i> <i>- Original Charge of Retiring Equipment)</i></p>

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

Tabelle 11: Inventardaten nach Sektoren, Zuordnung zu Quellgruppen (QG) im NIR 2013 (alt) und gemäß 2006 IPCC-GL (neu), in Deutschland verwendete Methoden (Tiers) zur Datenerhebung gemäß 2000 IPCC-GPG (alt) und 2006 IPCC-GL (neu), Art und Höhe der Emissionsfaktoren

Sektor	QG Neu	QG Alt	Tier Alt	Tier Neu	Gas			EF*	EF aus NIR 2013		
Metallproduktion											
Aluminium	2.C.3	2.C.3	3	3		x		CS	x		
Magnesium	2.C.4	2.C.4	D/CS	D/CS			x	D/CS	x		
F-Gas Produktion											
Nebenprodukte	2.B.9	2.E.1	3	3	x			PS	x		
Produktionsem.	2.B.9	2.E.2	3	3	x		x	PS	x		
Klima- Kälte											
Kälte											
Haushaltskühlgerät	2.F.1	2.F.1.a	2BU	2a	x			CS	NO	0,003 (D)	0,3 (D)
Gewerbekälte Steckerfertige Geräte	2.F.1	2.F.1.b	2BU	2a	x	x		CS	0,005 (D)	0,01-0,015 (D)	0,522-0,72 (CS)
Gewerbekälte Verflüssigungssätze	2.F.1	2.F.1.b	2BU	2a	x			CS	0,01 (D)	0,068-0,1 (D)	0,323-0,595 (CS)
Gewerbekälte Verbundanlagen	2.F.1	2.F.1.b	2BU	2a	x	x		CS	0,01 (D)	0,112-0,2 (D)	0,216-0,7 (D)
Kühlfahrzeuge	2.F.1	2.F.1.c	2BU	2a	x	x		CS	5g/Anlage (CS, D)	0,15-0,3 (D)	0,3 (D)
Kühlcontainer	2.F.1	2.F.1.c	2BU	2a	x	x		CS	NO	0,1(CS)	0,3 (D)
Industriekälte	2.F.1	2.F.1.d	2BU	2a	x	x		CS	0,005-0,01 (D)	0,0063-0,09 (CS, D)	0,21-0,68 (CS)
Stationäres Klima											
Flüssigkeitskühlsätze	2.F.1	2.F.1	2BU	2a				CS	0,005 (D)	0,0388-0,06 (D)	0,221-0,45 (CS)
Wärmepumpen	2.F.1	2.F.1.e	2BU	2a	x			CS	0,005 (D)	0,02-0,025 (D)	0,364-0,563 (D)
Wärmepumpen-Wäschetrockner	2.F.1	2.F.1.e	2BU	2a	x			CS	0,005 (CS)	0,003 (CS)	NO
Raumklimageräte (Split und Multisplit)	2.F.1	2.F.1.e	2BU	2a	x			CS	0,01-0,1 (D,CS)	0,025-0,1 (D, CS)	0,3325 -0,7 (CS)
Raumklimageräte (mobil)	2.F.1	2.F.1.e	2BU	2a	x			CS	NO	0,025-0,1 (D, CS)	0,3325 -0,7 (CS)
Mobilklima											

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

Sektor	QG	QG	Tier	Tier	Gas			EF*	EF aus NIR 2013		
	Neu	Alt	Alt	Neu							
Pkw	2.F.1	2.F.1.f	2BU	2a	x			CS	3 g/Anlage (CS)	0,1 (D)	0,21 (CS)
Lkw	2.F.1	2.F.1.f	2BU	2a	x			CS	5 g/Anlage (CS)	0,15 (D)	0,21 (CS)
Busse	2.F.1	2.F.1.f	2BU	2a	x			CS	50 g/Anlage (CS)	0,15 (D)	0,21 (CS)
Schiffe	2.F.1	2.F.1.f	2BU	2a	x			CS	0,01 (CS)	0,1-0,3 (CS)	NO
Schienenfahrzeuge	2.F.1	2.F.1.f	2BU	2a	x			CS	0,002 (CS)	0,06 (CS)	NO
Landmaschinen	2.F.1	2.F.1.f	2BU	2a	x			CS	5 g/Anlage (CS)	0,15-0,25 (CS)	0,3 (CS)
Schaum											
PU Hartschaum mit 134a	2.F.2	2.F.2.a	2BU	2a	x			CS	0,1 (D)	0,005 (D)	NO
PU Hartschaum mit 365mfc/227ea; 245fa	2.F.2	2.F.2.a	2BU	2a	x			CS	0,15 (CS)	0,01 (CS)	NO
Integralschaum	2.F.2	2.F.2.b	2BU	2a	x			(100 %)	1 (CS)	NO	NO
PU-Montageschaum (134a)	2.F.2	2.F.2.a	2BU	2a	x			(100 %)	0,5 g/Dose (CS)	1 (CS)	NO
PU-Montageschaum (152a)	2.F.2	2.F.2.a	2BU	2a	x			(100 %)	0,5 g/Dose (CS)	1 (CS)	NO
XPS Dämmstoffe (134a)	2.F.2	2.F.2.a	2BU	2a	x			CS	C	0,0066 (CS)	NO
XPS Dämmstoffe (152a)	2.F.2	2.F.2.a	2BU	2a	x			CS	1 (CS)	NO	NO
Feuerlöschmittel	2.F.3	2.F.3	CS	CS	x			CS	0,001 (CS)	0,01-0,08 (CS) 0,04 (D)	0,1 (CS)
Aerosole											
MDI	2.F.4	2.F.4.a	CS	CS	x			(100 %)	0,01 (CS)	1 (CS)	NO
Allgemeine Aerosole	2.F.4	2.F.4.b	2BU	2a	x			(100 %)	0,015 (CS)	1 (D)	NO
Novelty Aerosole	2.F.4	2.F.4.c	2BU	2a	x			(100 %)	NO	1 (D)	NO
Lösemittel	2.F.5	2.F.5	2		x			(100 %)	NO	1 (D)	NO

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

Sektor	QG Neu	QG Alt	Tier Alt	Tier Neu	Gas			EF*	EF aus NIR 2013		
Andere	2.F.6	2.F.6	Es werden keine Emissionen aus anderen Anwendungen berichtet (NIR 2013; S.373)								
Halbleiter	2.E.1	2.F.7	2a		x	x	x	DEF	C (CS)	NO	NO
Elektrische Anlagen											
Energieübertragung	2.G.1	2.F.8. a	3a				x		0,02 (CS)	0,001- 0,01 (CS)	0,015 (CS)
Andere: Teilchen- beschleuniger	2.G.2	2.F.8. b	CS				x	CS	0,15-1 (CS)	0,006- 0,003 (CS)	NO
Andere											
Schallschutz- scheiben	2.G.2	2.F.9. a	Equ. 3.24ff				x	DEF	0,33 (D)	0,01 (D)	1 (D)
Autoreifen	2.G.2	2.F.9. b	Equ. 3.23				x		NO	NO	1 (D)
Sportschuhe	2.G.2	2.F.9. c	Equ. 3.23			x	x		NO	NO	1 (D)
Tracergas	2.G.2	2.F.9. d	Equ. 3.223				x		NO	1 (D)	NO
Flugzeugradar (AWACS)	2.G.2	2.F.9. e	2				x	CS	NO	C	NO
Schutzgasschweißen	2.G.2	2.F.9.f	CS				x		NO	1 (CS)	NO
Optische Glasfasern	2.G.2	2.F.9. g	CS				x		0,7 (CS)	NO	NO
Photovoltaik	2.E.3	2.F.9. h	CS				x		0,058 (CS)	NO	NO

Anmerkungen zur: Tabelle 11

- 2 BU = Tier 2 bottom-up.
- 2 TD = Tier 2 top-down.
- CS = country-specific.
- PS = plant-specific (Anlagenspezifischer Wert).
- DEF = Default (Hilfswert aus den Guidelines).
- Equ. 3.20-3.23 = Gleichungen in *2006 IPCC-GL* anstelle von Tiers.
- NO = not occurring (nicht vorkommend oder auch: nicht sinnvoll anwendbar).
- 100 % = Emissionen finden vollständig im ersten Jahr statt, nicht verteilt auf 2 Jahre. Daher nicht als Emissionsfaktor-Ansatz zu bezeichnen, sondern top-down oder einfache Massenbilanzierung.
- Emissionsfaktoren (EF) nur für Tier 2 bottom-up.

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

4.1.3 Default-Werte

Alle Fassungen der IPCC-GL nennen für etliche Anwendungen von F-Gasen Vorgabewerte oder Vorgabewertspannen für relevante Parameter, so genannte Default-Werte oder „Best estimates“. Da es sich nicht um „Punktwerte“ handelt, sondern um Spannen, die teilweise sehr weit reichen, sind diese Default-Werte oft nur zur groben Orientierung geeignet bzw. zur Überprüfung, ob die länderspezifischen (country-specific, CS) Emissionsfaktoren und Aktivitätsdaten, denen die neuen wie die alten IPCC Guidelines Vorrang geben, innerhalb des Rahmens bleiben oder davon abweichen.

In den folgenden Tabellen sind diese Werte für die Kälte- und Klimaanwendungen aufgeführt (*2006 IPCC-GL: Kälte-Klima*, Table 7.9, Seite 7.52). Die *2006 IPCC-GL* bieten mehrere Aktualisierungen der „Best estimates“ an, die von der *2000 IPCC-GPG* abweichen. Die in den *2006 IPCC-GL* vorgeschlagenen Default-Werte für Emissionsfaktoren und Aktivitätsdaten waren oft hilfreich für das bisherige deutsche F-Gas-Inventar.

Die *1996 IPCC-GL* gaben nicht für alle Anwendungen Default-Werte für wichtige Parameter vor. Es wurden nur Default-Werte für **Haushaltskühl- und -gefriergeräte** genannt (Workbook, S. 2.51; s. Tabelle 12), für alle anderen stationären Kälte- und Klimaanwendungen wurden keine sektorspezifischen Werte angegeben. In der Tabelle 13 zu Default-Werten für stationäre Kälte- und Klimaanwendungen (außer Haushaltskälte) sind daher die Angaben aus den *1996 IPCC-GL* nicht enthalten.

Tabelle 12: Default-Werte für verschiedene Berechnungsparameter in der Haushaltskälte gemäß verschiedener Fassungen der IPCC-GL

	1996 IPCC-GL	2000 IPCC-GPG	2006 IPCC-GL
Domestic Refrigeration			
Charge (kg)	-	0,05 \pm c \pm 0,5	0,05 \pm M \pm 0,5
Lifetime (years)	15	12 \pm t \pm 15	12 \pm d \pm 20
Initial Emission (% of initial charge/year)	Assembly losses: 2 % (2-5 %)	0,2 \pm e \pm 1	0,2 \pm k \pm 1
Lifetime Emission (% of initial charge/year)	1	0,1 \pm e \pm 0,5	0,1 \pm x \pm 0,5
End-of-Life Emission (% of initial charge/year)	% of initial charge remaining: 90 Recovery Efficiency 50 % (0 % if no recovery practices)	70 % of remainder	Initial charge remaining: 0 < p < 80 Recovery Efficiency: 0 < n > 70

In der Haushaltskälte sind keine relevanten Veränderungen in den *2006 IPCC-GL* im Vergleich zur *2000 IPCC-GPG* festzustellen.

Tabelle 13 zeigt die Default-Werte für **stationäre Kälte- und Klimaanwendungen** außer Haushaltskälte gemäß den 2000 GPG und den *2006 IPCC-GL*.

In den *2006 IPCC-GL* bleiben die Default-Werte bei „charge“ und „initial emission factor“ unverändert. Die Spannen für „lifetimes“ wurden in vier Untersektoren ausgeweitet:

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

“Stand-alone commercial applications”, “Medium and large commercial applications”, “Industrial refrigeration” und “Residential and commercial AC, including heat pumps”.

Praktische Bedeutung für das deutsche Inventar hat vor allem die Ausweitung der Obergrenze der Lebensdauer von Industrie-Kälteanlagen von 20 auf 30 Jahre. Dies wurde in der von Öko-Recherche vorgelegten Studie „Modelle für die Inventarerhebung von F-Gasen – Modelle zur Ermittlung der Inventardaten für die Emissionsberichterstattung fluoriertes Treibhausgas (HFKW, FKW, SF₆) in ausgewählten Quellgruppen“ (Öko-Recherche 2013) bei industriellen Anwendungen bereits berücksichtigt. Damit befinden wir uns noch im Rahmen der *2006 IPCC-GL*, sind aber jenseits der Spanne in den *2000 IPCC-GPG*.

Die Spannen für „Operation emission factors“ wurden in drei Untersektoren ausgeweitet: *“Stand-alone commercial applications”, “Medium and large commercial applications” und “Residential and commercial AC, including heat pumps”.*

Es fehlen in den *2006 IPCC-GL* in den meisten Untersektoren „Default-Werte“ über die *„initial charge remaining at end-of-life“*, also die Restmenge bei Entsorgung, auf welche die Rückgewinnungsraten zu beziehen sind, um die Entsorgungsemissionen bzw. umgekehrt die rückgewonnene Menge (*„recovery“*) zu bestimmen. In der eben genannten Studie über Modelle zur Inventarerhebung von F-Gasen hat Öko-Recherche (Öko-Recherche 2013) dafür eigene Werte präsentiert.

Tabelle 13: Default-Werte für verschiedene Berechnungsparameter in stationären Kälte- und Klimaanlageanwendungen (außer Haushaltskälte) gemäß verschiedener Fassungen der IPCC-GL

	2000 IPCC-GPG	2006 IPCC-GL
Stand-alone Commercial Applications		
Charge (kg)	0,2 \pm c \pm 6	0,2 \pm M \pm 6
Lifetime (years)	8 \pm t \pm 12	10 \pm d \pm 15
Initial Emission (% of initial charge/year)	0,5 \pm e \pm 3	0,5 \pm k \pm 3
Lifetime Emission (% of initial charge/year)	1 \pm e \pm 10	1 \pm x \pm 15
End-of-Life Emission (% of initial charge/year)	70 \pm r \pm 80 of remainder	0 < p < 80
Medium & Large Commercial Refrigeration		
Charge (kg)	50 \pm c \pm 2000	50 \pm M \pm 2000
Lifetime (years)	7 \pm t \pm 10	7 \pm d \pm 15
Initial Emission (% of initial charge/year)	0,5 \pm e \pm 3	0,5 \pm k \pm 3
Lifetime Emission (% of initial charge/year)	10 \pm e \pm 30	10 \pm x \pm 35
End-of-Life Emission (% of initial charge/year)	70 \pm r \pm 90 of remainder	50 < p < 100
Transport Refrigeration		
Charge (kg)	3 \pm c \pm 8	3 \pm M \pm 8

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

	2000 IPCC-GPG	2006 IPCC-GL
Lifetime (years)	6 ⇄ t ⇄ 9	6 ⇄ d ⇄ 9
Initial Emission (% of initial charge/year)	0,2 ⇄ e ⇄ 1	0,2 ⇄ k ⇄ 1
Lifetime Emission (% of initial charge/year)	15 ⇄ e ⇄ 50	15 ⇄ x ⇄ 50
End-of-Life Emission (% of initial charge/year)	70 ⇄ r ⇄ 80 of remainder	0 < p < 50
Industrial Refrigeration including Food Processing and Cold Storage		
Charge (kg)	10 ⇄ c ⇄ 10.000	10 ⇄ M ⇄ 10.000
Lifetime (years)	10 ⇄ t ⇄ 20	15 ⇄ d ⇄ 30
Initial Emission (% of initial charge/year)	0,5 ⇄ e ⇄ 3	0,5 ⇄ k ⇄ 3
Lifetime Emission (% of initial charge/year)	7 ⇄ e ⇄ 25	7 ⇄ x ⇄ 25
End-of-Life Emission (% of initial charge/year)	80 ⇄ r ⇄ 90 of remainder	50 < p < 100
Chiller		
Charge (kg)	10 ⇄ c ⇄ 2000	10 ⇄ M ⇄ 2000
Lifetime (years)	10 ⇄ t ⇄ 30	15 ⇄ d ⇄ 30
Initial Emission (% of initial charge/year)	0,2 ⇄ e ⇄ 1	0,2 ⇄ k ⇄ 1
Lifetime Emission (% of initial charge/year)	2 ⇄ e ⇄ 15	2 ⇄ x ⇄ 15
End-of-Life Emission (% of initial charge/year)	80 ⇄ r ⇄ 95 of remainder	80 < p < 100
Residential and Commercial A/C, including Heat Pumps		
Charge (kg)	0,5 ⇄ c ⇄ 100	0,5 ⇄ M ⇄ 100
Lifetime (years)	10 ⇄ t ⇄ 15	10 ⇄ d ⇄ 20
Initial Emission (% of initial charge/year)	0,2 ⇄ e ⇄ 1	0,2 ⇄ k ⇄ 15
Lifetime Emission (% of initial charge/year)	1 ⇄ e ⇄ 5	1 ⇄ x ⇄ 10
End-of-Life Emission (% of initial charge/year)	70 ⇄ r ⇄ 80 of remainder	0 < p < 80

Die Default-Werte für **mobile Klimaanlage** aus den *1996 IPCC-GL*, den *2000 IPCC-GPG* und den *2006 IPCC-GL* sind in Tabelle 14 dargestellt.

Die Möglichkeit zur Ausweitung der Lebensdauer mobiler Klimaanlage von 12 auf bis zu 16 Jahre ist von Bedeutung für das deutsche Inventar: In der Studie von Öko-Recherche zu Kältemittelmodellen (Öko-Recherche 2013, Kapitel 6.1) wurde die Lebensdauer von Straßenfahrzeugen von 12 auf 15 Jahre erhöht und zeigt damit einen besseren Praxisbezug.

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

Tabelle 14: Default-Werte für verschiedene Berechnungsparameter in mobilen Klimaanlage gemäß verschiedener Fassungen der IPCC-GL

	1996 IPCC-GL	2000 IPCC-GPG	2006 IPCC-GL
Bottom-up Emission Parameters			
Average vehicle lifetime (years)	12 (11 for small cars to 15 for trucks)	12	9 \pm d \pm 16
Annual MAC system emission rate (%)	30 % (10 % with improved seals fittings and hosing)	10-20	10 \pm x \pm 20
First-Fill emission rate (%)	Assembly losses: 4-5	0,5	0,2 \pm k \pm 0,5
Typical remaining charge (%)	75	40	0 < p < 50
Fraction Recovered (%)	0 (80 if use recovery practices)	0	0 < $\eta_{rec,d}$ < 50
Top-down Emissions Parameters			
Average HFC-134a Charge		0.80 kg per vehicle	
Vehicle Scrap Rate		8 %	
Refrigerant released during new vehicle 'First Fill'		EF = 0.5 % of average system charge	

Für die Berechnung von Emissionen aus Treibmittel-Anwendungen aus **offenzelligem Schaum** (Integralschaum) sind zwar Default-Werte angegeben, nämlich 95 % bei der Herstellung ("First Year Loss), wobei sich die restlichen 5 % auf zwei Jahre "Annual Loss" verteilen (siehe Rechenformel 7.8 in den *2006 IPCC-GL*, V3, Ch. 7.4.3.1, S. 7.34); allerdings folgen wir dieser Formel nicht. Erstens hat sie sich in der Praxis als zu kompliziert für die Inventarerstellung erwiesen; sie wird nach unserer Kenntnis in keinem EU-Mitgliedsstaat angewandt. Zweitens ist auch unter Experten die Existenz einer Restmenge von 5 %, die im ersten Jahr nicht ausgasst, umstritten. Aus diesen Gründen, und aufgrund des minimalen Einflusses jener in den GL vorgeschlagenen Emissionsverteilung auf 3 Jahre (95 % im ersten Jahr, je 2,5 % im zweiten und dritten Jahr) statt 100 % im ersten Jahr auf die Gesamtemissionen eines Berichtsjahres, halten wir unser Vorgehen für angemessen.

Ebenso wenig folgen wir in Bezug auf XPS-Schaum mit dem Treibmittel HFKW-152a (nicht HFKW-134a) den Empfehlungen der 2006 IPCC GL, die eine Verteilung der Emissionen auf drei Jahre angeben, nämlich 50 % im ersten Jahr und je 25 % in den beiden folgenden Jahren. Ein überzeugender Beleg für diese Emissionsaufteilung auf drei Jahre wurde nicht vorgelegt. In den *2000 IPCC-GPG* war sogar eine Aufteilung in 40 % First Year Loss und 20 Jahre Annual Loss von je 3 % vorgeschlagen worden. Dagegen stützen wir uns u.a. auf die jährliche Mitteilung des Branchenverbands EXIBA, der uns und dem Umweltbundesamt - zumindest für die deutsche Produktion - vollständige Emission im ersten Jahr angibt, d.h. einen Herstell-Emissionsfaktor von 100 %. Indem wir diesen CS-Emissionsfaktor verwenden, ändern wir zugleich die begriffliche Zuordnung von XPS-Schaum mit dem Treibmittel HFKW-152a von "geschlossen-zellig" zu "offenzellig", da "offenzellig" durch vollständige Emission im ersten Jahr definiert ist.

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

Die Default-Werte für die wichtigsten **geschlossenzelligen Schaumanwendungen** (closed-cell foam in der Zuordnung der *2000 IPCC-GPG* und den *2006 IPCC-GL*) sind in Tabelle 15 dargestellt. Die *1996 IPCC-GL* gaben für verschiedene Unterkategorien noch keine Default-Werte vor; ersatzweise war für sie die allgemeine Formel (*1996 IPCC-GL*, V2, S. 2.53) vorgesehen:

$$\begin{aligned}
 & \textit{Emissions of HFCs or PFCs in year } t \\
 & = \\
 & \textit{10 per cent of the total quantity of HFC or PFC used in manufacturing new insulating} \\
 & \quad \textit{foam in year } t \\
 & + \\
 & \textit{4.5 per cent of the quantity of original HFC or PFC charge blown into the insulated foam} \\
 & \quad \textit{manufactured between year } t \textit{ and year } t-20.
 \end{aligned}$$

Die Angaben zu Lebensdauer (20 Jahre), Emissionen im ersten Jahr (10 %) und zur jährlichen Emissionsrate (4,5 %) stimmen in dieser Formel mit den Werten der *2000 IPCC-GPG* (Tabelle 3.17; S. 3.96) und den *2006 IPCC-GL* überein (Tabelle 7.5; S. 7.35).

In der nachfolgenden Tabelle werden die Defaultwerte für verschiedene Schaumanwendungen präsentiert, und zwar um der Vergleichbarkeit willen nur für solche, die sowohl in den *2000 IPCC-GPG* als auch in den *2006 IPCC-GL* enthalten sind.

Tabelle 15: Default-Werte für verschiedene Berechnungsparameter in Schaumanwendungen gemäß verschiedener Fassungen der IPCC-GL für die Treibmittel HFKW-134a bzw. HFKW-152a (ohne Extruded Polyethylene (PE))

Sub-Application	2000 IPCC-GPG ²⁷	2006 IPCC-GL ²⁸
Polyurethane- Integral Skin (HFKW-152a)		
Product Lifetime (years)	12-15	12
First Year Loss (%)	95	95
Annual Loss (%)	2,5	2,5
Maximum Potential End-of-Life Loss (%)	n.v.	0
Polyurethane- Continuous Panel (HFKW-134a)		
Product Lifetime (years)	50	50
First Year Loss (%)	10	10
Annual Loss (%)	0,5	0,5
Maximum Potential End-of-Life Loss (%)	n.v.	65
Polyurethane- Discontinuous Panel (HFKW-134a)		
Product Lifetime (years)	50	50
First Year Loss (%)	12,5	12,5
Annual Loss (%)	0,5	0,5

²⁷ 2006 IPCC-GL, V3, Ch. 7, Tabelle 3.18, S. 3.96.

²⁸ 2006 IPCC-GL, V3, Ch. 7, Tabelle 7.6, S. 7.37.

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

Sub-Application	2000 IPCC-GPG ²⁷	2006 IPCC-GL ²⁸
Maximum Potential End-of-Life Loss (%)	n.v.	62,5
Polyurethane- Appliance (HFKW-134a)		
Product Lifetime (years)	15-20	15
First Year Loss (%)	7,5	7
Annual Loss (%)	0,5	0,5
Maximum Potential End-of-Life Loss (%)	n.v.	85,5
Polyurethane- Injected (HFKW-134a)		
Product Lifetime (years)	15	15
First Year Loss (%)	12,5	12,5
Annual Loss (%)	0,5	0,5
Maximum Potential End-of-Life Loss (%)	n.v.	80
One Component Foam (OCF) (HFKW-152a)		
Product Lifetime (years)	50	50
First Year Loss (%)	95	95
Annual Loss (%)	2,5	2,5
Maximum Potential End-of-Life Loss (%)	n.v.	0
One Component Foam (OCF) (HFKW-134a)		
Product Lifetime (years)	n.v.	50
First Year Loss (%)	n.v.	95
Annual Loss (%)	n.v.	2,5
Maximum Potential End-of-Life Loss (%)	n.v.	0
Extruded Polystyrene (XPS) (HFKW-134a)		
Product Lifetime (years)	n.v.	50
First Year Loss (%)	n.v.	25
Annual Loss (%)	n.v.	0,75
Maximum Potential End-of-Life Loss (%)	n.v.	37,5
Extruded Polystyrene (XPS) (HFKW-152a)		
Product Lifetime (years)	50	50
First Year Loss (%)	40	50
Annual Loss (%)	3	25
Maximum Potential End-of-Life Loss (%)	n.v.	0

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

Wie aus Tabelle 15 ersichtlich wird, waren in den *2000 IPCC-GPG* noch keine Default-Werte für den „Maximum Potential End-of-Life Loss“ enthalten. Diese Werte ergeben sich rechnerisch bei Anwendung der genannten Lebensdauer und der Emissionsraten für „first year losses“ und „annual loss“ und bezeichnen den maximal möglichen Verlust an Treibmittel, der am Lebensende der Schaumprodukte noch im Produkt enthalten sein kann.

Eine deutliche Veränderung in den neuen GL stellt die Aufteilung der Unterkategorie der XPS-Schäume nach Treibmitteln (HFKW-134a und HFKW-152a) sowie die Angabe unterschiedlicher Emissionsraten für diese Unterkategorien dar. Dies haben wir bereits oben erwähnt, ebenso wie die von uns gehandhabte Abweichung von den Default-Vorschlägen.

Für **Feuerlöschmittel** werden keine Default-Emissionsfaktoren in den *2006 IPCC-GL* genannt, sondern es wird empfohlen, Kontakte zu relevanten nationalen Stellen zu etablieren (*2006 IPCC-GL*, V3, Ch. 7; S. 7.64).

Für die **Aerosol-Anwendung** wird ein genereller Default-Emissionsfaktor von 50 % der Füllmenge pro Jahr angenommen (*2000 IPCC-GPG*, S. 3.87; *2006 IPCC-GL*, V3, Ch. 7, S. 7.29). Darüber hinaus wird kein Default-Wert für den Emissionsfaktor der inländischen Abfüllung („domestic production“) angegeben, obwohl in die CRF-Tabellen die „emissions from manufacturing“ einzutragen sind. In beiden Fassungen der GL heißt es nur „General aerosol and MDI manufacturers may be able to provide data on process losses.“ Dies stellt einen Verbesserungsbedarf der IPCC-GL dar und könnte in einer künftigen Version ergänzt werden. In Deutschland verwenden wir seit Jahren einen länderspezifischen Wert sowohl für die Abfüllung von MDI als auch von technischen Aerosolen, den wir bei den Herstellern abfragen.

In Bezug auf Emissionen aus der **Lösemittel-Anwendung** wird, wie auch schon in *2000 IPCC-GPG*, ein Default-Emissionsfaktor von 50 % im ersten Jahr der zweijährigen Lebensdauer vorgeschlagen (V3; Ch.7; S.7.24).

Für **Schaltanlagen** sind folgende Default-Emissionsfaktoren für Europa in den *2006 IPCC-GL* vorgeschlagen (*2006 IPCC-GL*, V3; S. 8.15f.):

- Mittelspannungsschaltanlagen: Herstellung 0,07; Bestand 0,002; Anteil der Füllmenge bei Entsorgung 0,93; Lebensdauer > 35 Jahre.
- Hochspannungsschaltanlagen: Herstellung 0,085; Bestand 0,026; Anteil der Füllmenge bei Entsorgung 0,95; Lebensdauer > 35 Jahre.

Für **Schallschutzscheiben** werden in den *2006 IPCC-GL* (V3; Ch. 8; S. 8.31) drei Formeln zur Berechnung der Befüllungs-, Bestands- und Entsorgungsemissionen aufgeführt. Als Default-Wert für die „Recovery Efficiency“ soll null angenommen werden, sofern keine spezifischen Informationen für diese Unterquellgruppe vorliegen.

Hinsichtlich der **AWACS-Flugzeuge** wird für die Tier 1-Emissionsabschätzung ein Default-Wert von 740 kg an SF₆-Emissionen pro Flugzeug und Jahr genannt (V3; Ch.8; S.8.24).

Für **Teilchenbeschleuniger** werden mehrere Formeln zur Emissionsberechnung vorgestellt, und es werden Orientierungswerte für Emissionsfaktoren genannt, die zwischen 0,013 kg SF₆-Emission je kg Füllmenge bei Hochspannungs-Industriebeschleunigern und 2,0 kg SF₆-Emission je kg Füllmenge bei medizinischen Teilchenbeschleunigern liegen (V3; Ch.8; S.8.29f.).

Für die **Produktion von HFCKW-22**, die mit Emissionen des HFKW-23 einher gehen, werden in den *2006 IPCC-GL* (V3; Ch. 3; S. 3.99) Default-Werte für die Emissionsfaktoren genannt, die das Verhältnis von HFKW-23 Emissionen in kg relativ zu der hergestellten

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

Menge von HFCKW-22 in kg bezeichnen. Für alte, technisch nicht optimal ausgerüstete Produktionsanlagen liegt der Wert bei 0,04, für neuere, nicht spezifisch ausgerüstete Anlagen bei 0,03 und für den globalen Durchschnitt (1978-1995) bei 0,02.

Zur Abschätzung der Emissionen, die bei der **Produktion anderer F-Gase** auftreten, wird ein Default-Emissionsfaktor von 0,5 % der Produktionsmengen an HFKW und FKW vorgeschlagen, sofern keine besonderen technischen Anlagen zur Emissionsrückhaltung genutzt werden (V3; Ch. 3; S. 3.104). Für die Produktion von SF₆ für Anwendungen, in denen kein besonders hoher Reinheitsgrad erforderlich ist, wird ein Default-Emissionsfaktor von 0,2 % angegeben (V3; Ch. 3; S. 3.104). Für die Wiederaufbereitung von Gasen sollen dieselben Emissionsfaktoren herangezogen werden (V3; Ch. 3; S. 3.105).

Für die **Aluminium-Produktion** werden zur Emissionsabschätzung nach Tier 1-Methode zahlreiche Default-Werte für Emissionsfaktoren genannt, die sich an der Produktionsweise orientieren (V3; Ch. 4; S. 4.54). Die Werte liegen für CF₄-Emissionen zwischen 0,4 und 1,6 kg je produzierter Tonne Aluminium und für C₂F₆-Emissionen zwischen 0,03 und 0,4 kg je produzierter Tonne Aluminium (V3; Ch.4; S. 4.54; Table 4.15). Bei Emissionsabschätzungen nach Tier 2 werden je nach Produktionsweise und Technologie verschiedene Koeffizienten herangezogen (V3; Ch. 4; S. 4.54).

Auch für die **Magnesium-Herstellung** sind einige Default-Werte in den *2006 IPCC-GI* genannt. Für die Berechnung von SF₆-Emissionen beim Gießprozess wird für die Tier 1-Methode ein Default-Emissionsfaktor von 1,0 kg SF₆-Emission je produzierter Tonne Aluminium angegeben (V3; Ch.4; S.4.66). Die Tier 2-Methode beruht auf anlagenspezifischen Daten und bedarf daher keiner Default-Angaben. Für die Abschätzung der Emissionen von Trägergasen sind keine Werte aufgeführt.

4.1.4 Emissionsarten

4.1.4.1 Emissionen aus Rückgewinnung

Die neuen CRF-Tabellen der *UNFCCC Reporting Guidelines* verlangen außer den drei Emissionsarten in einer zusätzlichen Spalte Angaben zur Rückgewinnung (recovery) (siehe auch Kapitel 5.5.1). Unter Rückgewinnung sind nach unserer Auffassung Mengen zu verstehen, die nicht emittieren, also das Gegenteil von Emissionen. Gleichwohl kommt es zu spezifischen Emissionen im Zuge der Rückgewinnung und der Entsorgung am Lebensende. Die Definition Rückgewinnung („recovery“) in den CRF-Tabellen ist jedoch unklar; sie bezieht sich eher auf das Auffangen von Treibhausgasen zur Zerstörung vor Ort, was in manchen industriellen Anwendungen betrieben wird, als auf die für F-Gase typischen Prozesse des Recyclings und der Wiederaufarbeitung zur erneuten Verwendung.

Definitionen des Begriffs Rückgewinnung liegen in verschiedenen gesetzlichen Regelungen vor: Gemäß der *F-Gase-Verordnung (Verordnung (EG) Nr. 842/2006*, Artikel 2) wird unter „Rückgewinnung“ (recovery) die „Entnahme und Lagerung fluoriertes Treibhausgas z.B. aus Maschinen, Einrichtungen und Behältern“ verstanden. Davon zu unterscheiden sind „Recycling“ (recycling), „Aufarbeitung“ (reclamation) und „Zerstörung“ (destruction).

Die frühere „*Verordnung über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen*“ (*Verordnung (EG) Nr. 2037/2000*, Artikel 2) definiert „Rückgewinnung“ (recovery) als „Sammlung und Lagerung geregelter Stoffe, z.B. Maschinen, Geräten, Sicherheitsbehältern, während der Wartung oder vor der Entsorgung“. Die Definition wurde in der Neufassung der *Verordnung (EG) Nr. 1005/2009* geändert und umfasst nun

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

„die Sammlung und Lagerung geregelter Stoffe aus Produkten und Einrichtungen oder Behältern während der Instandhaltung oder Wartung oder vor der Entsorgung“. Davon sind ebenfalls „Recycling“, „Aufarbeitung“ und „Zerstörung“ zu unterscheiden.

Dieser Begriff von "recovery" kann allerdings aus den neuen CRF-Tabellen nicht ohne Weiteres herausgelesen werden. Eine handhabbare Lösung kann nach unserem Verständnis darin bestehen, als "recovery" diejenige F-Gas-Menge zu betrachten, die in Altanlagen bei deren Außerbetriebnahme noch enthalten ist ("amount remaining in products at decommissioning") abzüglich des bei der Entsorgung dieser Menge nicht emittierten Anteils davon. Mit anderen Worten: Restmenge vor Entsorgung minus Emissionen bei Entsorgung. Endgültige Klarheit über den Begriff "Rückgewinnung" in den neuen CRF-Tabellen haben wir bis jetzt allerdings nicht gewonnen.

Weder die Bestimmung der Entsorgungsmenge selber noch der dabei entstehenden Emissionen ist in den *2006 IPCC-GL* detailliert erläutert. Es fehlen etwa Default-Werte für die Restmengen von Kältemitteln am Lebensende der **Kälte-Klima-Anlagen** (*2006 IPCC-GL*, V3; S. 7.50). Die *UNFCCC Reporting Guidelines* (alte und neue Version) erlauben allerdings die Anwendung länderspezifischer Methoden, sofern sie wissenschaftlich begründet werden können. Eine Herangehensweise zur Berechnung der Rückgewinnungsmenge und der Entsorgungsemissionen von Kälte- und Klimaanlageanlagen in Deutschland wurde bereits entwickelt (Öko-Recherche 2013), so dass hierfür keine weiteren Schritte unternommen werden müssen.

Bei den **Schaumanwendungen** ist aufgrund der langen Lebensdauer dieser Produkte in den nächsten Jahren noch nicht von Entsorgungsemissionen auszugehen. Wir schlagen aber vor, bei der Bestimmung dieser Emissionen von den gegenwärtigen Erfahrungen der FCKW-11-Rückgewinnung auszugehen. In Deutschland existieren mehrere Anlagen, die den Isolierschaum aus Kühlschränken zerkleinern und die Treibmitteldämpfe auffangen, um sie über Sammelstellen der stofflichen Spaltung oder Sonderabfallverbrennung zuzuführen. Die bei diesen Abläufen ermittelten Parameter könnten künftig auch für die Berichterstattung der HFKW-Entsorgungsemissionen herangezogen werden.

Bei **Feuerlöschmitteln** gehen die *2006 IPCC-GL* davon aus, dass die Löschgase zurückgewonnen und anschließend wiederaufbereitet oder zerstört werden (*2006 IPCC-GL*, V3; S. 7.64). Dies deckt sich nur teilweise mit unseren Kenntnissen. Es ist zwar richtig, dass die meisten Emissionen nicht vor Ort entstehen, wenn alte Einrichtungen demontiert werden. Denn die Löschmittelbehälter, die noch F-Gase enthalten, werden einfach von den Leitungen abgenommen und – in der Regel - zur Wiederaufarbeitung verbracht. Bei der Wiederaufarbeitung (Umfüllung, Reinheitsbestimmung, Wiederbefüllung usw.) entstehen nach Expertenschätzungen Emissionen im Umfang von mindestens 10 %. Da nicht viele EU-Mitgliedsstaaten eigene Wiederaufbereitungsanlagen betreiben, darunter auch Deutschland nicht, entsteht die Schwierigkeit der nationalen Zuordnung jener Aufarbeitungs-Emissionen. Emissionen aus der Aufarbeitung von in Deutschland zurückgenommenen Behältern fallen in Nachbarländern (Frankreich, Niederlande) an.

Im EU-F-Gas-Modell „AnaFgas“ wird allgemein ein Entsorgungs-Emissionsfaktor (default) von 10 % angewendet. Wir schlagen diesen Wert auch für Deutschland vor. Bisher mussten allerdings noch keine Entsorgungsemissionen berichtet werden, da im verwendeten Modell aufgrund der angenommenen Anlagen-Lebensdauer von 20 Jahren eine Entsorgung erstmals 2018 stattfindet.

Für die Bestimmung der Emissionen aus der Rückgewinnung **elektrischer Schaltanlagen** ist die seit Jahren durchgeführte Entsorgung entsprechend des Re-Use-Konzeptes der Hersteller, Anwender und der Solvay GmbH entscheidend. Darunter werden alle

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

Emissionen beim End-of-Life-Management der Schaltanlagen bis hin zu den Zerstörungsemissionen bei der Sonderabfallbehandlung der zur Wiederaufarbeitung nicht mehr geeigneten, weil zu sehr verunreinigten Restmenge erfasst. Sie sind bereits seit 2006 Teil der laufenden Emissionsberichterstattung²⁹.

Für SF₆-Emissionen aus **Teilchenbeschleunigern** machen die *2006 IPCC-GL* (V3; Ch.8; S.8.26) zwar Angaben zu "SF₆ losses during gas recovery", die sich aber auf die Gas-Entnahme bei der Wartung, nicht auf die Entsorgung bei Lebensende beziehen³⁰. Es handelt sich um Emissionen in der Betriebsphase, die der Emissionsart Betriebsemissionen zuzurechnen sind. Zu End-of-Life-Emissionen gibt es keine Ausführungen oder Defaultwerte. Auch im deutschen F-Gas-Inventar werden bisher Entsorgungsemissionen nicht berücksichtigt.

Bei den **Schallschutzscheiben** ist nicht von Rückgewinnung der enthaltenen SF₆-Restmenge auszugehen, wie auch in den *2006 IPCC-GL* beschrieben wird (V3; S.8.31). Bisher sind keine Rückgewinnungsverfahren bekannt, die bei der Entsorgung alter Schallschutzscheiben zu Einsatz kommen könnten. Ohnehin wäre nach 25 Jahren Lebensdauer mangels Kennzeichnung nur in Ausnahmen festzustellen, ob ein Schallschutzfenster ursprünglich mit SF₆ befüllt wurde oder nicht.

Die mittlerweile in der EU verbotenen SF₆-Füllgase in **Autoreifen** oder **Sportschuhen** (hier auch FKW-218 vorkommend) wurden bei Lebensende (Annahme 3 Jahre Lebensdauer) nicht zurückgewonnen. Die Anwendungen sind durch die *F-Gase-Verordnung* verboten.

4.1.4.2 Emissionen aus Container Management

Ein weiterer wichtiger Unterschied der neuen von den alten IPCC Guidelines (im Bereich der geschlossenen Kältemittel-Systeme) ist die ausgiebige Beschäftigung mit Emissionen aus dem so genannten „container management“ (2.F.1) (siehe auch Kapitel 5.5.2).

In *2000 IPCC-GPG* wurde nur in einer Fußnote mit Verweis auf eine Studie von ICF Consulting (1998) auf „distribution losses of 2 to 10 % of annual sales of refrigerant (heel left in the tanks from and losses during transfer)“ hingewiesen. In den *2006 IPCC-GL* werden sie systematisch als eigenständige neue Emissionsart („emissions from refrigerant container management“) präsentiert, zusätzlich zu „charge emissions“, „lifetime emissions“ und „emissions at end-of-life“ (*2006 IPCC-GL*, V3, S. 7.49). Für die emittierenden Mengen wird die gleiche Größenordnung wie 1998, nämlich „between 2 and 10 percent of the refrigerant market“ angegeben, was u.E. eine enorme Höhe darstellt.

Die *2006 IPCC-GL* beinhalten keine Erklärung, ob oder ob nicht diese Art von Emissionen einer der drei bestehenden Arten zugerechnet werden kann bzw. wie überhaupt das

²⁹ ZVEI, VIK, VDN, Solvay: Freiwillige Selbstverpflichtung der SF₆-Produzenten, Hersteller und Betreiber von elektrischen Betriebsmitteln > 1 kV zur elektrischen Energieübertragung und -verteilung in der Bundesrepublik Deutschland zu SF₆ als Isolier- und Löschgas. Broschüre, herausgegeben vom ZVEI – Zentralverband Elektrotechnik- und Elektronikindustrie e.V., Frankfurt am Main, Stand: Juni 2005.

³⁰ "When the equipment requires maintenance, the SF₆ is transferred into storage tanks. SF₆ losses occur primarily during gas recovery and transfer, when pressure relief valves are actuated, and through slow leaks. Based on two recent studies annual SF₆ losses range between 5 and 7 percent of vessel capacity per year and generally depend on the vessel opening frequency plus the efficiency of the recovery and transfer equipment" (*2006 IPCC-GL*; V3; Ch.8; S.8.26).

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

allgemeine Container Management etwa von HFKW-134a auf bestimmte Anwendungen im Unterschied zu anderen Anwendungen von HFKW-134a zu beziehen ist. Auch das Berechnungsbeispiel der Emissionen aus mobilen Klimaanlage (2006 IPCC-GL, V3, S. 7.55-7.58), das Bezug auf das Container Management nimmt, beantwortet die offenen Fragen nur unzureichend. Dies könnte in künftigen Versionen der IPCC-GL klargestellt werden.

Im neuen Kältemittelmodell für die deutsche Emissionsberichterstattung (siehe Öko-Recherche 2013, Kapitel 4) wurden die Befüllemmissionen von Kälte- und Klimaanlage um einen halben Prozentpunkt (0,5 %) gegenüber den alten Werten erhöht, um Emissionen in der Lieferkette vor der eigentlichen Befüllung von Anlagen und Geräten zu berücksichtigen und damit den Anforderungen der Guidelines Genüge zu tun. Dieses Vorgehen ist unserer Ansicht nach mit der Beachtung der Emissionen aus Container Management im Massenbilanz-Ansatz des Tier 2b im Einklang, der diese Emissionsart nicht gesondert betrachtet. Die angepassten Emissionsfaktoren können in das ZSE sowie in die CRF-Tabellen („Product manufacturing factor“) übernommen werden.

Es wäre gegebenenfalls im Rahmen der Erarbeitung der nächsten IPCC-Guidelines zu überprüfen, ob die Befüllung von Löschmittelbehältern mit HFKW und die Befüllung von Schaltanlagen bzw. der ihren Transport begleitenden Gasflaschen mit SF₆ begrifflich dem Container Management zuzuordnen sind, und ob sich daraus Veränderungen der bisher verwendeten Emissionsfaktoren ergeben müssten.

4.2 UNFCCC Reporting Guidelines

Wie bereits einleitend dargelegt, basierten die Methodologien und Formate der *UNFCCC Reporting Guidelines* für die Emissionsberichterstattung durch Annex I-Vertragsstaaten bisher auf den *1996 Revised IPCC Guidelines*, die später durch die *IPCC Good Practice Guidance 2000* ergänzt wurden. Aufgrund neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse, die in den *2006 IPCC-GL* zusammengefasst sind, wurde eine weitere Überarbeitung der Reporting Guidelines zur Einführung der *2006 IPCC-GL* beschlossen und seit 2009^{31,32} umgesetzt. Die verpflichtende Verwendung der neuen Reporting Guidelines wurde für Annex I-Vertragsstaaten ab der Berichterstattung 2015 im Rahmen der COP19 in Warschau im November 2013 entschieden³³ (vgl. Tabelle 9).

Die finale Version der überarbeiteten CRF-Tabellen wurde veröffentlicht³⁴ und eine aktualisierte Version der Reporter-Software vom UNFCCC zur Verfügung gestellt.

³¹ Dokument FCCC/SBSTA/2009/3 des UNFCCC, Entscheidung 99.

³² Dokument FCCC/SBSTA/2009/3 des UNFCCC, Annex II.

³³ http://unfccc.int/files/meetings/warsaw_nov_2013/decisions/application/pdf/cop19_inv_rep_gdln.pdf
Dokument FCCC/SBSTA/2010/L.12.

³⁴ http://unfccc.int/national_reports/annex_i_ghg_inventories/reporting_requirements/items/5333.php.
http://unfccc.int/national_reports/annex_i_ghg_inventories/reporting_requirements/items/2759.php.

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

4.2.1 Struktur und allgemeine Änderungen

Da die neuen „UNFCCC Annex I inventory reporting guidelines“ der Integration der 2006 IPCC Guidelines dienen, wurden im gesamten Dokument Bezüge zu den IPCC Guidelines aktualisiert und beziehen sich nun auf die 2006 IPCC Guidelines.

Tabelle 16 gibt einen Überblick über die Gliederung der alten und neuen UNFCCC Reporting Guidelines.

Ein neuer Abschnitt zur Planung, Vorbereitung und zum Management von nationalen Inventaren wurde eingefügt (Kapitel F. National inventory arrangements).

Tabelle 16: Struktur der alten und neuen Version der UNFCCC Reporting Guidelines

Alt	Neu
<p>„UNFCCC reporting guidelines on annual inventories“ (FCCC/SBSTA/2006/9)</p>	<p>„Guidelines for the preparation of national communications by Parties included in Annex I to the Convention, Part I: UNFCCC reporting guidelines on annual greenhouse gas inventories“ (Annex I to the COP19 decision, November 2013)</p>
<ul style="list-style-type: none"> A. Objectives B. Principles and definitions C. Context D. Base year E. Methods <ul style="list-style-type: none"> -Methodology -Key category determination -Uncertainties -Recalculations -Quality assurance/quality control F. Reporting <ul style="list-style-type: none"> 1. General guidance <ul style="list-style-type: none"> -Estimates of emissions and removals -Completeness -Key categories -Verification -Uncertainties -Recalculations -Quality assurance/quality control -Adjustments 2. National inventory report 3. Common reporting format G. Record keeping H. Systematic updating of the guidelines I. I. Language 	<ul style="list-style-type: none"> A. Objectives B. Principles and definitions C. Context D. Base year E. Methods <ul style="list-style-type: none"> -Methodology -Key category identification -Uncertainties -Recalculations and time series consistency -Quality assurance/ quality control F. National inventory arrangements <ul style="list-style-type: none"> -Inventory planning -Inventory preparation -Inventory management G. Reporting <ul style="list-style-type: none"> 1. General guidance <ul style="list-style-type: none"> -Estimates of emissions and removals -Completeness -Key categories -Verification -Uncertainties -Recalculations -Quality assurance/control -Corrections 2. National inventory report 3. Common reporting format tables H. Record-keeping I. Systematic updating of the guidelines J. Language

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

4.2.2 Änderungen für die Berichterstattung der F-Gase

Im Hinblick auf F-Gase sind einige Veränderungen festzustellen, darunter folgende Aspekte:

Als neues Basisjahr für die Berichterstattung der F-Gase wurde 1990 festgelegt.

Einige F-Gase werden neu in die Berichtspflichten aufgenommen. Eine Übersicht der neu zu berichtenden F-Gase ist in Tabelle 18 aufgeführt (siehe Kapitel 4.3.3). Die Gase, die nach den neuen *UNFCCC Reporting-GL* verpflichtend zu berichten sind (linke Spalte), stimmen mit den Anforderungen zur Berichterstattung der *EU-Verordnung Nr. 525/2013 zum europäischen Monitoring Mechanismus* (rechte Spalte) überein.

Außerdem enthalten sind einige F-Gase wie HFE und PFPEs, für die durch das IPCC bereits GWP-Werte festgelegt sind, die jedoch noch nicht durch die UNFCCC-Vertragsstaatenkonferenz angenommen wurden. Daher können diese Stoffe auf freiwilliger Basis zusätzlich, aber separat von den anderen F-Gasen berichtet werden (linke Spalte kursiv).

Die *Revised UNFCCC Reporting Guidelines*³⁵ sehen vor, dass tatsächliche Emissionen von HFKW, FKW, SF₆ und NF₃ disaggregiert berichtet werden müssen.

Zusätzlich sind die Annex-I-Länder dazu aufgefordert, Emissionen von HFE, PFPE und anderen F-Gasen freiwillig zu berichten, jedoch separat von den Gesamtemissionen der berichtspflichtigen Stoffe, die in den CRF-Tabellen aufgeführt sind.

Es sollen Methoden entsprechend den *2006 IPCC-GL* angewendet werden. Dies führt dazu, dass nur noch tatsächliche Emissionen von HFKW, FKW, SF₆ und NF₃ berichtet werden müssen, keine potentiellen Emissionen mehr.

Die Daten müssen in metrischen Einheiten und CO₂-Äquivalenten angegeben werden. Für die Berechnung der CO₂-Äquivalente wurde während der Vertragsstaatenkonferenz 2011 (COP17) die Anwendung der GWP₁₀₀-Werte entsprechend des 4. IPCC-Sachstandsberichts (AR4)³⁶ für die Emissionsberichterstattung von Annex I-Ländern ab der Berichterstattung 2015 beschlossen³⁷. Dies führt zu systematischen Änderungen in der Emissionsberechnung (siehe hierzu Kapitel 5.2).

Die Einteilung in für F-Gase relevante Quell- und Unterquellgruppen der CRF-Tabellen der alten und neuen *UNFCCC Reporting Guidelines*³⁸ wird in Tabelle 17 gegenüber gestellt. Diese Änderungen der Klassifikationen wurden vorgenommen, um Doppel-Zählungen zu vermeiden und vollständige Emissionserfassung zu sichern (ETCAC 2008). Es wird aus

³⁵ UNFCCC SBSTA: Revision of the UNFCCC reporting guidelines on annual inventories for Parties included in Annex I to the Convention – Draft conclusions proposed by the Chair. 13 June 2013; document: FCCC/SBSTA/2013/L.15;

Neue Guidelines: Dokument FCCC/CP/2011/9/Add.2, Decision 15/CP.17, <http://unfccc.int/resource/docs/2011/cop17/eng/09a02.pdf>.

³⁶ IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007.

³⁷ Dokument FCCC/CP/2011/9/Add.2, Decision 15/CP.17, <http://unfccc.int/resource/docs/2011/cop17/eng/09a02.pdf>.

³⁸ https://unfccc.int/national_reports/annex_i_ghg_inventories/reporting_requirements/items/7691.php.

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

Tabelle 17 ersichtlich, dass die Einteilung entsprechend den neuen Reporting-GL mehr Quell- und Unterquellgruppen umfasst, deren Reihenfolge im Vergleich zur früheren Abfolge geändert wurde, und dass sich daher auch die Nummerierung der einzelnen Quell- und Unterquellgruppen ändert.

Tabelle 17: Übersicht der für F-Gase relevanten Quellgruppen gemäß den CRF-Tabellen der alten *UNFCCC Reporting-GL* und der *Revised UNFCCC Reporting-GL*

Alt: UNFCCC Reporting-GL	Neu: Revised UNFCCC Reporting-GL
2.C – Metal production	2.B – Chemical industry
2 C 3 Aluminium Production	2 B 9 Fluorochemical Production
2 C 4 SF ₆ used in Aluminium and Magnesium Foundries	<i>By-Product Emissions</i>
2 C 5 Other	<i>Fugitive Emissions</i>
	2 B 10 Other
2.E – Production of Halocarbons and SF₆	
2 E 1 By-Product Emissions	2.C – Metal industry
2 E 2 Fugitive Emissions	2 C 3 Aluminium Production
	<i>By-Product Emissions</i>
2.F – Consumption of Halocarbons and SF₆	<i>F-gases used in foundries</i>
2 F 1 Air Conditioning and Refrigeration Systems	2 C 4 Magnesium Production
<i>2 F 1 a Domestic Refrigeration</i>	2 C 7 Other
<i>2 F 1 b Commercial Refrigeration</i>	
<i>2 F 1 c Transport Refrigeration</i>	2.E – Electronics industry
<i>2 F 1 d Industrial Refrigeration</i>	2 E 1 Integrated Circuit or Semiconductor
<i>2 F 1 e Stationary air conditioning, heat pumps</i>	2 E 2 TFT Flat Panel Display
<i>2 F 1 f Mobile air conditioning</i>	2 E 3 Photovoltaics
2 F 2 Foam production	2 E 4 Heat Transfer Fluid
2 F 3 Fire extinguishers	2 E 5 Other
2 F 4 Aerosols	
<i>2 F 4 a Metered dose inhalers</i>	2.F – Product uses as substitutes for ODS
<i>2 F 4 b/c Other aerosols/ novelties</i>	2 F 1 Refrigeration and Air Conditioning
2 F 5 Solvents	<i>Commercial Refrigeration</i>
2 F 6 Other applications that use ODS substitutes	<i>Domestic Refrigeration</i>
2 F 7 Semiconductor production	<i>Industrial Refrigeration</i>
2 F 8 Electrical equipments	<i>Transport Refrigeration</i>
<i>2 F 8 a Switchgear and control gear</i>	<i>Mobile Air Conditioning</i>
<i>2 F 8 b Other</i>	<i>Stationary Air Conditioning</i>
2 F 9 Other	2 F 2 Foam Blowing Agents

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

Alt: UNFCCC Reporting-GL	Neu: Revised UNFCCC Reporting-GL
<i>2 F 9 a Insulated glass windows</i>	<i>Closed cells</i>
<i>2 F 9 b Car tyres</i>	<i>Open cells</i>
<i>2 F 9 c Sports shoes</i>	2 F 3 Fire Protection
<i>2 F 9 d Trace gas</i>	2 F 4 Aerosols
<i>2 F 9 e AWACS maintenance</i>	<i>Metered Dose inhalers</i>
<i>2 F 9 f Welding</i>	2 F 5 Solvents
<i>2 F 9 g Optical glass fibre</i>	2 F 6 Other Applications
<i>2 F 9 h Photovoltaics</i>	<i>Emissive</i>
	<i>Contained</i>
2.G - Other areas	
	2.G - Other product manufacture and use
	2 G 1 Electrical Equipment
	2 G 2 SF ₆ and PFCs from Other Product Use
	<i>Military applications</i>
	<i>Accelerators</i>
	<i>Soundproof windows</i>
	<i>Adiabatic properties: shoes and tyres</i>
	<i>Other</i>
	2 G 4 Other
	2.H - Other

Durch die Anwendung der *2006 IPCC-GL* ergeben sich in den aktualisierten *UNFCCC Reporting-GL* zur Implementierung der *2006 IPCC-GL* folgende Änderungen bei den Quell- und Unterquellgruppen:

- F-Gas-Emissionen, die bei der Produktion entstehen, werden nicht mehr als eigene Quellgruppe geführt (*2000 IPCC-GPG*: „2.E Production of Halocarbons and SF₆“), sondern sind jetzt der Kategorie „2.B Chemical Industry“ zugeordnet, und zwar als Unterkategorie 2.B.9 (Fluorochemical Production).
- Die frühere Quellgruppe „2.C Metal production“ heißt nun „2.C Metal industry“. Neben der Aluminiumproduktion (2.C.3) wird die Magnesiumproduktion nun als eigene Unterkategorie genannt (2.C.4 Magnesium Production). Die Unterscheidung in „by-product emissions“ und „F-gases used in foundries“ ist für die Aluminiumproduktion vorgegeben.
- Die Emissionen aus der Elektronikindustrie stellen nun eine eigene Quellgruppe dar („2.E Electronics Industry“), die neben den Unterquellgruppen Halbleiterindustrie (2.E.1), Photovoltaik (2.E.3) und andere (2.E.5) auch zwei neue Untergruppen umfasst: Die Produktion von TFT Bildschirmen („2.E.2 TFT Flat Panel Display“) und der Einsatz von F-Gasen als Wärmeüberträger („2.E.4 Heat Transfer Fluid“).

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

- In der Quellgruppe der Schaum-Treibmittel („2.F.2 Foam Blowing Agents“) wird die Aufteilung nach offenzelligem und geschlossenzelligem Schaum verlangt.
- In der Quellgruppe der anderen Anwendungen von ODS-Ersatzstoffen („2.F.6 Other applications“) wird nun die Unterscheidung nach offenen (emissiven) und geschlossenen Anwendungen getätigt.
- In der Quellgruppe „Andere Produktherstellung und Anwendung“ („2.G Other product manufacture and use“) werden unter anderem die Verwendung von F-Gasen in elektrischen Anlagen (2.G.1) und von SF₆ und FKW in anderen Einrichtungen („2.G.2 Other product use“: Military applications, accelerators, soundproof windows, adiabatic properties: shoes and tyres, other) berichtet.
- Die Anwendung von F-Gasen in Teilchenbeschleunigern wurde neu in die Kategorie 2.G.2 aufgenommen.
- Die Anwendung von F-Gasen als Tracergas wird nicht mehr als eigene Kategorie genannt wie das in den *2000 IPCC-GPG* der Fall war (2.F.9 d Tracer gas).

4.3 Integration von Berichterstattungsdaten gemäß europäischer Verordnungen

Verschiedene europäische Verordnungen und Richtlinien beinhalten für Mitgliedstaaten und Unternehmen Berichtspflichten über Verbrauch und/oder Emissionen fluorierter Treibhausgase.

4.3.1 *F-Gase-Verordnung* und Entwurf zur Überarbeitung

Gemäß der europäischen *F-Gase-Verordnung (EG) Nr. 842/2006* besteht seit 2007 eine Berichtspflicht für Produzenten, Importeure und Exporteure von jährlich mehr als einer Tonne fluorierter Treibhausgase an die EU-Kommission und an die zuständigen Behörden in den jeweiligen Mitgliedsstaaten. Es handelt sich um produzierte Mengen und Verbrauchsmengen, nicht um Emissionen, so dass die Übertragbarkeit bisher nicht gegeben war. Weiterhin ist davon auszugehen, dass die berichteten Mengen aufgrund des Grenzwerts von einer Tonne kleiner als die nach *Umweltstatistikgesetz* in Deutschland erhobenen Verbrauchsmengen (Abschneidegrenze bei 20 kg) sind. Dies lässt sich jedoch für Deutschland nicht im Detail nachvollziehen, da die berichteten Daten nur aggregiert für alle europäischen Mitgliedsstaaten veröffentlicht werden (EEA 2012).

Die *F-Gase-Verordnung* unterliegt derzeit der Revision - ein Entwurf der EU Kommission zur Neufassung wurde am 7. November 2012 veröffentlicht³⁹. Auf spätere Versionen dieses Entwurfs, die während des Verhandlungsprozesses als interne Diskussionspapiere erstellt wurden, gehen wir in dieser Studie nicht ein.

Im Artikel 17 sind die Vorgaben für die Berichterstattung ab dem Berichtsjahr 2013 (zu berichten bis 31.03.2014) genannt. Den Berichtspflichten unterliegen neben den bekannten F-Gasen nun auch weitere in Anhang II gelistete Gase, nämlich:

³⁹ Europäische Kommission: Vorschlag für eine Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates über fluorierete Treibhausgase. COM(2012) 643 final, http://ec.europa.eu/clima/policies/f-gas/legislation/docs/com_2012_643_en.pdf (21.01.2013).

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

- ungesättigte HFKW: HFKW-1234yf und HFKW-1234ze⁴⁰;
- fluorierte Ether: HFE-125, HFE-134, HFE-143a, HCFE-235da2, HFE-245cb2, HFE-245fa2, HFE-254cb2, HFE-347mcc3, HFE-347pcf2, HFE-356pcc3, HFE-449sl, HFE-569sf2, HFE-43-10pccc124, HFE-236ca12, HFE-338pcc13, HFE-227ea, HFE-236ea2, HFE-236fa, HFE-145fa1, HFE-263fb2, HFE-329mcc2, HFE-338mcf2, HFE-347mcf2, HFE-356mec3, HFE-pcf2, HFE-356pcf3, HFE-365mcf3, HFE-374pc2 und andere;
- andere perfluorierte Verbindungen: Perfluorpolymethylisopropylether (PFPMIE), Stickstofftrifluorid (NF₃), Trifluormethylschwefelpentafluorid (SF₅CF₃), Perfluorcyclopropan (c-C₃F₆).

Im Unterschied zu den Anforderungen der *UNFCCC Reporting Guidelines* und der *Verordnung (EU) Nr. 525/2013 zum Monitoring Mechanismus* ist Perfluordecalin (C₁₀F₁₈) nicht aufgeführt.

Berichtspflichten sind im Entwurf der *F-Gase-Verordnung* vorgesehen für Hersteller, Importeure, Exporteure sowie auch für Zerstörungseinrichtungen von F-Gasen. Der Grenzwert für die Berichterstattung bezieht sich nicht mehr nur auf Verbrauchsmengen (1 Tonne), sondern auch auf die Klimawirkung: Der Grenzwert der Berichtspflicht für die Herstellung, Einfuhr, Ausfuhr oder Zerstörung von F-Gasen liegt bei 1000 Tonnen CO₂-Äquivalenten. Je nach Substanz und deren Treibhauspotential können also bereits auch geringere Mengen als 1 Tonne der neuen Berichtspflicht unterliegen.

Weiterhin betreffen die Berichtspflichten auch das Inverkehrbringen von > 1000 Tonnen CO₂-Äquivalenten an F-Gasen (F-Gase und zusätzlich zu berichtende Gase aus Anhang II) in Erzeugnissen oder Einrichtungen.

Anhang VII erläutert die zu berichtenden Angaben:

- Gesamtproduktion jedes Stoffes in der EU und Hauptkategorien der Anwendungen, für die die Stoffe verwendet werden (Hersteller);
- alle Mengen, die in der EU in Verkehr gebracht wurden (Hersteller);
- alle Bestände zu Beginn und am Ende des Berichtsjahres (Hersteller);
- Mengen jedes Stoffes, die in die EU eingeführt wurden und Hauptkategorien der Anwendungen, für die die Stoffe verwendet werden (Importeure);
- alle Mengen jedes Stoffes, die jeweils recycelt, aufgearbeitet bzw. zerstört wurden (Hersteller, Importeure) und Mengen jedes Stoffes in Erzeugnissen oder Einrichtungen, die zerstört wurden (Unternehmen);
- Mengen jedes Stoffes, die ausgeführt wurden und Unterscheidung, ob dies zum Zwecke des Recyclings, der Aufarbeitung oder Zerstörung erfolgte oder zu anderen Zwecken (Exporteure);
- alle Mengen jedes Stoffes, die zum Zwecke des Recyclings, der Aufarbeitung bzw. der Zerstörung exportiert wurden (Exporteure);

⁴⁰ Die im April 2014 verabschiedete Neufassung der *F-Gase-Verordnung* beinhaltet außerdem Berichtspflichten für weitere ungesättigte HFKW und HFCKW, nämlich HFKW-1336mzz, HFCKW-1233zd, HFCKW-1233xf.

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

- alle Bestände jedes Stoffes, die dazu bestimmt sind, zerstört zu werden, einschließlich der in Erzeugnissen oder Einrichtungen enthaltenen Mengen (Unternehmen);
- die zur Zerstörung verwendete Technologie (Unternehmen);
- alle Mengen jedes Stoffes, die in Erzeugnisse oder Einrichtungen enthalten sind, die Kategorien der Erzeugnisse und Einrichtungen sowie deren Stückzahlen (Unternehmen).

Die Verwendung dieser Berichterstattungsdaten für das F-Gas-Inventar bzw. zum Abgleich der Sektordaten und als Datenquelle für künftige Jahre bietet sich an.

Die zu berichtenden Gase des Vorschlags zur Überarbeitung der europäischen *F-Gase-Verordnung* sind in Tabelle 18 aufgeführt.

4.3.2 *Verordnung (EU) Nr. 525/2013 zum Monitoring Mechanismus*

Um auf aktuelle Emissionsreduktionsziele der EU, das EU Klima- und Energie-Paket und neue wissenschaftliche Erkenntnisse einzugehen, wurde im Mai 2013 die *Verordnung (EU) Nr. 525/2013*⁴¹ verabschiedet. Anhand dieser Neufassung wird untersucht, ob für fluorierte Treibhausgase andere Anforderungen an die nationalen Emissionsinventare gestellt werden als in den *UNFCCC Reporting Guidelines*. Die in der neuen Verordnung festgelegten Berichtspflichten für F-Gase sind in Tabelle 18 dargestellt.

Es wird ersichtlich, dass die in Annex I der Verordnung gelisteten Gase (rechte Spalte) mit den für die UNFCCC Berichterstattung verpflichtend vorgesehenen F-Gasen (linke Spalte) übereinstimmen.

Diejenigen F-Gase, die nach den neuen *UNFCCC Reporting-Gl* freiwillig zusätzlich berichtet werden können, wie PFPME, SF₅CF₃ und die HFE, werden in der *Verordnung zum Monitoring Mechanismus* nicht aufgeführt.

4.3.3 Übersicht der zu berichtenden Stoffe

Tabelle 18 liefert einen Überblick der zu berichtenden Stoffe entsprechend der *UNFCCC Reporting Guidelines*, des Entwurfs zur Überarbeitung der *F-Gase-Verordnung* vom November 2012 und der europäischen *Verordnung Nr. 525/2013 zum Monitoring Mechanismus*.

In vorliegendem Bericht werden diejenigen Stoffe behandelt, die bisher nicht berichtspflichtig gemäß UNFCCC waren (Kapitel 6). Es handelt sich dabei um folgende fluorierte Substanzen:

- HFKW: HFKW-152, HFKW-161, HFKW-236cb, HFKW-236ea, HFKW-245fa, HFKW-365mfc
- FKW: C₄F₆, C₅F₁₂, C₆F₁₄, C₁₀F₁₈, c-C₃F₆
- NF₃

⁴¹ *Verordnung (EU) Nr. 525/2013 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2013 über ein System für die Überwachung von Treibhausgasemissionen sowie für die Berichterstattung über diese Emissionen und über andere klimaschutzrelevante Informationen auf Ebene der Mitgliedstaaten und der Union und zur Aufhebung der Entscheidung N2. 280/2004/EG.*

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

- SF₅CF₃
- Fluorierte Ether

Tabelle 18: Übersicht der zu berichtenden F-Gase gemäß *Revised UNFCCC Reporting-GL*, des Vorschlags zur Überarbeitung der europäischen *F-Gase-Verordnung* und der europäischen *Verordnung zum Monitoring Mechanismus Nr. 525/2013*

	Revised UNFCCC Reporting-GL	Entwurf Rev. F-Gase-Verordnung (November 2012)	Monitoring Mechanismus Verordnung (525/2013)
HFKW	HFKW-23 HFKW-32 HFKW-41 HFKW-125 HFKW-134 HFKW-134a HFKW-143 HFKW-143a HFKW-152 HFKW-152a HFKW-161 HFKW-227ea HFKW-236cb HFKW-236ea HFKW-236fa HFKW-245ca HFKW-245fa HFKW-365mfc HFKW-43-10-mee	HFKW-23 HFKW-32 HFKW-41 HFKW-125 HFKW-134 HFKW-134a HFKW-143 HFKW-143a HFKW-152 HFKW-152a HFKW-161 HFKW-227ea HFKW-236cb HFKW-236ea HFKW-236fa HFKW-245ca HFKW-245fa HFKW-365mfc HFKW-43-10-mee HFKW-1234yf, HFKW-1234ze ⁴²	HFKW-23 HFKW-32 HFKW-41 HFKW-125 HFKW-134 HFKW-134a HFKW-143 HFKW-143a HFKW-152 HFKW-152a HFKW-161 HFKW-227ea HFKW-236cb HFKW-236ea HFKW-236fa HFKW-245ca HFKW-245fa HFKW-365mfc HFKW-43-10-mee
FKW	FKW-14 (CF ₄) FKW-116 (C ₂ F ₆) FKW-218 (C ₃ F ₈) FKW-3-1-10 (C ₄ F ₁₀) FKW-318 (c-C ₄ F ₈) FKW-4-1-12 (C ₅ F ₁₂) FKW-5-1-14 (C ₆ F ₁₄) FKW-216 (c-C ₃ F ₆) FKW-9-1-18 (C ₁₀ F ₁₈)	FKW-14 (CF ₄) FKW-116 (C ₂ F ₆) FKW-218 (C ₃ F ₈) FKW-3-1-10 (C ₄ F ₁₀) FKW-318 (c-C ₄ F ₈) FKW-4-1-12 (C ₅ F ₁₂) FKW-5-1-14 (C ₆ F ₁₄) FKW-216 (c-C ₃ F ₆)	FKW-14 (CF ₄) FKW-116 (C ₂ F ₆) FKW-218 (C ₃ F ₈) FKW-3-1-10 (C ₄ F ₁₀) FKW-318 (c-C ₄ F ₈) FKW-4-1-12 (C ₅ F ₁₂) FKW-5-1-14 (C ₆ F ₁₄) FKW-216 (c-C ₃ F ₆) FKW-9-1-18 (C ₁₀ F ₁₈)
SF ₆	SF ₆	SF ₆	SF ₆

⁴² Die im April 2014 verabschiedete Neufassung der *F-Gase-Verordnung* beinhaltet außerdem Berichtspflichten für weitere ungesättigte HFKW und HFCKW, nämlich HFKW-1336mzz, HFCKW-1233zd, HFCKW-1233xf.

4. Vergleichende Bewertung der Vorgaben zur Emissionsberichterstattung

	Revised UNFCCC Reporting-GL	Entwurf Rev. F-Gase-Verordnung (November 2012)	Monitoring Mechanismus Verordnung (525/2013)
Andere fluorierte Substanzen <i>kursiv: zusätzlich und freiwillig</i> nicht <i>kursiv: verpflichtend</i>	<p>NF₃ SF₅CF₃ PFPMIE <i>Hydrofluorierte Ether:</i> HFE-125 HFE-134 HFE-143a HCFE-235da2 HFE-245cb2 HFE-245fa2 HFE-254cb2 HFE-347mcc3 HFE-347pcf2 HFE-356pcc3 HFE-449sl HFE-569sf2 HFE-43-10pccc124 HFE-236ca12 (CF₃)₂CFOCH₃ CF₃CF₂CH₂OH (CF₃)₂CHOH HFE-338pcc13 HFE-227ea HFE-236ea2 HFE-236fa HFE-145fa1 HFE-263fb2 HFE-329mcc2 HFE-338mcf2 HFE-347mcf2 HFE-356mec3 HFE-pcf2 HFE-356pcf3 HFE-365mcf3 HFE-374pc2 -(CF₂)₄CH(OH)- (CF₃)₂CHOCHF₂ (CF₃)₂CHOCH₃</p>	<p>NF₃ SF₅CF₃ PFPMIE <i>Hydrofluorierte Ether:</i> HFE-125 HFE-134 HFE-143a HCFE-235da2 HFE-245cb2 HFE-245fa2 HFE-254cb2 HFE-347mcc3 HFE-347pcf2 HFE-356pcc3 HFE-449sl HFE-569sf2 HFE-43-10pccc124 HFE-236ca12 (CF₃)₂CFOCH₃ CF₃CF₂CH₂OH (CF₃)₂CHOH HFE-338pcc13 HFE-227ea HFE-236ea2 HFE-236fa HFE-145fa1 HFE-263fb2 HFE-329mcc2 HFE-338mcf2 HFE-347mcf2 HFE-356mec3 HFE-pcf2 HFE-356pcf3 HFE-365mcf3 HFE-374pc2 -(CF₂)₄CH(OH)- (CF₃)₂CHOCHF₂ (CF₃)₂CHOCH₃</p>	NF ₃

5 Berechnungs- und Erhebungsmethoden

Dieses Kapitel beinhaltet die Weiterentwicklung und Aktualisierung bisheriger Modelle und Methoden zur Inventardatenerhebung sowie die Einführung neuer Ansätze entsprechend der Vorgaben der *2006 IPCC-GL* und der *Revised UNFCCC Reporting Guidelines*. Daneben werden die Inventardaten für die Berichtsjahre 1990-2012 erhoben und die Inventarberichte fortgeschrieben. Für die bearbeiteten Quell- und Unterquellgruppen wird auch eine Einschätzung der künftigen Situation bezüglich der Markttendenzen und der damit verbundenen Modellannahmen abgegeben.

Die erforderlichen Bearbeitungsschritte sind:

- Integration neuer Quell- und Unterquellgruppen in das nationale Inventar,
- Überprüfung und Anpassung der im Inventar bereits enthaltenen Quell- und Unterquellgruppen.

Um eventuelle Abweichungen der bisherigen Erhebungs- und Berechnungsmethoden von den Methoden der *2006 IPCC-GL* zu ermitteln, werden die bisher im deutschen Inventar enthaltenen Quell- und Unterquellgruppen sowie die Modellannahmen und Berechnungsmethoden, auf denen sie basieren, aktualisiert und auf ihre Plausibilität und den Zusammenhang mit den *2006 IPCC-GL* überprüft.

- Entwicklung von Verfahren zur Erhebung von Inventardaten

Alte Quell- und Unterquellgruppen, für die die Modellannahmen der Inventardaten voraussichtlich angepasst werden müssen, sind u.a. Schäume, Feuerlöschmittel, Wärmepumpenwäschetrockner.

- Erhebung von Daten für die neuen Quell- und Unterquellgruppen

Für die neuen Quell- und Unterquellgruppen werden für Deutschland spezifische Aktivitätsraten, Emissionsfaktoren, Emissionen und Unsicherheiten bestimmt; die Inventardaten werden für die Berichtsjahre 1990-2012 erhoben. Eine neue Quellgruppe sind z.B. ORC-Anlagen.

Für die Überprüfung der verwendeten Aktivitätsdaten steht die jährliche amtlich-statistische Vollerhebung nach *Umweltstatistikgesetz* (UStatG) zur Verfügung. Die Annahmen der dem ZSE zugrunde liegenden Modelle sind daher quantitativ überprüfbar, und zwar nicht nur die hochaggregierten nationalen Gesamtgrößen („potentielle Emissionen“ im Rahmen der von den *2006 IPCC-GL* geforderten Qualitätskontrolle), sondern auch deren (grobe) Untergliederungen in mehrere Anwendungsbereiche (Kälte-Klima, Schaumstoffe, Aerosole sowie „Sonstiges“).

Es ist mit Hilfe zusätzlicher Angaben des Statistischen Bundesamts möglich, bei Kälte-Klima zwischen stationären und mobilen Anwendungen zu unterscheiden. Von den Aktivitätsdaten ist der jährliche Neuverbrauch überprüfbar ("Verwendung als Kältemittel zur Erstfüllung von Neuanlagen"). Darüber hinaus können infolge der Erhebung der Nachfüllmengen von Kältemitteln auch die Höhe der Bestandsemissionen auf Plausibilität geprüft und damit indirekt auch die ihrer Berechnung zu Grunde liegenden Emissionsfaktoren (Bestands-Emissionsfaktoren) kontrolliert und gegebenenfalls geändert werden. In der Studie über Modelle zur Inventarerhebung von F-Gasen (Öko-Recherche 2013) wurde ein derartiger Vergleich durchgeführt (Kapitel 3: Bestandsemissionen im Modell und Nachfüllungen nach UStatG-Erhebung). Allerdings kann mit den Daten nach UStatG nicht das laufende Berichtsjahr kontrolliert werden, sondern aus terminlichen Gründen nur das vorhergehende.

5.1 Überprüfung vorhandener Quellgruppen

Einige Änderungen sind in den vorhandenen Quell- und Unterquellgruppen durchzuführen.

In der **Kälte- und Klimatechnik** sind durch die Anwendung der *2006 IPCC-GL* gemäß den neuen *UNFCCC Reporting Guidelines* keine Abweichungen von der Berichterstattung 2011 mehr zu erwarten. Das im gerade abgeschlossenen Vorhaben zu Modellen erarbeitete neue Kältemodell (Öko-Recherche 2013) wird bereits als konform mit den *2006 IPCC-GL* erachtet, so dass keine methodischen Änderungen mehr zu erwarten sind. Die darin für das deutsche Inventar wichtigste Anpassung infolge der Änderungen der *2006 IPCC-GL* stellt die Ausweitung der Obergrenze der Lebensdauer in der Industriekälte dar (von 20 auf 30 Jahre). Daneben ist die neue Methode zur Bestimmung der „recovery emissions“ von Bedeutung (Öko-Recherche 2013; Kapitel 2).

Zu erfolgen hat eine Anpassung des Emissionsfaktors der Befüllung von Kälte- und Klimaanlageanwendungen, um die neue Emissionsart der Emissionen aus Container Management ins Modell zu integrieren (siehe Kapitel 4.1.4.2).

Weiterer Änderungsbedarf in dieser Unterkategorie ergibt sich erst durch die Integration neuer Gase ins F-Gas-Inventar (siehe Kapitel 6), zum heutigen Zeitpunkt vor allem ungesättigte HFKW (Kapitel 6.2.7).

Die bestehende Kategorie Wärmepumpen wurde um die **Wärmepumpen-Wäschetrockner** ergänzt. Für diese neue Anwendung werden in den IPCC-GL keine Default-Werte genannt; daher wurden in der Studie über Kältemittel-Modelle eigene Werte hierzu gebildet. Diese lauten: Mittlere Füllmenge: 0,485 kg, Lebensdauer: 15 Jahre, Emissionsfaktor Bestand (Leckagerate): 0,3 % ohne Nachfüllung der Kältemittelverluste, Emissionsfaktor für inländische Befüllung: 0,5 %. Der Restfüllstand bei Entsorgung (erst ab 2023) wird vorläufig auf 0,955, und die Rückgewinnungsrate wird auf 0,65 geschätzt.

Bei den **Schaumanwendungen** und den **Lösemitteln** sind neu zu berichtende F-Gase zu integrieren (siehe Kapitel 6). Gleiches gilt für die **Halbleiterfertigung** (2.F.7) und die **Photovoltaik** (2.F.9 h).

5.2 Anpassung der GWP-Werte

In der Emissionsberichterstattung sind für die Berechnung der CO₂-Äquivalente ab dem Berichtsjahr 2013 die GWP₁₀₀-Werte des AR4 heranzuziehen⁴³. Bisher wurden die Werte aus dem SAR verwendet, bzw. bei Stoffen, die dort nicht genannt worden waren und die auf freiwilliger Basis als „additional greenhouse gases“ von Deutschland berichtet wurden, die Werte aus dem 3. IPCC-Sachstandsbericht (TAR).

Tabelle 19 stellt die bisher verwendeten GWP₁₀₀-Werte aus dem 2. und 3. IPCC-Sachstandsbericht und die neuesten GWP₁₀₀-Werte aus dem 4. Sachstandsbericht im Überblick dar. Es handelt sich um eine systematische Anpassung, die rechnerisch zu insgesamt höheren Emissionswerten führt, da die GWP₁₀₀-Werte der meisten Stoffe im 4. IPCC-Sachstandsbericht höher sind als in den früheren Berichten (siehe Kapitel 7).

⁴³ Dokument FCCC/CP/2011/9/Add.2, Decision 15/CP.17.

<http://unfccc.int/resource/docs/2011/cop17/eng/09a02.pdf><http://unfccc.int/resource/docs/2011/cop17/eng/09a02.pdf>.

5. Berechnungs- und Erhebungsmethoden

Tabelle 19: GWP₁₀₀-Werte verschiedener F-Gase gemäß 2., 3. und 4. IPCC-Sachstandsbericht (neue F-Gase grau hinterlegt)

	GWP ₁₀₀ SAR	GWP ₁₀₀ TAR	GWP ₁₀₀ AR4
HFKW-23	11.700	12.000	14.800
HFKW-32	650	550	675
HFKW-41	150	97	92
HFKW-43-10-mee	1.300	1.500	1.640
HFKW-125	2.800	3.400	3.500
HFKW-134	1.000	1.100	1.100
HFKW-134a	1.300	1.300	1.430
HFKW-143	300	330	353
HFKW-143a	3.800	4.300	4.470
HFKW-152	-	43	53
HFKW-152a	140	120	124
HFKW-161	-	12	12
HFKW-227ea	2.900	3.500	3.220
HFKW-236cb	-	1.300	1.340
HFKW-236ea	-	1.200	1.370
HFKW-236fa	6.300	9.400	9.810
HFKW-245ca	560	640	693
HFKW-245fa	-	950	1.030
HFKW-365mfc	-	890	794
FKW-14 (CF ₄)	6.500	5.700	7.390
FKW-116 (C ₂ F ₆)	9.200	11.900	12.200
FKW-216 (c-C ₃ F ₆)	-	>16.800	>17.340
FKW-218 (C ₃ F ₈)	7.000	8.600	8.830
FKW-318 (c-C ₄ F ₈)	8.700	10.000	10.300
FKW-3-1-10 (C ₄ F ₁₀)	7.000	8.600	8.860
FKW-4-1-12 (C ₅ F ₁₂)	7.500	8.900	9.160
FKW-5-1-14 (C ₆ F ₁₄)	7.400	9.000	9.300
FKW-9-1-18 (C ₁₀ F ₁₈)	-	-	>7.500
SF ₆	23.900	22.200	22.800
NF ₃	-	10.800	17.200

5.3 Integration der neuen (Unter-)Quellgruppe ORC-Anlagen

5.3.1 ORC-Prozess

Zur Stromerzeugung in Großkraftwerken wird ein Dampfkraftprozess, der Rankine-Kreisprozess (engl. Rankine cycle), genutzt: Wasserdampf mit einem Frischdampfdruck von 300 bar und einer Temperatur von bis zu 600 °C treibt Turbinen mit hoher Drehzahl an (Reichelt 2012). Um Strom auch aus Wärmemengen zu erzeugen, deren Temperaturen und Drücke für den üblichen Wasserdampf-Kraftprozess zu niedrig sind, z.B. bei 180 °C und ca. 20 bar, kann man einen ähnlichen Dampfkraftprozess, nämlich den „Organischen Rankine Kreisprozess“ oder engl. „Organic Rankine Cycle“, kurz: ORC, verwenden.

Im ORC-Kreislauf werden organische Substanzen (u.a. HFKW, KW) oder Silikonöle mit niedrigeren Verdampfungstemperaturen als Wasser eingesetzt (Heberle et al. 2009). Diese sog. Arbeitsmittel verdampfen und treiben die Turbine an, analog dem Wasserdampf im konventionellen Kraftwerk. Durch ORC-Kreisläufe ist es möglich, Niedertemperaturwärme, zum Beispiel Erdwärme (Geothermie) oder industrielle Abwärme, zu nutzen (LOÖ 2009, BMU 2011). Eine ähnliche Technik zur Nutzung von Niedertemperaturabwärme ist der Kalina-Kreisprozess mit den Arbeitsmitteln Ammoniak und Wasser (Köhler 2006, BMU 2011). Da beim Kalina-Prozess keine F-Gase verwendet werden, wird er hier nicht weiter betrachtet.

Im ORC-Kreislauf wird das flüssige Arbeitsmittel mit einer Speisepumpe auf ca. 20 bar, maximal 25 bar, Betriebsdruck gebracht, im Vorwärmer auf Siedetemperatur erhitzt und im Verdampfer verdampft. Der Sattdampf wird auf eine Turbine geführt, wo er expandiert. Die Turbine treibt den Generator zur Stromerzeugung an. Das Gas wird im Kondensator gekühlt und verflüssigt und gelangt wieder in die Speisepumpe (Abbildung 3).

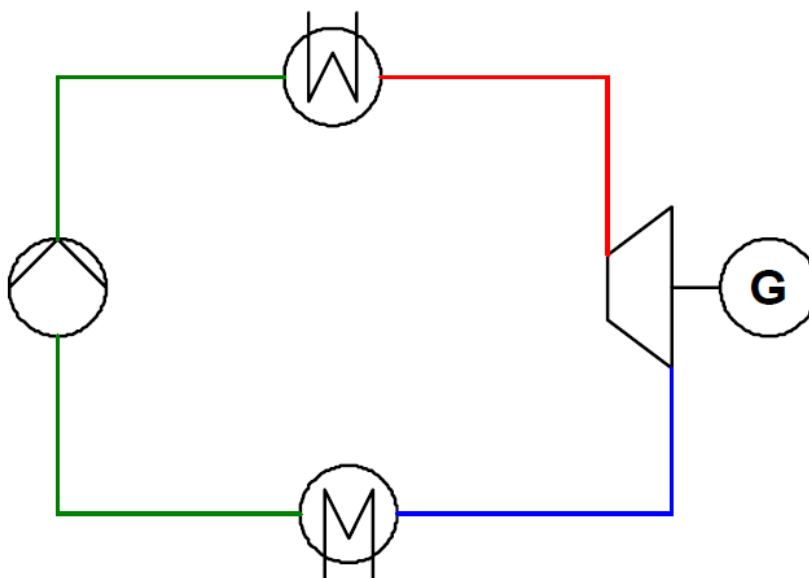


Abbildung 3: Schematische Darstellung des ORC-Prozesses

5. Berechnungs- und Erhebungsmethoden

Mit der Nutzwärmequelle wird üblicherweise zunächst ein Thermoölkreislauf erhitzt, der dann den ORC-Kreislauf erwärmt (Beschreibung nach LOÖ 2009).

5.3.2 Einsatzbereiche

Haupteinsatzbereiche der ORC-Anlagen sind die Erdwärme-(Geothermie-) und die Abwärmenutzung von (Heiz)kraftwerken (LOÖ 2009, BMU 2011). ORC-Anlagen werden bereits in großem Umfang für die Verstromung von Abwärme in **Biomasse(heiz)kraftwerken** eingesetzt. Ende 2009 waren bereits 74 ORC-Anlagen in Biomasse(heiz)kraftwerken in Betrieb (DBFZ 2010). Als Arbeitsmittel werden F-Gas-freie Silikonöle eingesetzt, die sich für die hohen Temperaturen bei der Verbrennung von Biomasse eignen (BMU 2011, Auskunft von Herstellern).

Aus **Erdwärme/Geothermie** wird bisher nur an wenigen Anlagen mit relativ hoher Leistung Strom mittels ORC-Anlagen erzeugt.

Weitere kleinere Anwendungsbereiche der ORC-Anlagen in Deutschland sind die Abwärmenutzung von Biogas, Grubengas, Groß- und Pkw-Motoren und Industrieanlagen (Priebe 2008, Schuster et al. 2009). Bei der industriellen Anwendung ist z.B. die Zementproduktion interessant, weil dabei große Mengen Abwärme anfallen (Heidt 2012).

5.3.3 Einsatz von F-Gasen in deutschen ORC-Anlagen

In

Tabelle 20 ist die Anzahl der bestehenden und geplanten ORC-Anlagen, in denen F-Gase eingesetzt werden, nach Einsatzbereichen aufgelistet. Insbesondere in der Geothermie sind viele Anlagen noch im Bau oder in der Planung. Einzelne Anlagen wurden bereits abgebaut: die solarthermische Anlage Schleiz und die Geothermie-Anlage Neustadt-Glewe; letztere war von 1995 bis 2010 in Betrieb.

5. Berechnungs- und Erhebungsmethoden

Tabelle 20: ORC-Anlagen mit F-Gasen – nach Standort, eingesetztem Arbeitsmittel, elektrischer Leistung, Wärmequelle und Jahr der Inbetriebnahme (Stand Januar 2013)

Standort	F-Gas	El. Leistung	Wärmequelle	Inbetriebnahme
Neustadt Glewe	FKW-4-1-12 (Perfluorpentan C ₅ F ₁₂) ⁴⁴	210 kW	Geothermie	2003 (2010 außer Betrieb)
20 Anlagen u.a. Habscheid (RLP**), Platten (RLP**), Üttfeld (RLP**), Trendelburg (Hessen), Wielen (Niedersachsen)	HFKW-245fa und Solkatherm (HFKW-365mfc/ Perfluorpolyether)	0,5 - 100 kW	KKW aus Biogas- u. Industrieanlagen	2010 bis 2012
Sauerlach	HFKW-245fa ⁴⁵	5 MW	Geothermie	2012
Dürrnhaar	HFKW-245fa	5,5 MW	Geothermie	2012
Kirchstockach	HFKW-245fa	5,5 MW	Geothermie	2013
Simbach (D)* / Braunau (A)	HFKW-134a	200 kW	Geothermie	2008
Flörsheim-Wicker	HFKW	65 kW	Blockheizkraft- werk	2011
2 Anlagen Zementwerke	HFKW	100 kW	Niedertemperatur- Abwärme aus Zementwerken	2013

* Der Standort der ORC-Anlage ist Simbach (D), die Menge des Arbeitsmittels wird dem deutschen Inventar zugeordnet.

** RLP = Rheinland-Pfalz

Tabelle 20 listet die Standorte von mit F-Gasen-befüllten ORC-Anlagen in Deutschland, die eingesetzten Arbeitsmittel, die elektrischen Leistungen und die Wärmequellen auf. Insgesamt haben wir 16 Unternehmen, die in Deutschland ORC-Anlagen bauen oder vertreiben, befragt. Sechs der Hersteller gaben an, dass sie keine fluorierten Arbeitsmittel einsetzen. Fünf Hersteller setzen in Deutschland F-Gase als Arbeitsmittel ein. Mindestens drei weitere Unternehmen bauen ORC-Anlagen mit F-Gasen, haben aber noch keine Anlagen nach Deutschland geliefert.

In Tabelle 21 sind die Gesamtmengen der verwendeten F-Gase und die Zahl der ORC-Anlagen, in denen sie eingesetzt werden, zusammengefasst. Das mit Abstand in den größten Mengen und am häufigsten eingesetzte F-Gas-Arbeitsmittel ist HFKW-245fa.

Bis Ende 2012 wurden insgesamt 25 ORC-Anlagen ermittelt, die mit F-Gasen befüllt sind. Drei weitere Anlagen sind voraussichtlich im Jahr 2013 betriebsbereit. Eine im Jahr 2003 in Betrieb genommene geothermische Anlage ist bereits stillgelegt worden (2010).

Die drei in Betrieb befindlichen geothermischen ORC-Anlagen⁴⁶ mit F-Gasen befinden sich in Bayern.

⁴⁴ Lund J. W. (2005).

⁴⁵ http://www.uni-kassel.de/fb14/geohydraulik/Lehre/Geophysik_Geothermie/Vortraege_2012/Troll.pdf,
<http://www.tiefengeothermie.de/top-themen/arbeitsmedien-zur-stromerzeugung-in-geothermiekraftwerken>.

5. Berechnungs- und Erhebungsmethoden

Fünfzehn mit F-Gasen befüllte ORC-Anlagen nutzen die Abwärme aus Biogas-Anlagen. Eine Anlage ist in ein BHKW installiert, und fünf weitere verteilen sich auf Biogas- und Industrie-Anlagen.

Tabelle 21: Gesamt F-Gas-Mengen in ORC-Anlagen nach F-Gas-Typ (Stand Ende 2012)

F-Gas-Arbeitsmittel	Anzahl Anlagen [Stück]	Mengen Arbeitsmittel [t]
HFKW-245fa	19	155,4
Solkatherm (HFKW-365mfc + Perfluorpolyether)	5	1,5
HFKW-134a	1	3,5
Gesamt	25	160,4

5.3.4 Füllmengen

In der Geothermie werden die mit Abstand größten Arbeitsmittel-Füllmengen eingesetzt. Die Anlagengröße variiert jedoch erheblich. Eine ORC-Anlage (Simbach (D)/Braunau (A)) hat eine elektrische Leistung von 200 kW, andere sind deutlich größer und liefern bei einer Füllmenge von über 70 Tonnen Arbeitsmittel eine elektrische Leistung von 5 bzw. 5,5 MW. Eine weitere Anlage mit einer Leistung um 5 MW soll 2013 in Betrieb gehen. Eine im Bau befindliche Anlage soll bei einer Leistung von 6,6MW eine Füllmenge von 150 Tonnen R507A erhalten. Von ähnlich großen Anlagen sind insgesamt 8 im Bau. Es existieren Pläne, wonach eine Anlage in Nordhastedt (Schleswig-Holstein) mit einer Leistung von bis zu 504 MW gebaut werden soll. Es könnte eine neue Anlagentechnik verwendet werden, bei der Flüssigkeit direkt über Rohrleitungen in 3.800 Meter Tiefe geleitet wird, dort direkt verdampft und die Turbinen antreibt.

Zahlreiche weitere Anlagen sind in Planung. Allerdings steht für diese Anlagen das Arbeitsmittel noch nicht fest. Es ist zu erwarten, dass in den nächsten Jahren die geothermische Stromerzeugung im zweistelligen MW-Bereich liegen wird (Frick und Kaltschmitt 2009).

Deutlich geringere F-Gas-Füllmengen und entsprechend geringere Leistungen finden sich in den übrigen Anwendungsbereichen wie der Nutzung von Abwärme in Biogas-Anlagen. Die Füllmengen reichen von 0,2 bis 0,3 Tonnen und die elektrischen Leistungen gehen von 13 bis 100 kW.

Generell sinkt mit steigender elektrischer Leistung der Anlage die Arbeitsmittelmenge.

5.3.5 Auswahl der Arbeitsmittel

Viele Anlagen verwenden als Arbeitsmittel keine F-Gase sondern Kohlenwasserstoffe wie Isopentan und Isobutan oder Silikonverbindungen (Siloxane) (Heberle et al. 2009; BMU 2011, S. 37).

⁴⁶ Die geothermischen ORC-Anlagen in Landau und in Insheim (Oberrheingraben) sind mit Isopentan befüllt. Zwei weitere geothermische Anlagen nutzen den Kalina-Prozess (Unterhaching/Bayern und Bruchsal/Oberrheingraben).

5. Berechnungs- und Erhebungsmethoden

Das von den fluorierten Kohlenwasserstoffen am meisten genutzte Arbeitsmittel ist HFKW-245fa der Firma Honeywell, gefolgt von „Solkatherm SES 36“ der Firma Solvay. Solkatherm ist eine Mischung aus HFKW-365mfc und einem perfluorierten Polyether mit dem Markennamen Galden. Das GWP₁₀₀ von Solkatherm liegt bei 4.121⁴⁷.

Außer Honeywell (HFKW-245fa) und Solvay (Solkatherm) sind weitere Hersteller von fluorierten Arbeitsmitteln die Firmen 3M und Arkema. 3M produziert Fluorketone, die ein niedriges GWP aufweisen. Auch die Firma Arkema entwickelt ungesättigte HFKW mit niedrigem GWP für die ORC-Anwendung: ECO3, AHP1 und AHP2. Die Zusammensetzung dieser Substanzen ist nicht bekannt.

5.3.6 Leckagen

Grundsätzlich ist die Turbinendichtung ein möglicher Leckage-gefährdeter Punkt, da sie mechanisch stark beansprucht wird. Verbindungsstücke werden gewöhnlich geschweißt, gelötet oder geflanscht. Mithilfe eines Entgasers wird Luft, die über den Rückkühler in den Kreislauf eintritt, wieder aus dem Kreislauf entfernt. Hierbei wird das Gemisch auf rund minus 16°C gekühlt, so dass das Arbeitsmittel kondensiert. Die gasförmige Luft wird dann in die Atmosphäre entlassen, enthält jedoch noch Spuren des Arbeitsmittels.⁴⁸

Die Verwendung von Elastomeren für Pressdichtungen oder Schläuche erhöht die Neigung zu Leckagen, da diese Materialien nicht ausreichend dicht sind. Auch Vakuumpumpen, die nicht in alle ORC-Anlagen eingebaut werden, sind mögliche Quellen für Leckagen.

Emissionen entstehen auch, wenn das Arbeitsmittel ausgetauscht werden muss, weil es beispielsweise durch die Wärmeübertragerflüssigkeit verunreinigt wurde.

Die geothermische ORC-Anlage in Neustadt-Glewe war von 2003 bis 2010 in Betrieb. Der Anlagenbetreiber konnte keine Daten zur Leckage beziehungsweise Nachfüllung angeben.

Eine Schätzung der Leckageraten eines Anlagenherstellers für Anlagen mit Kohlenwasserstoffen liegt bei 1 bis 3 %. Ein anderer Hersteller nannte eine durchschnittliche Arbeitsmittel-Emissionsrate von 5 %. Wir gehen davon aus, dass eine Leckagerate von 4 % als realistischer und keineswegs zu hoher Wert anzunehmen ist. Zum Vergleich lag im gegenwärtig für das UBA verwendeten Kältemittelmodell der Betriebs-Emissionsfaktor bei Industriekälteanlagen bei 6,5 % (2010), also deutlich darüber. Der Wert von 4 % Emissionsrate für das Arbeitsmittel wird vorläufig als Emissionsfaktor für die folgende Bestands-Emissionsberechnung genutzt.

⁴⁷ Es handelt sich um eine Mischung aus HFKW-365mfc (65 %) und dem Perfluorpolyether (PFPME) mit dem Markennamen Galden HT 55 (35 %). Die Zahl 55 bezeichnet die Höhe des Siedebereichs in Grad Celsius. Das GWP₁₀₀ von Galden HT 55 beträgt 10.300, das von HFKW-365mfc beträgt 794 (AR4). Siehe dazu Kapitel 6.6 über PFPME.

⁴⁸ Fr. Frank, Stadtwerke München (telefonisch 05.09.13).

5.3.7 Zeitreihen der Bestände und Bestandsemissionen

In der nachfolgenden Tabelle 22 sind die Mengen der seit 2003 in Deutschland in ORC-Anlagen eingesetzten Arbeitsmittel aufgelistet.

Im Jahr 2003 wurde die erste ORC-Anlage in Deutschland in Betrieb genommen (Geothermie, Neustadt-Glewe). Davor gab es keine F-Gas-Emissionen aus ORC-Anlagen.

Im Jahr 2008 ging eine zweite geothermische Anlage in Betrieb. Ab 2010 kamen kleinere Anlagen hinzu, die verschiedene Wärmequellen nutzen (siehe Tabelle 22). Diese Anlagen fallen bisher wegen der im Vergleich zur Geothermie niedrigen Füllmenge nur geringfügig ins Gewicht.

Seitdem im Jahr 2012 zwei sehr große geothermische ORC-Anlagen in Betrieb gegangen sind, nahmen die eingesetzten Füllmengen deutlich zu. Dementsprechend verhalten sich die berechneten Bestands-Emissionen, die ab 2012 über zehn Kilotonnen CO₂-Äquivalente ausmachen. Sie dürften 2013 erneut deutlich ansteigen, wenn eine dritte große geothermische Anlage den Betrieb aufnehmen wird.

Die Befüllungsemissionen werden mit 2 % angenommen. Für 2012 errechnet sich so ein Wert von rund 3 Kilotonnen CO₂-Äquivalente.

Die Gesamtemissionen in dieser Aufstellung beinhalten auch Perfluorpolyether (PFPE) (siehe Kapitel 6.6). Im Fall von Solkatherm wird auch der Anteil des perfluorierten Polyethers (Galden) berücksichtigt.

Entsorgungsemissionen spielen bisher, mit einer Ausnahme, noch keine Rolle, da die Anlagen größtenteils neu sind und bei großen ORC-Anlagen in der Geothermie Lebensdauern von 30 Jahren anzunehmen sind (Frick und Kaltschmitt 2009). Für kleinere Anlagen wird eine Lebensdauer von 20 Jahren angenommen. Nach derzeitigem Stand der Technik kann von einem Emissionsfaktor der Entsorgung in Höhe von 20 % ausgegangen werden.

5.3.8 Einordnung von ORC-Anlagen in der Emissionsberichterstattung

Da ORC-Anlagen bislang nicht in den IPCC-GL aufgeführt sind, wurde mit dem UBA vereinbart, ORC Anlagen in die Unterquellgruppe "2.F.9 Other" (alte GL) bzw. "2.G.4 – other product manufacture and use - other" (neue GL) zu integrieren.

5. Berechnungs- und Erhebungsmethoden

Tabelle 22: Mengen eingesetzter F-Gase von 2003 bis 2013 und Emissionen aus Bestand, Befüllung und Entsorgung von ORC-Anlagen

	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013*
Mengen Arbeitsmittel [t]											
FKW-4-1-12	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0	0
HFKW-245fa	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	153	155
Solkatherm	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6	1.5	16.5
HFKW-134a	0	0	0	0	0	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5**
Gesamtmenge [t]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	4.0	4.0	3.5	5.6	158	175
Bestandsemissionen bei 4 % Leckage [t]											
FKW-4-1-12	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0	0	0	0
HFKW-245fa	0	0	0	0	0	0	0	0.002	0.06	6.11	6.19
Solkatherm	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0.06	0.66
HFKW-134a	0	0	0	0	0	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
Befüllungsemissionen bei 2 % Verlust [t]											
FKW-4-1-12	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HFKW-245fa	0	0	0	0	0	0	0	0.001	0.03	3.03	0.04
Solkatherm	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0.01	0.20
HFKW-134a	0	0	0	0	0	0.07	0	0	0	0	0
Entsorgungsemissionen bei 20 % Verlust [t]											
FKW-4-1-12	0	0	0	0	0	0	0	0.10	0	0	0
HFKW-245fa	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Solkatherm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HFKW-134a	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Gesamtemissionen [t]	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.23	0.16	0.24	0.27	9.35	7.23
Gesamtemissionen [t CO₂äq]	247.3	164.9	164.9	164.9	164.9	465.2	365.1	1.042.6	482.9	10.067.6	11.598.3

* Vorläufig

** Die einzige Anlage mit HFKW-134a wurde im Mai 2013 demontiert. Die Mengenangaben für 2013 werden für die Berichterstattung entsprechend geändert.

5.4 Integration anderer neuer Quellgruppen

Weitere Anwendungen von F-Gasen müssen in die Quellgruppen für die Emissionsberichterstattung integriert werden. Die neue Kategorisierung der Quellgruppen entsprechend der neuen CRF-Tabellen der aktualisierten *UNFCCC Reporting-GL* ist im Kapitel 4.1.1 aufgeführt.

5.4.1 Wärmepumpenwäschetrockner

Die Unterquellgruppe Wärmepumpenwäschetrockner wurde in der Studie zu Kältemittelmodellen (Öko-Recherche 2013) ausführlich beschrieben.

In die Emissionsberichterstattung für das Jahr 2011 wurde die Verwendung von F-Gasen in Wärmepumpenwäschetrocknern aufgenommen (Öko-Recherche 2013). Wärmepumpen-Wäschetrockner sind verhältnismäßig neue Haushaltsgeräte, die 2008 auf den deutschen Markt gebracht wurden. Es liegen erst wenige statistische Daten und technische Informationen vor. Wichtige Informationen zum deutschen Markt wurden von den Firmen Miele, Bosch-Siemens-Hausgeräte und Electrolux zur Verfügung gestellt.

5.4.1.1 Verwendung von F-Gasen und Emissionen

Als Kältemittel werden HFKW-134a und R407C (52 % HFKW-134a, 25 % HFKW-125 und 23 % HFKW-32) eingesetzt. Die technischen Kennziffern sind die mittlere Füllmenge (0,485 kg), die Lebensdauer (15 Jahre) sowie die Emissionsfaktoren. Für den Bestand wurde eine Leckagerate von 0,3 % angenommen. Nachfüllung für Kältemittelverluste wird nicht angenommen. Der Emissionsfaktor für die inländische Befüllung ist 0,5 %. Der Restfüllstand bei Entsorgung (ab 2023) wird vorläufig auf 0,955, und die Rückgewinnungsrate wird auf 0,65 geschätzt.

Die für das Berichtsjahr 2011 ermittelten Emissionen aus Wärmepumpenwäschetrocknern betragen 1,4 t CO₂ äq. (Öko-Recherche 2012).

5.4.1.2 Einordnung in die Emissionsberichterstattung

Wärmepumpenwäschetrockner sind bislang nicht in den IPCC-GL aufgeführt. Da die Herstellerdaten vertraulich zu behandeln sind, ordnet das UBA die Unterquellgruppe der Wärmepumpenwäschetrockner nicht der Kategorie „2.F.6 Other“ zu. Die Emissionen wurden für das Berichtsjahr 2011 in der Kategorie „2.F.1.e Stationary air conditioning, heat pumps“ berichtet. Es wird vorgeschlagen, diese Zuordnung auch bei Anwendung der *2006 IPCC-GL* beizubehalten, das wäre dann in den neuen CRF-Tabellen die Kategorie „2.F.1 Stationary air conditioning“.

5.4.2 Medizinische und kosmetische Anwendungen und Produkte

Die Verwendung von F-Gasen im medizinischen Bereich beschränkte sich bisher in Deutschland auf medizinische Dosieraerosole (MDIs), die unter der Kategorie 2.F.4 bei den Aerosolen berichtet werden. Im Zuge dieses Vorhabens wurden weitere medizinische und kosmetische Anwendungen/Produkte von fluorierten Gasen erhoben.

5. Berechnungs- und Erhebungsmethoden

5.4.2.1 Verwendung von F-Gasen und Emissionen

Verschiedene F-Gase werden in medizinischen und kosmetischen Anwendungen und Produkten eingesetzt. In den Kapiteln 6.3.2 und 0 werden folgende Substanzen und ihre medizinischen bzw. kosmetischen Anwendungen beschrieben:

- Perfluordecalin ($C_{10}F_{18}$): Anwendung als Reinstoff in der Augenheilkunde und in sehr geringem Umfang als Inhaltsstoff von Kosmetikprodukten (siehe Kapitel 6.3.2, in dem auch Verwendungsmengen in Deutschland dargestellt werden).
- Hydrofluorether (HFE): Anwendung als Inhalationsnarkotika (siehe Kapitel 0, in dem Verwendungsmengen in Deutschland aufgeführt sind).

Produktionsemissionen konnten im Rahmen dieses Vorhabens in Deutschland nicht festgestellt werden. Bei diesen Anwendungen ist von einem Emissionsfaktor der Anwendung von 100 % auszugehen. Entsorgungsemissionen fallen nicht an, da die Stoffe bereits vollständig in der Anwendung emittiert werden.

5.4.2.2 Einordnung in die Emissionsberichterstattung

Die *2006 IPCC-GL* schlagen vor, dass medizinische und kosmetische Anwendungen von FKW in die Quellgruppe „2.G.2 Other product manufacture and use“ eingeordnet werden (*2006 IPCC-GL*, V3, Ch. 8, S. 8.23). Diese Einordnung erscheint uns sinnvoll.

5.4.3 Wärmeüberträger

Die neue Unterquellgruppe Wärmeüberträger in der Elektronikindustrie (*2006 IPCC-GL*: 2.E.4 Heat transfer fluids) ist in Deutschland für die Halbleiterindustrie von Bedeutung.

5.4.3.1 Verwendung von F-Gasen und Emissionen

FKW (vor allem C_6F_{14}), PPFMIE und HFE sind in der Halbleiterindustrie als Wärmeüberträger verwendet worden oder aktuell in Verwendung (siehe hierzu Kapitel 6.6, in denen auch Verwendungsmengen in Deutschland dargestellt sind).

Emissionsfaktoren für Wärmeüberträger werden ebenfalls im Kapitel 6.6 dargestellt und können bis zu 10 % betragen (Kapitel 6.6.3)

5.4.3.2 Einordnung in die Emissionsberichterstattung

Die in den *2006 IPCC-GL* vorgeschlagene Einordnung von Wärmeüberträgern in die Quellgruppe 2.E zur Elektronikindustrie erscheint uns sinnvoll.

Gemäß den alten Guidelines könnte analog eine Einordnung der Wärmeüberträger in die Unterquellgruppe „2.F.7 Semiconductor production“ erfolgen oder unter Kategorie „2.F.9 Other“.

5.4.4 Weitere neue Quellgruppen

Eine weitere neue Quellgruppe ist die CRF-Kategorie „2.E.2 TFT Flat Panel Display“. TFT Bildschirme werden in Deutschland nicht produziert, so dass in dieser Quellgruppe keine Emissionen im Inland auftreten.

Als weitere neue Quellgruppe nennen die *2006 IPCC-GL* die Verwendung von FKW und SF_6 in **Teilchenbeschleunigern (2.G.2)**. Eine detaillierte Erhebung zum Einsatz von SF_6 als Isolatorgas in Teilchenbeschleunigern wurde von Öko-Recherche innerhalb des Vorhabens zu Modellen durchgeführt (Öko-Recherche 2013). Diese Daten sollten für die

5. Berechnungs- und Erhebungsmethoden

Berichterstattung zu dieser Unterquellgruppe genutzt werden. Im Zuge dieser Studie wurde auch eine mögliche Verwendung von FKW als Radiatorgas in Teilchenbeschleunigern untersucht, die zu dem Ergebnis kam, dass in Deutschland keine FKW eingesetzt werden (siehe Kapitel 6.3).

5.5 Integration weiterer Emissionsarten

5.5.1 Rückgewinnung

Die neuen CRF-Tabellen verlangen außer den drei Emissionsarten in einer zusätzlichen Spalte Angaben zur Rückgewinnung („recovery“). Die Erhebung der Rückgewinnung („recovery“) wird jedoch nicht detailliert beschrieben (siehe hierzu Kapitel 4.1.4.1).

Es fehlen Default-Werte für die Restmengen von Kältemitteln am Lebensende von Kälte- und Klimaanlage (2006 IPCC-GL, V3, S. 7.50).

Wir werden für die Bestimmung der Rückgewinnung sowie der Emissionen, die mit der Entsorgung der rückgewonnenen Menge verbunden sind, in den Unterkategorien der Klima- und Kältetechnik die von Öko-Recherche entwickelte Methode zur Berechnung der Rückgewinnungsmenge und der Entsorgungsemissionen anwenden (Öko-Recherche 2013). Weitere Schritte müssen für diese Anwendung nicht unternommen werden. Für Schaumanwendungen ist aufgrund ihrer langen Lebensdauer noch nicht mit Emissionen aus der Rückgewinnung zu rechnen. Für elektrische Schaltanlagen, bei denen von Recycling- und Zerstörungsemissionen („emissions from recycling and destruction“) die Rede ist (2006 IPCC-GL, V3, Ch.8; S. 8.13), sollten weiterhin die Daten auf Basis des Re-Use-Konzepts verwendet werden. Für Feuerlöschmittel schlagen wir einen Entsorgungsemissionsfaktor von 10 % auf die nominale Füllmenge vor (siehe Kapitel 4.1.4).

5.5.2 Emissionen aus Container Management

Die 2006 IPCC-GL verlangen die Bestimmung von Emissionen aus Container Management von Kältemitteln (2006 IPCC-GL; V3; S.7.49) (siehe Kapitel 4.1.4.2)⁴⁹.

Diese Emissionen umfassen alle Emissionen, die bei der Verteilung von Kältemitteln aus großen 40 Tonnen-Containern in kleinere Einheiten entstehen (0,5 kg – 1 Tonne) sowie Emissionen der in den Behältern verbleibenden Restmengen (sogenannte „heels“) (2006 IPCC-GL, V3, Ch. 7, S. 7.49). Das „refrigerant container management“ ist gemäß 2006 IPCC-GL nicht nur auf den Transfer vom Kältemittelhersteller zur Erstbefüllung vor Ort zu beziehen, sondern auf den ganzen Kältemittelmarkt. Die Höhe der Emissionen aus Container Management wird mit 2-10 % des jährlichen Kältemittelmarktes angegeben. Wir schlagen vor, den Emissionsfaktor der Befüllung von Kälte- und Klimaanlage geringfügig um einen halben Prozentpunkt (0,5 %) gegenüber den alten Werten zu erhöhen, um dieser neuen Emissionsart Rechnung zu tragen.

⁴⁹ Für andere geschlossene F-Gas-Anwendungen wie Feuerlöschanlagen oder elektrische Schaltanlagen enthalten die 2006 IPCC-GL keine entsprechenden Hinweise.

6 Neue F-Gase im deutschen Inventar

6.1 Überblick

Gemäß der neuen *UNFCCC Reporting Guidelines* sind ab dem Berichtsjahr 2013 neun neue F-Gase in die nationale Berichterstattung verpflichtend aufzunehmen. Das in nachfolgender Tabelle zusätzlich aufgeführte SF₅CF₃, braucht nur freiwillig berichtet zu werden. Diese zehn Stoffe und ihre Treibhauspotentiale (GWP₁₀₀) sowie die uns bisher bekannten Anwendungsbereiche der einzelnen Gase sind in der Tabelle 23 aufgeführt.

Weiterhin behandelt dieses Kapitel einige fluorierte Stoffe, die Berichtspflichten europäischer Verordnungen unterliegen und bisher nicht unter UNFCCC berichtet wurden. Dazu zählen ungesättigte HFKW (HFKW-1234yf; HFKW-1234ze), weitere FKW (C₃F₆, C₄F₁₀; C₅F₁₂; C₆F₁₄), Perfluorpolyether (PFPMIE) und Hydrofluorether (HFE). Diese sind nicht in Tabelle 23 enthalten, da sie nicht den verbindlichen Berichterstattungspflichten im Rahmen der Emissionsberichterstattung unterliegen; sie sind aber in den entsprechenden Unterkapiteln beschrieben.

Andere fluorierte Stoffe, die bei atmosphärischen Messungen festgestellt wurden, wie etwa HFCKW-133⁵⁰ (EMPA 2013, S. 52), aber keinen Berichtspflichten unterliegen, werden nicht ausgeführt.

⁵⁰ Es wird vermutet, dass der Stoff bei der Produktion von HFKW-134a entsteht und entweder als Nebenprodukt emittiert oder als Verschmutzung in HFKW-134a enthalten ist (EMPA 2013, S. 52).

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Tabelle 23: F-Gase, die für die Berichterstattung an das Klimasekretariat neu in das F-Gas-Inventar aufzunehmen sind, mit jeweiliger chemischer Formel, GWP₁₀₀ gemäß IPCC-Sachstandsberichten und bisher bekannten Anwendungsbereichen

Substanz	Formel	GWP ₁₀₀ (TAR)	GWP ₁₀₀ (AR4)	Aktuelle und potentielle (kursiv) Anwendungsbereiche
HFKW				
HFKW-152	C ₂ H ₄ F ₂	43	53	<i>Keine Anwendung bekannt</i>
HFKW-161	C ₂ H ₅ F	12	12	<i>Kältemittel (Alternative zu R22)</i>
HFKW-236cb	C ₃ H ₂ F ₆	1.300	1.340	<i>Lösemittel</i>
HFKW-236ea	C ₃ H ₂ F ₆	1.200	1.370	<i>Hochtemperaturkältemittel in mehrstufigen Wärmepumpen und geothermischen Anlagen</i>
HFKW-245fa	C ₃ H ₃ F ₅	950	1.030	Treibmittel in der Schaumproduktion, Lösemittel, Arbeitsmittel in ORC-Anlagen, Hochtemperaturkältemittel
HFKW-365mfc	C ₄ H ₅ F ₅	890	794	Treibmittel in der Schaumproduktion, Arbeitsmittel in ORC-Anlagen, Hochtemperaturkältemittel
FKW				
FKW-216 Perfluorcyclopropan	c-C ₃ F ₆	>16.800	17.340 ⁵¹	<i>Keine Anwendung bekannt</i>
FKW-9-1-18 Perfluordecalin	C ₁₀ F ₁₈	k. A.	7.500 ⁵²	Medizinische Anwendungen, Medizin- und Kosmetikprodukte
Andere				
NF ₃ Stickstofftrifluorid	NF ₃	10.800 (geschätzt)	17.200	Halbleiterindustrie, Produktion von photovoltaischen Zellen
SF ₅ CF ₃ Trifluormethylschwefelpentafluorid	SF ₅ CF ₃		17.700	Tracergas; Nebenprodukt der Fluorpolymerherstellung von 3M

⁵¹ Minimum-GWP, das in der CRF Reporter-Software verwendet wird. Angabe in der COP Entscheidung zur Annahme der neuen ; Angabe im Vorschlag zur Überarbeitung der *UNFCCC Reporting Guidelines*: „>17.340“;

http://unfccc.int/files/meetings/warsaw_nov_2013/decisions/application/pdf/cop19_inv_rep_gdln.pdf (Juni 2013, S. 23f.); <http://unfccc.int/resource/docs/2013/sbsta/eng/l15.pdf> (S. 24) und Angabe im Vorschlag zur Überarbeitung der *F-Gase-Verordnung* (Annex II).

⁵² Minimum-GWP, das in der CRF Reporter-Software verwendet wird. Angabe in der COP Entscheidung im Vorschlag zur AnnahmeÜberarbeitung der neuen *UNFCCC Reporting Guidelines*: „> 7.500“;

http://unfccc.int/files/meetings/warsaw_nov_2013/decisions/application/pdf/cop19_inv_rep_gdln.pdf.

6.2 HFKW

6.2.1 HFKW-152

6.2.1.1 Eigenschaften und Verwendung

Das UNFCCC-Sekretariat gibt an, dass bisher keine kommerzielle Anwendung des Stoffes bekannt sei und es auch keine Anzeichen für eine künftige Produktion in größerem Maßstab gebe⁵³. Das Gas wird nicht in der Berichterstattung der aktuellen *F-Gase-Verordnung* erfasst. In der Erhebung nach *Umweltstatistikgesetz* (UStatG) wird HFKW-152 (AR4: GWP₁₀₀ = 53) seit 2010 abgefragt, aber bisher wurden keine Verbrauchsmengen gemeldet.

Da auch im Zuge dieses Vorhabens keine Verwendung von HFKW-152 in Deutschland ermittelt werden konnte, sind derzeit keine Emissionen zu berichten.

6.2.2 HFKW-161

6.2.2.1 Eigenschaften und Verwendung

Auch für HFKW-161 (AR4: GWP₁₀₀ = 12) wird vom Klimasekretariat angegeben, dass bisher keine kommerzielle Anwendung des Stoffes bekannt sei und es auch keine Anzeichen für eine künftige Produktion in größerem Maßstab gebe⁵⁴.

HFKW-161 wird von der internationalen Expertengruppe des UNEP Technology and Economic Assessment Panel (TEAP) in einem Bericht vom Mai 2012 als „allgemein geeignete“ Alternative für HFCKW-22, vor allem in heißen Klimaten, angegeben (UNEP TEAP 2012, S. 21). Das Gas ist zwar brennbar, hat aber ähnliche thermodynamische Eigenschaften wie HFCKW-22 und weist ähnliche Leistungsparameter wie HFKW-134a auf (ebd., S. 22/51). Der Bericht betont aber, dass die Einsetzbarkeit von HFKW-161 als Alternative sich derzeit noch in der Testphase befinde und daher vermutlich erst mittel- bis langfristig in größerem Umfang stattfinden kann (ebd., S. 27). Anwendungen, in denen der Einsatz von HFKW-161 als möglich erachtet wird, sind Luft-Luft-Wärmepumpen, Flüssigkeitskühlsätze und Heiz-Wärmepumpen (ebd., S. 26).

Entgegen der Einschätzungen des UNFCCC-Sekretariats wird HFKW-161 derzeit von einigen großen Herstellern im Ausland, vor allem in China, als Kältemittel für Raumklimaanlagen getestet⁵⁵. Auch in Europa haben sich Kältemittelhersteller mit der möglichen Anwendung dieses Kältemittels beschäftigt, beobachteten jedoch Zersetzung und die Entstehung von toxischen Abbauprodukten bereits bei niedrigen Temperaturen.

⁵³ http://unfccc.int/national_reports/annex_i_ghg_inventories/items/4624.php (12.02.2013).

⁵⁴ http://unfccc.int/national_reports/annex_i_ghg_inventories/items/4624.php (12.02.2013).

⁵⁵ Pers. Mitteilung von D. Colbourne (Autor des UNEP/TEAP-RTOC-Berichts): Zum Beispiel von der Firma Gree: Wu et al. 2012: Study of R161 refrigerant for residential air conditioning applications. Chinese National Engineering Research Center of Green Refrigeration Equipment, vorgestellt bei der "International Refrigeration and Air Conditioning Conference" an der Purdue Universität, Juli 2012.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Da außerdem die Sicherheitsklassifizierung nach ASHRAE zumindest im Moment noch nicht vorliegt, ist eine kommerzielle Verbreitung derzeit wenig aussichtsreich.

Im Rahmen der Erhebung klimawirksamer Gase nach dem *Umweltstatistikgesetz* wurde bisher keine Verwendung in Deutschland gemeldet. Eine eventuelle Vermarktung wird erst nach Bekanntgabe der Sicherheitsklassifizierung erfolgen können.

Für die (künftige) Verwendung von HFKW-161 in Raumklimageräten sind die gerätespezifischen Emissionsfaktoren anwendbar, die bereits vorliegen.

Derzeit müssen keine Emissionen von HFKW-161 berichtet werden, da keine Verwendung in Deutschland festgestellt werden konnte.

6.2.3 HFKW-236cb

6.2.3.1 Eigenschaften und Verwendung

Bei der Suche nach Alternativen zu FCKW wurde HFKW-236cb (AR4: $GWP_{100} = 1.340$) als möglicher Ersatz für FCKW-114 eingestuft („*especially attractive*“; US EPA 1996; US EPA 1997). Er könnte als Lösemittel eingesetzt werden (Petrov 2008). Für HFKW-236cb ist dem UNFCCC-Klimasekretariat bisher keine kommerzielle Anwendung bekannt; Anzeichen für künftige Produktion in größerem Maßstab sind nicht vorhanden⁵⁶.

HFKW-236cb unterliegt der europäischen *F-Gase-Verordnung (EG) Nr. 842/2006* (Annex I) und damit auch seit 2007 der Berichtspflicht durch Hersteller, Importeure und Exporteure von Mengen ab 1 Tonne/ Jahr. Bisher wurden keine Mengen gemeldet. Im Rahmen der Erhebung nach UStatG wird der Stoff zwar erfragt, aber bisher wurden auch hier keine Mengen gemeldet.

Da auch im Zuge dieses Vorhabens keine Verwendung von HFKW-236cb in Deutschland ermittelt werden konnte, sind derzeit keine Emissionen zu berichten.

6.2.4 HFKW-236ea

6.2.4.1 Eigenschaften und Verwendung

Ursprünglich wurde HFKW-236ea (AR4: $GWP_{100} = 1.370$) aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften, die mit denen von FCKW-114 vergleichbar sind, als Alternative zu FCKW untersucht (Beyerlein et al. 1993; US EPA 1997).

HFKW-236ea ist als Hochtemperatur-Kältemittel geeignet und kann daher in mehrstufigen Wärmepumpen (Robbi 2008) und als Arbeitsfluid zur Wärmeübertragung verwendet werden. Chen et al. (2010) nennen es als gut geeignetes Arbeitsmittel für ORC-Anlagen. Die im Rahmen dieser Studie durchgeführten Erhebungen zu F-Gasen als Arbeitsmitteln in ORC-Anlagen ergaben keine Verwendung von HFKW-236ea in Deutschland.

HFKW-236ea wird nach bisherigem Kenntnisstand weltweit bis heute nicht eingesetzt⁵⁷.

⁵⁶ http://unfccc.int/national_reports/annex_i_ghg_inventories/items/4624.php (12.02.2013).

⁵⁷ Diese Auffassung wird von US EPA geteilt: „*Not in use today.*“ (<http://www.epa.gov/ozone/geninfo/gwps.html>; 13.03.13). Siehe dazu auch: http://unfccc.int/national_reports/annex_i_ghg_inventories/items/4624.php (12.02.2013).

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

HFKW-236ea unterliegt der europäischen *F-Gase-Verordnung (EG) Nr. 842/2006* (Annex I) und damit seit 2007 der Berichtspflicht durch Hersteller, Importeure und Exporteure von Mengen ab 1 Tonne/Jahr. Bisher wurden keine Mengen gemeldet. Im Rahmen der Erhebung nach UStatG wird der Stoff zwar erfasst, allerdings wurden auch hier bisher keine Mengen ermittelt.

Da auch im Zuge dieses Vorhabens keine Verwendung von HFKW-236ea in Deutschland ermittelt werden konnte, sind derzeit keine Emissionen zu berichten.

6.2.5 HFKW-245fa

6.2.5.1 Eigenschaften und Verwendung

HFKW-245fa (AR4: $GWP_{100} = 1.030$) wurde ursprünglich als Ersatz des Ozonschicht zerstörenden HFCKW-141b auf den Markt gebracht. In Deutschland wurde es um 2004 erstmals in kommerziellem Maßstab verwendet.

Die Anwendungsbereiche von HFKW-245fa sind:

- Treibmittel in der PU-Schaumproduktion (IPCC/TEAP 1999; *2006 IPCC-GL*, V3, Ch. 7, S. 7.8);
- Lösemittel (Produkt Genesolv von Honeywell; ICF 2004; *2006 IPCC-GL*, V3, Ch. 7, S. 7.23);
- Arbeitsmittel in ORC-Anlagen (Produkt Genetron von Honeywell⁵⁸);
- Kältemittel für Hochtemperatur-Anwendungen.

HFKW-245fa unterliegt der Berichtspflicht der europäischen *F-Gase-Verordnung* für Hersteller, Importeure und Exporteure. Er wird bei der Erhebung nach UStatG abgefragt. In der bisherigen UNFCCC-Berichterstattung war seine Meldung nicht vorgesehen, sie wird aber verpflichtend durch die aktualisierten *UNFCCC Reporting Guidelines*.

6.2.5.2 Verwendungsmengen

Der Verbrauch von HFKW-245fa in Deutschland wird jährlich beim Hersteller Honeywell von Öko-Recherche für das Umweltbundesamt abgefragt. Die Informationen beziehen sich auf die Anwendungen PU-Schaumtreibmittel, Lösemittel, Kältemittel und ORC-Fluid. Bei den Angaben handelt es sich um die jährlichen Lieferungen der Fa. Honeywell, die als einzige den Stoff (in den USA) produziert, nach Deutschland. Die Daten sind vertraulich, so dass an dieser Stelle nur allgemein gesagt werden kann, dass bis 2007 der HFKW-245fa fast ausschließlich als PU-Schaumtreibmittel eingesetzt wurde. Seit 2009 spielen auch andere Anwendungen eine Rolle.

Die Arbeiten zu ORC-Anlagen im Rahmen dieses Vorhabens zeigen bis Ende 2012 einen Bestand von ca. 155,4 t HFKW-245fa als Arbeitsmittel in 19 Anlagen in Deutschland (s. Tabelle 21)⁵⁹. Die Lieferungen nach Deutschland setzten in großem Umfang bereits 2011 ein und verdoppelten sich 2012 noch einmal fast. Zu beachten ist, dass Verkaufszeitpunkt und Zeitpunkt der Erstbefüllung der ORC-Anlagen wegen langwieriger Bauarbeiten oft

⁵⁸ <http://www.honeywell-orc.com/product-information/> (07.02.2013).

⁵⁹ Diese Daten stammen nicht vom Hersteller Honeywell, sondern von den Betreibern der Anlagen. Sie können deshalb hier genannt werden.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

beträchtliche Zeit auseinander liegen und sich so quantitative Unterschiede zwischen Verkaufszahlen und Bestandsmenge ergeben.

In Bezug auf die Anwendung als PU-Schaumtreibmittel wurde im deutschen F-Gas-Inventar stets zwischen offenzelliger (Integralschaum) und geschlossenzelliger Anwendung (Hartschaum) unterschieden, so dass eine entsprechende Rekalkulation gemäß neuer CRF-Tabellen unproblematisch ist.

6.2.5.3 Emissionen

Für die Anwendung von HFKW-245fa in der **PU-Schaumproduktion** gibt es für Deutschland spezifische Emissionsfaktoren für die Herstellung und den Bestand, die sich an den Vorgaben der *2000 IPCC-GPG* orientieren. Das trifft auf offenzellige und geschlossenzellige Schaum-Anwendungen zu.

Als Emissionsfaktoren der Herstellung verwenden wir und das Umweltbundesamt generell 15 % für PU-Hartschaum und 100 % für Integralschaum. Für den Integralschaum nehmen wir totalen Treibmittelverlust im Anwendungsjahr an und folgen nicht der Empfehlung der IPCC-GL, die Herstellungsemissionen auf drei Jahre zu verteilen: 95 % im ersten Jahr und je 2,5 % im zweiten und dritten Jahr. Wir sind der Auffassung, dass der damit verbundene zusätzliche Modellierungs- und Berechnungsaufwand angesichts der bestehenden Unsicherheit über die Einsatzmengen selber keine größere Realitätsnähe erzeugt als der von uns verwendete Emissionsfaktor von 100 %. Ohnehin ist uns keine überzeugende Fachliteratur bekannt, die einen empirischen Beleg für die zweijährige Restemission von 5 % geliefert hätte.

Bis 2003 wurden für die Emissionsberichterstattung Deutschlands bei geschlossenzelligem PU-Hartschaum statt 15 % nur 10 % als Herstellungsemissionen angenommen. Da in den letzten Jahren mit fortschreitendem Einsatz von Kohlenwasserstoffen wie Pentan die mit höheren Emissionen verbundenen HFKW-Hartschaumanwendungen Spritz- und Blockschaum dominieren, halten wir die 15 % für angemessen, auch wenn sie eher die Unter- als die Obergrenze darstellen.

Als Emissionsfaktor des Bestands für PU-Hartschaum (bei Integralschaum gibt es in unserem Modell keine Bestandsemissionen) werden generell 1 % über die gesamte Lebensdauer angenommen⁶⁰.

Aufgrund der langen, auf 50 Jahre geschätzten Lebensdauer von PU-Dämmstoffen in den für Deutschland typischen Anwendungen ist die Entsorgung bisher und auf absehbare Zeit noch nicht relevant. Ein Emissionsfaktor der Entsorgung wurde daher noch nicht verwendet.

Für die Berichterstattung von Emissionen aus Schaumanwendungen sind derzeit keine Änderungen erforderlich.

Lösemittelemissionen von HFKW-245fa wurden bisher nicht berichtet. Dieses Vorgehen sollte im Berichtsjahr 2013 geändert werden, zumal die Lösemittelanwendung von HFKW-245fa (und HFKW-365mfc) an Bedeutung gewonnen hat. Ihre tatsächlichen

⁶⁰ Zwischen 1998 und 2003 wurde in Deutschland von einem Hersteller für die Produktion von PU-Sandwich-Platten mit Stahldeckschicht der HFKW-134a eingesetzt. Für diesen wurden und werden in unserem Modell als Bestands-Emissionsfaktor nur 0,5 % angenommen, da die Deckschichten das Ausgasen des Treibmittels erschweren.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Einsatzzwecke sind uns noch nicht bekannt. Bisher kennen wir als Anwendung nur die Reinigung von defekten (verkohnten) Kältekompressoren. Fest steht, dass HFKW-Lösemittel auf Basis der *2. BImSchV* (1990) nicht zur Oberflächenreinigung eingesetzt werden dürfen bzw. nur unter Ausnahmegenehmigungen.

Die Verwendung von HFKW-245fa als **Kältemittel** dürfte sich auf sog. Hochtemperaturanwendungen beziehen. Hierzu ist weiterer Forschungsbedarf erforderlich – vor allem auch, um einen Emissionsfaktor zu bestimmen. Bisher sind mögliche Kältemittlemissionen in der Berichterstattung nicht enthalten.

Emissionen von HFKW-245fa aus der Verwendung als **Arbeitsmittel in ORC-Anlagen** wurden im Zuge dieser Studie (Tabelle 22) erstmals berechnet. Angesichts der offenbar rasch steigenden Bedeutung dieser Anwendung sollten sie künftig in die Emissionsberichterstattung aufgenommen werden.

6.2.6 HFKW-365mfc

6.2.6.1 Eigenschaften und Verwendung

Wie der HFKW-245fa wurde HFKW-365mfc (AR4: $GWP_{100} = 794$) als Ersatz des Ozonschicht zerstörenden HFCW-141b auf den deutschen Markt gebracht. Er wurde aber schon zwei Jahre früher als der HFKW-245fa eingesetzt, nämlich ab 2002; genauer gesagt zur Erprobung ab 2002, kommerziell ab 2003. Der weltweit einzige Hersteller von HFKW-365mfc ist das deutsche Unternehmen Solvay Fluor & Derivate, das den HFKW in Frankreich produziert. Im Unterschied zu HFKW-245fa ist der HFKW-365mfc als Reinstoff brennbar. Um das Entzündungsrisiko bei Transport und Anwendung zu reduzieren, wird die Substanz für die Anwendung als PU-Schaumtreibmittel mit 3,5 bis 14 % (im Mittel ca. 7 %) des HFKW-227ea (ebenfalls aus der Eigenproduktion von Solvay Fluor) abgemischt. Mengenangaben in dieser Studie beziehen sich nur auf den Reinstoff selbst.

HFKW-365mfc unterliegt der europäischen *F-Gase-Verordnung (EG) Nr. 842/2006* (Annex I) und damit seit 2007 der Berichtspflicht durch Hersteller, Importeure und Exporteure von Mengen ab 1 Tonne/ Jahr. Es wird bei der Erhebung nach UStatG abgefragt. In der bisherigen UNFCCC-Berichterstattung war seine Meldung nicht vorgesehen, sie wird aber verpflichtend durch die aktualisierten *UNFCCC Reporting Guidelines*.

Die Anwendungsbereiche von HFKW-365mfc sind:

- Treibmittel in der Schaumproduktion (IPCC/TEAP 1999; *2006 IPCC-GL*, V3, Ch. 7, S. 7.8);
- Lösemittel bzw. Komponente in Lösemitteln (ICF 2004; S. 22; *2006 IPCC-GL*, V3, Ch. 7, S. 7.8);
- Arbeitsmittel in ORC-Anlagen (in Mischung mit einem perfluorierten Ether; Produkt Solkatherm) (s. Kapitel 5.3);
- Kältemittel in Hochtemperatur-Wärmepumpen.

6.2.6.2 Verwendungsmengen

Wie für HFKW-245fa erhebt Öko-Recherche die verwendeten Mengen von HFKW-365mfc durch Abfrage der jährlichen Verkaufsmengen des Herstellers, in diesem Falle der Solvay Fluor & Derivate GmbH (vertrauliche Daten). Die bei weitem wichtigste Anwendung von HFKW-365mfc/227ea ist **Treibmittel für PU-Schaum**. Die Anwendung als **Arbeitsmittel**

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

in **ORC-Anlagen** hat erst in jüngster Zeit eine gewisse Bedeutung erhalten, wengleich die entsprechende Menge im Vergleich zu HFKW-245fa noch sehr klein ist.

Während in den USA HFKW-365mfc seit vielen Jahren als Lösemittel eingesetzt wird, ist in Deutschland nicht nur die Verwendung von FCKW, sondern auch von HFKW und FKW als Lösemittel durch die *2. BImSchV* (1990) verboten worden. Es sind nur an hohe Auflagen geknüpfte Ausnahmegenehmigungen möglich, was jedoch nach unserer Kenntnis bisher zu keiner Verwendung von HFKW-365mfc geführt hat.

6.2.6.3 Emissionen

Im Öko-Recherche-Modell und im ZSE des Umweltbundesamts sind die Emissionsfaktoren für HFKW-365mfc in der **PU-Schaum-Anwendung** dieselben wie für HFKW-245fa (siehe Kapitel 6.2.5). Wir halten dieses Vorgehen für gerechtfertigt, da beide Substanzen alternativ für den gleichen Zweck eingesetzt werden.

In der Emissionsberichterstattung sind keine Änderungen für die Anwendung von HFKW-365mfc in der Schaumproduktion nötig.

Emissionen von HFKW-365mfc aus der Verwendung als **Arbeitsmittel in ORC-Anlagen** wurden im Zuge dieser Studie erstmals berechnet. Angesichts der offenbar rasch steigenden Bedeutung dieser Anwendung sollten sie auch künftig in die Emissionsberichterstattung aufgenommen werden. Wir sehen bei den Emissionsfaktoren für die ORC-Anwendung keinen Anlass, zwischen den verwendeten HFKW-Typen zu unterscheiden.

6.2.7 Ungesättigte HFKW: HFKW-1234yf, HFKW-1234ze, HFKW-1336mzz

6.2.7.1 Eigenschaften und Verwendung

In den letzten Jahren wurden ungesättigte HFKW als Alternativen zu herkömmlichen gesättigten HFKW von den Herstellern DuPont und Honeywell entwickelt und werden gegenwärtig in den Markt eingeführt (Tabelle 24). Ähnliche Produkte der F-Gas-Hersteller Arkema und Mexichem sind in der Entwicklung, aber ebenfalls erst in geringem Maße kommerziell verfügbar. Dazu zählen AFA-L1 von Arkema als Treibmittel für PU-Schaum ($GWP_{100} = 15^{61}$) und die beiden Kältemittel-Neuentwicklungen AC-5 und AC-6 für Pkw-Klimaanlagen von Mexichem (AC-5: R32/R152a/R1234ze (E); AC-6: CO₂/R134a/R1234ze (E))⁶².

HFKW-1234yf ($GWP_{100} = 4$) ist der bisher bekannteste ungesättigte HFKW. Er wurde als Ersatz für HFKW-134a in Pkw-Klimaanlagen entwickelt, da die europäische *Automobilklima-Richtlinie*⁶³ die Substitution des bisher verwendeten HFKW-134a bis 2017 erfordert.

⁶¹ Matt Ritter, Arkema: Non-Flammable LOW-GWP Blowing Agents with Improved Performance in PU Foam. Präsentation im Rahmen der Konferenz „Advancing Ozone and Climate Protection Technologies: Next Steps“, Bangkok/Thailand, 21.-22.07.2012.

⁶² Die KÄLTE+Klimatechnik, Heft 06/2013, S.15.

⁶³ RICHTLINIE 2006/40/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 17. Mai 2006 über Emissionen aus Klimaanlagen in Kraftfahrzeugen und zur Änderung der Richtlinie 70/156/EWG des Rates.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Von der Automobilindustrie wurde HFKW-1234yf etwa seit 2009 für einige Zeit als globale Lösung favorisiert, nachdem sich für die Verwendung von CO₂ als Kältemittel kein weltweiter Konsens fand. Ende 2012 wurden Forschungsergebnisse des Automobilherstellers Daimler veröffentlicht, denen zufolge beim Einsatz von HFKW-1234yf im Fahrzeug unter Praxisbedingungen an heißen Motorteilen eine Entflammung des neuen Kältemittels erfolgt. Die deutschen Hersteller einschließlich Volkswagen und BMW haben sich Mitte 2013 (wieder) für CO₂ als Kältemittel ausgesprochen. Die Verwendung von HFKW-1234yf in großem Maßstab bleibt also umstritten.

Unter der Aufsicht der Europäische Chemikalienagentur (ECHA) wird derzeit im Rahmen einer Stoffbewertung (englisch: substance evaluation) eine Neubewertung der Umweltauswirkungen von HFKW-1234yf vorgenommen⁶⁴.

Daneben wird von Honeywell auch der **HFKW-1234ze** (GWP₁₀₀ = 7) als Treibmittel in der Produktion von XPS-Dämmstoffen und für Aerosole sowie als Komponente von Kältemitteln vermarktet⁶⁵.

Kälte- und klimatechnische Anwendungsbereiche für ungesättigte HFKW (als Reinstoff und Komponente) und entsprechende Produkte werden in Tabelle 24 aufgeführt. Da sowohl HFKW-1234yf als auch HFKW-1234ze brennbar sind (HFKW-1234ze oberhalb Raumtemperatur), werden ihnen häufig unbrennbare Substanzen beigemischt. Das sind in der Regel (gesättigte) HFKW, allerdings wird die chemische Zusammensetzung solcher Blends nicht in allen Fällen bekannt gegeben. Die unerwünschte Nebenwirkung der Zugabe unbrennbarer Substanzen zu ungesättigten HFKWs ist der Anstieg des GWP₁₀₀ des Kältemittels.

HFKW-1234yf und HFKW-1234ze werden seit dem Jahr 2012 bei atmosphärischen Messungen in Europa nachgewiesen (EMPA 2013; S. 33).

HFKW-1336mzz (GWP₁₀₀ = 9,4⁶⁶) wird als Treibmittel für PU-Schaum und Spritzschaum entwickelt und derzeit getestet. Mit der Verfügbarkeit von Schaumprodukten mit dem Treibmittel HFKW-1336mzz auf dem europäischen Markt ist nach unserer eigenen Einschätzung nicht vor 2015 zu rechnen.

⁶⁴ Pressemitteilung des UBA: http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse/2012/pd12-012_reach_nimmt_massenchemikalien_unter_die_lupe.htm.

⁶⁵ Honeywell bietet als Neuentwicklung mit niedrigem GWP auch HFCKW-1233zd(E) für die Anwendung als Kältemittel, Treibmittel und Wärmeträger an (Sicherheitsdatenblatt, Honeywell, 2013). Diese Substanz (Produktname: Solstice™ 1233zd) ist ein ungesättigter HFCKW, enthält also Chlor und wird daher von uns nicht als HFKW bzw. F-Gas behandelt.

Nähere Informationen hierzu: <http://www.honeywell-solsticelba.com/wp-content/uploads/2012/07/Honeywell-Solstice-liquid-blowing-agent-technical-datasheet.pdf> (08.03.13).

⁶⁶ http://www2.dupont.com/Formacel/en_US/microsite/Formacel_1100.html.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Tabelle 24: Produkte, die ungesättigte HFKW enthalten, von den Herstellern Honeywell und DuPont, nach Anwendungsbereichen (Stand Anfang 2013)

Anwendungen	Produkte Honeywell	Produkte DuPont
Pkw-Klimatisierung	Solstice™ yf (GWP ₁₀₀ = 4) ⁶⁷	Opteon™ yf (GWP ₁₀₀ = 4) ⁶⁸
Stationäre Kälte- und Klimaanlageanwendungen	Solstice™ L-13 (Solstice ze(E)) (GWP ₁₀₀ = 6); v.a. in Neuanlagen, besonders in Chillern, CO ₂ -Kaskaden Solstice zd (GWP ₁₀₀ = <5); v.a. in Zentrifugalchillern) ⁶⁹ Solstice L-41 ⁷⁰ (GWP ₁₀₀ = <500); v.a. in Klimaanlageanlagen) ⁷¹	Opteon™ XP-10 (GWP ₁₀₀ = ca. 600) ⁷² Opteon™ DR-33: Mischung nach Gewichts-% aus 24 % HFKW-32, 25 % HFKW-125, 26 % HFKW-134a, 25 % HFKW-1234yf (GWP ₁₀₀ = 1410), nicht brennbar; v.a. R404A-Anlagen, auch Umrüstung, besonders Supermarktanlagen) ⁷³ Opteon™ DR-7: Mischung nach Gewichts-% aus 36 % HFKW-32 und 64 % HFKW-1234yf; schwer entflammbar: 2L; empfohlen für Gefriergeräte, Vitrinen, Verflüssigungssätze) ⁶⁷ Opteon™ DR-5 (GWP ₁₀₀ = ca. 500) Opteon™ DR-3 (GWP ₁₀₀ = ca. 150) (Leck et al 2011; Sorg 2012)
Hochtemperatur-WP, ORC-Anlagen, Kaltwassersätze mit Niederdruck-Technologie, Wärmeträger	HDR-14 (GWP ₁₀₀ = <10) (Honeywell Developmental Refrigerant)	Opteon™ DR-2 (GWP ₁₀₀ = ca. 10)
Aerosole	Solstice™ Propellant ^{74, 75} (HFKW-1234ze)	
XPS-Schaum Treibmittel	Solstice GBA (HBA-1) ⁷⁶ (GWP ₁₀₀ <6) ⁷⁷	

⁶⁷ <http://www.honeywell-refrigerants.com/products/solstice-refrigerants/#products> (04.03.2013).

⁶⁸ http://www2.dupont.com/Refrigerants/en_US/uses_apps/automotive_ac/SmartAutoAC/HFO-1234yf.html (04.03.2013).

⁶⁹ Mark W. Spatz: Latest Developments of Low Global Warming refrigerants for Chillers, Präsentation im Rahmen der Chillventa 2012, Nürnberg, Oktober 2012.

⁷⁰ <http://www.achrnews.com/articles/122167-honeywell-adds-solstice-l-41> (06.03.2013).

⁷¹ http://www.kka-online.info/news/kka_Honeywell_Ozonunschaedliches_Kaeltemittel_1537041.html (12.03.2013).

⁷² http://www2.dupont.com/Refrigerants/en_US/news_events/article20101014.html (04.03.2013).

⁷³ Joachim Gerstl, DuPont; Neue Niedrig-GWP-Alternativen für R404A in der Gewerbekälte; Präsentation beim Supermarkt-Symposium des ZVKKW, Darmstadt, 18.04.2013.

⁷⁴ <http://www.honeywell-solstice-propellants.com/ProductInfo/Pages/ProductInfo.aspx> (13.03.13).

⁷⁵ <http://www.epa.gov/ozone/snap/aerosol/list.html> (08.03.13).

⁷⁶ <http://www.honeywell-solsticelba.com/> (13.03.13).

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Anwendungen	Produkte Honeywell	Produkte DuPont
PU-Schaum Treibmittel	Solstice LBA (HBA-2) (GWP ₁₀₀ = <5) ⁷⁸	FEA-1100 (HFKW-1336mzz) ⁷⁹ (GWP ₁₀₀ = 8,9) nicht brennbar ⁸⁰

6.2.7.2 Verwendungsmengen und Emissionen

Der Entwurf der Neufassung der europäischen *F-Gase-Verordnung* sieht die Berichterstattung von Verbrauchsmengen von ungesättigten HFKW durch Hersteller, Importeure und Exporteure vor, nämlich HFKW-1234yf und HFKW-1234ze⁸¹.

Bei **HFKW-1234yf** führten Lieferverzögerungen 2011 und 2012 zu geringen Verbrauchsmengen als Kältemittel in Pkw-Klimaanlagen in Deutschland. Das Kältemittel wurde in Deutschland ab 2011 vorübergehend in Pkw-Klimaanlagen von etwa 700 Mercedes SL eingesetzt. Diese Fahrzeuge wurden 2012 zurückgerufen und mit R134a wieder befüllt. Außerdem wurde 2011 und 2012 HFKW-1234yf in folgenden Pkw-Modellen nach Deutschland importiert, wie unsere Recherchen ergaben:

2011:

- Mazda CX-5: 1.200 Stück (Nov – Dez)

2012:

- Mazda CX-5 : 4.800 Stück (Jan – Juni).
- Toyota Prius + : 390 Stück (Mai – Juli).
- Toyota GT86 : 80 Stück (Mai – August).
- Toyota/Lexus GS : 200 Stück (Jan-August).
- Subaru XV : 2.500 Stück (Jan-Dezember).
- Subaru BRZ : 80 Stück (Juli – Dezember).

⁷⁷ Dave Williams, Honeywell: Solstice Blowing Agents – Low Impact, High Energy Efficiency. Präsentation im Rahmen der Konferenz „Advancing Ozone and Climate Protection Technologies: Next Steps“, Bangkok/Thailand, 21.-22.07.2012.

⁷⁸ Dave Williams, Honeywell: Solstice Blowing Agents – Low Impact, High Energy Efficiency. Präsentation im Rahmen der Konferenz „Advancing Ozone and Climate Protection Technologies: Next Steps“, Bangkok/Thailand, 21.-22.07.2012.

⁷⁹ Krieger, T.M.; Johnas, C.; Roy, S.; Walter-Terrinoni, H. 2011: Low GWP Spray foam expansion agents: Why performance also matters.
http://www2.dupont.com/Formacel/en_US/assets/downloads/20120924_CPI_paper.pdf.

⁸⁰ Helen Walter-Terrinoni, DuPont: Low GWP Foam Expansion Agent Alternatives Update; Präsentation im Rahmen der Konferenz „Advancing Ozone and Climate Protection Technologies: Next Steps“, Bangkok/Thailand, 21.-22.07.2012. Andere Autoren von DuPont beziffern das GWP mit 9,4; siehe Gary Loh, Joseph A Creazzo, Mark L Robin Ph.D, Saadat A Ata: Formacel® 1100 (FEA-1100) – a Zero ODP and Low GWP Foam Expansion Agent, Präsentation im Rahmen von "Polyurethanes 2012 Technical Conference" in Atlanta, Georgia, September 24-26, 2012.

⁸¹ Die im April 2014 verabschiedete Neufassung der *F-Gase-Verordnung* beinhaltet außerdem Berichtspflichten für weitere ungesättigte HFKW und HFCKW, nämlich HFKW-1336mzz, HFCKW-1233zd, HFCKW-1233xf.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

- Hyundai i30 : 10.000 Stück (März-August).
- Kia Ce'ed : 2800 Stück (Juni – August).
- Etwa 300 weitere Fahrzeuge der Marken Cadillac, Chevrolet, Maserati u.a.

Wegen der anhaltenden Lieferschwierigkeiten von R1234yf (japanische Produktionsanlage wegen Erdbeben außer Betrieb; chinesische Anlage verzögert in Betrieb), erlaubte die EU-Kommission ab August die Weiterverwendung von R134a bis Ende 2012. Darum haben Hersteller wie Toyota, Hyundai/Kia und Mazda ab August wieder R134a in neue Anlagen gefüllt. Lediglich Subaru blieb bei R1234yf. Die Verwendung von R1234yf in größerem Maßstab setzte erst 2013 ein. Das betrifft auch die beiden Modelle deutscher Marken, nämlich den Opel Mokka (der allerdings in Korea hergestellt wird) und den BMW i3, das erste in Deutschland hergestellte Auto, das ab 2013 das neue Kältemittel erhielt.

Für die Fortschreibung dieser Liste von Pkw-Modellen, in denen HFKW-1234yf verwendet wird, schlagen wir als Quelle das Kraftfahrtbundesamt (KBA), die Autohersteller selbst und ggf. die Tagespresse vor. Für die Emissionsberichterstattung werden die gleichen jährlich ermittelten Füllmengen und Emissionsfaktoren angenommen wie für R134a.

Das Statistische Bundesamt erhebt HFKW-1234yf seit 2009 nach *Umweltstatistikgesetz* (UStatG). Die Daten wurden allerdings nicht veröffentlicht, da es in jedem Jahr weniger als drei Importeure gab. Unserer Eigenschätzung zufolge betrug die jährlich importierte Menge vor 2013 weniger als 500 kg. Erst 2013 hat sich die Menge spürbar erhöht.

HFKW-1234ze wird seit 2010 nach UStatG erfragt. Wie uns das Statistische Bundesamt für diese Studie mitgeteilt hat, waren bis 2011 noch keine Mengen gemeldet worden. Im Jahr 2012 kamen allerdings schon über 70 t auf den deutschen Markt, und zwar als Treibmittel für die Schaumherstellung. HFKW-1234ze kann als Treibmittel für Aerosole bzw. für die XPS-Schaumproduktion sowie als Kältemittel eingesetzt werden bzw. auch als Komponente von Blends (siehe Tabelle 24; Honeywell-Produkte). Allerdings sind Kältemittel-Anwendungen von HFKW-1234ze bisher noch kaum verbreitet, hinsichtlich der Verwendung als Kältemittel in Flüssigkeitskühlsätzen werden erste Erfahrungen gesammelt⁸².

Hinsichtlich der Verwendung in Produkten ist mit wachsender Bedeutung von HFKW-1234ze(E) Mengen in Schaumprodukten zu rechnen. Als Produktbeispiel sind Dämmstoff-Platten der Serie „Jackodur Plus“ des Herstellers Jackon Insulation⁸³ zu nennen, die seit 2013 in Deutschland vertrieben werden.

Außerdem soll HFKW-1234ze zunehmend in Fabrik-vorbefüllten Anlagen eingesetzt werden, etwa in Flüssigkeitskühlsätzen⁸⁴.

⁸² Erste Geräte des bisher einzigen italienischen Herstellers von Flüssigkeitskühlsätzen mit HFKW-1234ze, der Firma Geoclima, sind seit Anfang 2012 im Testbetrieb (pers. Mitteilung von Michele Variola, Geoclima, 15.06.2013).

⁸³ Katalog 2013:

http://www.jackon-insulation.com/uploads/tx_wdownloads/JACKODUR_Katalog_2013_DE.pdf.

⁸⁴ Zum Beispiel Wasserkühler des italienischen Herstellers Celli, die bisher mit R134a befüllt waren und erstmals im März 2012 auf der Mostra Convegno Expocomfort in Mailand mit HFKW-1234ze gezeigt wurden.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Da ungesättigte HFKW nicht zu den berichtspflichtigen Gasen nach UNFCCC gehören und die in Deutschland eingesetzten Mengen bisher sehr gering sind, könnten sie als „additional greenhouse gases“ in der Emissionsberichterstattung ergänzt werden, sofern die eingesetzten Mengen relevant werden. Dies sollte allerdings nicht mehr für das Berichtsjahr 2012 umgesetzt werden, sondern frühestens für das Berichtsjahr 2013.

6.3 FKW

Perfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW) werden aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften in verschiedenen Anwendungsbereichen eingesetzt. Grob können diese Anwendungsbereiche nach dem Molekulargewicht der FKW unterschieden werden:

FKW mit niedrigem Molekulargewicht (CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , $\text{c-C}_4\text{F}_8$) werden als Kältemittel und in der Halbleiterindustrie als Ätzgase eingesetzt. CF_4 (FKW-14) und C_2F_6 (FKW-116) sind außerdem Gase, die bei der Aluminiumproduktion als Nebenprodukte beim so genannten Anodeneffekt entstehen. Die Emissionen von CF_4 und C_2F_6 unterliegen schon seit längerer Zeit den Berichtspflichten an das Klimasekretariat und sind in Selbstvereinbarungen der Aluminium- und Halbleiterindustrie zur Emissionsverminderung enthalten.

C_2F_6 , C_3F_8 (FKW-218) und $\text{c-C}_4\text{F}_8$ (FKW-318; DuPont-Produktbezeichnung „Zyron 8020“) dienen in der Halbleiterindustrie zum Strukturätzen sowie zum Reinigen der Reaktionskammern nach dem Chemical-Vapour-Deposition (CVD)-Prozess und werden dabei z.T. in CF_4 umgesetzt. CF_4 wird auch in Durchlaufanlagen bei der Leiterplattenfertigung zur Bohrlochreinigung eingesetzt.

Bei Verwendung als Kältemittel werden CF_4 (Tetrafluormethan) als R14 und C_2F_6 (Hexafluorethan) als R116 bezeichnet. R116 ist in den Tieftemperatur-Blends R508A (61 %) und R508B (54 %), jeweils zusammen mit HFKW-23 (R23), enthalten. C_3F_8 (Octafluorpropan) wurde als R218 als Komponente in verschiedenen Kältemitteln verwendet, nämlich in einigen HFCKW-Blends wie R403A (20 %), R403B (39 %) und R509A (56 %), die unter dem *Montrealer Protokoll* kontrolliert werden, aber als Retrofit-Ersatz für FCKW zeitweise auch in Europa eingesetzt wurden. C_3F_8 kommt auch in HFKW-Blends wie R413A (Isceon MO 49: 9 %; Isceon 89: 9 %) zum Einsatz. Der FKW $\text{c-C}_4\text{F}_8$ (R318; Perfluorocyclobutan) wurde als Komponente des Kältemittels R405A verwendet (HFCKW-Blend).

FKW mit hohem Molekulargewicht (C_4F_{10} , C_5F_{12} , C_6F_{14} , C_7F_{16} und C_8F_{18}) werden in der Elektronik- und Halbleiterindustrie eingesetzt (Mühle et al, 2010; Ivy et al., 2012). Bei Messungen der atmosphärischen Konzentrationen von FKW wurden die höchsten Werte für FKW mit hohem Molekulargewicht in den 1980er Jahren festgestellt, seither sind sie z.T. stark rückläufig (Ivy et al., 2012).

Von C_6F_{14} und C_7F_{16} konnten bis 1984 keine Konzentrationen gemessen werden, allerdings ist seit Ende der 1980er Jahre ein deutlicher Anstieg festgestellt worden (Ivy et al., 2012). Insgesamt stehen aber nur wenige wissenschaftliche Erkenntnisse über diese Stoffe zur Verfügung.

Im Folgenden werden zunächst die beiden FKW behandelt, die neu für die UNFCCC-Emissionsberichterstattung erfasst werden müssen, nämlich Perfluorocyclopropan und Perfluordecalin. Anschließend folgen Informationen zu anderen FKW.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

6.3.1 Perfluorcyclopropan (c-C₃F₆; FKW-216)

6.3.1.1 Eigenschaften und Verwendung

Perfluorcyclopropan (GWP₁₀₀ = >17.340 gemäß 4. IPCC-Sachstandsbericht) wurde bei der Suche nach Alternativen zu FCKW als potentiell geeigneter Ersatzstoff identifiziert (Grzyll & Parrish 1992). Der Stoff ist stark brennbar und hochentzündlich.

c-C₃F₆ wird in zahlreichen Publikationen der WMO genannt (z.B. WMO 2006: Scientific Assessment of Ozone Depletion; Chapter 8). Es lassen sich kaum konkrete Informationen zu potentiellen Anwendungen finden. Das lineare Molekül C₃F₆ (Hexafluorpropen) wird als Kältemittel R1216 verwendet.

Den befragten Industrieexperten sind aus heutiger Sicht keine kommerziellen Anwendungen von Perfluorcyclopropan, auch nicht in der Halbleiterindustrie im Ausland, bekannt⁸⁵. Im Rahmen dieser Studie konnten ebenfalls keine Verwendungen in Deutschland identifiziert werden. Daher sind keine Emissionen zu berichten.

Für Emissionsberechnungen könnte grundsätzlich der GWP-Wert von 17.340 näherungsweise verwendet werden. Der Wert ">17.340" wird auch im Annex III der überarbeiteten *UNFCCC Reporting Guidelines* vom November 2013 angegeben.⁸⁶

6.3.2 Perfluordecalin (C₁₀F₁₈; PFD; FKW-9-1-18)

6.3.2.1 Eigenschaften und Verwendung

Perfluordecalin (PFD; C₁₀F₁₈; Abbildung 4) wird in zahlreichen kosmetischen und medizinischen Anwendungen eingesetzt, was durch das ursprüngliche Einsatzgebiet als FKW-basiertes Blutersatzmittel erklärt werden kann (Shine et al. 2005). Es kann in zwei Isomeren vorkommen: Als cis- und als trans-Molekül. Der Reinstoff enthält beide Isomere in etwa gleicher Konzentration.

C₁₀F₁₈ (AR4: GWP₁₀₀ = > 7.500) ist eine geruchlose, farblose, leicht flüchtige Flüssigkeit („volatile liquid“), die nur in sehr geringem Maße in Wasser löslich ist, aber Gase gut löst (Tsai 2011). Aufgrund dieser Eigenschaft wird Perfluordecalin u.a. als Trägersubstanz für Gase eingesetzt.

⁸⁵ Persönliche Auskunft von Kurt T. Werner, Business Development Manager, 3 M Electronics Markets (pers. Mitteilung, 13.03.13); Lambert Kuijpers, UNEP/TEAP (pers. Mitteilung, 13.03.13); Michael Pittroff, Solvay Fluor GmbH (pers. Mitteilung, 12.12.2012; 12.03.2013).

⁸⁶ COP19 Entscheidung zur Annahme der neuen *UNFCCC Reporting Guidelines*, S. 23 (Annex III):
http://unfccc.int/files/meetings/warsaw_nov_2013/decisions/application/pdf/cop19_inv_rep_gdln.pdf.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

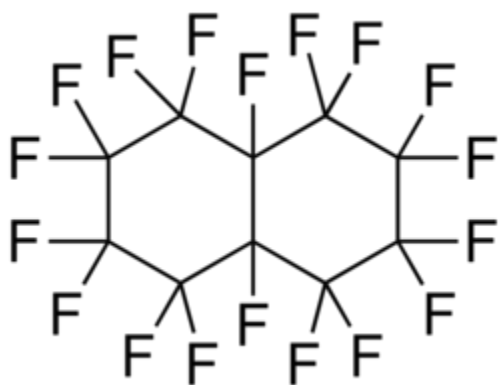


Abbildung 4: Skelettförmel von Perfluordecalin (C₁₀F₁₈)

Perfluordecalin wird unter den Produktbezeichnungen „Flutec PP6“⁸⁷ vom europäischen Hersteller F2 Chemicals vermarktet.

Die globale Produktion wird auf etwa 10 Tonnen jährlich geschätzt (Shine et al 2005). Nach Angaben des Herstellers F2 Chemicals Ltd. wird Perfluordecalin etwa seit den 1960er Jahren in geringen Mengen in Produkten eingesetzt⁸⁸. Die größten Mengen werden heute als Tracergas in der Öl- und Gasindustrie im Mittleren Osten und in Südostasien verwendet. In Europa wird Perfluordecalin in kosmetischen und medizinischen Anwendungen und Produkten eingesetzt. Die größten Absatzmärkte für die Reinsubstanz in Europa befinden sich in Deutschland und Frankreich.

In Deutschland relevant ist die Verwendung von Perfluordecalin als Reinstoff in der Medizin, vorrangig in der Augenheilkunde und in der Forschung. Perfluordecalin wird von Augenärzten in der Netzhautchirurgie innerhalb des Auges (intraokular) angewendet, insbesondere bei Netzhautablösungen, Netzhautrissen, Glaskörperproliferationen etc. Produktbeispiele: F-DecalinPLUS⁸⁹, EKOF[®]-Decalin⁹⁰, EFTIAR[®]⁹¹, RT Decalin⁹² usw.

Weiterhin kann Perfluordecalin als Reinstoff auch zur Organkonservierung während Transplantationen verwendet werden (Hardung 2008) sowie als Kontrastmittel in diagnostischen Abbildungstechniken (Magnetresonanztomographie, Ultraschall) (Hardung 2008; Tsai 2011). Nach Angaben des Herstellers F2 Chemicals sind solche Anwendungen in Europa allerdings heute auf wenige Forschungsinstitute beschränkt.

In der biotechnologischen Forschung wird Perfluordecalin als Sauerstoffträger bei der Zellkultivierung eingesetzt (z.B. Pilarek et al. 2011).

⁸⁷ <http://www.fluoros.co.uk/flutechhighperformancefluid.html> (13.05.2013).

⁸⁸ Gerry May, Sales & Marketing Manager, F2 Chemicals Ltd.; telefonische Auskunft, 04.02.2013.

⁸⁹ <http://www.fluoron.de/index.php?myID=28&sprache=de>.

⁹⁰ <http://www.ekof.de/auge.html>.

⁹¹ <http://www.dorc.nl/products.php?group=18143%2C18208%2C18403%2C18404&language=de>.

⁹² INCI: International Nomenclature of Cosmetic Ingredients.

[http://www.meditec.zeiss.de/C12576A5004C0C25/0/B86609C510FACA4DC12576C60027A096/\\$file/rt-decalin_td_ger.pdf](http://www.meditec.zeiss.de/C12576A5004C0C25/0/B86609C510FACA4DC12576C60027A096/$file/rt-decalin_td_ger.pdf).

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Daneben spielt Deutschland als Absatzmarkt für Produkte, die Perfluordecalin enthalten, eine Rolle. Als Verwendungsgebiete sind vor allem Kosmetikprodukte (Hautpflege, Nagelpflege) zu nennen, in denen es als Träger- bzw. Speichermedium für Sauerstoff genutzt wird.

Produktbeispiele: OXYDERMA Vitalisierende Feuchtigkeitscreme, OXYDERMA Sen. Nourishing Creme Anti Allergen⁹³; Biologische Tagescreme von Dr. D´Adamo⁹⁴; BeautyLine med Q10 Oxy Repair⁹⁵; Faberline Bioeffect – nährende Handcreme⁹⁶; P2 cosmetics Nail thickener gel, Calcium Gel, Base and Care Coat⁹⁷.

Gemäß der deutschen *Kosmetikverordnung* (§5a Kennzeichnung der Bestandteile) müssen die kosmetischen Inhaltsstoffe mit ihren INCI-Bezeichnungen⁹⁸ in abnehmender Reihenfolge ihres Gewichtes zum Zeitpunkt der Herstellung des kosmetischen Mittels angegeben werden. Bestandteile mit einem Gehalt bis zu 1 Prozent im Erzeugnis können in ungeordneter Reihenfolge im Anschluss an die Bestandteile mit einem Gehalt von mehr als 1 Prozent aufgeführt werden.

In der INCI-Nomenklatur werden für Perfluordecalin die kämmbarkeitsverbessernden Eigenschaften als Funktionen in kosmetischen Mitteln genannt: „Verringert oder verhindert die Verwirrung der Haare aufgrund von Veränderungen oder Schädigungen an der Haaroberfläche und verbessert so deren Kämmbarkeit.“

Weitere Einsatzgebiete können die offenen Anwendungen als Tracergas und als Wärmeträger darstellen.

Perfluordecalin wird heute als Tracergas in der Öl- und Gasindustrie in Nah- und Fernostländern verwendet. Eine Verwendung als Tracergas zur Umweltmodellierung (z.B. Grundwasser, Ozeane) ist denkbar, allerdings wird es im Sicherheitsdatenblatt als „stark wassergefährdend“ (WGK 3) eingestuft (Sigma-Aldrich 2013).

6.3.2.2 Verwendungsmengen

C₁₀F₁₈ wird gemäß Herstellerangaben seit dem Jahr 2000 nach Deutschland eingeführt. Die jährlichen Importe von C₁₀F₁₈ als Bulkware nach Deutschland wurden uns vom Hersteller F2 Chemicals, UK, vertraulich zur Verfügung gestellt. Sie sind dem Umweltbundesamt bekannt, können aber hier nicht wiedergegeben werden⁹⁹. Von

⁹³ http://die-rousseau-methode.com/wp-content/uploads/2012/03/OxyDerma-Vitalisierende-Feuchtigkeitscreme_INCI.pdf.

⁹⁴ <http://www.institut-ernaehrung-gesundheit.com/biologische-tagescreme-d-%C3%82-%C2%B4adamo-fuer-alle-blutgruppen-p-813.html>.

⁹⁵ http://www.codecheck.info/kosmetische_mittel/gesichtspflege/cremen/id_11767712/BeautyLine_med_Q10_Oxy_Repair.pro.

⁹⁶ https://faberlic.com/index.php?option=com_catalog&view=good&id=1000073473956&idseries=1000064343592&Itemid=2075&lang=de.

⁹⁷ http://www.dm.de/cms/servlet/segment/de_homepage/p2_home/p2_produkte/produkte_naegel/produkte_naegel_basispflege/91752/p2_nail_thickener_gel.html.

⁹⁸ INCI: *International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*.

⁹⁹ Es kann allerdings gesagt werden, dass die Lieferungen bisher stets weniger als 1 Tonne betragen haben.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

weiteren Herstellern in Russland, die potentiell nach Deutschland exportieren, liegen uns keine Angaben vor.

Außerdem wird Perfluordecalin in Produkten importiert, deren Mengen nicht vom Perfluordecalin-Hersteller benannt werden können.

Zur Abschätzung der in Produkten in Deutschland verwendeten Mengen wurde die Firma p2 cosmetics kontaktiert, die mit ihren Nagelpflegeprodukten die deutsche Drogeriemarktkette dm beliefert. Nach Angaben von P2 cosmetics verwendet in Europa derzeit nur ein einziger ihrer Lohnhersteller Perfluordecalin in verschiedenen Produkten, dabei liegt die Einsatzkonzentration von Perfluordecalin bei 0,1 % pro Artikel. Alle Produkte mit Perfluordecalin wurden erst 2012 auf den Markt gebracht. Die in Deutschland abgesetzten Mengen der fraglichen Produkte bzw. des enthaltenen C₁₀F₁₈ wurden angefragt und vertraulich zur Verfügung gestellt. Sie sind dem Umweltbundesamt bekannt, können aber hier nicht wiedergegeben werden.

Die Verkaufsmengen dieser Nagelpflegeprodukte können sich ab 2013 wieder stark verändern, da mehrmals jährlich das angebotene Sortiment verändert wird, um neue Kosmetiktrends vorzustellen.

6.3.2.3 Emissionen

Bei allen beschriebenen Anwendungen von Perfluordecalin ist von vollständigen Emissionen aufgrund der raschen Verdampfung dieses Stoffes auszugehen. Dies findet sich auch in den *2006 IPCC-GL*, die von Emissionen innerhalb eines Jahres nach Kauf der FKW ausgehen. Es wird empfohlen, folgende Formel zur Berechnung der „prompten Emissionen“ heranzuziehen (*2006 IPCC-GL*, V3, Ch. 8, S. 8.32, Equation 8.23):

$$\text{Emissions in year } t = (0.5 \times \text{Amount Sold in year } t) + (0.5 \times \text{Amount Sold in year } t-1).$$

Die Emissionen werden auf Basis dieser Formel errechnet, wobei Kosmetikprodukte mit Perfluordecalin erst 2012 auf den Markt gekommen sind.

Für die Emissionsberichterstattung ergibt sich, dass für den Zeitraum 2000 – 2011 (2000: erstmalige Verwendung von Perfluordecalin als Bulk-Ware) Emissionen aus dem Verbrauch von Perfluordecalin in medizinischen Anwendungen nachgemeldet werden müssen.

Für die Berichtsjahre ab 2012 sind zusätzlich Emissionen von Perfluordecalin aus Kosmetikprodukten zu beachten.

6.3.3 Hexafluorbutadien (C₄F₆, Sifren®)

6.3.3.1 Eigenschaften und Verwendung

Hexafluorbutadien unterliegt bisher keinen Berichtspflichten.

C₄F₆ ist ein Nebenprodukt der Fluorpolymerforschung und fällt als Rohgas an. Es wird als Nachfolgestoff für C₂F₆ und CF₄ zur Verwendung als Ätzgas in der Halbleiterindustrie und der Nanotechnologie angeboten und steht nur in begrenzten Mengen zur Verfügung.

In den *2006 IPCC-GL* wird darauf verwiesen, dass im 3. IPCC-Assessment Report kein GWP-Wert für C₄F₆ angegeben wurde (Overview, Seite 7). Auch im 4. IPCC-Sachstandsbericht findet sich keine Angabe.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Der einzige europäische Hersteller ist Solvay Solexis¹⁰⁰ in Italien, weitere Hersteller sind in Japan ansässig. In Deutschland beträgt der jährliche Absatz nach unserer Eigenschätzung maximal 5 t. Über den Verwendungszweck konnten wir keine Angaben erhalten. Gemäß ZVEI wird C₄F₆ in der deutschen Halbleiterindustrie nicht verwendet. Daher sind keine Emissionen zu berichten.

6.3.4 C₄F₁₀ (FKW-3-1-10; FKW-410; Perfluorbutan; Decafluorbutan)

C₄F₁₀ unterliegt den Berichtspflichten gemäß *UNFCCC Reporting Guidelines, F-Gase-Verordnung* und *Monitoring Mechanism Regulation* (siehe Kapitel 0).

Der Verbrauch von C₄F₁₀ (SAR: GWP₁₀₀ = 7.000; AR4: GWP₁₀₀ = 8.860) wird vom European Fluorocarbons Technical Committee (EFCTC) in Europa auf ca. 5 Tonnen/Jahr geschätzt¹⁰¹, vor allem in physikalischen Forschungsinstituten (Fromme et al. 2006; S. 4).

6.3.4.1 Eigenschaften und Verwendung

Der Stoff kann grundsätzlich in folgenden Anwendungen eingesetzt werden:

Feuerlöschmittel: Die *2006 IPCC-GL* nennen die Verwendung „Fire Suppression and Explosion Protection“ (*2006 IPCC-GL*, V3, Ch. 7, S. 7.8) als einziges Anwendungsgebiet für Perfluorbutan. C₄F₁₀ wird von der Firma 3M hergestellt und unter der Produktbezeichnung CEA-410 vermarktet. Im Zuge der Beschränkungen von Halonen als Feuerlöschmittel wurde C₄F₁₀ in den 1990er Jahren verwendet, in den USA wurde es als Alternative zu Halon-1301 im Rahmen des SNAP-Programms zugelassen¹⁰². Auch eine ältere, aus dem Jahr 2003 stammende Studie im Auftrag des UBA nennt C₄F₁₀ noch als „akzeptablen Halonersatzstoff für eine vollständige Raumflutung in Löschanlagen“ (Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt 2003; S. 9).

Die Firma 3M lieferte CEA-410 bis Mai 1999 auch für Neuanlagen nach Europa, danach nur noch für Nachfüllzwecke. Bis dahin hatte 3M nach eigenen Angaben "nicht mehr als 40 Tonnen" nach Europa importiert¹⁰³ - die Hälfte für Anbieter von Feuerlöscheinrichtungen in den Niederlanden, Großbritannien, Italien und Deutschland, die andere Hälfte nach Osteuropa¹⁰⁴. Nach Angaben von 3M gegenüber Öko-Recherche im Jahr 2003 gelangten maximal 5 % jener 20 t nach Deutschland, was 1 t entspricht¹⁰⁵. Selbst wenn diese Angaben für Deutschland untertrieben waren, dürfte die bis 2000 in

¹⁰⁰ http://www.solvaychemicals.com/EN/products/Fluor/Fluorinespecialties/Sifren_%C2%AE46.aspx.

¹⁰¹ <http://www.fluorocarbons.org/chemical-families/pfcs/pfc-products-applications/perfluorobutane-3-1-10-c4f10-applications> (19.03.13).

¹⁰² <http://www.epa.gov/ozone/snap/fire/lists/flood.html>; (12.03.13).

¹⁰³ Schwarz, W. & Harnisch, J.: Costs and the impact on emissions of potential regulatory framework for reducing emissions of hydrofluorocarbons, perfluorocarbons and sulphur hexafluoride. For the European Commission (DG Environment), 2003, p. 49.
http://europa.eu.int/comm/environment/climat/pdf/ecofys_oekorecherchestudy.pdf.

¹⁰⁴ Im Zuge der Emissionsberichterstattung an das Klimasekretariat wurde C₄F₁₀ von Polen (bis 2001) und Spanien gemeldet.

¹⁰⁵ Öko-Recherche: Fachgespräch mit Peter Breloer (3M Deutschland GmbH) in Frankfurt am 21.09.2002 (Aufzeichnung im Öko-Recherche-Archiv).

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Deutschland installierte Menge 2-3 t nicht überschritten haben. Es ist kaum anzunehmen, dass die Anlagen heute noch in Betrieb sind.

In der EU ist die Verwendung von FKW in Feuerlöschmitteln für Neuanlagen seit Juli 2007 durch die *F-Gase-Verordnung* verboten.

Halbleiterindustrie: Daneben ist für C_4F_{10} die Anwendung als Ätzgas in der Halbleiterindustrie möglich (Ivy et al. 2012), und zwar nicht zum Strukturätzen, sondern in der Kammerreinigung. In Deutschland ist bisher keine Verwendung bekannt. C_4F_{10} ist bisher auch nicht in der Selbstverpflichtung der Halbleiterindustrie enthalten.

Wärmeüberträger / Radiatorgas in Teilchendetektoren: Wissenschaftliche Veröffentlichungen deuten auf eine Verwendung in Teilchendetektoren hin¹⁰⁶. In der Teilchenphysik geht es um die Identifikation von Grundbausteinen der Materie. Zur Teilchenidentifikation werden verschiedene Messungen getätigt und deren Ergebnisse miteinander kombiniert. Wichtige Erkenntnisse lassen sich von der Bestimmung der so genannten Cherenkov-Strahlung (oder Tscherenkow-Strahlung) in einem dielektrischen Medium gewinnen: Die Lichtgeschwindigkeit in einem Medium ist geringer als im Vakuum, und Teilchen können in einem Medium schneller sein als das dortige Licht. Wenn sich ein geladenes Teilchen (wie Elektronen oder Protonen) schneller als die Lichtgeschwindigkeit des Mediums bewegt, sendet es Cherenkov-Strahlung aus, mit einem Öffnungswinkel, der proportional zur Geschwindigkeit ist.

Moderne Messgeräte zur Bestimmung der Cherenkov-Strahlung enthalten eine dielektrische Substanz (Radiator), ein System zur Bündelung der Cherenkov-Strahlung und einen Photodetektor zur Erkennung der Cherenkov-Strahlung. Sie sind meist ringförmig gebaut und werden daher als Ring Imaging Cherenkov-Detektoren bezeichnet (RICH-Detektoren).

C_4F_{10} kann, genau wie das ebenfalls in dieser Studie betrachtete C_6F_{14} , als Radiatorsubstanz eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Studie wurde eine Befragung von verschiedenen Forschungseinrichtungen mit Teilchendetektoren durchgeführt. Dabei wurden Experten folgender Forschungsanlagen um Auskunft zur Verwendung von C_4F_{10} gebeten:

- Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR),
- Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie GmbH Berlin (HZB),
- Physikalische-Technische Bundesanstalt (PTB),
- MPI-Kernphysik Heidelberg,
- INT Institut für Naturwissenschaftlich- Technische Trendanalysen,
- Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY) Hamburg,
- Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI),
- Universität Augsburg,
- Universität München,
- Universität Bochum.

¹⁰⁶ <http://dirac.web.cern.ch/DIRAC/note/note0803.pdf>.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Es wurden keine Verwendungsmengen von C₄F₁₀ in Deutschland festgestellt, so dass auch keine Emissionen berichtet werden müssen. Die Emissionen aus Feuerlöscheinrichtungen Ende der 1990er/Anfang der 2000er Jahre werden für die Bildung einer Zeitreihe als zu gering und unsicher eingeschätzt.

6.3.5 C₅F₁₂ (FKW-4-1-12; n-Perfluorpentan)

In den Berichterstattungspflichten sind weitere FKW mit hohem Molekulargewicht genannt, nämlich C₅F₁₂ und C₆F₁₄. Die beiden Stoffe C₅F₁₂ und C₆F₁₄ zeichnet aus, dass sie bei Raumtemperatur flüssig und nicht brennbar sind.

Es handelt sich bei diesen Stoffen um Spezialchemikalien, die nur in der Industrie eine Rolle spielen.

6.3.5.1 Eigenschaften und Verwendung

C₅F₁₂ (AR4: GWP₁₀₀ = 9.160) wird unter der Produktbezeichnung FC-87 vermarktet. Es wird von der Firma 3M in Belgien hergestellt – offenbar in sehr geringen Mengen¹⁰⁷ - und kann in verschiedenen Anwendungen eingesetzt werden (Fluorinert™ Electronic Liquids):

Lösemittel zur Präzisionsreinigung und in der Elektronikindustrie: C₅F₁₂ wurde Ende der 1980er und in den frühen 1990er Jahren als Alternative zu FCKW-113 eingeführt (TEAP/IPCC 1999; IPCC/TEAP 2005, S. 389). Im amerikanischen SNAP-Programm wird er mit Einschränkungen als Alternative zu FCKW-113 genannt¹⁰⁸.

In Deutschland spielen allerdings aufgrund des frühen Verbots von FCKW-113, HFCKW-141b und 1,1,1-Trichlorethan im Jahre 1993 und der Regelung durch die *2. BImSchV*¹⁰⁹ fluorierte Medien in der Präzisionsreinigung nur eine geringe Rolle. Es haben sich in den 1990er Jahren wässrige Reiniger und organische Lösemittel durchgesetzt. Uns ist keine Lösemittel-Anwendung des C₅F₁₂ in Deutschland bekannt.

Kontrastmittel in medizinischen Abbildungstechniken: C₅F₁₂ (Perflenapent; Perfluorpentan PFP; Dodecafluorpentan DDFP) absorbiert elektromagnetische Strahlung und ist daher für Bildgebungstechniken als Kontrastmittel, vor allem zur Darstellung des Blutflusses, in der medizinischen Fachliteratur beschrieben¹¹⁰ (Schlottmann 2001; Hoppe 2004). Das Produkt EchoGen des amerikanischen Herstellers SONUS wurde zwar 1998 für den europäischen Markt zugelassen¹¹¹, aber bereits 2001 wurde die Zulassung wieder

¹⁰⁷ Im belgischen Inventarbericht (CRF Table 2(II).E) wurden für 2010 Emissionen von nur 0,003 t (3 kg) an C₅F₁₂ aus der Produktion angegeben.

¹⁰⁸ US EPA: <http://www.epa.gov/ozone/snap/solvents/lists/electron.html> und <http://www.epa.gov/ozone/snap/solvents/lists/precisio.html> (08.03.13). Der Einsatz von FKW wird auf Spezial- und Präzisionsanwendungen eingeschränkt, für die keine andere Alternative festgestellt werden konnte („Acceptable for high-performance, precision-engineered applications only where reasonable efforts have been made to ascertain that other alternatives are not technically feasible due to performance or safety requirements.“).

¹⁰⁹ *BImSchV: Bundes-Immissionsschutzverordnung*, http://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_26/.

¹¹⁰ <http://embl-ebi.org/chebi/chebiOntology.do?treeView=true&chebiId=CHEBI:39428>, <http://fluoromed.com/products/perfluoropentane.html> (18.03.2013).

¹¹¹ <http://www.thepharmaletter.com/file/44422/first-approval-for-sonus-echogen.html>.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

eingezogen. Das Produkt war nicht vermarktet worden¹¹². Außerhalb der medizinischen Forschung in Europa hat der Stoff als Kontrastmittel nach unseren Erkenntnissen in Deutschland bisher keine größere Rolle gespielt.

Wärmeüberträger: FKW-Flüssigkeiten wurden bereits Anfang der 1950er Jahre als Wärmeüberträger eingesetzt, damals vor allem zur Kühlung von Militärelektronik. Seit den 1970er Jahren werden sie gewerblich genutzt, zunächst zur Durchführung von Wärmeprüfungen und zur Kühlung von Supercomputern, Lasergeräten etc. Anfang der 1990er Jahre wurden flüssige FKW erstmalig in der Halbleiterfertigung als Wärmeträger eingesetzt, um die Temperaturen von Bauteilen in verschiedenen Instrumenten wie Ätzgeräten und automatischen Prüfanlagen zu kontrollieren (Tuma & Tousignant 2001). Aufgrund ihrer hohen Wärmeübertragungskoeffizienten werden sie in Anwendungen mit großen Unterschieden der Betriebstemperatur eingesetzt, wo Wasser nicht in Frage kommt, etwa in der Elektronikindustrie (US EPA 2004).

In Deutschland wurde die Verwendung als Wärmeüberträger in einer ORC-Anlage im Zeitraum von 2003 bis 2010 festgestellt (siehe Kapitel 5.3).

6.3.5.2 Verwendungsmengen und Emissionen

In der Erhebung des Statistischen Bundesamtes gemäß *Umweltstatistikgesetz* wird der FKW C₅F₁₂ abgefragt, aber bisher wurden nach Information aus dem Statistischen Bundesamt keine Mengen gemeldet.

C₅F₁₂ wurde von 2003 bis 2010 als Arbeitsfluid zur Wärmeübertragung in der ORC-Anlage in Neustadt-Glewe verwendet (Füllmenge 450 kg; Anlage 2010 geschlossen; siehe Kapitel 5.3). Die entstandenen Emissionen werden in der Unterquellgruppe "2.F.9 Other areas" (alte GL) bzw. "2.G.4 – other product manufacture and use - other" (neue GL) berichtet.

Weitere Verwendungen von C₅F₁₂ in Deutschland konnten nicht ermittelt werden. Daher sind nur die C₅F₁₂-Emissionen aus der Anwendung in ORC-Anlagen für die Jahre 2003-2010 zu berichten.

6.3.6 C₆F₁₄ (FKW-5-1-14; Perfluorhexan)

6.3.6.1 Eigenschaften und Verwendung

C₆F₁₄ (AR4: GWP₁₀₀ = 9.300) wird auch unter dem Produktnamen FC-72 vermarktet. Der FKW wird in Europa von der Firma 3M in Belgien hergestellt¹¹³ und kann in verschiedenen Anwendungen eingesetzt werden (Fluorinert™ Electronic Liquids):

Lösemittel zur Präzisionsreinigung und in der Elektronikindustrie: Wie auch C₅F₁₂ wurde C₆F₁₄ Ende der 1980er und in den frühen 1990er Jahren als Alternative zu FCKW-113 eingeführt (TEAP/ IPCC 1999; IPCC/TEAP 2005, S. 389). Im amerikanischen SNAP-Programm wird Perfluorhexan mit Einschränkungen als Alternative zu FCKW-113

¹¹² http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Public_statement/2009/12/WC500018334.pdf.

¹¹³ Im belgischen Inventarbericht wurden für 2010 Emissionen von 6,9 Tonnen an C₆F₁₄ aus der Produktion angegeben (CRF Table 2(II).E). Unserer Eigenschätzung zufolge dürfte die jährliche Produktionsmenge von C₆F₁₄ in Europa (3M in Belgien) zwischen 50 und 100 t betragen. Auf dem europäischen Markt dürfte diese Chemikalie zu gleichen Teilen als Lösemittel bzw. als Flüssigkeit zur Wärmeübertragung in der Halbleiterindustrie eingesetzt werden.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

genannt¹¹⁴. Auch die *2006 IPCC-GL* nennen für C₆F₁₄ die Anwendung als Lösemittel (*2006 IPCC-GL*, V3, Ch. 7, S. 7.8). Diese Anwendung hat global seit Mitte der 1990er Jahre an Bedeutung verloren, da zunehmend Stoffe mit geringerem Treibhauspotential eingesetzt wurden (UNEP 2007, S. 43).

Feuerlöschmittel: C₆F₁₄ kann in tragbaren Feuerlöschgeräten verwendet werden (IPCC/TEAP 2005; S. 374) und wurde als Alternative zu Halon-1211 in den USA im Rahmen des SNAP-Programms zugelassen¹¹⁵. Es wurde vom Hersteller 3M unter der Produktbezeichnung CEA-614 („Clean Extinguishing Agent“) auch in Europa vermarktet. In der EU spielte C₆F₁₄ für tragbare Feuerlöschgeräte allerdings keine Rolle. Abnehmer kleiner Mengen gab es nur in Osteuropa. Dorthin wurden nach Angaben von 3M aus dem Jahr 2003 im Jahr 2000 etwa 1,7 t verkauft. Im Jahr 2002 war es noch 1,0 t gewesen¹¹⁶.

Es konnte im Rahmen dieses Vorhabens keine Verwendung von C₆F₁₄ als Feuerlöschmittel in Deutschland festgestellt werden.

Wärmeüberträger: Wie oben bereits erwähnt, wurden FKW-Flüssigkeiten schon Anfang der 1950er Jahre als Wärmeträger eingesetzt, damals vor allem zur Kühlung von Militärelektronik.

Mit Beginn der Produktion von Halbleitern in großem Maßstab nahm die Verwendung von C₆F₁₄ in der Halbleiterindustrie stark zu, zunächst in den USA, dann auch in Europa, wo es in Wettbewerb mit anderen fluorierten Wärmeüberträgern (PFPMIE) trat. Der Einsatz von C₆F₁₄ als Wärmeübertragungsflüssigkeit geschieht hauptsächlich in besonderen Kühleinheiten (Fachausdruck: TCU - Thermal Control Units) für die Waferproduktion und außerdem bei den automatischen Tests fertiger Chips (ATE – Automated Test Equipment). Siehe dazu die qualitative Beschreibung sowie quantitative Mengenabschätzung in Kapitel 6.6 dieser Studie.

In der Teilchenphysik kann C₆F₁₄ wie auch C₄F₁₀ (siehe Kapitel 6.3.4) zur Wärmeübertragung in einer dünnen Schicht (wenige mm) als Radiator-Substanz in Teilchendetektoren zur Bestimmung des Cherenkov-Effekts verwendet werden. Wichtigster Anwender von C₆F₁₄ in Europa ist das CERN, die europäische Nuklearforschungsorganisation, deren Messanlagen entlang der schweizerisch-französischen Grenze erbaut wurden^{117,118}. Im Rahmen dieser Studie wurde durch eine

¹¹⁴ US EPA: <http://www.epa.gov/ozone/snap/solvents/lists/electron.html> und <http://www.epa.gov/ozone/snap/solvents/lists/precisio.html> (08.03.13).

Der Einsatz von FKW wird auf Spezial- und Präzisionsanwendungen eingeschränkt, für die keine andere Alternative festgestellt werden konnte („Acceptable for high-performance, precision-engineered applications only where reasonable efforts have been made to ascertain that other alternatives are not technically feasible due to performance or safety requirements.“).

¹¹⁵ <http://www.epa.gov/ozone/snap/fire/lists/stream.html> (12.03.13),
<http://www.epa.gov/ozone/snap/fire/lists/stream.html> (12.03.13).

¹¹⁶ Schwarz, W. & Harnisch, J., ebenda.

¹¹⁷ http://aliceinfo.cern.ch/Public/en/Chapter2/Chap2_HMPID-en.html (18.3.13).

¹¹⁸ 3M: Industrial – das 3M Kundenmagazin für Industrie und Gewerbe; S.10, Mai 2012.
http://solutions.3mschweiz.ch/3MContentRetrievalAPI/BlobServlet?lmd=1337087279000&locale=de_CH&assetType=MMM_Image&assetId=1319228420564&blobAttribute=ImageFile (18.03.13).

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Befragung von Experten verschiedener Forschungseinrichtungen untersucht, ob C_6F_{14} in Deutschland in Teilchendetektoren eingesetzt wird. Die Verwendung von FKW in Teilchendetektoren wurde jedoch von keinem der Befragten bestätigt. Eine Verwendung außerhalb der Halbleiterindustrie ist uns daher in Deutschland nicht bekannt.

6.3.6.2 Verwendungsmengen

In Deutschland wird C_6F_{14} als **Lösemittel in der Gummi- und Kunststoffindustrie** eingesetzt und durch vertraulich mitgeteilte Mengendaten aus der Erhebung nach *Umweltstatistikgesetz* bestätigt.

Für die Verwendung als **Wärmeüberträger in der Halbleiterindustrie** haben wir für 2012 eine Verwendung von etwa 11 t an C_6F_{14} abgeschätzt (weitere Daten zur Zeitreihe zusammen mit den anderen Wärmeüberträgern in Kapitel 6.6.3.9 und Tabelle 32).

6.3.6.3 Emissionen

Bei der Verwendung als Lösemittel ist von einem Emissionsfaktor von 100 % des jährlichen Verbrauchs auszugehen.

Bei der Verwendung als Wärmeübertragungsflüssigkeit nehmen wir eine Emissionsrate von 10 % auf den Bestand an (siehe Kapitel 6.6.3). Die Emissionen werden dort für 2012 auf 1,1 t geschätzt.

6.3.7 Andere FKW

Weitere FKW, die als Tracergas Anwendung finden, unterliegen derzeit keinen Berichtspflichten. In Deutschland werden nach derzeitigem Kenntnisstand in sehr geringen Mengen die Stoffe PMCH (Perfluormethylcyclohexan), PMCP (Perfluormethylcyclopentan) und m-PDMCH (Perfluor-1,3-dimethylcyclohexan) eingesetzt¹¹⁹. Für die Emissionsberichterstattung besteht derzeit kein Handlungsbedarf, um diese Stoffe aufzunehmen.

¹¹⁹ Willigert Raatschen, TracerTech Gesellschaft für Spurengastechnik mbH, 88090 Immenstaad. Schreiben an Öko-Recherche 28.06.2012 und 04.07.2012.

6.4 Stickstofftrifluorid (NF₃)

6.4.1 Eigenschaften und Verwendung

Die weltweite Produktion von NF₃ (IPPC-AR4: GWP₁₀₀ = 17.200) wird auf mindestens 6000 t/a geschätzt. Fast 5000 t/a werden für die LCD-Produktion in Korea, Taiwan und Japan eingesetzt.

In Deutschland, wo keine LCD-Fertigung stattfindet, wird NF₃ in zwei Anwendungen verwendet:

- in der Halbleiterindustrie und
- in der Produktion von Silizium-Dünnschicht-Solarzellen, die etwa 5-10 % der Gesamtproduktion von Solarzellen ausmachen.

In beiden Anwendungen wird das Gas zur Kammerreinigung benutzt. Nach der plasmaunterstützten Beschichtung von Silizium auf ein Substrat (Wafer) in sogenannten CVD-Kammern müssen diese sowie die Warenträger von überschüssigem Silizium befreit werden. Diesen Zweck erfüllt das hochreaktive Fluor, das sich von fluorierten Gasen wie NF₃, SF₆, CF₄, C₂F₆ abspaltet und mit Silizium verbindet. In der Halbleiterfertigung werden dafür zur Zeit außer NF₃ mindestens sechs weitere fluorierte Gase benutzt; in der Photovoltaik-Industrie (PV-Industrie) kommen bisher nur SF₆ und NF₃ vor. Der Unterschied zwischen Halbleiter- und PV-Industrie liegt vor allem in den Dimensionen der Kammern: Während die Wafer in der Halbleiterindustrie Durchmesser von ca. 30 cm aufweisen, sind die Wafer in der PV-Industrie viel größer – mit Durchmessern bis zu 2,5 Meter und mehr.

6.4.2 Anwendung in der Halbleiterindustrie

Im Rahmen der Selbstverpflichtung der Halbleiterhersteller mit Produktionsstätten in der Bundesrepublik Deutschland von 2001 werden vom ZVEI jährlich die Einkaufsmengen von NF₃ bei seinen Mitgliedsfirmen erhoben (Repräsentationsgrad nach Auskunft des Fachverbands Electronic Components and Systems im ZVEI: 95 %) und entsprechend einer der Tier 2 Good Practice Berechnungsmethoden in absolute Emissionen umgerechnet¹²⁰. Deren Zeitreihe liegt ab 1995 vor¹²¹. Sie wird in Tabelle 25 dargestellt.

Für die Jahre davor hatte Öko-Recherche in einer Studie für das Umweltbundesamt im Jahr 1996 den Jahresverbrauch sowie die Emissionen ab 1990 ermittelt¹²². Der Einsatz von

¹²⁰ Der ZVEI teilt nur die von den Anwenderfirmen ermittelten Emissionen mit, und zwar dem BMU, dem UBA und dem BMWi.

¹²¹ ZVEI 2011: Abschlussbericht zur Selbstverpflichtung der Halbleiterhersteller mit Standorten in der Bundesrepublik Deutschland zur Reduzierung der Emissionen bestimmter fluorierter Gase. Arbeitskreis Umweltschutz und Arbeitssicherheit in deutschen Halbleiterfertigungen, Frankfurt, November 2011.

¹²² Öko-Recherche: Aktuelle und künftige Emissionen treibhauswirksamer fluorierter Verbindungen in Deutschland, Forschungsbericht 106 01 074/01 für das Umweltbundesamt, Dezember 1996, S. 133 ff. Die Einsatzmengen stiegen von 1 t im Jahr 1990 auf 3 t im Jahr 1995. Die Emissionen waren aufgrund nachgeschalteter Abgasreinigung in dieser Zeit relativ hoch – mit Raten von 40 % bis 20 %. Heute sind die Emissionsraten viel niedriger. Nach unserer Eigenschätzung betragen sie maximal 3-5 %.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

NF₃, das von den Firmen Air Products aus USA und Mitsui aus Japan geliefert wurde, hatte erst Ende der 1980er Jahre in Deutschland begonnen. Die weltweit führenden Hersteller plasmagestützter CVD-Kammer-Anlagen Applied Materials und Novellus hatten die Reinigung mit NF₃ zur Serienreife entwickelt und unter dem Namen "Remote Plasma Clean" bzw. "Microcleans" auf den Markt gebracht. NF₃ weist, u.a. wegen der Vorspaltung ("upstream") vor der Zufuhr in die Kammer, von den fluorierten Verbindungen in der Halbleiterindustrie die höchsten Umsetzungsraten im Plasma auf, da seine Zersetzungsprodukte nicht wieder rückreagieren (rekombinieren). Der Standardwert der *2006 IPCC Guidelines* (default emission factor for PV manufacturing) für nicht umgesetztes NF₃ in CVD-Kammern beträgt 0,3¹²³: Das bedeutet, dass 70 % der Zufuhr im Prozess zerstört werden. Nicht umgesetztes NF₃ wird in nachgeschalteten Abgasanlagen zerstört, und zwar bis auf eine Restmenge, die in die Umwelt emittiert. Die Emissionswerte für 1990 bis 1994 sind ebenfalls in Tabelle 25 enthalten. Sie sind deutlich höher als die Werte der nachfolgenden Jahre, was mit der Installation von nachgeschalteten ("downstream") Abgassystemen zu erklären ist.

Tabelle 25: NF₃-Emissionen der deutschen Halbleiterindustrie 1990-2012 (metrische Tonnen)

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
NF ₃	0,4	0,5	0,5	0,55	0,6	0,143	0,195	0,212	0,205	0,181	0,241	0,211

Forts.

2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
0,330	0,524	0,617	0,933	1,510	0,467	0,513	0,291	0,452	0,559	0,567

Die Emissionen sind bis 1994 aufgrund steigender Einsatzmengen angestiegen und aufgrund der Installation von Abgasreinigungsanlagen danach deutlich gesunken. Sie haben zwischen 1995 und 2012 von 143 kg auf 567 kg zugenommen, lagen aber 2012 unter dem Höchstwert von 1.510 kg aus dem Jahr 2006.

Die Verbrauchsmengen der Halbleiterhersteller bleiben unveröffentlicht; nach unserer Eigenschätzung dürfte der Jahresverbrauch in Deutschland zurzeit bei ca. 10 t liegen

6.4.3 Anwendung in der Produktion photovoltaischer Zellen

Während NF₃ in der Halbleiterindustrie zur Reinigung von CVD-Kammern bereits seit Ende der 1980er Jahren eingesetzt wird (und in Asien seit 2000 in großem Umfang bei der Herstellung von Flachbildschirmen), kommt NF₃ in der deutschen Photovoltaik-Industrie erst seit 2006 zum Einsatz. Öko-Recherche hat zur Solarindustrie 2009 im Auftrag des UBA eine Studie mit Abschätzung der Verbrauchsmengen und der Emissionen von NF₃ (und SF₆) erstellt¹²⁴. Mit dem raschen Wachstum der Si-Dünnschicht-

¹²³ *2006 IPCC Guidelines*, Volume 3, Chapter 6: Electronics Industry Emissions, Table 6.5.

¹²⁴ Öko-Recherche (Winfried Schwarz): SF₆ und NF₃ in der deutschen Photovoltaik-Industrie. Inventarverbesserung 2008 – Verbesserung und Ergänzung der Daten für die nationale Emissionsberichterstattung gemäß Klimarahmenkonvention in der Quellgruppe Photovoltaik (2.F.8.h),

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Technologie ab 2006 nahm der Verbrauch von NF_3 sprunghaft zu, zumal NF_3 seit 2008 SF_6 in allen neu gebauten Produktionslinien ersetzt hat. Der NF_3 -Jahresverbrauch stieg von 2006 bis 2008 von 2,7 t auf 30 t. Zwischen 2003 und 2008 war SF_6 das einzige fluoridierte Reinigungsgas gewesen, dessen Einsatzmengen zwischen 2003 und 2008 von 1,8 t auf 58 t angestiegen waren.

Ein Vorzug von NF_3 gegenüber SF_6 ist die hohe Umsetzungsrate im Plasma, die zu einer Senkung der Reinigungszeit und damit der Kosten beiträgt, was die höheren Kosten des Gases¹²⁵ ausgleichen kann. Bei gleicher Einsatzmenge und gleichen Abgasbedingungen führt die hohe Umsetzung zu deutlich weniger klimawirksamen Emissionen als bei der Verwendung von SF_6 . Lange Zeit wurde als weiterer Vorzug das relativ niedrige GWP von NF_3 angesehen, das der IPCC im zweiten Sachstandsbericht von 1995 (SAR) zwar nicht bestimmt hatte, das aber allgemein als nicht höher als 8.000 geschätzt wurde (zum Vergleich SAR: $\text{GWP}_{100}(\text{SF}_6) = 23.900$). Der dritte IPCC Sachstandsbericht (TAR) von 2001 legte den GWP erstmals fest, und zwar auf 10.200; der vierte Sachstandsbericht aus dem Jahr 2007 (AR4) erhöhte ihn auf 17.200, wodurch er dem neuen GWP-Wert von SF_6 aus dem vierten IPCC Sachstandsbericht (22.200) sehr nahe kommt und damit das viertstärkste Klimagas überhaupt darstellt - nach SF_6 , SF_5CF_3 (17.700) und $\text{c-C}_3\text{F}_6$ (17.340).

Im Jahr 2008 geriet das Gas in den Medien unter Kritik, nachdem hohe atmosphärische Konzentrationen gemessen worden waren, die auf jährliche globale Emissionen von über 600 Tonnen schließen ließen. Das entsprach 16 % der Herstellmenge (Weiss et al 2008; Prather & Hu 2008). Vor allem die ungenügende Aufmerksamkeit bei der Herstellung von Flachbildschirmen in Asien wurde dafür verantwortlich gemacht.

Vor diesem Hintergrund sind die hohen Sicherheitsmaßstäbe zu erklären, die an die Einführung des Gases in die PV-Industrie in Deutschland angelegt wurden, also in diejenige Branche, für die positives Umweltimage lebenswichtig ist. Die im Rahmen einer Studie durch Öko-Recherche (2009) befragten Branchenexperten aus Produktion, Gasehandel und Abgastechnik bestätigten, dass in den deutschen Betrieben mit NF_3 -Einsatz keine Beschichtungsanlage ohne Abgasbehandlung freigegeben und in Betrieb genommen worden ist¹²⁶.

Dieser Sachverhalt erlaubt es uns, für die Emissionsabschätzung einen für alle Hersteller einheitlichen Emissionsfaktor anzuwenden.

Wir halten es aufgrund unserer Gespräche im Rahmen der genannten UBA-Studie sowie der laufenden Recherchen für die F-Gas-Berichterstattung für angemessen, für die PV-Industrie nicht mehr 1,5 %, sondern einen Emissionsfaktor in vergleichbarer Größenordnung wie in der Halbleiterindustrie anzuwenden: 4 %. Ist der Emissionsfaktor

Gutachten im Auftrag des Umweltbundesamtes, Förderkennzeichen 360 16 027, Dezember 2009 (unveröffentlicht).

¹²⁵ Ende 2009 betrug der Preis von SF_6 ca. €20 pro Kilogramm, während 1 kg NF_3 etwa €40 kostete.

¹²⁶ Auch das Konzept der schlüsselfertigen Fabrik (voll-integrierte fertige Produktionslinie), das sowohl von Applied Materials als auch von Oerlikon angeboten wird, sieht die Einrichtung von Beschichtungsanlagen nur zusammen mit Abgasystemen vor. Immerhin sind vier der sechs neuen Fabriken nach diesem Konzept erbaut.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

bestimmt, dann genügt es für die Abschätzung der Emissionen, den jährlichen Gesamtverbrauch von NF_3 zu ermitteln¹²⁷.

Im Jahr 2009, dem Jahr der allgemeinen Wirtschaftskrise, hat sich in der PV-Industrie der Anstieg des NF_3 -Verbrauchs gegenüber dem Vorjahr verlangsamt – mit 35.000 kg gegenüber 30.200 kg im Vorjahr (s. Tabelle 26). Danach erholte sich die Branche wieder, so dass im Jahr 2010 ein Spitzen-Verbrauchswert von 78.000 kg erreicht wurde. Danach wurde die PV-Industrie jedoch von einer tiefen Krise erfasst. Diese besondere Krise der Solarindustrie in Deutschland nach 2010 hat die Produktion von Si-Dünnschicht-Solarzellen schwer getroffen. Von den im Jahre 2009 in Deutschland aktiven 6 Herstellern mussten zwei im Jahr 2010 schließen. Im Jahr 2011 konnten die verbliebenen vier Unternehmen ihre Produktion noch fortsetzen. 2013 gaben zwei weitere Hersteller auf. Der NF_3 -Jahresverbrauch betrug 2012 noch 37.000 kg.

In Tabelle 26 sind die Verbräuche und Emissionen von NF_3 von 2006-2012 eingetragen. Die Verbrauchszahlen bis 2008 beruhen auf der genannten Öko-Recherche-Studie für das UBA aus dem Jahr 2009. Für die Folgejahre wurden Experten der Firmen Air-Products und Linde um eine Marktschätzung gebeten¹²⁸, da aus Vertraulichkeitsgründen vom Gasehandel keine exakten Verkaufsmengen mehr angegeben wurden. Darum sind die Daten ab 2009 weniger robust als für 2006-2008. Allerdings halten wir die Größenordnungen für korrekt.

Tabelle 26: NF_3 -Verbrauch und -Emissionen in der Photovoltaik-Industrie (Emissionsfaktor 4 %)

	2006	2007	2008	2009*	2010	2011	2012
Gesamtverbrauch (kg)	2.740	5.800	30.200	35.000	78.000	75.000	37.000
Emissionen (kg)	110	232	1.208	1.400	3.120	3.000	1.480
Emissionen (t CO_2 äq.)	1.885	3.990	20.778	24.080	53.664	51.600	25.456

* Ab 2009 Marktschätzung führender Gaselieferanten

¹²⁷ Für die künftige Datenerhebung ist relevant, dass das Statistische Bundesamt den Verbrauch von NF_3 im Rahmen der Datensammlung für das Umweltstatistikgesetz erhebt. Künftig können diese Daten genutzt werden.

¹²⁸ N.N., Linde Electronics GmbH&Co.KG, 82049 Pullach, 24.5.2013; N.N., Air Products GmbH, 45523 Hattingen, 25.1.2013.

6.5 Trifluormethylschwefelpentafluorid (SF₅CF₃)

6.5.1 Eigenschaften und Verwendung

SF₅CF₃ wurde 1999 von Sturges et al. (2000) in der Atmosphäre identifiziert. Langzeitmessungen ergaben, dass SF₅CF₃ erstmals Ende der 1950er Jahre in der Atmosphäre auftrat und die Konzentrationen bis Ende der 1990er Jahre kontinuierlich angestiegen waren. Seitdem ist ein Rückgang zu beobachten.

Wegen seines hohen GWP₁₀₀ von 17.700 (4. IPCC-Sachstandsbericht) und einer langen Lebenszeit von 1000 Jahren (Suen 2008) wird SF₅CF₃ als „Super-Treibhausgas“ bezeichnet. SF₅CF₃ ist unter normalen Bedingungen ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches chemisch stabil, thermisch inert und nicht entflammbar ist (Tsai 2007). Die chemische Struktur weist Ähnlichkeiten zu SF₆ auf, daher gab es zunächst die Annahme, dass SF₅CF₃ aus SF₆ bei Entladungen und Schaltvorgängen in Hochspannungsanlagen generiert wird, welche SF₆ als Isolierungsgas einsetzen. Diese Annahme wurde inzwischen widerlegt (Sturges 2012). Als gesichert gilt, dass SF₅CF₃ als Nebenprodukt bei der Herstellung von bestimmten Fluorchemikalien entsteht (Suen 2008), etwa in der Produktionsstätte des Herstellers 3M in Belgien¹²⁹.

Auf Grund seiner Eigenschaften kann SF₅CF₃ als Ersatz von SF₆ in der chemischen Ozeanographie als Tracergas für Langzeitmessungen der Durchmischung des Meeres eingesetzt werden.¹³⁰ So genannte Tracer-Release-Experimente werden vom Helmholtz-Zentrum in Kiel (Geomare) weltweit durchgeführt, allerdings auf hoher See und nicht in deutschen Gewässern. Dabei wird SF₅CF₃ in einer bestimmten Wassersäule und Tiefe ins Meer eingebracht. Durch Messungen über einen längeren Zeitraum können Rückschlüsse über den lateralen und vertikalen Vermischungsgrad des Wassers getroffen werden.¹³¹ Zum Beispiel wurden bei einem großen internationalen Experiment im tropischen Nordatlantik ("Guinea Upwelling Tracer Release Experiment") etwa 92 kg SF₅CF₃ in 350 m Tiefe in den Ozean eingebracht (Banyte 2012).

¹²⁹ Belgien berichtet CF₃SF₅ bereits qualitativ in seinem NIR 2012 unter der Kategorie „2.E, Production of halocarbons“: "The emissions of category 2E (Production of halocarbons) are those of an electrochemical synthesis (electro-fluorination) plant, which emits, or has emitted SF₆, CF₄, C₂F₆, C₃F₈, C₄F₁₀, C₅F₁₂ and C₆F₁₄ as well as fluorinated greenhouse gases not covered by the Kyoto Protocol (among which CF₃SF₅, C₇F₁₆, C₈F₁₈ and C₈F₁₆O). This plant produces a broad range of fluorochemical products, which are used as basic chemicals as well as end products and mainly in the electronic industry. The emissions of this key emission source are partly fugitive and partly non-fugitive. The NIR reports that the electro-fluorination plant emitted SF₆ along with PFCs. Belgium is encouraged to report other GHGs – for example trifluoromethyl sulphur pentafluoride (SF₅CF₃), which has been reported in the literature (see Hites et al., 2000) for this type of plant – even if those gases are not covered by the Kyoto Protocol."
(<http://unfccc.int/resource/docs/2006/arr/bel.pdf>)(<http://unfccc.int/resource/docs/2006/arr/bel.pdf>).

¹³⁰ <http://environmentalresearchweb.org/cws/article/news/34086>,
<http://environmentalresearchweb.org/cws/article/news/34086>.

¹³¹ <http://www.geomar.de/forschen/fb2/fb2-ch/arbeitsgruppen/tracer/> <http://www.geomar.de/forschen/fb2/fb2-ch/arbeitsgruppen/tracer/>.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

6.5.2 Emissionen

In den Berichterstattungspflichten wird SF₅CF₃ nicht durch das *Kyoto-Protokoll* erfasst, aber kann nach aktuellen *UNFCCC Reporting Guidelines* in Zukunft freiwillig berichtet werden, weil vom IPCC bereits ein GWP-Wert vorliegt¹³². Hierzu müssten eventuelle inländische Verwendungsmengen von SF₅CF₃ jährlich beim Kieler Helmholtz-Zentrum abgefragt werden.

Bis einschließlich des Berichtsjahres 2012 sind keine SF₅CF₃-Emissionen zu berichten.

6.6 Perfluorpolyether (PFPE) und Perfluorpolymethylisopropylether (PFPMIE)

6.6.1 Eigenschaften und Verwendung

PFPMIE ist die Abkürzung von „Per-Fluor-Poly-Methyl-Isopropyl-Ether“. Er gehört zur Stoffgruppe der PFPE (Perfluorierte Polyether), die zwar der UNFCCC-Emissions-Berichterstattung nicht verpflichtend, sondern nur freiwillig unterliegen, aber nach der neuen *F-Gase-Verordnung* von Herstellern, Importeuren und Exporteuren von F-Gasen abgefragt werden sollen (ab 1000 Tonnen CO₂-Äquivalenten). Es handelt sich um eine umfangreiche Kategorie vollfluorierter Polymere, die im Unterschied zu vollfluorierten Kohlenwasserstoffen außer Kohlenstoff (C) und Fluor (F) auch Sauerstoff (O) enthalten, aber anders als HFKW oder HFE (Hydrofluorether) keinen Wasserstoff (H). Selbst bei hoher Molekularmasse sind sie noch flüssig. Weltweit einziger Hersteller von PFPE des niederen und mittleren Molekularmasse-Bereichs ist die Firma Solvay Solexis in Italien, die die Produktgruppe unter dem Handelsnamen GALDEN vermarktet.

Tabelle 27: Ausgewählte Kenndaten von PFPMIE

Industrielle Bezeichnung	Chemische Formel	GWP ₁₀₀ (AR4)
PFPMIE Perfluorpolymethylisopropylether	CF ₃ (OCF(CF ₃)CF ₂) _n -(OCF ₂) _m -OCF ₃	10.300

Die Summenformel des Perfluorpolyethers PFPMIE ist C₆F₁₄O₃. Wie Tabelle 27 zeigt, sind die Endgruppen des PFPMIE vollfluorierte Trifluormethylgruppen (CF₃), die über ein Sauerstoff-Atom mit einem vollfluorierten Isopropyl- bzw. Methyl-Ether verbunden sind. Wird durch Fehlen des seitenständigen CF₃ der Isopropyl-Ether zu einem Ethyl-Ether, ergibt sich ein vollkommen lineares Molekül. Die allgemeine Struktur ist zugleich die Basisform, wenn n = m = 1¹³³. Je nach der Anzahl n/m der sich wiederholenden Ether-

¹³² Revision of the *UNFCCC Reporting Guidelines on annual inventories for Parties included in Annex I to the Convention*, November 2013, p.11.

http://unfccc.int/files/meetings/warsaw_nov_2013/decisions/application/pdf/cop19_inv_rep_gdln.pdf.

¹³³ In den chemischen Formeln der PFPE-Reihe zeigen „n“ und „m“ die Zahl der Ethergruppen im Molekül an. Zu beachten ist, dass die PFPE aus Mischungen verschiedener Moleküle bestehen. Daher repräsentieren die Werte für „n“ und „m“ in den einzelnen Substanzen Durchschnittsgrößen. Klar definierte Molekularmassen bzw. Siedepunkte gibt es bei den Perfluorpolyethern nicht, sondern nur mehr oder weniger enge Bereiche. Das bedeutet auch, dass „n“ und „m“ bei besonders niedermolekularen Stoffen

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Einheiten, die bei den kommerziell verfügbaren Polymeren über 35 liegen kann, steigen die Molekularmassen auf bis zu 13.000. Die Anzahl der Fluoratome beträgt dann nicht nur 14 (Basisform), sondern über 280.

Perfluorierte Polyether (PFPE) unterscheiden sich von herkömmlichen Fluorpolymeren dadurch, dass sie wegen der Sauerstoffbrücken selbst bei hoher Molekularmasse flüssig sind. Als solche sind PFPE mit hoher Molekularmasse (> 4000) als Schmierstoffe für extreme Temperaturbelastungen geeignet (-50 °C bis +290 °C), etwa als Schmieröl für Vakuumpumpen in der Halbleiterindustrie, wo sie gegenüber den aggressiven Ätzgasen stabil sein müssen.

6.6.2 Eigenschaften und Verwendung von niedrig und höher siedenden Perfluorpolyethern der GALDEN-Reihe

Niedermolekulare niedrigsiedende PFPE (Molekularmasse-Bereich 340-610; Siedebereiche 55 °C – 135 °C) werden vorwiegend zur Wärmeübertragung in der Halbleiterfertigung und in Lösemittelanwendungen genutzt.

Im mittleren bis höheren Bereich siedende PFPE mit Molekularmassen von 750 - 1200 (Siedebereiche 160 - 260 °C) werden für das Dampfphasen-Löten von Leiterplatten sowie für die thermische Schockprüfung von Halbleiterchips eingesetzt.

Die Firma Solvay Solexis in Italien, die vor der Übernahme durch den Solvay-Konzern in den 1990ern Ausimont hieß, stellt in Europa als einziges Unternehmen Perfluorpolyether her. Das Unternehmen ist zugleich weltweit der einzige Hersteller von PFPE des niederen und mittleren Molekularmasse-Bereichs, die es unter dem Handelsnamen GALDEN vermarktet.

Solvay Solexis bietet auch Öle und Fette aus höhermolekularen PFPE (Molekularmassen 1.200 bis 13.000) unter dem Handelsnamen FOMBLIN an. Auf diesem Sektor ist das Unternehmen weltweit nicht der einzige Hersteller; Die Firma DuPont (USA) produziert technische Schmierstoffe ebenfalls auf PFPE-Basis, und zwar unter dem Handelsnamen KRYTOX.

Solvay Solexis vermarktet seine flüssigen PFPE-Polymere (niedere und mittlere Molekularmassen) unter dem Namen GALDEN. Lösemittel führen die Bezeichnung GALDEN SV¹³⁴, Wärmeübertragungsflüssigkeiten heißen GALDEN HT (HT steht für Heat Transfer). Die Produkte im mittleren Molekularmasse-Bereich, nämlich Flüssigkeiten für die thermische Schockprüfung von Halbleiterchips und die Fluide für das Dampfphasenlöten heißen GALDEN D bzw. GALDEN LS/HS. Diese vier Produktgruppen werden jeweils in Abhängigkeit von ihren Siedebereichen anwendungsbezogen weiter untergliedert. Das niedermolekulare Polymer GALDEN HT gibt es zum Beispiel als GALDEN HT-55, HT-70, HT-80, HT-110, HT-135 – mit den Siedebereichen 55 °C, 70 °C usw.

Wir legen hier besonderen Wert auf das Produkt GALDEN HT-70, weil es ein flüssiger Perfluorpolyether ist, für den Solvay Solexis bisher ein GWP angegeben hat. Dies geht aus der Meldung des US EPA vom 5. April 2013 hervor, worin das US EPA im Zusammenhang

kleiner als 1 sein können, somit Molekularmassen unter 386 möglich sind. Das betrifft z.B. das Produkt GALDEN HT-55 (mittlere Molekularmasse 340).

¹³⁴ GALDEN® SV Fluids. CFC-free Solvents for Safer Operations. Leaflet Solvay Specialty Polymers, 2012.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

mit revidierten Anforderungen an das Treibhausgas-Reporting der USA für 36 fluorierte Heat-Transfer-Fluids (HTF) und fluorierte Treibhausgase der Unternehmen 3M und Solvay Solexis um Dokumente und Kommentare für die ausstehende GWP-Bestimmung bittet¹³⁵. Es heißt dort: „Solvay provided a peer-reviewed paper regarding a fluorinated compound, PPFMIE, that ... is sold under the trade name of GALDEN HT 70. (There are multiple PPFMIEs, which have the general chemical structure $F_3C(OCFCF_3CF_2)_m(OCF_2)_nOCF_3$. The PPFMIE that is listed on Table A-1 and is the simplest version with $m=n=1$)” (p. 20634).

Daraus folgt, dass für den PFPE (PPFMIE) mit dem Siedebereich von ca. 70 °C und dem Molekularmasse-Bereich von ca. 410¹³⁶ ein GWP verfügbar ist. Die Siedebereiche der GALDEN-Produktreihe reichen bis 260 °C, und die Viskosität der Flüssigkeiten nimmt mit Molekularmasse und Siedepunkt zu sowie der Dampfdruck ab. Nach unserer Auffassung ändert sich das GWP flüssiger PFPE dadurch aber nicht. Gleichwohl wird der Phasenwechsel in ein Gas (Treibhausgas) zunehmend erschwert.

Dass die ebenfalls aus PFPE bestehenden Schmierstoffe (technische Öle und Fette) der FOMBLIN-Reihe, die viel höhere Molekularmassen als die Galden-Reihe aufweisen, durch Verdampfung ebenfalls zu Treibhausgasen werden können, ist in signifikantem Umfang nicht zu erwarten, so dass eine GWP-Bestimmung für sie keinen Sinn macht. Es ist uns allerdings keine allgemein akzeptierte wissenschaftliche oder politisch gesetzte Grenze für Siedepunkte, Dampfdruck, Viskosität, Molekularmasse u. dgl. bekannt, oberhalb derer eine Substanz als Treibhausgas klassifiziert wird oder nicht.

Wir werden folglich alle PFPE der Galden-Reihe, die Siedepunkte bis 260 °C und Molekularmassen bis 1.200 aufweisen, als der Berichterstattung unterliegende Substanzen behandeln.

6.6.3 Verwendungsmengen und Emissionen von Perfluorpolyethern

6.6.3.1 Bestand und Emissionen von PFPE-GALDEN HT bei ORC-Anlagen

Von der GALDEN HT-Serie wird in Deutschland GALDEN HT-55 verwendet, und zwar als 35 %-Komponente im ORC-Fluid „Solkatherm SES 36“ (Fröbe et al. 2007) – zusammen mit 65 % HFKW-365mfc (siehe Kapitel 5.3). Aufgrund der Nähe und eventuellen Überschneidungen der Siedebereiche und der molaren Massenwerte von GALDEN HT-55 mit GALDEN HT-70 halten wir es für gerechtfertigt, das GWP von HT-70, nämlich 10.300, auch auf GALDEN HT-55 anzuwenden. Das bedeutet für Kapitel 5.3 dieses Berichts über ORC-Anlagen, dass das GWP von Solkatherm SES 36 auf 4.121 festgelegt werden kann (65 % von 794 (dem GWP von HFKW-365mfc) und 35 % von 10.300 (dem GWP von GALDEN HT-55)).

Solkatherm SES 36 wurde bis Ende 2012 in 5 ORC-Anlagen in Deutschland mit einer Gesamtmenge von 1,5 t eingesetzt¹³⁷. Davon bestanden 0,53 t aus dem PPFMIE GALDEN

¹³⁵ Siehe Federal Register /Vol. 78, No. 66 /Friday, April 5, 2013 /Notices, page 20632-20637.

<http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2013-04-05/pdf/2013-07977.pdf><http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2013-04-05/pdf/2013-07977.pdf>.

¹³⁶ http://www.lesker.com/newweb/fluids/heattransfer_galden_ht.cfm?pgid=0.

¹³⁷ Siehe dazu Abschnitt 5.3 dieses Berichts.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

HT-55. Die Emissionen (Emissionsrate 4 %) werden auf 20 kg geschätzt (~200 t CO₂-Äquivalente) (siehe Kapitel 5.3.7).

6.6.3.2 Bestand und Emissionen von PFPE-GALDEN HS/LS beim Dampfphasen-Reflow-Löten von Leiterplatten

Die GALDEN-Reihe mit dem höchsten Verbrauchsvolumen in Deutschland ist gegenwärtig GALDEN HS/LS. Sie wird für das Dampfphasen-Reflow-Löten (Vapour-Phase-Reflow-Soldering) eingesetzt. In den USA wird außer GALDEN HS/LS in gewissem Umfang auch „FC-70“ der Firma 3M eingesetzt, der jedoch kein PFPE ist, sondern ein stickstoffhaltiger Perfluorkohlenwasserstoff¹³⁸. Dieses Produkt der Firma 3M spielt in dieser Anwendung in Deutschland allerdings keine Rolle.

Dampfphasen-Reflow-Löten

Bestückte Leiterplatten müssen generell gelötet werden, damit feste Verbindungen zwischen den elektronischen Bauteilen und den Leiterbahnen der Platte entstehen. Beim Löten werden die Metall-Kontakte der Bauteile mit den Kupferbahnen der Platine durch ein Lot (früher Blei-Zinn-Legierung, heute bleifrei) verbunden. Bei der heute vorherrschenden Oberflächentechnik (SMT - surface mount technology), wo sich Lötmitte und Bauelemente auf derselben Seite der Platine befinden, wird abschließend in einem Ofen die Lötpaste bei 200 °C und mehr aufgeschmolzen (reflow), um die Kontakte zu fixieren. Die Erwärmung in den Reflow-Öfen erfolgt häufig über erwärmte Luft (Konvektion), Infrarot oder Laser, aber zu einem gewissen Umfang auch in der Dampfphase eines siedenden GALDEN-PFPE, der auf den Leiterplatten kondensiert (das letztere Verfahren wird auch Kondensationslöten genannt).

Bei diesem Verfahren wird nach Öffnen, Beladen und Schließen einer hermetisch geschlossenen Kammer der Warenträger mit den bestückten Leiterplatten in den Heißdampf gesenkt, aus dem er nach 1 bis 2 Minuten zwecks Trocknung und Abkühlung wieder herausgehoben wird. Anschließend erfolgt die Entnahme der gelöteten Leiterplatten. Ein vollständiger Arbeitszyklus dauert 3 bis 7 Minuten.

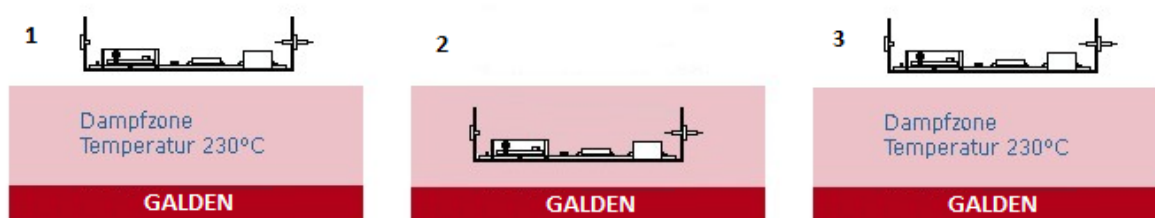


Abbildung 5: Ablauf des Dampfphasenlötens mit dem Medium GALDEN

Die Zeichnungen (Abbildung 5) zeigen unten das flüssige Medium und darüber das Medium in der Dampfphase. Der mit Leiterplatten beladene Warenträger wird eingeschoben und oberhalb der Dampfzone positioniert (1); er wird in die Dampfzone

¹³⁸ Es handelt sich um Perfluortriamylamin (PTAA) mit der Formel (C₅F₁₁)₃N. Als GWP gilt 8900 (siehe Federal Register /Vol. 78, No. 66 /Friday, April 5, 2013 /Notices, page 20635. <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2013-04-05/pdf/2013-07977.pdf>).

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

getaucht (2) und nach Erwärmung auf den Siedepunkt des Mediums GALDEN wieder herausgehoben (3).

Der Vorteil des Kondensationslötens besteht darin, dass der Dampf eine schnellere Erwärmung der Leiterplatte bewerkstelligt als heiße Luft. Zugleich dient er als Schutzgas vor Oxidation. Dazu kommt die Gleichmäßigkeit der Erhitzung aller Bauelemente. Entscheidend ist aber die präzise Einstellbarkeit der Temperatur des Dampfes auf die Schmelztemperatur des Lots (keine Überhitzung), da die Arbeitsflüssigkeit klar definierte, enge Siedebereiche aufweist.

Die einzigen Medien, die in Deutschland für die Dampfkondensation eingesetzt werden, gehören zur GALDEN-Reihe HS/LS. Diese PFPE stellen eine inerte, stabile und unbrennbare Flüssigkeit dar, die abgestufte, definierte Siedepunkte im Bereich 200 °C bis 260 °C aufweist. Solvay Solexis bietet in Deutschland in diesem Siedebereich sieben verschiedene GALDEN-Flüssigkeiten für das Dampfphasen-Löten an, davon 3 für bleihaltige und 4 für bleifreie Lote (bleifreie Lote erfordern höhere Temperaturen)¹³⁹.

Nach unseren Recherchen wird in Deutschland das Dampfphasen-Löten auf 5-10 % der bestückten Leiterplatten angewendet.

Die beiden führenden Hersteller von Dampfphasen-Lötanlagen sind ASSCON Systemtechnik GmbH und IBL Löttechnik GmbH, beide in Königsbrunn. Ein weiterer, kleinerer Hersteller ist Rehm Thermal Systems GmbH in Blaubeuren. Alle drei Hersteller wurden im Juni 2013 durch Öko-Recherche befragt.

Resultate der Herstellerbefragungen:

Die Zahl der zurzeit in Deutschland in Betrieb befindlichen Öfen durchschnittlicher Größe zum Dampfphasen-Löten beträgt in der höchsten Schätzung 1500, wenn man eine Durchschnittsgröße aus (wenigen) großen Durchlauföfen, typischen mittelgroßen Öfen für den Batchbetrieb und kleinen Tischgeräten fürs Labor bildet. Die niedrigste Schätzung geht von lediglich „über 1000“ aus.

Maximalschätzung 1500 Anlagen – Minimalschätzung 1000 Anlagen.

Die mittlere Füllmenge eines Ofens liegt nach Auskunft von zwei Herstellern bei 25 kg GALDEN. Bei einem der drei Hersteller sind es nur 10 kg, allerdings nur in seinen eigenen Anlagen. Für die Gesamtheit der Anlagen schätzt dieser Hersteller 15 kg.

Maximalschätzung 25 kg Füllmenge – Minimalschätzung 15 kg Füllmenge.

Der „Verbrauch“ pro Arbeitsstunde beträgt nach IBL 10 g, nach ASSCON 20 g.¹⁴⁰ Unter Verbrauch werden der Austrag durch unvollständig getrocknete Leiterplatten sowie Verluste beim Öffnen und Schließen (Beladen, Entnahme) verstanden. Die Quantifizierung des Verbrauchs ergibt sich aus den Nachfüllmengen, die im Laufe eines Jahres erforderlich sind. Eine Entsorgung des Arbeitsmediums kommt praktisch nicht vor, da das Arbeitsmedium durch kontinuierliche Filterung rein bleibt und Verluste immer nur mit

¹³⁹ Website der Firma IBL, Königsbrunn http://www.ibl-loettechnik.de/produkte_galden.html.

¹⁴⁰ Nach einer 3M-Vergleichsstudie von Reflow-Lötmethoden in Singapur aus dem Jahr 1990 lag der Verbrauch damals bei 0,12 lb/hr (pound per hour). Das eingesetzte Medium war FC-70 (der oben genannte stickstoffhaltige PFC). Die 0,12 lb lassen sich in 54 g/h umrechnen, was das 2,5-fache des heutigen Standards in Deutschland ist (3M, 1990). Siehe: www.wenescos.com/pdf-doc/vaporphasecompare.pdf.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Frischware nachgefüllt werden. Absichtliche Emissionen kommen aufgrund des hohen Preises (1 kg kostet etwa 100 Euro) nicht vor.

Maximalschätzung 20 g/h Verbrauch – Minimalschätzung 10 g/h Verbrauch.

Die typische Arbeitszeit in Deutschland ist durch einen Zwei-Schicht-Betrieb gegeben; allerdings dürften die Lötanlagen weniger als 16 Stunden an 5 Werktagen über 50 Wochen laufen. 3000 Stunden pro Jahr stellen in diesem Zusammenhang eine realistische Zahl dar.

Maximalschätzung = Minimalschätzung: 3000 h/a Betrieb.

Aus diesen Daten errechnet sich in der Maximalschätzung (1500 Anlagen mit jeweils 25 kg GALDEN) ein PFPE-Bestand in Deutschland von $1500 \times 25 \text{ kg} = 37,5 \text{ t}$. In der Minimalschätzung (1000 Anlagen mit jeweils 15 kg GALDEN) beträgt der Bestand $1000 \times 15 \text{ kg} = 15 \text{ t}$.

Tabelle 28 Zusammenfassung der Schätzungen für das Dampfphasen-Reflow-Löten in Deutschland

	Minimalschätzung	Maximalschätzung
Anzahl der Anlagen	1000	1500
Füllmengen	15 kg	25 kg
Verbrauch	10 g/h	20 g/h
Betriebsstunden	3000 h/Jahr	
Gesamtverbrauch	30 t/Jahr	90 t/Jahr
Emissionen	0,309 Mio. t CO ₂ -eq	0,927 Mio. t CO ₂ -eq
% der deutschen F-Gas-Emissionen	2,3 %	7 %

Der Verbrauch, der nachgefüllt werden muss (Emissionen), beträgt in der Maximalschätzung $3000 \text{ h} \times 20 \text{ g/h} = 60 \text{ kg}$ pro Anlage und in der Minimalschätzung $3000 \text{ h} \times 10 \text{ g/h} = 30 \text{ kg}$ pro Anlage.

Der jährliche Gesamtverbrauch (Emissionen) liegt in der Maximalschätzung (1500 Anlagen; 25 kg GALDEN; 20 g/h Verlust; 3000 Arbeitsstunden) bei 90 t. Der jährliche Gesamtverbrauch in der Minimalschätzung (1000 Anlagen; 10 g/h Verlust; 15 kg GALDEN; 3000 Arbeitsstunden) beträgt 30 t.

Diese Verbrauchsmengen, die mit den Emissionen identisch sind, betreffen GALDEN-PFPE der Siedebereiche 200 °C bis 260 °C, bzw. der Molekularmassen 870 – 1210.

Bewertet man die 90 t jährliche Emissionen mit dem GWP von 10.300, dann ergeben sich klimawirksame Emissionen in Höhe von 0,927 Mio. t CO₂-Äquivalente. Nimmt man 30 t an, errechnen sich klimawirksame Emissionen von 0,309 Mio. t CO₂-Äquivalente. Der von uns verwendete Durchschnittswert beträgt 60 t (0,618 Mio. t CO₂-Äquivalente).

Die klimawirksamen Emissionen von GALDEN HS/LS beim Dampfphasen-Löten von Leiterplatten betragen in der Maximalschätzung fast 7 % der gesamten F-Gas-Emissionen Deutschlands; selbst in der Minimalschätzung sind es noch 2,3 %.

6.6.3.3 Bestand und Emissionen von PFPE-GALDEN D beim thermischen Schocktest von Halbleitern

Thermische Schocktests (TST) werden in der Halbleiterindustrie an integrierten Schaltkreisen (Chips) durchgeführt, um Fehler zu entdecken, die durch thermische Belastung im Gebrauch entstehen können. Dabei wird das Prüfteil mehrere Stunden lang häufigem und schnellem Wechsel extremer Temperaturen ausgesetzt. Dies kann entweder durch Bewegung zwischen zwei Kammern mit kalter und heißer Luft erfolgen oder durch Wechsel zwischen einem Bad in kalter und heißer Flüssigkeit, was härtere Bedingungen einschließt, weil die Prüfteile schneller die Temperatur des Umgebungsmediums annehmen. Der Flüssig-Flüssig-Test ist heute vorherrschend, nachdem die anfänglich hohen Flüssigkeitsverluste offener Tauchbäder durch neues Kammerdesign vermieden werden konnten.

Als Medien, die sowohl bei negativen als auch bei sehr hohen Temperaturen für den TST eingesetzt werden können, dienen flüssige FKW oder PFPE, da diese in einem sehr großen Temperaturbereich einphasig bleiben. Dazu zählt die GALDEN D-Reihe (flüssig von – 100 °C bis + 230 °C) von Solvay Solexis. Die entsprechenden 3M-Produkte für TST aus der "Florinert"-Serie, die aber in Deutschland keine Rolle spielen, sind der FC-5320 (Mischung aus C₅ - C₁₈ FKW), der bei 165 °C zu sieden beginnt, oder der stickstoffhaltige, bereits genannte FC-70 mit einem Siedepunkt von 215 °C.

Es ist im Rahmen dieser Studie nicht möglich, auf dem „bottom-up“-Weg bei den deutschen Halbleiterherstellern den PFPE-Verbrauch für TST zu erheben. Bisher (Stand November 2013) haben wir auch keine Information von Solvay Solexis über den Absatz der GALDEN-Reihe D in Deutschland („top-down“). Wir benutzen daher hier einen Ansatz, den das US EPA im Jahr 2004 zur Abschätzung von Verbrauch und Emissionen von FKW-Wärmeübertragungsflüssigkeiten aus dem Elektronik-Sektor verwendete (Burton 2004), und den wir mit den nötigen Anpassungen für auf deutsche Verhältnisse übertragbar halten.

Burton (2004) nimmt eine Halbleiter-Produktionsstätte (fab) typischer Größe an, die monatlich 30.000 Waferstarts (à 300 mm) vornimmt. Bei voller Produktion würde diese fab ungefähr 13 bis 15 Mio. Chips (packaged dies) pro Monat herstellen, die jeweils 5 g wiegen¹⁴¹. Es werden 10 „dies“ pro Wafer getestet, was 0,1 % aller „dies“ sind, bzw. monatlich 13.000 bis 15.000 Stück, die zusammen 65-75 kg wiegen.

Ein kommerzielles Flüssig-Flüssig-TST-System kann 1,5 bis 3 kg solcher Chips aufnehmen und einen Test durchführen, der je nach Prüfspezifikationen zwischen einer und siebzehn Stunden dauern kann. Die Spezifikation, die der Studie als Vorlage dient, verlangt 100 Heiß-Kalt-Wechsel-Zyklen von je 5 Minuten Verweildauer mit Übergängen zwischen den Zyklen von weniger als zehn Sekunden.

Unter der Annahme, dass in der fab ausschließlich 17-Stunden-Tests mit 2 kg Chips durchgeführt werden, müssen im Monat 38 Tests (75 kg / 2 kg) durchgeführt werden mit einer gesamten Testdauer von 650 Stunden (38 x 17 h). Eine Einheit von 2 kg erfordert 18 Gallonen flüssiger FKW für beide Bäder. Die Test-Spezifikation erlaubt Verdampfungsverluststraten von 3 g/h für eine 2-kg-Einheit, so dass in einem Monat knapp 2000 g Verdampfungsemissionen entstehen (dürfen) (650 h x 3 g/h).

¹⁴¹ Zurzeit werden auf einem Mikrochip („die“) mit etwa einem Quadratzentimeter Fläche mehrere hundert Millionen Transistoren untergebracht (Anm. Öko-Recherche).

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Aus diesen Berechnungen ergeben sich pro fab als Einsatzmenge flüssiger FKW für den TST 18 Gallonen bzw. 68,4 Liter (1 gal = 3,8 Liter). Bei einer Dichte von $1,8 \text{ g/cm}^3$ (GALDEN D-Serie) sind das 123 kg. Die Emissionen pro fab betragen demnach monatlich 2 kg, mithin pro Jahr 24 kg.

Im Jahr 2010 gab es in Deutschland 15 große fabs¹⁴² unterschiedlicher Größe, deren Durchschnitt nahe bei den 30.000 Waferstarts pro Monat (Modell-fab der US EPA-Studie) lag. Der Faktor für die Hochrechnung auf Deutschland beträgt daher 15. Daraus lassen sich die Einsatzmenge und der Verbrauch für den Emissionsausgleich für Deutschland hochrechnen. Wir unterstellen, dass als Flüssigmedium ausschließlich GALDEN PFPE verwendet werden und keine 3M-Produkte.

Einsatzmenge in den Bädern: 1.845 kg (123 kg x 15)

Emissionen (Verbrauch zum Nachfüllen): 360 kg (24 kg x 15)

Unter der Annahme eines GWP von 10.300 für alle PFPE (PFPMIE) betragen die Emissionen 3.700 t CO₂-Äquivalente.

Es zeigt sich, dass die Mengen von Bestand und Verbrauch für den thermischen Schocktest gering sind – im Vergleich zu den Mengen für das Dampfphasen-Löten.

6.6.3.4 Bestand flüssiger Wärmeüberträger in der Halbleiterindustrie im Jahr 2010 (TCU und ATE)

Dieser Abschnitt befasst sich nicht nur mit PFPE (GALDEN), weil in der diskutierten Anwendung außer diesem Medium auch flüssige FKW (C₆F₁₄) eingesetzt wurden und werden. Darüber hinaus werden in wachsendem Umfang flüssige Hydrofluorether (HFE) eingesetzt. Die Hydrofluorether der Firmen 3M (Marke Novec) und Solvay Solexis (H-Galden), werden im nächsten Kapitel für sich betrachtet. Da aber in der Anwendung "Wärmeübertragung in der Halbleiterindustrie" alle drei Substanzgruppen (PFPE, FKW, HFE einschl. H-Galden) vorkommen, vermeiden wir durch die gemeinsame Abhandlung doppelten Aufwand. Anzumerken ist, dass die Menge von C₆F₁₄, die im Abschnitt 6.3.6 für die Halbleiterindustrie angegeben wurde, in diesem Abschnitt nachträglich bestimmt wird.

Nachfolgend geht es um den Einsatz von Wärmeübertragungsflüssigkeiten (HTF - Heat Transfer Fluids) in der Halbleiterfertigung in besonderen Kühleinheiten (Fachausdruck: TCU - Thermal Control Unit) für die Waferproduktion sowie für die automatischen Testfertiger Chips (ATE – Automated Test Equipment).

Die Kühleinheiten (TCUs) sind Hilfsvorrichtungen, die in die "Wafer-Cluster-Tools" integriert sind (ein cluster tool stellt eine Anordnung mehrerer einzelner Prozesskammern dar, die ihrerseits "tools" genannt werden). Die wichtigsten Wafer-Prozesskammern werden zur CVD-Beschichtung ("Chemical Vapour Deposition"), zum Strukturätzen ("Etching") (beides wird mit gasförmigen fluorierten Verbindungen bewerkstelligt), zur Ionen-Implantation ("Ion Implanter"), zur fotolithographischen

¹⁴² ZVEI - Zentralverband Elektrotechnik und Elektronikindustrie e. V., Fachverband Electronic Components and Systems: Bericht zur Selbstverpflichtung der Halbleiterhersteller mit Produktionsstätten in der Bundesrepublik Deutschland zur Reduzierung der Emissionen bestimmter fluorierte Gase, Frankfurt am Main, November 2011, S. 4.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Strukturierung ("Stepper") und zum Entfernen der fotosensitiven Masken ("Asher") verwendet.

Diese Fachausdrücke umschreiben alle den Umstand, dass die Herstellung der Wafer und die Qualitätsprüfung der Chips grundsätzlich bei klar definierten Temperaturen erfolgen müssen. Diese liegen in der Waferproduktion zwischen +40 °C und +130 °C, und beim Chiptest (ATE) zwischen -70 °C und +100 °C. Die Temperaturen werden durch sekundäre Umlaufsysteme bereitgestellt, in denen die Wärmeträgerflüssigkeit zirkuliert, die über Wärmetauscher mit einer Kältemaschine verbunden ist (meist mit dem Kältemittel R404A betrieben).

Da wir keine eigene Datenerhebung bei der deutschen Halbleiterindustrie¹⁴³ durchführen können, greifen wir, wie beim Thermischen Schocktest (siehe Kapitel 6.6.3.3), zur Mengenabschätzung auf den US EPA-Ansatz (Burton 2004) zurück. Dieser geht von den Bedingungen in einer typischen "fab" mit 30.000 Wafer-Starts pro Monat aus. In der Studie heißt es auf Seite 8 zu TCU:

"The available literature suggests that each process tool that requires temperature control has its own TCU. A modern 200 or 300 mm wafer fab will operate and maintain, respectively, approximately 1600 and 1400 distinct pieces of manufacturing equipment. In the 300 mm wafer fab, approximately 10 percent of the equipment requires cooling; in a 200 mm wafer fab, approximately 8 percent of the equipment requires cooling and 10 percent for testing. Product literature and other reports indicate that each TCU requires 1.5 to 50 gallons to fill, which presumably depends on heat loads. Tuma and Knoll (2003) report that "by far the majority" of TCUs require approximately 8 to 50 gallons/system, with 5 gallons per system being typical."

Aus diesen Zahlen aus der Studie von Burton (US EPA) ergibt sich, dass pro fab etwa 150 Wafer-Prozess-Kammern (TCU-Geräte), mit je einer mittleren Kühlmittelmenge von 5 gallons (1 gal = 3,8 l), also 19 Liter, temperiert werden müssen. Bei einer Dichte von 1,7 g/cm³ (z.B. von Galden HT-135) sind das 32,3 kg (19 l x 1,7 kg/l) Wärmeübertragungsflüssigkeit pro Gerät ("tool"). Multipliziert mit den 150 TCU-Geräten pro fab beträgt die gesamte Umlaufmenge für die thermische Kontrolle durch TCUs 4.845 kg pro fab.

Wenn wir wieder, wie bei der Thermischen Schockprüfung, den Faktor 15 für die Übertragung auf Deutschland (15 fabs in Deutschland) anwenden, errechnet sich ein Bestand von ca. 72,675 t im Jahr 2010.

Für den zusätzlichen Bestand von Wärmeträgerflüssigkeit (HTF) zur Temperierung der Geräte für die automatischen Chiptests (ATE) führt Burton keine eigenen Berechnungen durch, nimmt aber an, dass die Anzahl der Geräte etwa genauso groß ist wie diejenige der Geräte für die thermische Kontrolle, nämlich 160 pro fab. Die Studie kommt zu dem Schluss: "It appears that the amounts (of HTF) would be similar to those for TCUs" (Burton (2004), S. 10).

Diesem Ansatz zufolge beträgt im Jahr 2010 der Gesamtbestand flüssiger Wärmeträger in der deutschen Halbleiterindustrie nicht nur 72,675 t, sondern 150,2 t (inkl. 32,3 kg x 160 x 15 = 77,520 t für ATE).

¹⁴³ Die Diskussion mit der Halbleiterindustrie wird fortgesetzt.

6.6.3.5 Zeitreihe 1990-2012 für die fluorierten Wärmeübertragungsflüssigkeiten

Um festzustellen, aus welchen fluorierten Verbindungen sich der im vorherigen Abschnitt errechnete Bestand von ca. 150 t im Jahr 2010 zusammensetzt, müssen wir auf die Geschichte der Wärmeübertragungsflüssigkeiten in der Halbleiterindustrie seit 1990 eingehen. Der Grund dafür ist folgender: Die verschiedenen Stoffgruppen haben unterschiedliche Einführungszeitpunkte, Verwendungsdauern und Nutzungshöhepunkte in der Wärmeübertragung der Halbleiterindustrie.

Die Gesamtbetrachtung des Zeitraums 1990 bis 2012 ist außerdem erforderlich, um die für die Berichterstattung erforderlichen Rekalkulationen bis 1990 vornehmen zu können.

Bis in die 1990er Jahre wurden in der Halbleiterindustrie zur Temperaturkontrolle (TCU) vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) oder Wasser/Glykol-Mischungen eingesetzt. Die steigenden Prozesstemperaturen und die Hitzeempfindlichkeit der neuen Halbleitertechnologie auf Metalloxidbasis (CMOS) zwangen zur Umstellung auf perfluorierte Flüssigkeiten¹⁴⁴. Diese waren in den USA vorwiegend der FKW C₆F₁₄ (3M Handelsname Fluorinert FC-72; Industrie-Bezeichnung FKW-5-1-14), aber auch GALDEN-Produkte (PFPE) kamen zum Einsatz. In Europa spielte die GALDEN-HT-Reihe eine größere Rolle als in den USA.

Die mehrfach zitierte US EPA-Studie (Burton 2004) weist darauf hin, dass der Übergang zu flüssigen FKW (einschließlich PFPE) hohe Emissionen mit sich brachte, weil die für VE-Wasser und Wasser/Glykol ausgelegten Kühlsysteme einschließlich Pumpen, Dichtungen und Verbindungen für FKW/PFPE nicht angepasst wurden. Aufgrund der geringen Oberflächenspannung der vollfluorierten flüssigen Verbindungen waren die Leckagen sehr groß. Bis 2002, so die US EPA-Studie, hatten sich die vollfluorierten Verbindungen - in angepassten Geräten - aber allgemein durchgesetzt.

Ende der 1990er Jahre hatte die Firma 3M teilfluorierte Ether (HFE) als alternative Wärmeübertragungsflüssigkeiten entwickelt, nachdem das hohe Treibhauspotential der FKW in den Vordergrund des Interesses gerückt war und die Euphorie über die Unschädlichkeit gegenüber der Ozonschicht (kein Chlor mehr) verdrängt hatte. Die neuen Substanzen enthalten außer Kohlenstoff, Fluor und Sauerstoff auch Wasserstoff (H), wodurch sich ihre atmosphärische Lebensdauer verkürzt und damit das GWP deutlich sinkt (siehe das Kapitel 6.7 über Hydrofluorether).

Diese wasserstoffhaltigen fluorierten Ether (HFE), die die Firma 3M später unter dem Markennamen Novec zu vermarkten begann, weisen zwar deutlich niedrigere Siedepunkte als FKW auf, aber die Wärmeübertragung in der Halbleiterindustrie für TCUs und ATE verlangt keine höheren Temperaturen als 135 °C. Der 3M-Elektronik-Experte Kurt Werner schätzte, dass in den USA bereits im Jahr 2005 10 % der TCUs und sogar 65 % der ATE¹⁴⁵ mit HFE betrieben wurden. Seitdem werden in den USA neue Anlagen

¹⁴⁴ Siehe dazu Tuma & Tousignant 2001: Reduktion von Emissionen aus Perfluorkohlenwasserstoffen (PFKW = PFKWs) in Wärmeträgerflüssigkeiten, Vortrag beim SEMI Technical Symposium: Innovations in Semiconductor Manufacturing im Rahmen der SEMICON West, 16. Juli 2001, S. 3. Dieser ins Deutsche übersetzte Fachartikel wird auf der Website von 3M Deutschland GmbH verbreitet.

¹⁴⁵ Kurt Werner (3M), e-mail of May 4, 2005 to C. S. Burton, zitiert in EPA 2004 (Burton). S.6. P. Tuma schrieb 2001 zu dem von 3M entwickelten C₄F₉OCH₃ (HFE-7100), dass er: „bereits 1997 in automatischen Prüfanlagen eingesetzt“ wurde. Zur Quelle siehe vorige Fußnote.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

(TCU und ATE) praktisch ausschließlich mit Hydrofluorethern installiert, so dass – bei einer Lebensdauer von 10 Jahren – gegenwärtig nur weniger als ein Drittel der bestehenden alten TCUs und praktisch kein ATE mehr mit FKW temperiert werden. Die Anwendungen Dampfphasenlöten und Thermische Schockprüfung erfordern allerdings höhere Temperaturen als sie durch HFE gewährleistet werden können. Für sie werden daher immer noch vollfluorierte Flüssigkeiten genutzt¹⁴⁶.

In Europa, wo in den 1990er Jahren für TCU und ATE außer dem FKW-5-1-14 (C₆F₁₄) die GALDEN-HT-Reihe eingesetzt wurde, ergänzte auch Solvay Solexis nach der Einführung der HFE durch 3M seine vollfluorierten GALDEN-PFPE durch wasserstoffhaltige Polyether unter der Handelsbezeichnung H-GALDEN. Dieses neue Produkt wurde auch in die USA exportiert.

Wir schätzen die relativen Anteile von Fluorinert bzw. GALDEN HT in der Wärmeübertragung in der deutschen Halbleiterindustrie für die 1990er Jahre auf 50:50. Diese Relation hält die Sprecherin von Solvay Solexis in einer vorläufigen, noch nicht autorisierten Schätzung uns gegenüber für zutreffend¹⁴⁷.

Als Zeitpunkt der Markteinführung von HFE und damit des zeitlichen Auslaufens der Befüllung von Neuanlagen mit FKW (nicht PFPE) nehmen wir das Jahr 2000 an. Der Umstieg vollzog sich schnell in der ATE-Anwendung, wo der Anteil von HFE am Gesamtbestand bis 2005 bereits bei über 50 % lag. Im Vergleich dazu verlief die Umstellung bei den TCUs eher schleppend. Im Jahr 2005 bestanden erst 10 % der HTF aus HFE (analog zu (K. Werner 2005) über die Entwicklung in den USA).

Das wasserstoffhaltige Ersatzprodukt von Solvay Solexis für GALDEN HT, das als "H-GALDEN ZT" vermarktet wurde, konnte sich viel schwerer am Markt durchsetzen als die HFE von 3M. Dies führte schließlich zur Einstellung des Produkts H-Galden im Jahr 2011¹⁴⁸. H-GALDEN hatte sich weder gegen 3Ms HFE noch gegenüber dem vollfluorierten GALDEN HT aus dem eigenen Unternehmen behauptet.

Das oben genannte impliziert für unsere Mengenschätzungen, dass in den Jahren 2000 bis 2012 in gewissem Umfang weiterhin das vollfluorierte GALDEN auch für Neuanlagen eingesetzt wurde. Über die Absatzmengen von GALDEN HT in den vergangenen 12 Jahren liegen uns bisher keine Daten vor. Wir schätzen die Relation zwischen H-GALDEN und GALDEN HT vorläufig auf 50:50. Das bedeutet für den Markt von 2000 bis 2011: 50 % HFE von 3M, 25 % GALDEN HT und 25 % H-GALDEN.

Für das Gesamtbild der Jahre 1990 bis 2012 genügt es nicht, die prozentuale Zusammensetzung der verschiedenen Wärmeübertragungsflüssigkeiten im fraglichen Zeitraum abzuschätzen, sondern es muss auch das schnelle Wachstum der

¹⁴⁶ 3M drückt die Rolle von PFCs als Restlösung gegenüber HFE heute so aus: „Aufgrund der atmosphärischen Eigenschaften von PFCs sollten diese Produkte nur dort zum Einsatz kommen, wo Novac High-Tech Flüssigkeiten (damit sind HFE gemeint, ÖR) wegen ganz spezieller Leistungsanforderungen nicht verwendet werden können“. (Broschüre 3M™ Flüssigkeiten für das Wärmemanagement auf <http://solutions.3mdeutschland.de/>).

¹⁴⁷ Telefonkonferenz Helena Lindgren (Solvay Solexis), Felix Flohr (Solvay Fluor), Winfried Schwarz (Öko-Recherche) am 14.6.2013.

¹⁴⁸ Helena Lindgren, Solvay Solexis, Mitteilung in der Telefonkonferenz am 14.6.2013.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Halbleiterindustrie berücksichtigt werden, anders gesagt: den deutlich geringeren Umfang des Kühlbedarfs und der HTF-Einsatzmengen in der Vergangenheit.

Wir verwenden als Hilfsgröße für die Rekalkulation des Gesamtbestands fluorierter Wärmeübertragungsflüssigkeiten in Deutschland die Kennziffer "Produzierte Waferfläche" (m²), die der ZVEI für 1995 und 2010 veröffentlicht hat. Wird die Waferfläche 2010 als 100 % gesetzt, betrug sie 1995 nur 36 %. Dem entsprechend rechnen wir den Bestand an Wärmeübertragungsflüssigkeiten von 2010 in Höhe von 150 t auf 54 t im Jahr 1995 zurück. Die Zwischenjahre werden linear interpoliert, die Jahre 2011 und 2012 linear extrapoliert.

Mithilfe der genannten Rechenschritte gelangen wir zu den in Abbildung 6 und Tabelle 29 dargestellten absoluten Mengen und Entwicklungstrends für VE-Wasser, PFPE, FKW und Hydrofluorether (HFE) in der Wärmeübertragung der deutschen Halbleiterindustrie.

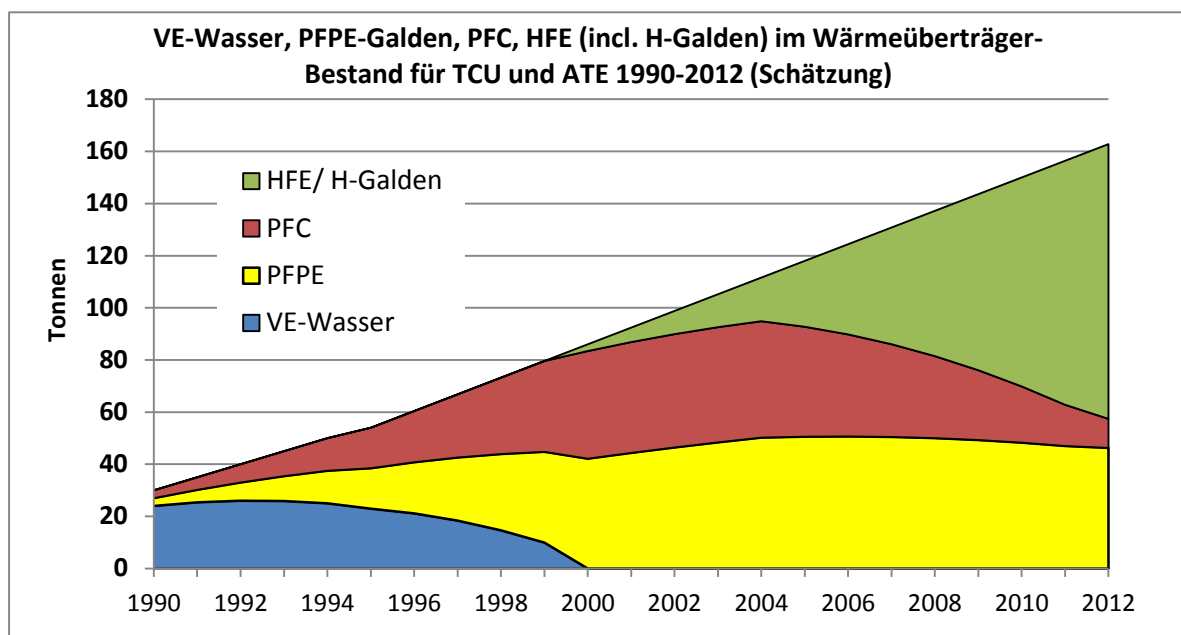


Abbildung 6: Der Bestand an Wärmeübertragungsflüssigkeiten in der deutschen Halbleiterindustrie von 1990 bis 2012

Die Zahlenreihe wird in Tabelle 29 wiedergegeben. Zu beachten ist, dass wir hier HFE nicht getrennt nach Produkten von 3M und Solvay Solexis zeigen.

Tabelle 29: Bestandsentwicklung von FKW, PFPE und HFE als Wärmeübertragungsflüssigkeiten in der deutschen Halbleiterindustrie 1990-2012 (Zweijahresabstand) – Schätzung in Tonnen

Substanz	1990	1992	1994	1996	1998	2000	2002	2004	2006	2008	2010	2012
FKW	3	7	13	20	29	41	43	45	39	31	22	11
PFPE GALDEN HT	3	7	13	20	29	42	46	60	51	50	48	46
HFE H-Galden						3	9	17	35	56	80	105

Aus Tabelle 29 geht hervor, dass im Jahr 2012 – unseren Annahmen und Berechnungen zufolge – noch 46 t PFPE im Bestand waren. Dazu kommen noch 11 t FKW (Fluoriniert FC-72, C₆F₁₄).

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

6.6.3.6 Emissionsfaktor für die flüssigen Wärmeüberträger in der Halbleiterindustrie

Die 2006 IPCC-GL geben wenig Anhaltspunkte für einen Emissionsfaktor für "Heat Transfer Fluids"¹⁴⁹, denn auf einen "default emission factor" nach Tier 2 wird verzichtet: "There is no emission factor for the Tier 2 method for estimating emissions from evaporation of heat transfer fluids"¹⁵⁰. Wir benutzen daher vorläufig wiederum die US EPA-Studie von C. Shepherd Burton (einem der Autoren des entsprechenden Kapitels 6 in den IPCC-GL), worin eine Größenordnung von ca. 10 % für Anlagen mit Füllmengen bis zu 10 gal (38 Liter) für nicht unrealistisch gehalten wird (S. 21). Die Systeme mit Wärmeübertragungsflüssigkeiten sind im Allgemeinen kleiner (5 gal), so dass wir als Emissionsrate auf den Bestand 10 % verwenden. Den Umstand, dass in den Anfangsjahren die Emissionen höher gewesen sein müssen, weil die Anlagen noch nicht auf fluorierte Verbindungen eingestellt waren, lassen wir hier außer Betracht.

Bezogen auf die Bestände in Tabelle 29, ergeben sich dann für 1990 bis 2012 die Emissionen gemäß Tabelle 30. Die Emissionen von PFPE steigen bis 2005 an. Erst dann sinken sie leicht infolge der Substitution durch HFE. 2012 sind es noch 4,6 t bzw. 47,3 kt CO₂äq.

Tabelle 30: Emissionen von FKW, PFPE und HFE als Wärmeübertragungsflüssigkeiten in der deutschen Halbleiterindustrie 1990-2012 (Zweijahresabstand) – Schätzung in Tonnen

Substanz	1990	1992	1994	1996	1998	2000	2002	2004	2006	2008	2010	2012
FKW	0,3	0,7	1,3	2,0	2,9	4,1	4,3	4,5	3,9	3,1	2,2	1,1
PFPE GALDEN HT	0,3	0,7	1,3	2,0	2,9	4,2	4,6	6,0	5,1	5,0	4,8	4,6
HFE H-Galden						0,3	0,9	1,7	3,5	5,6	8,0	10,5

6.6.3.7 Verwendungsmengen und Emissionen von PFPE als Lösemittel in Schmierstoffen

Die niedrig siedenden PFPE der GALDEN-Serie werden auch in beträchtlichem Umfang als Lösemittel zur Viskositätseinstellung der von Solvay Solexis auf PFPE-Basis produzierten hochmolekularen Schmierstoffe verwendet, die unter dem Handelsnamen FOMBLIN verkauft werden. Solche Schmierstoffe werden u.a. in der Halbleiterherstellung für Vakuumpumpen eingesetzt, aber auch in Bereichen wie der Luftfahrt, Feinwerktechnik, Textilmaschinen, KFZ-Industrie, Druckbehältern usw.

Die als Lösemittel für Schmierfette eingesetzten Mengen wurden uns gegenüber von Solvay Solexis vorläufig mit ca. 10 t jährlich geschätzt¹⁵¹.

¹⁴⁹ 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volume 3: Industrial Processes and Product Use, chapter 6: Electronics Industry Emissions.

¹⁵⁰ Den Tier-1-Emissionsfaktor von "0,3 kg of C₆F₁₄ per m² of silicon processed for semiconductors" eines ganzen Landes halten wir nicht nur für zu allgemein; wir sehen uns auch außerstande, die erforderlichen Aktivitätsdaten überhaupt zu ermitteln.

¹⁵¹ Helena Lindgren, Solvay Solexis, Mitteilung an Öko-Recherche (Telefonkonferenz) am 14.6.2013.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Bei der Anwendung der Schmierstoffe emittieren die darin enthaltenen Lösemittel vollständig (Emissionsfaktor 100 %). Die Emissionen betragen somit 10 t bzw. 0,103 Mio. t CO₂-Äquivalente – unter der Voraussetzung, dass die Einsatzmengen verifiziert werden können.

Für die Rekalkulation haben wir konstante Verbrauchsmengen (10 t) für alle Jahre 1990-2012 angenommen.

6.6.3.8 Zeitreihe 1990-2012 der PFPE-Emissionen in Deutschland

Wir haben in diesem Abschnitt fünf Bereiche der PFPE-Anwendung in Bezug auf Verbrauchs- und Emissionsmengen betrachtet. Drei Bereiche gehören zur Elektronik-Industrie: zwei zur Halbleiterindustrie im engeren Sinne und einer zur Leiterplattenfertigung. Der vierte Bereich, die Schmierstoffe, lässt sich nicht einem bestimmten Industriesektor zuordnen, da Schmierstoffe in mehreren industriellen Anwendungen eingesetzt werden. Der fünfte Sektor sind ORC-Anlagen.

Beim Dampfphasen-Löten und dem thermischen Schocktest sind hohe Siedebereiche erforderlich, die gegenwärtig nur bestimmte vollfluorierte Flüssigkeiten bereitstellen. Die Wärmeübertragung in der Halbleiterindustrie erfordert weniger hohe Siedebereiche, so dass vollfluorierte Substanzen ab dem Jahr 2000 durch teilfluorierte Flüssigkeiten (mit niedrigerem GWP) abgelöst werden konnten. Dies gelang allerdings nur in begrenztem Umfang, da der Ersatzstoff H-GALDEN nicht vom Markt angenommen wurde. Daher sind in diesem Sektor heute noch PFPE im Bestand und erzeugen Emissionen.

In Tabelle 31 stellen wir die Emissionen nach Sektoren (einschl. ORC) und in der Summe dar. Für die Emissionen vom Dampfphasen-Löten, für die wir zwei Schätzungen für 2012 vorlegen, nämlich eine maximale (90 t) und eine minimale (30 t), haben wir als Wert für 2012 die Mitte aus beiden Extremschätzungen - 60 t - ausgewählt. Die Datenunsicherheit ist noch groß, aber es steht fest, dass das Dampfphasen-Reflow-Löten bei weitem den größten Einzelbeitrag von PFPE zum Treibhauseffekt liefert. Insgesamt waren Perfluorpolyether im Jahr 2012 für Emissionen in Höhe von etwa 0,77 Mio. t CO₂-Äquivalente verantwortlich.¹⁵²

¹⁵² Wird die Minimalschätzung beim Dampfphasenlöten für die Gesamtemissionen zu Grunde gelegt (30 t), betragen die PFPE-Emissionen insgesamt nur 0,464 Mio. t CO₂-Äq.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Tabelle 31: PFPE-Emissionen aus den Sektoren Wärmeübertragung, thermische Schockprüfung, Dampfphasen-Reflow-Löten, Schmierstoffe und ORC-Anlagen 1990-2012 (Zweijahresabstand) – Schätzung in t und Mt CO₂äq.

Anwendung	1990	1992	1994	1996	1998	2000	2002	2004	2006	2008	2010	2012
Wärmeübertragung	0,3	0,7	1,3	2,0	2,9	4,2	4,6	6,0	5,1	5,0	4,8	4,6
Therm. Schocktest	0,07	0,09	0,11	0,13	0,16	0,19	0,22	0,25	0,28	0,3	0,33	0,36
Dampfblöten	11,6	14,9	18,2	22,3	27,0	31,7	36,4	41,1	45,8	50,6	55,3	60
Schmierstoffe	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ORC											0,01	0,021
Total t pro Jahr	22	25,7	29,6	34,4	40,1	46,1	51,3	56,4	61,2	65,9	70,4	75
Mt CO ₂ äq. pro Jahr	0,22 6	0,26 5	0,30 5	0,35 4	0,41 3	0,47 5	0,52 8	0,581	0,63 0	0,67 8	0,72 6	0,773

6.6.3.9 Nachtrag zu C₆F₁₄

Die Emissionen des FKW-5-1-14 (C₆F₁₄) aus dem Sektor der Wärmeübertragung sind in nachfolgender Tabelle 32 gesondert ausgewiesen.

Tabelle 32: FKW-5-1-14-Emissionen aus dem Sektor Wärmeübertragung in der Halbleiterindustrie 1990-2012 – Schätzung in t und kt CO₂äq. (tausend t CO₂-Äquivalente)

C ₆ F ₁₄	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Tonnen	0,3	0,5	0,7	0,96	1,25	1,55	1,96	2,42	2,93	3,48	4,13
kt CO ₂ äq.	2,79	4,48	6,51	8,89	11,6	14,4	18,3	22,5	27,2	32,4	38,4

Forts.

	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Tonnen	4,25	4,35	4,42	4,46	4,22	3,91	3,56	3,14	2,68	2,16	1,58	1,11
kt CO ₂ äq.	39,5	40,4	41,1	41,5	39,2	36,4	33,1	29,2	24,9	20,1	14,7	10,4

AR4: GWP₁₀₀ = 9.300

6.7 Hydrofluorether (HFE)

6.7.1 Eigenschaften und Verwendung

Wie für Perfluorpolyether ergibt sich aus dem Entwurf zur Überarbeitung der *F-Gase-Verordnung* eine Berichtspflicht für Hersteller, Importeure und Exporteure von hydrofluorierten Ethern (HFE) (siehe Tabelle 33). Auf freiwilliger Basis können sie auch unter den *Revised UNFCCC Reporting-GL* berichtet werden. Diese Stoffe sind ab drei Fluoratomen im Molekül bei Raumtemperatur flüssig und sind bei höherer Molekularmasse grundsätzlich für dieselben Anwendungen geeignet wie höhermolekulare vollfluorierte Verbindungen. Chemisch unterscheiden sich hydrofluorierte Ether von perfluorierten Ethern (wie PPFMIE) durch das Wasserstoffatom im Molekül, das sonst aus Kohlenstoff (C), Fluor (F) und einem Sauerstoffatom (O) besteht; letzteres bildet die so genannte „Ether-Brücke“.

Das Wasserstoffatom im Hydrofluorether-Molekül bewirkt eine Verkürzung der atmosphärischen Lebensdauer und trägt zur Senkung des Treibhauspotentials bei. Dies war auch die Absicht, die in den 1990er Jahren hinter den Bemühungen der Chemieunternehmen 3M und Solvay Solexis stand, weniger klimaschädigende Stoffe als die vollfluorierten Verbindungen der Fluorinert-Reihe (3M) oder der GALDEN-Reihe (Solvay Solexis) in kommerziellem Maßstab zur Anwendung zu bringen.¹⁵³

Außer den bewusst aus Umweltgründen synthetisierten HFE, die 1996 von 3M in den USA zuerst auf den Markt gebracht wurden, haben weitere HFE kommerzielle Bedeutung. Dies sind insbesondere fluorierte Ether, die in der inhalativen Anästhesie zum Einsatz kommen. Unter diesen Ethern befindet sich auch ein HCFE - ein hydrofluorchlorierter Ether (chlorhaltig) - der bereits seit 1981 bei Operationen in Deutschland eingesetzt wird, nämlich Isofluran (HCFE-235da2). Seit 1995 sind zwei weitere fluorierte Ether (chlorfreie HFE) als Narkosemittel zugelassen und in Gebrauch, nämlich Desfluran (HFE-236ea2) und Sevofluran (HFE-347mmz1).¹⁵⁴

¹⁵³ 3M synthetisierte bewusst solche wasserstoffhaltigen fluorierten Ether, bei denen ein vollfluoriertes Kohlenwasserstoffsegment (C₃F₇-, C₄F₉-, C₇F₁₅-) durch ein Ethersauerstoffatom von einem vollständigen, nichtfluorierten, Kohlenwasserstoff-Segment (-CH₃, -C₂H₅) getrennt ist. Diese HFE (HFE-7000, HFE-7100, HFE-7200, HFE-7500) bezeichnet 3M daher als „segregierte“ HFE (Owens 2012). Sie werden seit Frühjahr 1999 unter der Handelsmarke „Novec“ vermarktet. Diesen Markennamen tragen auch Fluorketone von 3M, die als Feuerlöschmittel oder Mg-Schutzgas dienen.

¹⁵⁴ Der in den 1990er Jahren ebenfalls noch in großem Umfang für inhalative Narkosen verwendete hydrofluorchlorierte HCFE-235ca (Enfluran) ist in der IPCC-Stoffliste nicht angeführt, was zwar für die zeitnahe Berichterstattung unerheblich ist, aber Rekalkulationen bis 1990 erschwert.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Tabelle 33: Hydrofluorether, für die neue Berichtspflichtigen gelten, ihre industriellen Bezeichnungen, chemischen Formeln und GWP-Werte nach 3. und 4. IPCC-Sachstandsbericht

Substanz	Chemische Formel	GWP ₁₀₀ (TAR)	GWP ₁₀₀ (AR4)
HCFE-235da2 (Isofluran)	CHF ₂ OCHClCF ₃	340	350
HFE-125	CHF ₂ OCF ₃	14.900	14.900
HFE-134 (HG-00)	CHF ₂ OCHF ₂	6.100	6.320
HFE-143a	CH ₃ OCF ₃	750	756
HFE-227ea	CF ₃ CHFOCF ₃	1.500	1.540
HFE-236ca12 (HG-10)	CHF ₂ OCF ₂ OCHF ₂	2.700	2.800
HFE-236ea2 (Desfluran)	CHF ₂ OCHF ₂ CF ₃	960	989
HFE-236fa	CF ₃ CH ₂ OCF ₃	470	487
HFE-245cb2	CF ₃ CF ₂ OCH ₃	580	708
HFE-245fa1	CHF ₂ CH ₂ OCF ₃	280	286
HFE-245fa2	CHF ₂ OCH ₂ CF ₃	570	659
HFE-254cb2	CH ₃ OCF ₂ CHF ₂	30	359
HFE-263fb2	CF ₃ CH ₂ OCH ₃	11	11
HFE-329mcc2	CF ₃ CF ₂ OCF ₂ CHF ₂	890	919
HFE-338mcf2	CF ₃ CH ₂ OCF ₂ CF ₃	540	552
HFE-338mmz1	(CF ₃) ₂ CHOCHF ₂	370	380
HFE-338pcc13 (HG-01)	CHF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCHF ₂	1.500	1.500
HFE-347mcc3 (HFE-7000)	CH ₃ OCF ₂ CF ₂ CF ₃	480	575
HFE-347mcf2	CHF ₂ CH ₂ OCF ₂ CF ₃	360	374
HFE-347mmy1	(CF ₃) ₂ CFOCH ₃	330	343
HFE-347pcf2	CHF ₂ CF ₂ OCH ₂ CF ₃	-	580
HFE-356mec3	CH ₃ OCF ₂ CHFCF ₃	98	101
HFE-356mm1	(CF ₃) ₂ CHOCH ₃	26	27
HFE-356pcc3	CH ₃ OCF ₂ CF ₂ CHF ₂	110	110
HFE-356pcf2	CHF ₂ CH ₂ OCF ₂ CHF ₂	260	265
HFE-356pcf3	CHF ₂ OCH ₂ CF ₂ CHF ₂	430	502
HFE-365mcf3	CF ₃ CF ₂ CH ₂ OCH ₃	11	11
HFE-374pc2	CHF ₂ CF ₂ OCH ₂ CH ₃	540	557
HFE-449sl (HFE-7100)	C ₄ F ₉ OCH ₃	390	297
HFE-569sf2 (HFE-7200)	C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅	55	59
HFE-43-10pccc124 (H-Galden 1040x, HG-11)	CHF ₂ OCF ₂ OC ₂ F ₄ OCHF ₂	1.800	1.870

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Substanz	Chemische Formel	GWP ₁₀₀ (TAR)	GWP ₁₀₀ (AR4)
2,2,3,3,3-Pentafluorpropanol	CF ₃ CF ₂ CH ₂ OH	40	42
Bis(trifluormethyl)-methanol	(CF ₃) ₂ CHOH	190	195
Octafluortetramethylen- hydroxymethyl-Gruppe	-(CF ₂) ₄ CH(OH)-	70	73

Infolge der Vielzahl möglicher isomerer Moleküle ist die Anzahl von HFE sehr groß. Die Stoffliste im Annex III der überarbeiteten *UNFCCC Reporting Guidelines*¹⁵⁵ enthält unter der Überschrift "Fluorierte Ether" 34 Substanzen für die ein GWP bereits bestimmt worden ist. Das bedeutet allerdings keineswegs, dass alle diese Stoffe über den Labormaßstab hinaus kommerzielle Verwendung finden. Nach unserem gegenwärtigen Kenntnisstand sind in Deutschland nur die neun HFE in Tabelle 34 von Bedeutung.

Die in der Tabelle 34 aufgeführten teilfluorierten Ether beinhalten drei Narkosemittel (Isofluran, Desfluran und Sevofluran), fünf HFE von 3M (HFE-7000, HFE-7100, HFE-7200, HFE-7300 und HFE-7500) und ein HFE von Solvay Solexis (H-Galden 1040x). Letzterer Ether ist als einziger HFE ein Polymer und mehr ein Sammelbegriff als eine Einzelsubstanz; das Polymer kann durch Variation der Anzahl sich wiederholender Ethergruppen mehrere Einzelsubstanzen bilden, die sich in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden.

¹⁵⁵ UNFCCC SBSTA: Revision of the UNFCCC reporting guidelines on annual inventories for Parties included in Annex I to the Convention – Draft conclusions proposed by the Chair. June 2013; document: FCCC/SBSTA/2013/L.15.

Annex III: Global Warming Potential values, as listed in the column entitled "Global warming potential for given time horizon" in table 2.14 of the errata to the contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, based on the effects of greenhouse gases over a 100-year time horizon.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Tabelle 34: Hydrofluorether aus der Stoffliste im Annex III der neuen *UNFCCC Reporting Guidelines*, die in Deutschland kommerzielle Bedeutung haben bzw. hatten

Substanz (industrielle Bezeichnung)	Chemische Formel	GWP ₁₀₀ (TAR)	GWP ₁₀₀ (AR4)
HCFE-235da2 (Isofluran)	$\text{CHF}_2\text{OCHClCF}_3$	340	350
HFE-236ea2 (Desfluran)	$\text{CHF}_2\text{OCHF}_3$	960	989
HFE-347mcc3 (HFE-7000)	$\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	480	575
HFE-449sl (HFE-7100)	$\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$	390	297
HFE-569sf2 (HFE-7200)	$\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$	55	59
HFE-43-10pccc124 (H-Galden 1040x, HG-11)	$\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{OC}_2\text{F}_4\text{OCHF}_2$	1.800	1.870
<i>HFE-347mmz1 (Sevofluran)</i>	<i>$\text{CH}_2\text{FOCH}(\text{CF}_3)_2$</i>	-	<i>216</i>
<i>HFE-7300</i>	<i>$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCH}_3$</i>	-	<i>210</i>
<i>HFE-7500</i>	<i>$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OC}_2\text{H}_5$</i>	-	<i>100</i>

Anm.: HFE-347mmz1, HFE-7300 und HFE-7500 (untere Zeilen) sind im Annex III der *UNFCCC Reporting Guidelines* nicht enthalten.

In der Stoffliste der überarbeiteten *UNFCCC Reporting Guidelines* und dem Entwurf der neuen *F-Gase-Verordnung* vermissen wir noch drei weitere HFE mit kommerzieller Bedeutung, nämlich HFE-347mmz1 (Sevofluran), HFE-7300 ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{OCH}_3$) und HFE-7500 ($\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OC}_2\text{H}_5$). Sevofluran ist ein Standard-Narkosegas für inhalative Anästhesien (s. Kapitel 0). Der HFE-7500 wird von 3M seit vielen Jahren (2000) als Wärmeübertragungsflüssigkeit mit relativ hohem Siedepunkt (128 °C) vermarktet. Sein GWP wird in der Literatur mit 100 angegeben¹⁵⁶. Ebenfalls als Wärmeübertragungsflüssigkeit bietet 3M den HFE-7300 an.

Eine Erklärung für das Fehlen dieser Substanzen auf der Liste ist uns nicht bekannt. Wir haben die drei Substanzen in den letzten drei Zeilen von Tabelle 34 mit aufgenommen (kursiv).

6.7.2 Verwendungsmengen und Emissionen

6.7.2.1 Anwendung von HFE als Lösemittel zur Oberflächenreinigung

International werden Lösemittel in der Präzisionsreinigung und generell in der Elektronik als Hauptanwendung flüssiger HFE genannt. Sie dienen neben HFKW-43-10mee als Ersatz für FCKW-113 und HFCKW-141b. Dieser Markt hat allerdings bis heute an Bedeutung verloren. Der weltweite Verbrauch von HFE als Lösemittel wird von UNEP (2010) auf nur

¹⁵⁶ Wen-Tien Tsai. Environmental risk assessment of hydrofluoroethers (HFEs), *Journal of Hazardous Materials A* 119 (2005), 69-78.

Siehe zu HFE-7500 auch US-EPA, Federal Register /Vol. 78, No. 66 /Friday, April 5, 2013 /Notices, page 20632-20637. <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2013-04-05/pdf/2013-07977.pdf><http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2013-04-05/pdf/2013-07977.pdf>.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

tausend Tonnen pro Jahr geschätzt¹⁵⁷. Als Hindernis für eine größere Verbreitung spielen die hohen Kosten eine wichtige Rolle. Die größte Verbreitung als Reinigungslösemittel in der Industrie haben die 3M-Produkte HFE-7100 (HFE-449s1) und HFE-7200 (HFE-569sf2).

Anders als etwa in den USA, Japan oder auch in Frankreich, spielen in Deutschland fluorierte Medien in der Präzisionsreinigung nur eine marginale Rolle. Eine Erklärung hierfür liefert das frühe Verbot (ab 1.1.1993) von FCKW-113, HFCKW-141b und 1,1,1-Trichlorethan sowie die strenge Gesetzgebung gegenüber Chlorkohlenwasserstoffen (CKW) durch die 2. *Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV)*. Stattdessen hatten sich in diesem Sektor in den 1990er Jahren wässrige Reiniger und organische Lösemittel auf Basis von Alkohol und Glykolethern durchgesetzt, bevor die in den USA entwickelten HFE und der HFKW-43-10mee angeboten wurden. Zwar werden Hydrofluorether begrifflich nicht als "leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe" aufgefasst und somit durch die 2. *BImSchV* nicht von der Verwendung in Anlagen ausgeschlossen; allerdings fallen HFE als "flüchtige halogenierte organische Verbindungen" unter die Emissionsbegrenzung 30 g/h der *VOC-Lösemittelrichtlinie*.

Seit 1998 wurden HFE-Flüssigkeiten des Weiteren als Präzisions-Reinigungsmittel in Deutschland angeboten¹⁵⁸. Dabei handelte es sich um den HFE-7100, der ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen Methylperfluorisobutylether und Methylnonafluorbutylether darstellte. Der von 3M in den USA ab Mitte 1998 kommerzialisierte HFE-7200 spielte als Lösungsmittel in Deutschland keine Rolle. Dem HFE-7100 wird zur Verbesserung der Reinigungsleistung außerhalb Deutschlands eine chlorierte Verbindung zugesetzt (trans-1,2-Dichlorethylen). Da dies allerdings durch die 2. *BImSchV* verboten ist, wird als Zusatz in Deutschland oft Isopropanol (IPA) verwendet¹⁵⁹. Die jährlichen Verkaufsmengen in Deutschland lagen allerdings lange Zeit nur im "Kilogramm-Bereich"¹⁶⁰, bei schätzungsweise 100 kg pro Jahr.

Erst seit dem Jahr 2005 werden in Deutschland in nennenswertem Umfang Reinigungsanlagen gebaut und verwendet, die HFE-7100 enthalten. HFE-7100 wird hier meist in der Spül- und Trockenzone verwendet, die auf die wässrige Vorreinigung folgt. Der einzige Hersteller solcher Anlagen in Deutschland ist heute die Fa. Riebesam mit Sitz in Murrhardt. Dieser Hersteller hat nach eigener Auskunft bisher über zwanzig HFE-Anlagen mit Badvolumina von 20 bis 1200 Liter in Deutschland installiert (jährlich ~ 3 Anlagen).

¹⁵⁷ UNEP/TEAP 2010. Assessment of HCFCs and environmentally sound alternatives; Scoping study on alternatives to HCFC refrigerants under high ambient temperature conditions. *Task Force Decision XXI/9 Report*. UNEP Technology and Economical Assessment Panel.
http://www.unep.ch/ozone/Assessment_Panels/TEAP/Reports/TEAP_Reports/teap-2010-progress-report-volume1-May2010.pdf.

¹⁵⁸ Siehe 3M Deutschland GmbH, Abt. Specialty Fluids "Die Alternative zu den Lösungsmitteln der 2. BImSchV ist da: 3MTM HFE-7100 (Hydrofluorether)", Flyer vom März 1998 (Öko-Recherche-Archiv). Siehe außerdem den Artikel: "Neue FKW-Ersatzflüssigkeiten für die Präzisionsreinigung: Einsatz von Hydrofluorether in High-Tech-Reinigungsanwendungen", in "productronic" 11/98, Seite 60-62. Verfasser: 3M Chemicals Europe und Dr. Bernd Aßmann, Dr. O.K. Wack Chemie GmbH in Ingolstadt.

¹⁵⁹ Das Produkt heißt dann nicht NovecTM 7100, sondern NovecTM 71IPA. Es ist ein azeotropes Gemisch mit Siedepunkt 55 °C.

¹⁶⁰ Der Vertrieb in Deutschland lag lange Jahre bei der Dr. O.K. Wack Chemie in Ingolstadt. Dazu gehörige Reinigungsanlagen wurden von Multimatic Oberflächentechnik in Hilter angeboten.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Als HFE-Füllmenge gibt das Unternehmen im Durchschnitt 150 Liter (225 kg) an¹⁶¹. Die Anlagen werden zu etwa gleichen Teilen zur Reinigung von Metalloberflächen, feinoptischen Produkten oder Leiterplatten (Flussmittelentfernung) eingesetzt. Die jüngste Anlage der Firma ging im Dezember 2012 in Betrieb. Mit 1.200 l (1.800 kg) ist sie derzeit "die größte HFE-Reinigungsanlage Europas"¹⁶². Eine weitere Anlage gleicher Größenordnung wird voraussichtlich 2013 fertiggestellt.

Aufgrund der *VOC-Lösemittelrichtlinie*¹⁶³ muss für die Emissionen ein Stundengrenzwert von 30 g eingehalten werden, und zwar pro Anlage und unabhängig von ihrer Größe. Bei einem Bestand im Jahr 2012 von 24 Reinigungsanlagen und einer jährlichen Arbeitszeit (1,5-Schicht-Betrieb) von 3000 Stunden, sind die Emissionen auf maximal 2.160 kg (3000 h x 24 x 30 g/h) begrenzt (pro Anlage also auf 90 kg). Wir sind der Auffassung, dass dieser zulässige Höchstwert in der Realität auch ausgeschöpft wird. Wahrscheinlich ist dies sogar eine optimistische Sichtweise, da HFE-7100 eine höchst flüchtige Substanz ist und ein leistungsfähiges Kühlsystem (betrieben mit R404A) erfordert, um die Verdunstung gering zu halten.

Tabelle 35: HFE-7100 als Reinigungsmittel: Zahl der Anlagen, Emissionen in kg und t CO₂äq. in den Jahren 2004-2012

	Vor 2005	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Zahl der Anlagen		3	6	9	12	15	18	21	24
Emiss. kg	100 kg/Jahr	270	540	810	1.080	1.350	1.620	1.890	2.160
Emiss. t CO ₂ äq.	30	80	160	240,6	320,8	401	481,1	561,3	641,5

AR4:GWP von HFE-7100 (HFE-449sI) = 297

6.7.2.2 Anwendung von HFE in technischen Aerosolen

Eine mit der Lösemittel-Reinigung verwandte Nutzung von HFE ist der Einsatz in technischen Aerosolen. In Deutschland ist auch dieser Markt sehr klein. Von den schätzungsweise 150 Tonnen fluorierter Substanzen entfällt der weitaus größte Teil auf HFKW-134a, mit weitem Abstand gefolgt von HFKW-152a. In geringen Mengen kommen auch Spraydosen mit HFKW-43-10mee auf den Markt. Von ungesättigten HFKW befindet sich derzeit HFKW-1234ze in der Markteinführung. 3M bietet in Deutschland ein HFE-Reinigungsspray für die Elektronik und Luftfahrtindustrie an (Entfetter, Flussmittel-Entferner, Kontaktreiniger), das zu 95 % aus HFE-7100 besteht (Rest: 5 % CO₂-Treibmittel).

Nach Auskunft von 3M Deutschland¹⁶⁴ bewegen sich die in Deutschland verkauften Mengen nur im Kilogramm-Bereich – auch wegen des hohen Preises.

¹⁶¹ Nikolaus Stiehl, Riebesam GmbH & Co.KG, Murrhardt, Mitteilung an Öko-Recherche, 13.6.2013.

¹⁶² XXL-Waschmaschine. HFE-Feinstreinigungsanlage bei Zeiss Jena in neuen Dimensionen. Bericht in productronic. Das Fertigungs-Magazin von all-electronics 4/2013, S. 60.

¹⁶³ VOC-Lösemittelrichtlinie: Richtlinie 1999/13/EG des Rates über die Begrenzung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen, die bei bestimmten Tätigkeiten und in bestimmten Anlagen bei der Verwendung organischer Lösemittel entstehen.

¹⁶⁴ T. Rannersberger, 3M Deutschland, Mitteilung an Öko-Recherche, 7.6.2013.

6.7.2.3 Anwendung von HFE als Wärmeübertragungsflüssigkeit in der Halbleiterindustrie

In Kapitel 6.6 über perfluorierte Polyether (PFPE) haben wir ausführlich die Anwendung Wärmeübertragung in der Waferproduktion und beim automatischen Chiptest betrachtet. Dort wurde auch die Entwicklung der HFE als Ersatzstoffe für FKW (Fluorinert) und PFPE (GALDEN) ab dem Jahr 2000 skizziert. Diese Ausführungen wiederholen wir an dieser Stelle nicht.

In jenem Kapitel lag der Schwerpunkt auf der Verwendung von GALDEN-HT in den Jahren 1990 bis 2012. Jedoch mussten wir zum Zweck der Mengenschätzung vollfluorierter Medien auch die Bestandsentwicklung der teilfluorierten Flüssigkeiten quantifizieren. Dabei hatten wir innerhalb der HFE-Wärmeübertragungsmedien allerdings noch nicht nach Produkten von Solvay Solexis oder von 3M unterschieden. Diese Unterscheidung ist aufgrund der unterschiedlichen GWP-Werte der eingesetzten HFE-Typen für die Emissionsabschätzung der Jahre 2000 bis 2012 erforderlich.

Gemäß P. Tuma¹⁶⁵ kam HFE-7100 bereits 1996 auf den Markt und wurde seit 1997 in automatischen Prüfanlagen (ATE) der USA als Wärmeüberträger eingesetzt. Der vergleichsweise niedrige Siedepunkt von 61 °C war für diese Anwendung offenbar ausreichend. Im Jahr 2005 waren bereits 65 % der amerikanischen ATE-Anlagen mit HFE-7100 ausgestattet. Wir berufen uns hierbei auf die 3M-Mitteilung an das US EPA, die wir im Kapitel über PFPE bereits zitiert haben.

Die Einführung von HFE in die Anwendung TCU - die höhere Siedetemperaturen der Wärmeträgerflüssigkeiten verlangt - gelang in den USA ab dem Jahr 2000 mit der Entwicklung von HFE-7500 (Siedepunkt 128 °C).

Bald darauf wurde auch der neue Hydrofluorether von Solvay Solexis für ATE und TCU eingesetzt, nämlich H-GALDEN (HFE-43-10pccc124), dessen „ZT-Reihe“ Siedebereiche bis 160 °C abdecken kann.

Wir nehmen an, dass in Deutschland die Anwendung von HFE-7100, HFE-7500 und der Reihe „H-GALDEN ZT“ mit einiger Zeitverzögerung begann. Wir betrachten 2000 als Startjahr für HFE-7100 in der ATE-Anwendung und 2005 als erstes Jahr für HFE-7500 in der TCU-Anwendung. Als erstes Anwendungsjahr von H-GALDEN setzen wir 2002 an, wobei H-GALDEN in beiden Wärmeübertragungs-Anwendungen der Halbleiterproduktion zum Einsatz kam (Waferproduktion und Chiptests). Die weiteren HFE, die 3M als Wärmeüberträger anbietet, nämlich HFE-7000, HFE-7200 und HFE-7300 spielen nach unserem Kenntnisstand in der Praxis eine geringere Rolle. Wir betrachten sie deshalb als mengenmäßig in den beiden Haupttypen HFE-7100 und HFE-7500 enthalten.

Wie bereits im Kapitel über PFPE bemerkt, setzte sich H-GALDEN am Markt nicht durch, so dass die Produktion und Vermarktung vom Hersteller Solvay Solexis im Jahr 2011 eingestellt wurden.

Wie im Kapitel über PFPE nehmen wir an, dass die Bestandsentwicklung der HFE-Wärmeträgerflüssigkeiten parallel zur Halbleiterproduktion (gemessen in produzierter

¹⁶⁵ Phillip Tuma: Reduktion von Emissionen aus Perfluorkohlenwasserstoffen (PFKW = PFKWs) in Wärmeträgerflüssigkeiten, Vortrag beim SEMI Technical Symposium: Innovations in Semiconductor Manufacturing im Rahmen der SEMICON West, 16. Juli 2001, S. 3. Dieser ins Deutsche übersetzte Fachartikel von 2001 wird gegenwärtig auf der Website von 3M Deutschland GmbH verbreitet.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Waferfläche) verläuft. In der nachfolgenden Grafik (Abbildung 7) ist der so ermittelte Bestand der drei genannten Haupt-HFE für Deutschland von 1999 bis 2012 wiedergegeben.

Die entsprechenden Zeitreihen der in Abbildung 7 gezeigten Entwicklungstrends sind in Zahlen in Tabelle 36 enthalten.

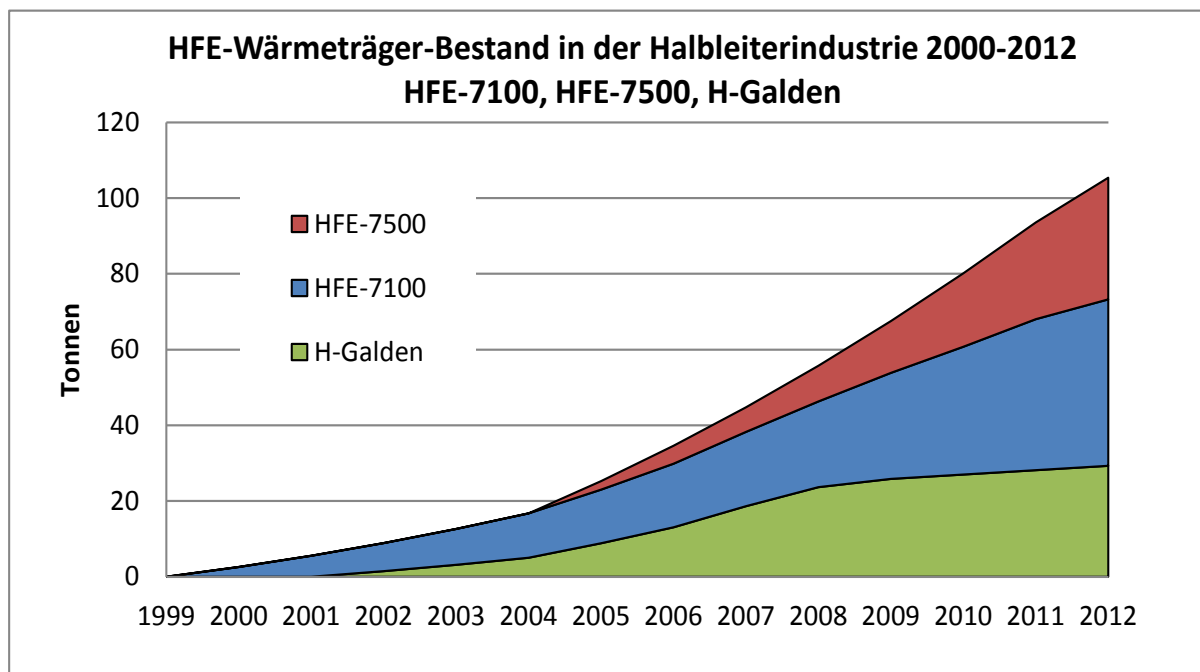


Abbildung 7: Bestand an HFE-Wärmeträgern nach Substanzen (HFE-7500, HFE-7100, H-GALDEN) in der deutschen Halbleiterindustrie 2000-2012

Tabelle 36: Bestandsentwicklung der drei wichtigsten HFE-Wärmeträger-Flüssigkeiten in der deutschen Halbleiterindustrie bis 2012 (Angaben in t)

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
HFE-7100	0	2,58	5,54	7,41	9,47	11,7	14,2	16,8	19,6	22,6	28	33,8	39,9	44
HFE-7500	0	0	0	0	0	0	2,25	4,74	6,49	9,43	13,7	19,4	25,5	32,1
H-GALDEN	0	0	0	1,48	3,16	5,02	8,85	13,1	18,6	23,7	25,8	27	28,2	29,3

Sowohl Abbildung 7 als auch Tabelle 36 zeigen für H-GALDEN und HFE-7100 etwa die gleiche Bestandsentwicklung. Ab 2005 verstärkt der neu dazukommende HFE-7500 (Hauptanwendung: TCU) aber signifikant die Rolle der 3M-Produkte. Gegenwärtig macht H-GALDEN weniger als ein Drittel des HFE-Bestands aus. Der Anteil wird nach der Produkteinstellung für Neuanlagen ab 2011 weiter sinken.

Für die Emissionen verwenden wir den gleichen Emissionsfaktor wie für FKW und PFPE, nämlich 10 %. Daraus ergeben sich die Werte der Tabelle 37. Der jährliche Verbrauch besteht aus Befüllung von Neuanlagen und Emissionsausgleich, die sich auf ca. 15 t HFE addieren, davon etwa 10 t von HFE-7100 bzw. HFE-7500.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Tabelle 37: Emissionen der drei hauptsächlichen HFE-Wärmeträger-Flüssigkeiten in der deutschen Halbleiterindustrie bis 2012 (Angaben in t)

	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
HFE-7100	0	0,26	0,55	0,74	0,95	1,17	1,42	1,68	1,96	2,26	2,80	3,38	3,99	4,40
HFE-7500	0	0	0	0	0	0	0,22	0,47	0,65	0,94	1,37	1,94	2,55	3,21
H-GALDEN	0	0	0	0,15	0,32	0,50	0,89	1,31	1,86	2,37	2,58	2,70	2,82	2,93

Die abschließende Tabelle 38 drückt die Emissionen der drei Haupt-HFE aus Tabelle 37 in CO₂-Äquivalenten aus. Aufgrund des hohen GWP (1.830) von H-GALDEN, gemessen am GWP von HFE-7100 (297) bzw. HFE-7500 (100), machen die H-GALDEN-Emissionen aber nicht nur ein Drittel aller Emissionen aus. Vielmehr liegt sein Anteil an den klimawirksamen HFE-Emissionen bei 80 % und mehr.

Tabelle 38: Klimawirksame Emissionen der drei hauptsächlichen HFE-Wärmeträger-Flüssigkeiten in der deutschen Halbleiterindustrie bis 2012 (Angaben in Tsd. t CO₂-Äquivalente - kt CO₂äq.)

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
HFE-7100	0,08	0,17	0,22	0,28	0,35	0,42	0,50	0,58	0,67	0,83	1,00	1,18	1,31
HFE-7500	0	0	0	0	0	0,02	0,05	0,07	0,09	0,14	0,19	0,26	0,32
H-GALDEN	0	0	0,28	0,59	0,94	1,66	2,44	3,49	4,43	4,83	5,05	5,26	5,48
Total	0,08	0,17	0,50	0,87	1,29	2,10	2,99	4,13	5,19	5,80	6,25	6,70	7,11

6.7.2.4 Anwendung von HFE als Lösemittel für Polymere zur Oberflächenbeschichtung in der Elektronik

HFE wurden als Alternativen zu FCKWs in Lösemitteln identifiziert, vor allem die nicht brennbaren Stoffe HFE-449s1 (HFE-7100) und HFE-569sf2 (HFE-7200) (IPCC/TEAP 2005; S. 381ff). Sie stehen weltweit zur Verfügung, sind jedoch im Vergleich zu HFCKW und HFKW-Lösemitteln teuer. Da die Reinstoffe nur über eingeschränkte Lösewirkung verfügen, werden sie zum Teil in Mischung mit anderen Lösemitteln wie z.B. Alkohol eingesetzt (IPCC/TEAP 2005, S. 391). HFE-7100 kann auch als Medium zur Sichtbarmachung von Fingerabdrücken verwendet werden¹⁶⁶.

¹⁶⁶ Siehe:

[http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=S555SuH8gc7nZxtUOY_9482BevUqe17zHvTSevTSe55555-&fn=HFE %207100_Fingerprint.pdf](http://multimedia.3m.com/mws/mediawebserver?mwsId=S555SuH8gc7nZxtUOY_9482BevUqe17zHvTSevTSe55555-&fn=HFE%207100_Fingerprint.pdf).

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

In der elektronischen Fertigung werden oft bestückte Leiterplatten, elektronische Bauelemente oder diverse Festplattenkomponenten mit einem Schutzfilm überzogen, der gegen Feuchtigkeit der Luft oder bestimmte Lösemittel abweisend wirkt. Wasser oder Lösemittel sowie Schmieröle können von der Oberfläche frei ablaufen. Es handelt sich dabei nicht um den typischen Schutzlack, der generell appliziert wird, sondern um so genannte Oberflächen-Modifiziermittel (englisch: "surface modifier") in Anwendungen von begrenztem Umfang. Nach Angaben eines führenden Herstellers von Lacken für die Elektronik, handelt es sich bei der Anwendung „surface modifier“ um eine Nischenanwendung, gemessen an den großen Lackmengen für die gängigen Schutzlacke¹⁶⁷.

Das Unternehmen 3M bietet zwei „surface modifier“ in Deutschland an, nämlich EGC-1700 und EGC-2788. EGC bedeutet „Electronic Grade Coating“ und besteht aus 2 bis 15 Prozent Feststoff (fluorhaltiges Acrylatpolymer), der in HFE-7100 (EGC-1700) oder HFE-7200 (EGC-2788) gelöst ist.

Verlässliche Angaben über die Einsatzmengen von HFE im „surface modifier“ von 3M liegen uns vom Unternehmen nicht vor. Aufgrund vorläufiger Schätzungen der "Novec"-Vertriebsabteilung bei 3M Deutschland haben wir allerdings den Eindruck gewonnen, dass es sich um Mengen handelt, die mit denen für die Wärmeübertragung durchaus vergleichbar sind.

Wir nehmen vorläufig als jährlichen Verbrauch 10 t pro Jahr an, und zwar zu zwei Dritteln HFE-7100 und zu einem Drittel HFE-7200. Da bei der Anwendung das Lösemittel verdunstet, sind Verbrauch und Emissionen identisch (Emissionsfaktor 100 %).

Für die Zeitreihe nehmen wir für das erste Jahr (2000) 50 % des Verbrauchs des Jahres 2012 an. Die Zwischenjahre werden interpoliert.

Tabelle 39: Verbrauchsschätzung für HFE-7100 und HFE-7200 als Lösemittel für Spezialbeschichtungen in der Elektronik - Angaben in t und kt CO₂äq.

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
HFE-7100 (t)	3,3	3,6	3,9	4,2	4,4	4,7	5,0	5,3	5,6	5,8	6,1	6,4	6,7
HFE-7200 (t)	1,7	1,8	1,9	2,1	2,2	2,4	2,5	2,6	2,8	2,9	3,1	3,2	3,3
Summe HFEs in kt CO₂äq.	1,088	1,179	1,270	1,360	1,451	1,542	1,633	1,723	1,814	1,905	1,995	2,086	2,177

HFE-7100: GWP nach AR4 = 297; HFE-7200: GWP nach AR 4 = 59

¹⁶⁷ Sven Kramer, Lackwerke Peters in Kempen, Mitteilung an Öko-Recherche, 12.6.2013.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

6.7.2.5 Anwendung von HFE als Trägermittel für Schmierstoffe

„Trägermittel für Schmierstoffe (Fluorkohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe, formulierte Silikone)“ nennt das Unternehmen 3M auf seiner Webseite ausdrücklich als typische Anwendung von HFE-7100, HFE-7200 und HFE-7300. Lediglich bei HFE-7000 und HFE-7500 ist von dieser Anwendung nicht die Rede.

Im Kontaktgespräch mit der Vertriebsabteilung der Firma 3M Deutschland gewannen wir den Eindruck, dass die Verwendung als Trägermittel für Schmierstoffe den größten Einzelverbrauchsposten der HFE bei der Firma 3M bildet. Solange uns keine Zahlen aus der Unternehmensleitung von 3M vorliegen, bleiben unsere Mengenschätzungen selbstverständlich äußerst unsicher und sind – wie bei Lösemitteln für „surface modifier“ – rein vorläufig zu betrachten.

Da sich - basierend auf Schätzungen von Solvay Solexis selbst - die Anwendung von GALDEN als Lösemittel für die Schmierstoff-Reihe FOMBLIN als mengenmäßig nicht unbeträchtlich herausgestellt hat (siehe Kapitel 6.6.3.7) ist es daher durchaus nicht abwegig, für Produkte der Firma 3M Ähnliches anzunehmen.

Was den HFE „H-GALDEN“ von Solvay Solexis betrifft, so sind wir nicht der Auffassung, dass er als Lösemittel der FOMBLIN-Schmierstoffe des Unternehmens eingesetzt wird, sondern dass es sich bei FOMBLIN um die PFPE-GALDEN-Reihe selber handelt, die im vorigen Kapitel behandelt wurde.

Wir nehmen als jährliche Verbrauchsmenge von HFE für Schmierstoffe vorläufig 20 t an, die wir mangels besserer Information zu je einem Drittel auf HFE-7100, HFE-7200 und HFE-7300 aufteilen. Verbrauch und Emissionen sind identisch (Emissionsfaktor 100 %).

Für die Zeitreihe (Tabelle 40) nehmen wir wie bei dem 3M „surface modifier“ für das erste Jahr (2000) 50 % des Verbrauchs des Jahres 2012 an. Die Zwischenjahre werden interpoliert.

Tabelle 40: Verbrauchsschätzung für HFE-7100, HFE-7200 und HFE-7300 als Trägermittel für Schmierstoffe - Angaben in t und kt CO₂äq.

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
HFE-7100 (t)	3,3	3,6	3,9	4,2	4,4	4,7	5,0	5,3	5,6	5,8	6,1	6,4	6,7
HFE-7200 (t)	3,3	3,6	3,9	4,2	4,4	4,7	5,0	5,3	5,6	5,8	6,1	6,4	6,7
HFE-7300 (t)	3,3	3,6	3,9	4,2	4,4	4,7	5,0	5,3	5,6	5,8	6,1	6,4	6,7
Summe HFEs in kt CO ₂ äq.	1,89	2,04	2,20	2,36	2,52	2,67	2,83	2,99	3,14	3,30	3,46	3,62	3,77

HFE-7100: GWP nach AR4 = 297; HFE-7200: GWP nach AR = 59; HFE-7300: GWP nach AR4 = 210

6.7.2.6 Mögliche Anwendung von HFE als Kältemittel

Gemäß UNEP (2010) wurden die bei Raumtemperatur gasförmigen Substanzen HFE-125, HFE-134, HFE-143a (Siedepunkte jeweils -39 °C, +6 °C und -24 °C) als mögliche Kältemittel

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

diskutiert. Allerdings haben die genannten Stoffe große Nachteile: HFE-134 und HFE-125 weisen außergewöhnlich hohe GWP-Werte auf, nämlich 6.320 bzw. 14.900. Des Weiteren ist HFE-134 brennbar. Der (nicht brennbare) HFE-143a hat zwar nur ein GWP von 756, allerdings ist dieser Wert immer noch deutlich höher als bei HFKWs zumal HFE generell etwa zehn Mal so teuer sind wie die herkömmlichen HFKW-Kältemittel.

Forschung zur Verwendung von fluorierten Ethern als Komponenten von Kältemitteln wird in den USA trotzdem betrieben, und es gibt auch eine Reihe von Patenten (Blowers et al 2011; Galka et al. 2012). Dabei wurden neuerdings HFE-143m (unterliegt bisher keinen Berichtspflichten) und HFE-152a als alternative Kältemittel zu HFKW-134a in Klimaanlage identifiziert (Galka et al. 2012). Kommerziell verfügbar ist bisher jedoch keiner dieser Stoffe¹⁶⁸.

In Deutschland werden die genannten HFE nicht als Kältemittel eingesetzt.

6.7.2.7 Anwendung von HFE und HCFE als inhalative Anästhetika (Narkosemittel)

Hydrofluorether sind die Standard-Narkosegase für inhalative Anästhesien. Inhalative Anästhesien werden in Deutschland bei etwa 7 Mio. Operationen jährlich eingesetzt. Die Anzahl der Lokalanästhesien und intravenös eingeleitete Vollnarkosen sind etwa genau so groß. Die drei HFE-Narkosemittel sind (geschätzte Verbrauchsanteile in Klammern): Sevofluran (> 55 %), Desfluran (> 35 %) und Isofluran (< 10 %)¹⁶⁹. Letzterer enthält Chlor, ist also ein HCFE, der zur Schädigung der Ozonschicht beiträgt, wenn auch in geringem Maße (ODP = 0,03)¹⁷⁰.

¹⁶⁸ Persönliche Mitteilung von Paul Blowers Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Arizona, Tucson, USA, vom 06.06.2013.

¹⁶⁹ Siehe dazu die Stoffliste am Anfang dieses Abschnitts.

¹⁷⁰ Langbein, T., Sonntag, H., Trapp, D., Hoffmann, A., Malms, W., Röth, E.-P., Mörs, V., Zellner, R., 1999. Volatile anesthetics and the atmosphere: atmospheric lifetimes and atmospheric effects of halothane, enflurane, isoflurane, desflurane and sevoflurane. *British Journal of Anaesthesia* 82 (1):66-73 (1999), p. 71.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Tabelle 41: Chemische und ökologische Kenndaten der fünf halogenierten Narkosegase

Name	Formel	Ind. Bezeichnung	ODP	GWP (4.AR)
Halothan	$C_2HBrClF_3$	(kein Ether)	1,56	n.v. ¹⁷¹
Enfluran	$C_3H_2ClF_5O$	HCFE 235ca2	0,04	n.v.
Isofluran	$CHF_2OCHClCF_3$	HCFE-235da2	0,03	350
Desfluran	$CHF_2OCHFClCF_3$	HFE-236ea2	-	989
Sevofluran	$CH_2FOCH(CF_3)_2$	HFE-347mmz1	-	216 ¹⁷²

Bei Raumtemperatur sind die genannten HFE (einschl. der HCFE) flüssig - mit Siedepunkten zwischen 22,8 °C und 58,5 °C. Bei der Anwendung werden sie daher mit speziellen Vorrichtungen verdampft und in Konzentrationen von 1 % bis 6 % in einem Trägergas verabreicht¹⁷³.

Im Durchschnitt aller Operationen, die zwischen 10 Minuten und zwei Stunden dauern können, werden 20-25 g Narkosegas eingesetzt.¹⁷⁴ Bei 7 Mio. Operationen errechnet sich daraus ein Gesamtverbrauch von 150 t. Auf diese Größenordnung gelangt man auch, wenn man den in einer Erhebung in der schwedischen Region Skane festgestellten HFE-Narkosegas-Verbrauch in Höhe von 2,16 t (2008) über die Einwohnerzahl auf Deutschland hochrechnet¹⁷⁵. Der Verbrauch von 100.000 Litern wird auch in einer Präsentation der Zeosys GmbH, eines Herstellers von Narkosehilfsgeräten, genannt¹⁷⁶. Bei einer Dichte von 1,45 g/cm³ (Desfluran) bis 1,52 g/cm³ (Sevofluran) sind dies ebenfalls 150 t.

¹⁷¹ Wir konnten in der Literatur kein GWP von Enfluran und Halothan finden. Lediglich Langbein et al. 1999 (op cit) gaben Werte an, für die sie allerdings FCKW-12 und nicht CO₂ als Referenzgröße nehmen. Den Autoren zufolge beträgt das GWP von Enfluran 0,08 von FCKW-12 und von Halothan 0,02 von FCKW-12. Die Autoren geben auch FCKW-12-Werte für Desfluran (0,14), Sevofluran (0,02) und Isofluran (0,05) an. Da diese GWP-Relationen der drei letztgenannten Gase nicht mit den Relationen in der IPCC-Stoffliste übereinstimmen, verzichten wir hier auf eine Umrechnung in CO₂-Äquivalente und folglich überhaupt auf eine GWP-Angabe für Halothan und Enfluran.

¹⁷² Sevofluran ist nicht im 4. IPCC Sachstandsbericht aufgeführt. Der GWP-Wert ist dem 5. IPCC Sachstandsbericht entnommen.

¹⁷³ Das Trägergas ist häufig eine Mischung aus Sauerstoff und Lachgas (N₂O). Letzteres wird in über hundertfachen Mengen der HFE-Menge angewendet und trägt zum Treibhauseffekt bei. Dieser Aspekt wird in diesem Abschnitt nicht behandelt.

¹⁷⁴ Siehe dazu die Aufstellung in: M. Georgieff, Universitätsklinik Ulm, Einsparpotential von Desfluran durch Minimal-Flow in der Einwaschphase, Dissertation 2012, S. 29.

¹⁷⁵ IVL Swedish Environmental Research Institute (Author: Ulrik Axelsson): Climate impact of anaesthetic gases for Region Skane 16. December 2008. www.miljo.skane.se/eng/U2237_translation.pdf. Die Einwohnerzahl Skanes beträgt 1,264 Mio. (2013), die Einwohnerzahl Deutschlands beträgt 82 Mio., 63-Mal so viel.

¹⁷⁶ Siehe <http://www.zeosys.de/pdf/Produktpräsentation.pdf> und http://www.contrafluran.de/pdf/umwelt_und_arbeitsplatzbelastung_durch_narkosegase_anwendung.pdf.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Es kann angenommen werden, dass das inhalede Narkosegas wieder unverändert ausgeatmet wird, so dass Verbrauch und Emissionen gleichgesetzt werden können (Emissionsfaktor 100 %).

Historisch werden halogenierte Narkosegase seit 1956 eingesetzt. Die erste Substanz dieser Art war Halothan, eine Flüssigkeit, die Brom, Chlor und Fluor enthielt ($C_2HBrClF_3$) und stark zur Schädigung der Ozonschicht beitrug (ODP = 1,56). 1995 hatte Halothan noch einen Verbrauchsanteil von 10 %. Nach 2000 wurde es praktisch nicht mehr eingesetzt.

Als erster fluorierter Ether (HCFE) wurde ab 1972 Enfluran ($C_3H_2ClF_5O$) verwendet. Sein Einsatz dauerte bis nach 2005. Enfluran hat die industrielle Bezeichnung HCFE-235ca2, ist aber nicht in der Stoffliste der IPCC Sachstandsberichte angeführt, obwohl die Liste HCFE nicht grundsätzlich ausschließt. Sein ODP wurde von Langbein et al. mit 0,04 bestimmt¹⁷⁷.

Der zweite HCFE ist Isofluran (HCFE-235da2) und wird seit 1985 eingesetzt. Er hat immer noch einen Anteil am Gesamtverbrauch von knapp 10 %. Dieser HCFE ist in der IPCC-Stoffliste enthalten.

Im Jahr 1995 wurden die beiden Narkosegase Desfluran (HFE-236ea2) und Sevofluran (HFE-347mmz1) in Deutschland zugelassen. Damit begann der Aufstieg der Hydrofluorether, die gegenwärtig zusammen über 90 % der inhalativen Narkosegase ausmachen.

Tabelle 42: Geschätzte Anteile (in Prozent) der verschiedenen halogenierten Narkosegase am Gesamtverbrauch in Deutschland in den Jahren 1994 und 2012

	1994	2012
Halothan	10	-
Enfluran	36	-
Isofluran	54	7
Desfluran	-	37
Sevofluran	-	56

Die Anteile der verschiedenen halogenierten Narkosegase am Gesamtverbrauch sind nach unseren Expertenbefragungen für 1994 und 2012 wie in Tabelle 42 dargestellt¹⁷⁸.

Um die absoluten jährlichen Verbrauchsmengen zwischen 1990 und 2012 abzuschätzen, verwenden wir die historischen Verbrauchsmengen der Universitätsklinik Ulm, die uns für einige Stichjahre zur Verfügung gestellt wurden. So betrug der Narkosegas-Verbrauch an dieser Klinik im Jahr 1995 ca. 70 % des Verbrauchs von 2012. Der Gesamtverbrauch halogenierter Narkosegase ist nach unserer Schätzung von 92 t (1992) auf 150 t (2012) angestiegen.

¹⁷⁷ Langbein, T. et al., a.a.O., p. 71.

¹⁷⁸ Unser Dank gilt insbesondere Prof. Dr. Axel R. Heller, Stellv. Klinikdirektor, Klinik und Poliklinik für Anästhesiologie und Intensivtherapie, Universitätsklinikum Carl Gustav Carus an der Technischen Universität Dresden und Prof. Dr. med. Sascha Kreuzer, Stellv. Direktor der Klinik für Anästhesiologie, Intensivmedizin und Schmerztherapie, Universitätsklinikum des Saarlandes, Homburg/Saar.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

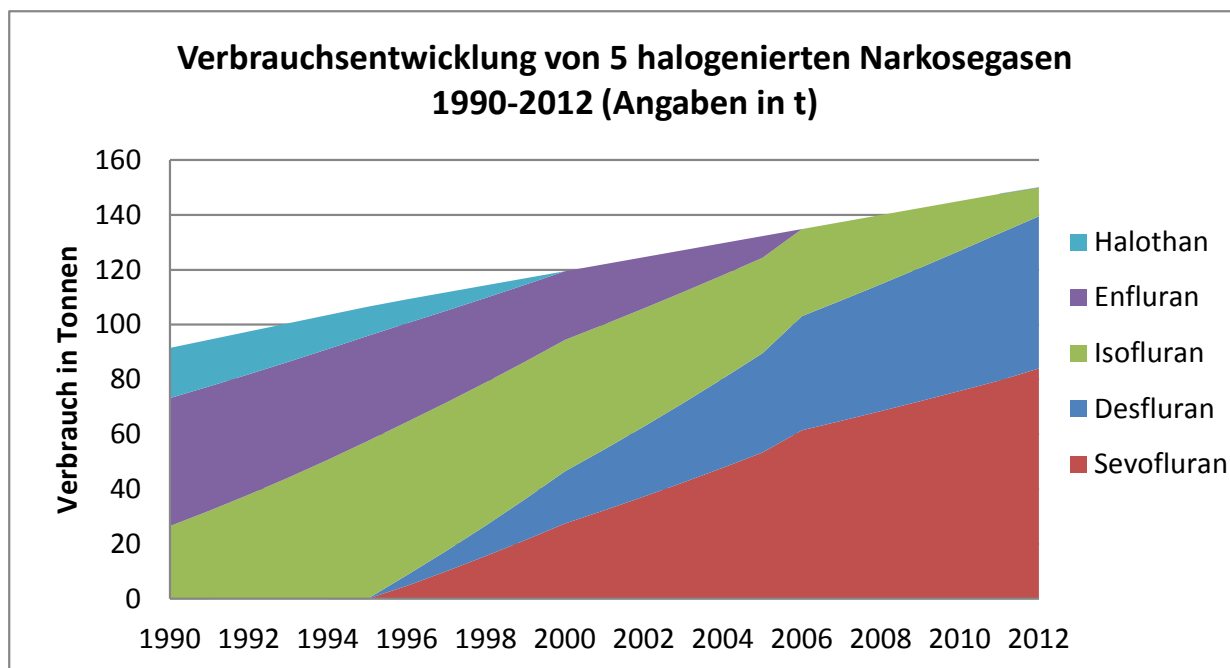


Abbildung 8: Entwicklung des Verbrauchs (metrische Tonnen) der halogenierten Narkosegasen in Deutschland seit 1990

Abbildung 8 zeigt deutlich den Rückgang des Verbrauchs von Halothan und Enfluran bis zum Jahr 2005. Komplementär dazu verläuft der steile Anstieg des Verbrauchs der beiden Hydrofluorether Desfluran und Sevofluran ab 1995.

Für die Zeitreihenbildung bis zurück nach 1990 zum Zweck der Emissionsberichterstattung müssen wir außer Desfluran und Sevofluran zwei chlorierte Ether berücksichtigen: den HCFE Isofluran und den HCFE Enfluran. Halothan unterliegt nicht der Berichtspflicht. Die Tabelle 43 stellt die Zeitreihe 1990-2012 in absoluten Zahlen in Tonnen dar.

Tabelle 43: Verbrauch der halogenierten Narkosegasen in Deutschland 1990-2012 (Schätzung in t)

Substanz	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Desfluran							3,9	7,4	11,1	15,0	19,0	22,2
Sevofluran							4,7	10,1	15,6	21,4	27,5	32,3
Isofluran	26,5	32,1	38,0	44,2	50,7	57,5	55,9	54,1	52,2	50,1	47,9	45,6
Enfluran	46,7	45,4	43,9	42,2	40,4	38,3	36,0	33,5	30,8	28,0	25,1	21,9
Halothan	18,3	17,0	15,6	14,1	12,4	10,7	8,7	6,7	4,6	2,3	0,0	

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Forts.

Substanz	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Desfluran	25,5	29,0	32,5	36,2	41,6	43,9	46,3	48,7	51,1	53,6	55,5
Sevofluran	37,3	42,5	47,8	53,3	61,5	64,9	68,5	72,1	75,8	79,6	84,0
Isofluran	43,1	40,5	37,7	34,8	31,8	28,6	25,2	21,8	18,2	14,4	10,5
Enfluran	18,7	15,2	11,7	7,9	0,0						
Halothan											

Bei der Berechnung der Klimawirksamkeit des Verbrauchs (= Emissionen) sehen wir von Halothan ab, weil es kein Ether ist. Wir verzichten auch auf den HCFE Enfluran, da für diesen kein GWP-Wert verfügbar ist – genauso wenig wie für Halothan (Tabelle 41).

Die drei betroffenen fluorierten Ether sind

Isofluran HCFE-235da2 GWP₁₀₀ = 350

Desfluran HFE-236ea2 GWP₁₀₀ = 989

Sevofluran HFE-347mmz1 GWP₁₀₀ = 216

Die klimawirksamen Emissionen der drei Narkosegase Isofluran, Desfluran und Sevofluran sind im Zeitverlauf 1990-2012 in Tabelle 44 enthalten.

Tabelle 44: Klimawirksame Emissionen der HFE-Narkosegase in Deutschland 1990-2012 (Schätzung in kt CO₂äq.) - ohne Enfluran und Halothan

Substanz	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
Desfluran							3,9	7,4	11,0	14,8	18,8	22,0
Sevofluran							1,0	2,2	3,4	4,6	5,9	7,0
Isofluran	9,3	11,2	13,3	15,5	17,8	20,1	19,6	18,9	18,3	17,5	16,8	16,0
Total kt CO₂äq.	9,3	11,2	13,3	15,5	17,8	20,1	24,4	28,5	32,7	37,0	41,5	44,9

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Forts.

Substanz	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Desfluran	25,3	28,7	32,2	35,8	41,2	43,4	45,8	48,1	50,6	53,1	54,9
Sevofluran	8,1	9,2	10,3	11,5	13,3	14,0	14,8	15,6	16,4	17,2	18,1
Isofluran	15,1	14,2	13,2	12,2	11,1	10,0	8,8	7,6	6,4	5,0	3,7
Total kt CO₂äq.	48,4	52,0	55,7	59,5	65,6	67,5	69,4	71,3	73,3	75,3	76,7

Die Emissionen von HCFE und HFE als Narkosegase betragen im Jahr 2012 ca. 77 kt CO₂-Äquivalente (0,077 Mio. t CO₂-Äquivalente).

6.7.2.8 Zusammenfassung HFE-Emissionen

Tabelle 45 zeigt die klimawirksamen Emissionen aller HFE, getrennt nach industriellen Anwendungen (Reinigungsmittel, Lösemittel für Schmierstoffe und Speziallacke, Wärmeübertragungsflüssigkeit, Aerosole) und der medizinischen Anwendung als Narkosegas.

Tabelle 45: Emissionen aller HFE-Typen in der Summe und getrennt nach Anwendungen in der Industrie und der Medizin im Zeitraum seit 1990 - Angaben in kt CO₂äq.

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
HFE Industrie											2,4	2,7
HFE Medizin	9,3	11,2	13,3	15,5	17,8	20,1	24,4	28,5	32,7	37,0	41,5	44,9
Summe	9,3	11,2	13,3	15,5	17,8	20,1	24,4	28,5	32,7	37,0	43,9	57,6

Forts.

	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
HFE Industrie	3,2	3,7	4,4	5,4	6,6	8,0	9,3	10,2	10,9	11,6	12,3
HFE Medizin	48,4	52,0	55,7	59,5	65,6	67,5	69,4	71,3	73,3	75,3	76,7
Summe	51,6	55,8	60,1	64,9	72,1	75,4	78,7	81,5	84,2	86,9	89,0

Die gesamten Emissionen beliefen sich im Jahr 2012 auf 89 kt CO₂-Äquivalente bzw. 0,089 Mio. t CO₂-Äquivalente.

6. Neue F-Gase im deutschen Inventar

Die HFE-Emissionen von Narkosegasen sind mit 77 kt CO₂äq. über 7 Mal so hoch wie diejenigen aus allen industriellen Anwendungen zusammen, die wir auf 12,3 kt CO₂äq. schätzten.

Gemessen an den industriellen PFPE-Emissionen im Umfang von 75 t bzw. 773 kt CO₂äq. sind die HFE-Emissionen aus der Industrie gering. Sie betragen aus industrieller (nichtmedizinischer) Anwendung 43 t, und weisen damit nur eine Klimawirksamkeit von 12,3 kt CO₂äq. auf. Dies kann als Erfolg der Substitution vollfluorierter Ether (PFPMIE) durch Hydrofluorether gewertet werden.

Die Emissionen von HFE-Narkosegasen stellen allerdings eine Größenordnung dar, die nicht zu vernachlässigen ist.

7 Auswirkungen auf das deutsche F-Gas-Inventar

7.1 Neue Quellgruppen und neue F-Gase

In den vorhergehenden Kapiteln wurde beschrieben, welche methodischen Änderungen nötig werden und welche neuen F-Gase in die Emissionsberichterstattung aufgenommen werden müssen bzw. sollten. Dies ist hier nochmal zusammenfassend dargestellt.

Wie ausgeführt (Kapitel 5.3 und 5.4) müssen folgende **neue (Unter-)Quellgruppen** in das F-Gas-Inventar integriert werden:

- **Wärmepumpen-Wäschetrockner:** In der Berichterstattung für das Berichtsjahr 2011 wurde diese Anwendung aus Gründen der Vertraulichkeit nicht als eigene Unterkategorie berichtet, sondern der Kategorie „2.F.1.e Stationary air conditioning, heat pumps“ zugeordnet. Es wird vorgeschlagen, diese Zuordnung auch bei Anwendung der neuen *UNFCCC Reporting-GL* beizubehalten, und zwar unter der CRF-Kategorie „2.F.1 Stationary air conditioning“.
- **ORC-Anlagen:** Diese Anwendung soll in die Unterquellgruppe „2.F.9 Other“ (alte Guidelines) bzw. „2.G.4 - other product manufacture and use - other“ (neue Guidelines) integriert werden.
- **Medizinische und kosmetische Anwendungen:** Für die Berichterstattung gemäß den alten Guidelines könnten diese Anwendungen der Kategorie „2.F.9 Other“ zugeordnet werden. Die *2006 IPCC-GL* schlagen analog vor, dass medizinische und kosmetische Anwendungen von FKW in die Quellgruppe „2.G.2 SF₆ and PFCs from Other Product Use“ eingeordnet werden. Diese Einordnung erscheint uns sinnvoll.
- **Wärmeträger:** Gemäß den alten *UNFCCC Reporting-GL* könnte eine Einordnung in die Unterquellgruppe „2.F.7 Semiconductor production“ erfolgen oder unter Kategorie „2.F.9 Other“. Die in den neuen GL vorgeschlagene Einordnung von Wärmeüberträgern in die Quellgruppe "2.E.4 Heat Transfer Fluid" erscheint uns sinnvoll.

Weiterhin sind **neue F-Gase** (Kapitel 6) in das Inventar zu integrieren.

Hierzu zählen F-Gase, die **verpflichtend zu berichten** sind (Tabelle 46). Es handelt sich um sechs HFKW-Substanzen, von denen in Deutschland derzeit nur zwei verwendet werden, fünf FKW, die zum Teil bereits Berichterstattungspflichten unterliegen, aber noch nicht im Inventar enthalten sind, und NF₃.

7. Auswirkungen auf das deutsche Inventar

Tabelle 46: F-Gase, die verpflichtend zu berichten sind und neu in das F-Gas-Inventar integriert werden müssen. Für Deutschland relevante Stoffe sind grau unterlegt.

Substanz	Formel	GWP ₁₀₀ (TAR)	GWP ₁₀₀ (AR4)	Relevanz für die Berichterstattung
HFKW				
HFKW-152	C ₂ H ₄ F ₂	43	53	Derzeit nicht relevant
HFKW-161	C ₂ H ₅ F	12	12	Derzeit nicht relevant
HFKW-236cb	C ₃ H ₂ F ₆	1300	1.340	Derzeit nicht relevant
HFKW-236ea	C ₃ H ₂ F ₆	1200	1.370	Derzeit nicht relevant
HFKW-245fa	C ₃ H ₃ F ₅	950	1.030	Treibmittel in der Schaumproduktion, Lösemittel, Arbeitsmittel in ORC-Anlagen, Hochtemperaturkältemittel
HFKW-365mfc	C ₄ H ₅ F ₅	890	794	Treibmittel in der Schaumproduktion, Arbeitsmittel in ORC-Anlagen
FKW				
FKW-3-1-10 (FKW-410; Perfluorbutan)	C ₄ F ₁₀	8.600	8.860	Derzeit nicht relevant Unterliegt schon Berichterstattungspflichten
FKW-4-1-12 (n-Perfluorpentan)	C ₅ F ₁₂	8.900	9.160	Verwendung als Arbeitsmittel in einer ORC-Anlage im Zeitraum 2003-2010. Ansonsten derzeit nicht relevant. Unterliegt schon Berichterstattungspflichten
FKW-5-1-14 (Perfluorhexan)	C ₆ F ₁₄	9.000	9.300	Lösemittel; Wärmeüberträger Unterliegt schon Berichterstattungspflichten
FKW-216 (Perfluorcyclopropan)	c-C ₃ F ₆	>16.800	>17.340 ¹⁷⁹	Derzeit nicht relevant
FKW-9-1-18 (Perfluordecalin)	C ₁₀ F ₁₈	k. A.	>7.500 ¹⁸⁰	Medizinische Anwendungen, Kosmetikprodukte
Stickstofftrifluorid	NF ₃	10.800 (geschätzt)	17.200	Halbleiterindustrie, Produktion von photovoltaischen Zellen

¹⁷⁹ Minimum-GWP; Angabe im Vorschlag zur Überarbeitung der *UNFCCC Reporting Guidelines*, Juni 2013, S.24 (<http://unfccc.int/resource/docs/2013/sbsta/eng/115.pdf>) und Angabe im Vorschlag zur Überarbeitung der *F-Gase-Verordnung* (Annex II).

¹⁸⁰ Minimum-GWP; Angabe im Vorschlag zur Überarbeitung der *UNFCCC Reporting Guidelines*, Juni 2013, S.24 (<http://unfccc.int/resource/docs/2013/sbsta/eng/115.pdf>).

7. Auswirkungen auf das deutsche Inventar

Darüber hinaus sollen gemäß dem Entwurf zur Überarbeitung der *UNFCCC Reporting Guidelines* **zusätzlich und separat von den Gesamtemissionen freiwillig zu berichtende F-Gase aufgenommen werden**: Hydrofluorether (HFE), Perfluorpolyether (PFPMIE bzw. PFPE) sowie weitere Gase, für die durch den IPCC Angaben zu Treibhausgaspotentialen gemacht wurden. Diese Gase sind in Tabelle 47 aufgeführt. Jedoch sind nicht alle dieser Stoffe für Deutschland relevant, sondern nur einige wenige (grau unterlegt).

Tabelle 47 F-Gase (Hydrofluorether, Perfluorpolyether, SF₅CF₃) für zusätzliche Berichterstattung, die neu in das F-Gas-Inventar integriert werden sollten. Für Deutschland relevante Stoffe sind grau unterlegt.

Substanz	Chemische Formel	GWP ₁₀₀ (TAR)	GWP ₁₀₀ (AR4)	Relevanz für die Berichterstattung
HCFE-235da2 (Isofluran)	CHF ₂ OCHClCF ₃	340	350	Narkosemittel
HFE-125	CF ₂ HOCF ₃	14.900	14.900	
HFE-134 (HG-00)	CHF ₂ OCHF ₂	6.100	6.320	
HFE-143a	CH ₃ OCF ₃	750	756	
HFE-227ea	CF ₃ CFHOCF ₃	1.500	1.540	
HFE-236ca12 (HG-10)	CHF ₂ OCF ₂ OCHF ₂	2.700	2.800	
HFE-236ea2 (Desfluran)	CHF ₂ OCHF ₂ CF ₃	960	989	Narkosemittel
HFE-236fa	CF ₃ CH ₂ OCF ₃	470	487	
HFE-245cb2	CF ₃ CF ₂ OCH ₃	580	708	
HFE-245fa1	CHF ₂ CH ₂ OCF ₃	280	286	
HFE-245fa2	CHF ₂ OCH ₂ CF ₃	570	659	
HFE-254cb2	CH ₃ OCF ₂ CHF ₂	30	359	
HFE-263fb2	CF ₃ CH ₂ OCH ₃	11	11	
HFE-329mcc2	CF ₃ CF ₂ OCF ₂ CHF ₂	890	919	
HFE-338mcf2	CF ₃ CH ₂ OCF ₂ CF ₃	540	552	
HFE-338mmz1	(CF ₃) ₂ CHOCHF ₂	370	380	
HFE-338pcc13 (HG-01)	CHF ₂ OCF ₂ CF ₂ OCHF ₂	1.500	1.500	
HFE-347mcc3 (HFE-7000)	CH ₃ OCF ₂ CF ₂ CF ₃	480	575	Lösemittel
HFE-347mcf2	CHF ₂ CH ₂ OCF ₂ CF ₃	360	374	
HFE-347mmy1	(CF ₃) ₂ CFOCH ₃	330	343	
HFE-347pcf2	CHF ₂ CF ₂ OCH ₂ CF ₃	-	580	
HFE-356mec3	CH ₃ OCF ₂ CHFCF ₃	98	101	

7. Auswirkungen auf das deutsche Inventar

Substanz	Chemische Formel	GWP ₁₀₀ (TAR)	GWP ₁₀₀ (AR4)	Relevanz für die Berichterstattung
HFE-356mm1	$(CF_3)_2CHOCH_3$	26	27	
HFE-356pcc3	$CH_3OCF_2CF_2CHF_2$	110	110	
HFE-356pcf2	$CHF_2CH_2OCF_2CHF_2$	260	265	
HFE-356pcf3	$CHF_2OCH_2CF_2CHF_2$	430	502	
HFE-365mcf3	$CF_3CF_2CH_2OCH_3$	11	11	
HFE-374pc2	$CHF_2CF_2OCH_2CH_3$	540	557	
HFE-449sl (HFE-7100)	$C_4F_9OCH_3$	390	297	Präzisionsreiniger, Aerosol, Wärmeüberträger, Lösemittel
HFE-569sf2 (HFE-7200)	$C_4F_9OC_2H_5$	55	59	Präzisionsreiniger, Wärmeüberträger, Lösemittel
HFE-43-10pccc124 (H-Galden 1040x, HG-11)	$CHF_2OCF_2OC_2F_4OCHF_2$	1.800	1.870	Wärmeüberträger
2,2,3,3,3- Pentafluorpropanol	$CF_3CF_2CH_2OH$	40	42	
Bis(trifluormethyl)- methanol	$(CF_3)_2CHOH$	190	195	
Octafluortetramethylen- hydroxymethyl-Gruppe	$-(CF_2)_4CH(OH)-$	70	73	
Perfluorpolyether: PFPMIE	$CF_3(OCF(CF_3)CF_2)_n(OCF_2)_mOCF_3$	-	10.300	Wärmeüberträger, Lösemittel, Kondensationslötten, ORC
Trifluormethylschwefel- pentafluorid	SF_5CF_3	>17.500	17.700	Tracergas, derzeit geringe Relevanz

Folgende **weitere F-Gase**, die derzeit nicht im F-Gas-Inventar enthalten sind und für die vom IPCC bisher keine GWP-Werte festgelegt wurden, sollten **zusätzlich aufgenommen** werden (Tabelle 48):

7. Auswirkungen auf das deutsche Inventar

Tabelle 48: F-Gase, die in Deutschland von Bedeutung sind, für die bisher kein GWP-Wert vom IPCC veröffentlicht wurde

Substanz	Formel	GWP ₁₀₀ (gem. Hersteller)	Relevanz für die Berichterstattung
HFE-347mmz1 (Sevofluran)	CH ₂ FOCH(CF ₃) ₂	216	Narkosemittel
HFE-7300	C ₆ F ₁₃ OCH ₃	210	Wärmeüberträger, Trägermittel für Schmierstoffe
HFE-7500	C ₇ F ₁₅ OC ₂ H ₅	100	Wärmeüberträger, Trägermittel für Schmierstoffe
HFKW-1234yf	CH ₂ CFCF ₃	4	Kältemittel
HFKW-1234ze	CHFCHCF ₃	7	Treibmittel in der Schaumproduktion, Aerosol, Kältemittel
HFKW-1336mzz	CF ₃ CHCHCF ₃	8-9	Treibmittel in der Schaumproduktion

Es gibt in Deutschland **drei HFE von kommerzieller Bedeutung**, die nicht in den Listen der verpflichtend oder zusätzlich zu berichtenden Gase an das Klimasekretariat enthalten sind, da die GWP-Werte für diese Stoffe bisher nicht vom IPCC veröffentlicht wurden, sondern nur von den Herstellern.

Dies sind die Stoffe HFE-347mmz1 (Sevofluran; GWP₁₀₀ = 216) sowie HFE-7300 (GWP₁₀₀ = 210) und HFE-7500 (GWP₁₀₀ = 100) des Herstellers 3M. Sie werden vor allem als inhalatives Narkosemittel sowie als Wärmeüberträger und als Trägermittel für Speziallacke und Schmierstoffe verwendet.

Außerdem ergeben sich durch den Entwurf zur Überarbeitung der *F-Gase-Verordnung* voraussichtlich Berichtspflichten für drei **ungesättigte HFKW**, nämlich HFKW-1234yf, HFKW-1234ze und HFKW-1336mzz, die daher in dieser Studie mit betrachtet werden¹⁸¹. Die ungesättigten HFKW sind ebenfalls nicht in den Listen der verpflichtend oder zusätzlich zu berichtenden Gase an das Klimasekretariat enthalten, da die GWP-Werte für diese Stoffe bisher nicht vom IPCC veröffentlicht wurden, sondern nur von den Herstellern.

Für das Berichtsjahr 2012 schlagen wir vor, die Emissionen der neuen Gase, wie bisher schon bei den Schäumen praktiziert, freiwillig als „additional greenhouse gases“ mit den GWP₁₀₀-Werten des 3. Sachstandsberichts zu melden. Eine Veröffentlichung der Aktivitätsdaten, d.h. der Mengen, wäre somit für 2012 noch nicht vorgesehen. Die verpflichtende Berichterstattung für die neuen Gase mit den GWP₁₀₀-Werten des 4. IPCC Sachstandsberichts erfolgt ab dem Berichtsjahr 2013.

¹⁸¹ Die im April 2014 verabschiedete Neufassung der *F-Gase-Verordnung* beinhaltet außerdem Berichtspflichten für weitere ungesättigte HFKW und HFCKW, nämlich HFKW-1336mzz, HFCKW-1233zd, HFCKW-1233xf.

7.2 Quantitative Änderungen der Gesamtemissionen

Wenn das deutsche F-Gas-Inventar sämtliche vorgeschlagenen Änderungen in der Berichterstattung durch die *UNFCCC Reporting-GL* und den Entwurf der revidierten *F-Gase-Verordnung* berücksichtigt, ergeben sich quantitative Änderungen der bisher (1990-2012) berichteten Emissionen gemäß Abbildung 9.

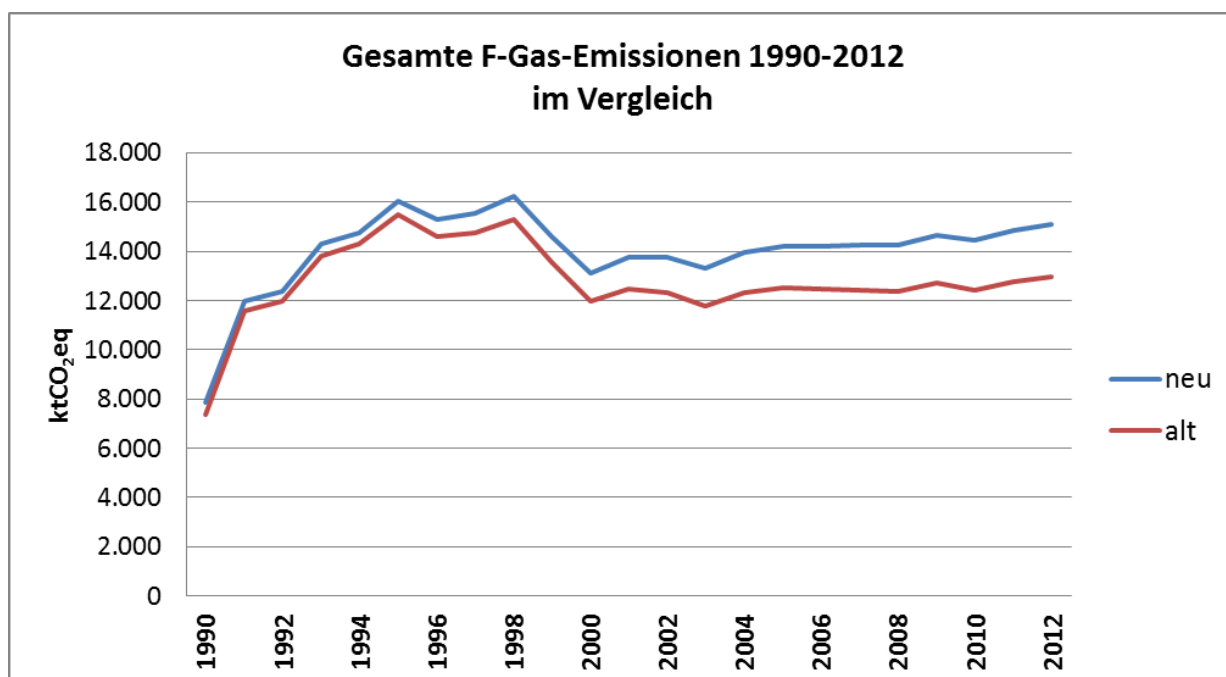


Abbildung 9: Verlauf der F-Gas-Gesamtemissionen im Zeitraum 1990-2012 gemäß der bisherigen Berichterstattung (alt) und mit allen vorgeschlagenen Änderungen (neu)

Die im neuen Verlauf der Gesamtemissionen enthaltenen Änderungen sind zum einen durch die Verwendung der GWP-Werte des 4. IPCC Sachstandsberichts begründet und zum anderen durch die Einführung neuer F-Gase. Von den neuen Gasen, zu denen NF₃, Perfluordecalin, HFE und PFPMIE gehören (nicht aber HFKW-245fa und HFKW-365mfc, die bereits seit langem berichtet werden¹⁸²), tragen die perfluorierten Polyether (PFPMIE) mit Abstand am meisten zum Treibhauseffekt bei.

Tabelle 49 zeigt die der Abbildung 9 zugrunde liegenden Datensätze für die F-Gas-Gesamtemissionen vom 1990 bis 2012.

¹⁸² Die in der alten Berichterstattung für 2012 enthaltenen Emissionen von HFKW-245fa und HFKW-365mfc betragen zusammen 152,7 kt CO₂äq., einschl. der Emissionen der neuen Quellgruppe "ORC-Anlagen". Mit den GWP-Werten des 4. statt des 3. Sachstandsberichts (der 2. Sachstandsbericht enthielt keine GWP-Werte für die beiden HFKW) betragen die Emissionen 152,3 kt CO₂äq. Es gibt praktisch keinen Unterschied, da das GWP von HFKW-245fa herab- und das von HFKW-365mfc heraufgesetzt wurden.

7. Auswirkungen auf das deutsche Inventar

Tabelle 49: F-Gas-Gesamtemissionen in Deutschland wie in der Grafik dargestellt

kt CO ₂ äq.	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
Neu	7.862	11.985	12.373	14.302	14.761	16.050	15.276	15.523	16.208
Alt	7.382	11.561	11.975	13.826	14.314	15.515	14.606	14.772	15.292

Forts.

1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
14.591	13.110	13.737	13.758	13.282	13.923	14.174	14.204	14.214	14.208
13.547	11.979	12.453	12.336	11.772	12.332	12.512	12.452	12.425	12.364

Forts.

2009	2010	2011	2012
14.617	14.408	14.817	15.064
12.734	12.445	12.778	12.982

In Zahlen ausgedrückt, sind die Emissionen in der oberen Kurve der Abbildung 9 ("neu") im Jahr 2012 um 2.082 kt CO₂äq. höher als die Emissionen der unteren Kurve ("alt"). Das ist die Differenz zwischen 15.064 kt CO₂äq. ("neu") und 12.982 kt CO₂äq. ("alt"). Der Unterschied beträgt 16 %. Der Mehrbetrag im Jahr 2012 geht zu 9 % auf die Erhöhung der GWP-Werte des 4. gegenüber dem 2. IPCC-Sachstandsbericht für die bisher berichteten F-Gas-Emissionen zurück und zu 7 % auf die Einführung neuer Gase (GWP des 4. Sachstandsberichts).

Die quantitative Zunahme der Emissionen infolge der Einführung neuer Gase in Höhe von 904 kt CO₂äq. (7 %), gliedert sich wie folgt auf:

- NF₃: 35 kt CO₂äq.
- C₁₀F₁₈: 7 kt CO₂äq.
- HFE: 89 kt CO₂äq.
- PFPE: 773 kt CO₂äq.

Die unter UNFCCC ab 2015 verpflichtend zu berichtenden neuen Gase, die in Deutschland angewendet, aber bisher nicht gemeldet wurden, sind nur NF₃ und Perfluordecalin (C₁₀F₁₈), da HFKW-245fa und HFKW-365mfc seit vielen Jahren im deutschen F-Gas-Inventar enthalten und in die Berichterstattung einbezogen worden sind. Der rechnerische Emissionszuwachs durch NF₃ und C₁₀F₁₈ ist gering. Im Jahr 2012 waren es 42 kt CO₂äq., was einem Anstieg der gesamten F-Gas-Emissionen um weniger als 0,3 % entspricht.

Von viel größerem Gewicht sind die Emissionen der fluorierten Ether PFPE und HFE, die gemäß den neuen *UNFCCC Reporting Guidelines* zwar nur freiwillig zusätzlich und separat von den CRF-Meldungen zu berichten sind, aber nach der neuen *F-Gase-Verordnung* dem Reporting von Herstellern, Importeuren und Exporteuren verpflichtend unterliegen. Sie werden für 2012 auf 862 kt CO₂äq. geschätzt. Dies entspricht einem Anstieg der deutschen F-Gas-Emissionen um immerhin 7 %.

7. Auswirkungen auf das deutsche Inventar

7.3 Übersicht der Änderungen des F-Gas-Inventars

Folgende Tabelle 50 stellt die vorgeschlagenen Änderungen des F-Gas-Inventars zusammenfassend dar.

Tabelle 50: Überblick der Änderungen, die sich aus der Implementierung der *2006 IPCC-GL* bzw. *Revised UNFCCC-GL* in der Berichterstattung der F-Gas-Emissionen in Deutschland ergeben sowie vorgeschlagene Verbesserungen des Inventars

Anwendung	QG (alt)	QG (neu)	Neue F-Gase	Änderungen und Neuerungen für die Berichterstattung von F-Gas-Emissionen
Primäraluminiumproduktion	2.C.3	2.C.3		Keine Änderungen
SF ₆ in Aluminiumgießereien	2.C.4	2.C.3		Keine Änderungen
SF ₆ in Magnesiumgießereien	2.C.4	2.C.4		Keine Änderungen
HFKW-134a in Magnesiumgießereien	2.C.5	2.C.4		Keine Änderungen
By-Product Emissionen	2.E.1	2.B.9		Keine Änderungen
Herstellungsbedingte Emissionen	2.E.2	2.B.9		Keine Änderungen
Kälte- und Klimaanlageanlagen	2.F.1	2.F.1		Neue Emissionsarten (<i>2006 IPCC-GL</i>): Emissionen aus der Rückgewinnung und Emissionen aus Container Management (Erhöhung des Emissionsfaktors für die Befüllemissionen um 0,5 Prozentpunkte). Neue Unterquellgruppe der Wärmepumpenwäschetrockner (Verbesserung des Inventars), werden aus Vertraulichkeitsgründen zusammen mit Wärmepumpen berichtet (bereits im Berichtsjahr 2011).
Kälte- und Klimaanlageanlagen	2.F.1	2.F.1	(HFKW-161) HFKW-245fa HFKW-1234yf HFKW-1234ze	Neue Gase (UNFCCC-GL): HFKW-161 evtl. künftig in Raumklimaanlagen (falls auf dem deutschen Markt, können für die Berichterstattung die gerätespezifischen Emissionsfaktoren verwendet werden). HFKW-245fa für Hochtemperaturanwendungen. Ungesättigte HFKW: Falls ihre Relevanz zunimmt, sollen sie ab dem Berichtsjahr 2013 auf freiwilliger Basis, als „additional greenhouse gases“, in die Berichterstattung integriert werden.

7. Auswirkungen auf das deutsche Inventar

Anwendung	QG (alt)	QG (neu)	Neue F-Gase	Änderungen und Neuerungen für die Berichterstattung von F-Gas-Emissionen
Schaumproduktion	2.F.2	2.F.2	HFKW-245fa HFKW-365mfc HFKW-1234ze (HFKW-1336mzz) ¹⁸³	Neue Gase (HFKW-245fa, HFKW-365mfc) (UNFCCC-GL) sind bereits im Inventar enthalten, wurden aber bisher aus Vertraulichkeitsgründen nicht getrennt berichtet. Ungesättigte HFKW: Falls die Verwendung von ungesättigten HFKW zunehmen sollte, werden diese Stoffe ab dem Berichtsjahr 2013 freiwillig zusätzlich berichtet.
Feuerlöschmittel	2.F.3	2.F.3	C ₆ F ₁₄	Wenige Anlagen mit C ₆ F ₁₄ wurden in Deutschland nur bis 1999 installiert. Keine Änderungen.
Aerosole	2.F.4	2.F.4	HFKW-1234ze	Ungesättigte HFKW: Falls die Verwendung von ungesättigten HFKW zunehmen sollte, werden diese Stoffe ab dem Berichtsjahr 2013 freiwillig zusätzlich berichtet.
Lösemittel	2.F.5	2.F.5	HFKW-245fa HFKW-365mfc PFPMIE HFE	Falls die Verwendung von HFKW-245fa (neues Gas gem. UNFCCC-GL) als Lösemittel an Bedeutung zunimmt, müssten die Emissionen evtl. künftig von Aerosolen getrennt berichtet werden. Wichtige Rolle von PFPMIE und HFE in dieser Anwendung (UNFCCC-GL).
Halbleiter- Produktion	2.F.7	2.E.1	NF ₃	Neues Gas (UNFCCC-GL): Integration der Daten des ZVEI zu NF ₃ .
Wärmeüberträger		2.E.4	C ₆ F ₁₄ PFPMIE HFE	Neue Quellgruppe (IPCC-GL) und neue Gase sind zu integrieren.
Elektrische Betriebsmittel	2.F.8.a	2.G.1		Keine Änderungen
Teilchenbeschleuniger (Teilchendetektoren)	2.F.8.b	2.G.2	C ₄ F ₁₀ C ₆ F ₁₄	Keine Änderungen
Isolierglasfenster	2.F.9.a	2.G.2		Keine Änderungen
Autoreifen	2.F.9.b	2.G.2		Keine Änderungen

¹⁸³ Die im April 2014 verabschiedete Neufassung der *F-Gase-Verordnung* beinhaltet außerdem Berichtspflichten für weitere ungesättigte HFKW und HFCKW, nämlich HFKW-1336mzz, HFCKW-1233zd, HFCKW-1233xf.

7. Auswirkungen auf das deutsche Inventar

Anwendung	QG (alt)	QG (neu)	Neue F-Gase	Änderungen und Neuerungen für die Berichterstattung von F-Gas-Emissionen
Sportschuhe	2.F.9.c	2.G.2		Keine Änderungen, da keine F-Gase mehr verwendet werden.
Tracergas	2.F.9.d	2.G.2	SF ₅ CF ₃	Neues Gas (UNFCCC-GL), das zusätzlich freiwillig berichtet werden soll. Gelegentliche Verwendung als Tracergas in der chemischen Ozeanographie an einem deutschen Forschungsinstitut, jedoch in internationalen Gewässern.
AWACS-Wartung	2.F.9.e	2.G.2		Keine Änderungen
Schweißen	2.F.9.f	2.G.2		Keine Änderungen
Optische Glasfasern	2.F.9.g	2.G.2		Keine Änderungen
Photovoltaik	2.F.9.h	2.E.3	NF ₃	Neues Gas (UNFCCC-GL): Integration in Berichterstattung.
ORC-Anlagen	2.F.9.i	2.G.4	HFKW-245fa HFKW-365mfc C ₅ F ₁₂ PFPME HFE	Neue Unterquellgruppe (Verbesserung des Inventars), in der die neu zu berichtenden HFKW-245fa und HFKW-365mfc relevant sind (UNFCCC-GL), aber auch C ₅ F ₁₂ (frühere Jahre) und PFPME und HFE.
Medizinische und kosmetische Anwendungen und Produkte		2.G.2	C ₁₀ F ₁₈ HFE	Neue Unterquellgruppe (2006 IPCC-GL) und neue Gase (UNFCCC-GL).

8 Quellenverzeichnis

8.1 Kapitel 3

European Topic Centre on Air and Climate Change (ETCAC) 2008: Changes and implications of the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Background paper for the workshop on the implementation of the 2006 IPCC Guidelines for national GHG inventories, 30-31 October 2008.

Finnish Environment Institute (SYKE) 2011: Emission estimates of fluorinated greenhouse gases and new commitments in Finland. Project Report (XVK1353).

Swedish Environmental Emissions Data 2009: Consequences for the Swedish Greenhouse Gas Inventory from using the 2006 IPCC Guidelines. SMED Report No. 38 2010.

8.2 Kapitel 4

European Environment Agency (EEA) 2012: Fluorinated greenhouse gases 2012 –Data reported by companies on the production, import and export of fluorinated greenhouse gases in the European Union. EEA Technical Report No. 15/2013. <http://www.eea.europa.eu/publications/fluorinated-greenhouse-gases-2012>.

European Topic Centre on Air and Climate Change (ETCAC) 2008: Changes and implications of the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Background paper for the workshop on the implementation of the 2006 IPCC Guidelines for national GHG inventories, 30-31 October 2008.

Europäische Kommission: Vorschlag für eine Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates über fluorierte Treibhausgase. COM(2012) 643 final.

Europäische Kommission: Vorschlag für eine Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates über ein System für die Überwachung von Treibhausgasemissionen sowie für die Berichterstattung über diese Emissionen und über andere klimaschutzrelevante Informationen auf Ebene der Mitgliedstaaten und der EU.KOM(2011) 789 endgültig, November 2011.

Öko-Recherche: Emissionen fluoriertes Treibhausgase in Deutschland 2011. Inventarermittlung der F-Gase 2011 – Daten von HFKW, FKW und SF₆ für die nationale Emissionsberichterstattung gemäß Klimarahmenkonvention für das Berichtsjahr 2011. Endbericht, Dezember 2012.

Öko-Recherche: Modelle für die Inventarerhebung von F-Gasen – Modelle zur Ermittlung der Inventardaten für die Emissionsberichterstattung fluoriertes Treibhausgase (HFKW, FKW, SF₆) in ausgewählten Quellgruppen. Im Auftrag des Umweltbundesamts, FKZ 363 01 351, Schlussbericht, 2013.

8.3 Kapitel 5

8.3.1 Literatur zu ORC-Anlagen

BINE 2003: Projektinfo 09/03 – Geothermische Stromerzeugung in Neustadt-Glewe.

http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Projekt-Infos/2003/Projekt-Info_09-2003/projekt0903internetx.pdf.

BMU 2010: Langfristszenarien und Strategien für den Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland unter Berücksichtigung der Entwicklung in Europa und global – „Leitstudie 2010“. Erstellt von Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES) und Ingenieurbüro für neue Energien (IFNE).

<http://www.dlr.de/tt/Portaldata/41/Resources/dokumente/institut/system/publications/leitstudie2010.pdf>.

BMU 2011: Geothermische Stromerzeugung – Kraftwerkstechnologien und Technologien zur gekoppelten Erzeugung von Strom und Wärme.

http://www.bmu.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/broschuere_geothermie_strom_bf.pdf.

DBFZ 2010: Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse.

http://www.dbfz.de/web/fileadmin/user_upload/Userupload_Neu/3330002_Stromerzeugung_aus_Biomasse_3_Zwischenbericht_Kapitel_1-5_fuer_Veroeffentlichung_final.pdf.

EGEC 2012: Strategic research priorities for geothermal electricity. Technology Platform on geothermal electricity (TP-Geolec).

<http://egec.info/wp-content/uploads/2012/06/SRA-Geothermal-Electricity.pdf>.

Faltblatt Universität Bayreuth: Prof. Dr.-Ing. Dieter Brüggemann: „Multitalent Organic Rankine Cycle - Stromerzeugung aus Abwärme und regenerativen Energien“.

www.LTTT.uni-bayreuth.de.

Frick S. und Kaltschmitt M. 2009: Ökologische Aspekte einer geothermischen Stromerzeugung – Analyse und Bewertung der Umwelteffekte im Lebensweg. Erdöl, Erdgas, Kohle Vol. 125 (1), S. 37-42.

http://www.geothermie-dialog.de/uploads/pdfs/Frick_Kaltschmitt.pdf.

Gottlieb J. 2012: ORC, Kalina und Co.: Entwicklung der geothermischen Stromerzeugung auf dem Prüfstand. Symposium „Nutzung von Niedertemperatur-Wärme mit ORC- und Kalina-Prozess“, TWK GmbH, Test- und Weiterbildungszentrum Wärmepumpen und Kältetechnik Karlsruhe 13.09.12.

Hafner A. 2012: Innovative ORC Anwendungen. Symposium „Nutzung von Niedertemperatur-Wärme mit ORC- und Kalina-Prozess“, TWK GmbH, Test- und Weiterbildungszentrum Wärmepumpen und Kältetechnik Karlsruhe 13.09.12.

Heidt G. 2012: Niedertemperatur Verstromung mit ORC im Zementwerksprozess. Symposium „Nutzung von Niedertemperatur-Wärme mit ORC- und Kalina-Prozess“, TWK GmbH, Test- und Weiterbildungszentrum Wärmepumpen und Kältetechnik Karlsruhe 13.09.12.

Heberle F., Preißinger M. und Brüggemann D. 2009: Konzepte zur effizienteren geothermischen Stromerzeugung auf Basis des Organic Rankine Cycle. „Der Geothermiekongress 2009“ Bochum, 17.-19. November 2009.

8. Quellenverzeichnis

- Heberle F., Obermeier A., Brüggemann D. 2012: Mögliche Emissionen bei der Strom- und Wärmeherzeugung aus Geothermie durch den Einsatz von F-Gasen im Energieumwandlungsprozess mittels ORC. UBA Climate Change Nr. 16/2012. <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/4323.pdf>.
- Köhler S. 2006: Geothermisch angetriebene Dampfkraftprozesse – Analyse und Prozessvergleich binärer Kraftwerke. Scientific technical report STR 06/02 GeoForschungsZentrum Potsdam. <http://ebooks.gfz-potsdam.de/pubman/item/escidoc:8694:3/component/escidoc:8693/0602.pdf>.
- Lenhert D. B., Cernansky N. P., Miller D. L. 2005: Oxidation of Large Molecular Weight Hydrocarbons in a Pressurized Flow Reactor. Combustion Institute/Western States, Central States and Eastern States. Fourth (4th) Joint Meeting of the U.S. Sections. Hosted by The Eastern States Section of the Combustion Institute and Drexel University. A4 - Real Fuels/Paper A22. 20 - 23. März, 2005, Philadelphia, PA, S. 1-6. <http://www.fire.nist.gov/bfrlpubs/fire05/art109.html>.
- LOÖ 2009: Industrielle Abwärmenutzung - Beispiele und Technologien. Amt der Oberösterreichischen Landesregierung. http://www.esv.or.at/fileadmin/esv_files/Medien/us_industrielle_abwaerme.pdf.
- Priebe K.-P. 2008: Effizienz kleiner ORC-Anlagen. Energy Vol. 2, S. 53-55. <http://www.energy20.net/pi/index.php?StoryID=317&articleID=130931>.
- Reichert J. 2012: Grundlagen des ORC- und Kalina Prozesses. Symposium „Nutzung von Niedertemperatur-Wärme mit ORC- und Kalina-Prozess“, TWK GmbH, Test- und Weiterbildungszentrum Wärmepumpen und Kältetechnik Karlsruhe 13.09.12.
- Schmid W. 2013: Nutzung von Niedertemperaturwärme mit ORC- und Kalina-Prozess – Wirtschaftlichkeit auf schmalem Grat. Die Kälte und Klimatechnik, Vol. 2, Februar 2013.
- Schuster A., Karellas S., Kakaras E. und Spliethoff H. 2009: Energetic and economic investigation of Organic Rankine Cycle applications. Applied thermal engineering Vol. 29, S. 1809-1817. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431108003645>.
- TRbF 2001: Technische Regeln für brennbare Flüssigkeiten. Aufgestellt von Deutschem Ausschuss für brennbare Flüssigkeiten (DAbF), veröffentlicht durch das Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung in der Fachbeilage Arbeitsschutz (ArbSch).

8.3.2 Andere Literatur

- Öko-Recherche 2013: Modelle für die Inventarerhebung von F-Gasen – Modelle zur Ermittlung der Inventardaten für die Emissionsberichterstattung fluoriertem Treibhausgasen (HFKW, FKW, SF₆) in ausgewählten Quellgruppen. Februar 2013 (bisher unveröffentlicht).
- Öko-Recherche 2012: Emissionen fluoriertem Treibhausgasen in Deutschland 2011. Inventarermittlung der F-Gase 2011 – Daten von HFKW, FKW und SF₆ für die nationale Emissionsberichterstattung gemäß Klimarahmenkonvention für das Berichtsjahr 2011. Endbericht, Dezember 2012 (bisher unveröffentlicht).

8. Quellenverzeichnis

8.4 Kapitel 6

- 3M Chemicals Europe und Dr. Bernd Aßmann, Dr. O.K. Wack Chemie GmbH in Ingolstadt: Neue FKW-Ersatzflüssigkeiten für die Präzisionsreinigung: Einsatz von Hydrofluorether in High-Tech-Reinigungsanwendungen, in "productronic" 11/98, Seite 60-62.
- Banyte, D. 2012: Diapycnal and along isopycnal mixing, estimated from the tracer release experiment, at the North Atlantic oxygen minimum zone, Dissertation.
- Beyerlein, A.L 1993: et al.: Physical Properties of Fluorinated Propane and Butane Derivatives as Alternative Refrigerants.
- Burton, C.S. 2004: Uses and Air Emissions of Liquid PFC Heat Transfer Fluids from the Electronics Sector. EPA Document # EPA-430-R-06-901.
- Busenberg, E. and Plummer, L.N. 2008: Dating groundwater with trifluoromethyl sulphur pentafluoride (SF_5CF_3), sulphur hexafluoride (SF_6), CF_3Cl (CFC-13), and CF_2Cl_2 (CFC-12), Water Resources Research, Vol. 44, WO2431.
- Chen, H. et al. 2010: A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, Issue 9, 3059-3067.
- DesMarteau, D. D. & Beyerlein, A. L. 1996: New Chemical Alternatives for the Protection of Stratospheric Ozone.
- Fröba, A.P., Kremer, H., Leipertz, A., Flohr, F., Meurer, C.: Thermophysical Properties of a Refrigerant Mixture of R365mfc (1,1,1,3,3-Pentafluorobutane) and GALDEN HT-55 (Perfluoropolyether), in: International Journal of Thermophysics, Vol. 28, No. 2, April 2007, 449-480.
- Fromme, H.; Schlummer, M.; Ungewiss, J.; Roscher, E.: Umweltmedizinische Bedeutung perfluorierter Kohlenwasserstoffe (PFC) – Materialien zur Umweltmedizin, Band 16 der Schriftenreihe, September 2006.
- Georgieff, M, Universitätsklinik Ulm, Einsparpotential von Desfluran durch Minimal-Flow in der Einwaschphase, Dissertation 2012.
- Grzyll, L.R. & Parrish, C.F. 1992: An Innovative Approach for the Screening and Development of CFC Alternatives, International Refrigeration and Air Conditioning Conference.
- Hardung, H. 2008: Semifluorierte und perfluorierte Verbindungen zur topischen und parentalen Anwendung, Dissertation.
- Hoppe, T. P. 2004: Kontrastmittelspezifische bildgebende Verfahren zur Ultraschalldiagnostik der Gehirnperfusion. Inauguraldissertation der Ruhr-Universität Bochum.
- Li Huang 2007: A novel method to decompose two potent greenhouse gases: Photoreduction of SF_6 and SF_5CF_3 in the presence of propene, J Haz Mat, 151, 323-333, 2008.
- ICF Consulting 2004: The U.S. Solvent Cleaning Industry and the Transition to Non Ozone Depleting Substances. Für US-EPA.

8. Quellenverzeichnis

- Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt (Pleß, G. & Seliger, U.) 2003: Substitution bestimmter umweltschädlicher Feuerlöschmittel in ausgewählten Anwendungsbereichen. Im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- IPCC/TEAP 1999: Meeting Report of the Joint IPCC/TEAP Expert Meeting on Options for the Limitation of Emissions of HFCs and PFCs.
- IPCC/TEAP Special Report (SROC) 2005: Safeguarding the Ozone Layer and the Global Climate System.
- IVL Swedish Environmental Research Institute (Author: Ulrik Axelsson): Climate impact of anaesthetic gases for Region Skane 16. December 2008.
- Ivy, D. J. et al. 2012a: Atmospheric histories and growth trends of C₄F₁₀, C₅F₁₂, C₆F₁₄, C₇F₁₆ and C₈F₁₈, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4313-4325, Mai 2012.
- Ivy, D.J. et al. 2012b: Global emission estimates and radiative impact of C₄F₁₀, C₅F₁₂, C₆F₁₄, C₇F₁₆ and C₈F₁₈, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 7635-7645, September 2012.
- Ivy, D.J. 2012: Trends and Inferred Emissions of Atmospheric High Molecular Weight Perfluorocarbons, Massachusetts Institute of Technology, September 2012.
- Langbein, T., Sonntag, H., Trapp, D., Hoffmann, A., Malms, W., Röth, E.-P., Mörs, V., Zellner, R., 1999. Volatile anaesthetics and the atmosphere: atmospheric lifetimes and atmospheric effects of halothane, enflurane, isoflurane, desflurane and sevoflurane. *British Journal of Anaesthesia* 82 (1):66-73 (1999).
- Leck, T.J. et al 2011: Performance of Novel Low GWP Refrigerants for AC and Heating, Sarek Conference (ICACR 2011).
- Mühle, J. et al. 2010: Perfluorocarbons in the global atmosphere: tetrafluoromethane, hexafluoroethane, and octafluoropropane, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10, 6485–6536.
- Öko-Recherche, unveröffentlicht: Inventarverbesserung 2008 – Verbesserung und Ergänzung der Daten für die nationale Emissionsberichterstattung gemäß Klimarahmenkonvention in der Quellgruppe Photovoltaik (2.F.8.h). FKZ 360 16 027.
- Oram, D. E. et al. 2012: Long-term tropospheric trend of octafluorocyclobutane (c-C₄F₈ PFC-c-318), *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 261-269.
- Owens 2012: Alternativen mit niedrigem Erderwärmungspotential zu Fluorkohlenwasserstoffen (FKW) und Perfluorkohlenwasserstoffen (PFKWs). 3M Fachartikel.
- Petrov, V.A. et al. 2008: New hydrofluorocarbon (HFC) solvents for antimony pentafluoride Generation and characterization of 1-alkoxyperfluoroallyl cations, *Journal of fluorine chemistry* vol. 129, 10, 1011-1017.
- Prather, M. J. and J. Hsu (2008), NF₃, the greenhouse gas missing from Kyoto, *Geophysical Research Letters*, 35, L12810, doi:10.1029/2008GL034542.
- Robbi, S. 2008: Einsatzmöglichkeiten und -grenzen von Wärmepumpen zur Rücklaufauskühlung in Fernwärmenetzen. Institut für Energietechnik, TU Dresden. Präsentation beim 1. Fernwärmekolloquium Gießen, Februar 2008.
- Schlottmann, K. 2000: Neue sonographische Techniken: Wird Bildgebung einfacher? 29. Bayerischer Internistenkongress.

8. Quellenverzeichnis

- Sturges, W.T. et al. 2000: A Potent Greenhouse Gas Identified in the Atmosphere: SF₅CF₃, *Science*, 289, 611-613.
- Sturges, W.T. et al. 2012: Emissions halted of the potent greenhouse gas SF₅CF₃, *Atmos. Chem Phys.*, 12, 3653-3658.
- Suen, M. 2008: Trifluoromethyl Sulphur Pentafluoride (CF₃SF₅): A Review of the Recently Discovered Super-Greenhouse Gas in the Atmosphere, *The Open Atmospheric Science Journal*, 2, 56-60.
<http://www.benthamscience.com/open/toascj/articles/V002/56TOASCJ.pdf>.
- Tsai, W.T. 2007: The prediction of environmental fate for trifluoromethyl sulphur pentafluoride (SF₅CF₃), A potent greenhouse gas, *J Haz Mat*, 149:747-751.
- Tsai, W.T. Environmental Property Modeling of Perfluorodecalin and its Implications for Environmental Fate and Hazards, *Aerosol and Air Quality Research*, 11: 903–907, 2011.
- Tuma, P. & Tousignant, L. 2001: Reduktion von Emissionen aus Perfluorkohlenwasserstoffen (PFKW = PFKWs) in Wärmeträgerflüssigkeiten, Vortrag beim SEMI Technical Symposium: Innovations in Semiconductor Manufacturing im Rahmen der SEMICON West, 16. Juli 2001, S. 3. 3M Fachartikel.
- UNEP 2007: 2006 Report of the Chemicals Technical Options Committee – 2006 Assessment Report.
- UNEP/TEAP 2010. Assessment of HCFCs and environmentally sound alternatives; Scoping study on alternatives to HCFC refrigerants under high ambient temperature conditions. Task Force Decision XXI/9 Report. UNEP Technology and Economical Assessment Panel.
http://www.unep.ch/ozone/Assessment_Panels/TEAP/Reports/TEAP_Reports/teap-2010-progress-report-volume1-May2010.pdf.
- UNEP TEAP 2012: Decision XXIII/9 Task Force Report Additional Information on Alternatives to Ozone-Depleting Substances.
- US EPA 2008: Uses and Emissions of Liquid PFC Heat Transfer Fluids from the Electronic Sector.
- US EPA (Popovic, P. & Shapiro, H.M.): A modeling and design study using HFC-236a as an alternative refrigerant in a centrifugal compressor. National Risk Management Research Laboratory, June 1997.
- Weiss, R. F., J. Mühle, P. K. Salameh, and C. M. Harth (2008), Nitrogen trifluoride in the global atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L20821, doi:10.1029/2008GL035913.
- Williams, B.A. et al.: Extinction Studies of Hydrofluorocarbons in Methane/Air and Propane/Air Counterflow Diffusion Flames: The Role of the CF₂ Radical, 1997.
- Yano, Masao 2004: History of power electronics for motor drives in Japan. Konferenzpapier für die "IEEE Conference on the History of Electronics", 28-30 Juni 2004, Rutgers Universität, New Jersey, USA.
http://www.ieeeahn.org/wiki/index.php/2004_IEEE_Conference_on_the_History_of_Electronics.
- ZVEI - Zentralverband Elektrotechnik und Elektronikindustrie e. V., Fachverband Electronic Components and Systems: Bericht zur Selbstverpflichtung der Halbleiterhersteller mit Produktionsstätten in der Bundesrepublik Deutschland zur Reduzierung der Emissionen bestimmter fluorierter Gase, Frankfurt am Main, November 2011.