

Ing. Radim ČERMÁK, Ph.D.
Ingersoll Rand
Centrum výzkumu a vývoje Praha

Nová chladiva pro automobilové klimatizace

New Refrigerants for Car Air Conditioning

Recenzent
prof. Ing. Jiří Petrák, CSc.

Automobilový průmysl stojí před zásadním rozhodnutím. Evropská unie přijala směrnici, která v krátké době omezí a posléze zakáže používání chladiva HFC-134a. Řešením jsou chladicí zařízení používající jako chladivo oxid uhličitý, které již byly vyvinuty, avšak představují neúnosnou ekonomickou zátěž pro výrobce automobilů. Alternativou jsou tři nová umělá chladiva, jejichž vývoj byl oznámen chemickými koncerny v roce 2006. Preference automobilového průmyslu, jehož rozhodnutí je plánováno na druhou polovinu roku 2007, může ovlivnit situaci na trhu chladiv i pro ostatní obory.

Klíčová slova: klimatizace, chlazení, chladiva, HFC-134a, CO₂

The automotive industry is facing a tough decision. The European Union has adopted a directive, which aim is to gradually phase-out the HFC-134a refrigerant. Refrigeration cycles using carbon dioxide are one of the options. They have already been developed, however, they are not economically feasible. Alternatives are seen in the three new artificial refrigerants announced by the chemical corporations in 2006. Preferences of the automotive industry, which plans to decide in the second half of 2007, may have an impact on other industries as well.

Key words: air conditioning, refrigeration, refrigerants, HFC-134a, CO₂

AUTOMOBILOVÝ PRŮMYSL

Automobilový průmysl je jedním z nejvýznamnějších hospodářských odvětví. V roce 2003 zaměstnával 3,8 milionů lidí ve státech EU-25 a dosahoval obrátu 1109 miliard EUR [1]. Ve stejném období se v Evropě prodalo zhruba 17,6 milionů automobilů (včetně dovezených), z nichž 70 %, tj. 12,2 milionů, bylo vybaveno klimatizací. Na celém světě se prodalo celkem 42,2 milionu automobilových klimatizací [2] a jejich počet nadále vzrůstá.

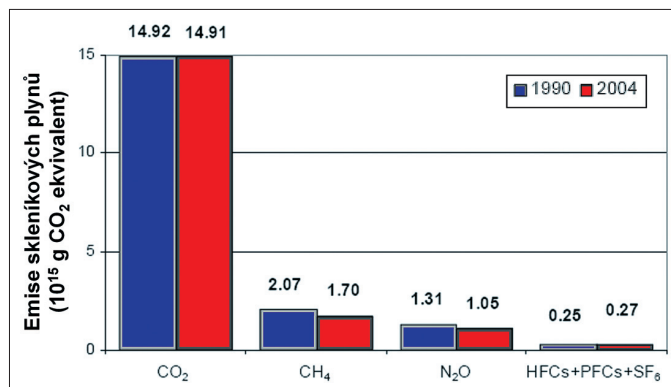
Prakticky jediným chladivem používaným v automobilových klimatizacích je dnes HFC-134a. Toto chladivo se používá od počátku 90. let jako náhrada za CFC-12, které mělo negativní vliv na rozpad ozonové vrstvy ve stratosféře.

Automobilové klimatizace se zpravidla navrhují jako jednostupňový okruh s chladicím výkonem asi 3–7 kW a s náplní chladiva kolem 350 až 700 g. Rozsáhlá měření pod vedením Dr. Clodica na vzorku 37 vozů různých velikostí v letech 2005–06 zjistila úniky HFC-134a v rozmezí 6 až 16 g/rok [3]. Průměrný roční únik chladiva činil 10 g/rok.

SKLENÍKOVÉ PLYNY A KJÓTSKÝ PROTOKOL

Fluorované uhlovodíky patří mezi 6 kategorií skleníkových plynů, jejichž emise jsou regulovány Kjótským protokolem (dalšími jsou CO₂, CH₄, N₂O, SF₆ a perfluoruhlovodíky obsahující pouze fluor a uhlík, např. CF₄). Kjótský protokol ukládá rozvinutým zemím do roku 2012 snížit kolektivní emise skleníkových plynů o nejméně 5 % ve srovnání s rokem 1990 (hodnotí se průměr za roky 2008–12). Většina evropských států musí snížit emise o 8 %, zatímco např. Norsko nebo Austrálie mohou své emise zvýšit.

Příspěvek skleníkových plynů ke globálnímu oteplování se hodnotí tzv. potenciálem globálního oteplování pro časové období nejčastěji 100 let, GWP₁₀₀ (Global Warming Potential). GWP₁₀₀ je relativní měřítko, které porovnává zvolený plyn s oxidem uhličitým. Odhad všeobecně uznávaných hodnot GWP₁₀₀ stanovuje a upřesňuje Mezivládní panel pro klimatické změny [4]. V aktuální čtvrté hodnotící zprávě je GWP₁₀₀ pro chladivo HFC-134a stanoven na 1410.



Obr. 1. Roční emise skleníkových plynů 41 průmyslových zemí

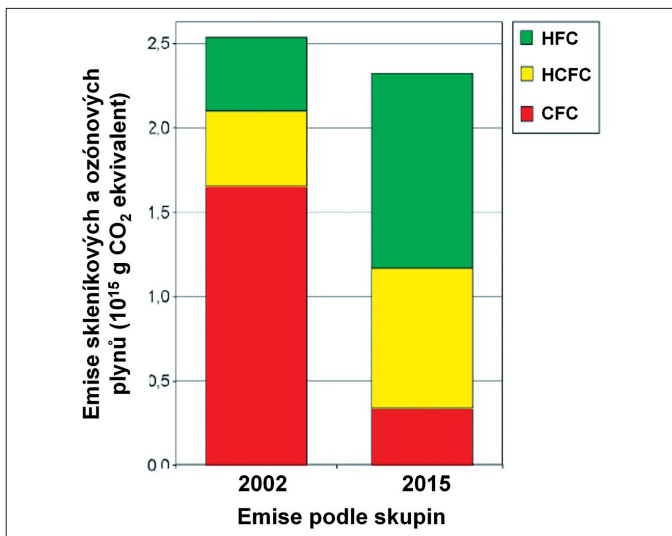
Stav v letech 1990 a 2004 dle Přílohy 1 Rámcové úmluvy Spojených národů o změně klimatu (UNFCCC). Převzato z [5]

Snížování emisí skleníkových plynů postupuje pomalu. Obr. 1. porovnává celkové emise skleníkových plynů průmyslových zemí v roce přijetí Kjótského protokolu a v roce 2004. Ukazuje, že zatímco emise CH₄ a N₂O poklesly zhruba o 20 %, emise hlavního přispěvatele, CO₂, se téměř nezměnily. Emise ostatních plynů se naopak zvýšily a to zejména v důsledku používání fluorovaných uhlovodíků. Celkově se emise sledovaných skleníkových plynů snížily o 3,3 %.

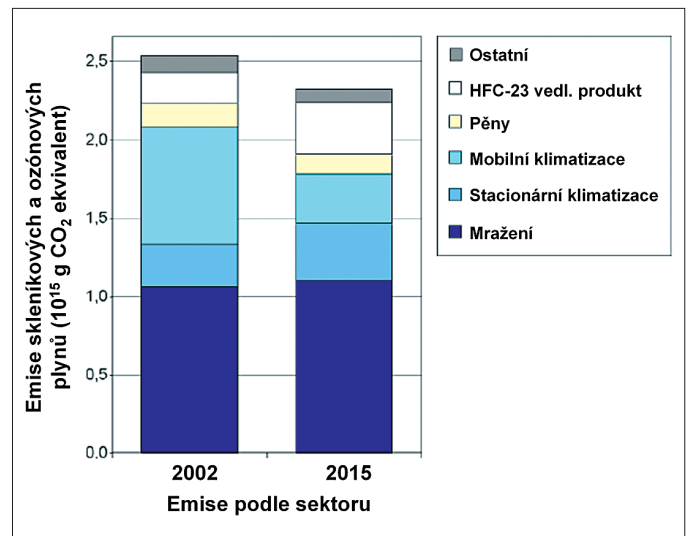
Pokud jde o chladiva, jsou k dispozici údaje o emisích plynů způsobujících jak oteplování, tak i rozpad ozonové vrstvy¹⁾. Obr. 2 a 3 porovnávají emise 3 skupin plynů v roce 2002 s předpovědí pro rok 2015 za předpokladu současného vývoje. Na obr. 2 je vidět, že emise plynů poškozujících ozónovou vrstvu (HCFC a CFC) vyjádřené v ekvivalentech CO₂ by se měly snižovat. Podíl skleníkových plynů (HFC – sledované Kjótským protokolem) by měl naopak vzrůst. Obr. 3 ukazuje, že více než 3/4 všech emisí těchto plynů pochází z klimatizačních a chladicích zařízení.

Další analýzy jdou nad rámec tohoto příspěvku. Důležité je si uvědomit pozadí snah o legislativní omezení úniků a účinků chladiv, které se v posledních letech objevily zejména v Evropě.

¹⁾ pozn. rozpad ozónové vrstvy není předmětem Kjótského protokolu.



Obr. 2. Celkové roční emise skleníkových a ozónových plynů podle skupin
Stav v roce 2002 a předpověď na rok 2015 za předpokladu současné praxe. Převzato z [4].



Obr. 3. Celkové roční emise skleníkových a ozónových plynů podle použití
Stav v roce 2002 a předpověď na rok 2015 za předpokladu současné praxe. Převzato z [4].

LEGISLATIVA EVROPSKÉ UNIE

Diskuse o možnostech snížení emisí skleníkových plynů započaly ještě před přijetím Kjótského protokolu v prosinci 1997. První analýzy byly v Evropské unii publikovány v letech 1998 a 1999 [6, 7]. V říjnu 2004 vzešly z diskuzí v Evropském parlamentu a Radě legislativní návrhy dvou dokumentů [8, 9] (viz. níže). Konečné znění obou dokumentů bylo přijato v letech 2005–6 a vstoupilo v platnost 4. července 2006.

První dokument, Nařízení o některých fluorovaných skleníkových plynech [8], tzv. F-gas Directive, se týká stacionárních chladicích a klimatizačních zařízení. Zavádí zejména povinnost vyškolit a certifikovat pracovníky pro údržbu dle minimálních požadavků, předcházet únikům a opravovat je (kontroly musí provádět zmínění pracovníci v intervalech dle velikosti náplně), povinnost označovat výrobky a zařízení, recyklovat nebo zneškodnit použitá chladiva a jednou ročně podávat Komisi zprávu o nakládání s chladivem (platí pro výrobce, dovozce a vývozce).

Druhým dokumentem je Směrnice o emisích z klimatizačních zařízení motorových vozidel [9], tzv. MAC (Mobile Air Conditioning) Regulation. V současné době je její platnost omezena na kategorie M1 a N1, třída I dle směrnice 70/220/EHS (tj. vozidla pro přepravu osob do 8 sedadel bez řidiče a lehká užitková vozidla do 3,5 tuny s referenční hmotností nepřevyšující 1305 kg). Směrnice je pro členské státy závazná. Předepisuje jen výsledek, kterého má být dosaženo, ne způsoby, jakými je ho dosaženo.

Směrnice [9] za prvé stanovuje limity pro míry úniků chladiv pro systémy sestavené pro fluorované plyny s potenciálem globálního oteplování vyšším než 150. Členské státy neodělí schválení typu pro vozidlo, pokud míra úniků přesáhne u vozidel s jedním výparníkem 40 g/rok a u vozidel s dvěma výparníky 60 g/rok. V úvodu zmíněná studie Dr. Clodica z ledna 2006 dokazuje, že dnešní nová klimatizační zařízení nebudou mít s dodržением těchto limitů problémy.

Za druhé, a to je důležitější, Směrnice [9] předepisuje postupný zákaz chladiv s koeficientem globálního oteplování vyšším než 150. Pokud bude klimatizace takové chladivo obsahovat, s účinkem od 1. ledna 2011 neodělí členské státy schválení typu pro nové modely vozidel. S účinkem od 1. ledna 2017 se toto opatření rozšíří na všechna vozidla kategorie M1 a N1, třída I, tj. i na dnešní modely, pokud by se v roce 2017 ještě vyráběly. To prakticky znamená zákaz používání chladiva HFC-134a.

Jinde ve světě se zatím podobná opatření neprosadila. Nejdále postoupil stát Kalifornie. V září 2004 vypracovala organizace California Air Resources Board (CARB) při Kalifornské agentuře na ochranu životního prostředí (Cal/EPA) nařízení s cílem snížit emise skleníkových plynů z vozidel počínaje modelovým rokem 2009 (AB1493) [10]. Představitelé automobilového průmyslu však napadli nařízení u soudu a jeho osud je zatím nejasný.

V březnu 2006 vypracovala Cal/EPA zprávu, která předložila návrh 44 opatření na výrazné snížení emisí skleníkových plynů. Jedním z návrhů je také omezení úniků fluorovaných chladiv, a to několika způsoby, např. stanovením maximální míry úniků nebo také požadavkem používat pouze chladiva s nízkým potenciálem globálního oteplování.

27. září 2006 podepsal kalifornský guvernér Schwarzeneger návrh zákona AB32 [11], jehož cílem je mj. snížit do roku 2020 emise skleníkových plynů na úroveň roku 1990, tj. o 25 %. Agentuře CARB se ukládá připravit příčinná nařízení a tržní mechanismy. Předpokládá se, že CARB vyjde ze zprávy Cal/EPA.

CHLADIVA S NÍZKÝM POTENCIÁLEM GLOBÁLNÍHO OTEPLOVÁNÍ

Kandidátů na náhradu HFC-134a je několik. Po stanovení hranice potenciálu globálního oteplování na 150 se okruh kandidátů prakticky omezil na HFC-152a, uhlovodíky a oxid uhličitý. Diskuze evropského a převážně německého automobilového průmyslu vyústily v odmítnutí HFC-152a a uhlovodíků a vývoj se zaměřil na použití CO₂.

Překážkou pro uhlovodíky se ukázala jejich hořlavost i přesto, že velikost náplně (200–400 g) by byla zanedbatelná v porovnání s náplní pohonných hmot v nádrži vozidla. Studie pracovní skupiny Německé asociace automobilového průmyslu (VDA) ukázala, že v případě nehody je pravděpodobnost požáru v důsledku přítomnosti zápalného zdroje a chladiva ve stejný čas zhruba 1:80. Pravděpodobnost celkového zničení vozidla je 1:500 [12].

I když je HFC-152a také hořlavé (bezpečnostní skupina A2 – nižší hořlavost dle ČSN EN 378-1 [13]), hlavním problémem se ukázal rozklad HFC-152a na jedovatou kyselinu fluorovodíkovou při vysokých teplotách. Bezpečnostní hledisko opět převážilo.

APLIKACE OXIDU UHLÍČITÉHO V KLIMATIZACÍCH

Výzkum a vývoj parních okruhů s CO₂ jako pracovní látkou začal před zhruba 10 až 15 lety. Tak například, DaimlerChrysler začal výzkum CO₂ v roce 1993 a výrobci kompresorů a součástí následovali: Behr v roce 1994, Ixetic (dříve Luk) v roce 1996, první Audi A4 s klimatizací s CO₂ bylo postaveno v roce 1998, atp.

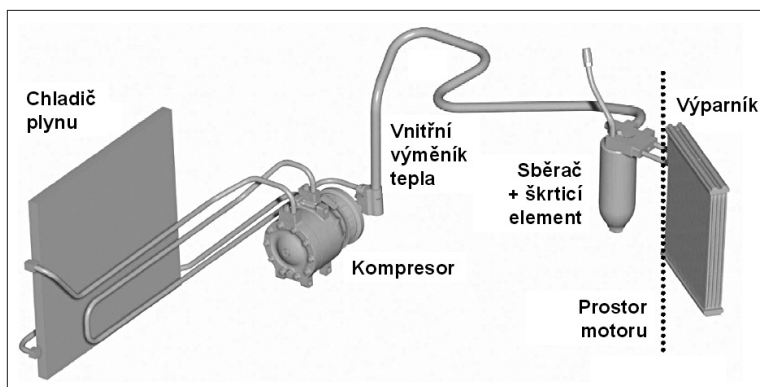
Klimatizační zařízení s CO₂ pracují na principu klasických parních okruhů. Díky vlastnostem CO₂ pracuje většina zařízení v nadkritickém režimu (kritická teplota CO₂ je zhruba 31 °C a kritický tlak 7,4 MPa). Pracovní tlaky jsou 3 x až 4 x vyšší než tlaky při použití HFC-134a: vypařovací tlaky se pohybují kolem 4 MPa a tlaky v chladiči plynu (nedochází ke kondenzaci) do 13 MPa dle teploty okolí a způsobu řízení.

Vysoké tlaky mají zásadní vliv na konstrukci chladičského okruhu a znamená to, že až na výjimky je nutné přejít na nové součásti. V následujícím uvedeme některé technické aspekty okruhů s CO₂.

- ❑ Zvýšené nároky na pevnost v důsledku vysokých tlaků se promítají do tloušťky stěn součástí. Vnější rozměry součástí však zůstávají přibližně stejné, protože velká objemová chladivost CO₂ znamená malé průtočné průřezy. Negativním dopadem je vyšší spotřeba materiálů. Malé průřezy se promítají také do expanzních zařízení. Do okruhů je tak nutné zařadit filtry s velmi malou velikostí ok síta. Okruhy s CO₂ jsou dále vybavovány dvěma pojistnými zařízeními na nízkotlaké a vysokotlaké straně.
- ❑ Nevýhodou CO₂ je chladič faktor, který se promítá do spotřeby vozidla a tím do emisí CO₂ ve spalínách. Termodynamické analýzy ukazují, že CO₂ má vyšší chladič faktor než HFC-134a do teploty okolí zhruba 30 °C. Při vyšších teplotách je naopak hospodárnější HFC-134a. Optimalizací okruhů s CO₂, hlavně zvětšením chladiče plynu, se podařilo rozdíly mezi CO₂ a HFC-134a smazat. Např. firma Visteon uvádí [15], že okruh s CO₂ použitý v Toyotě Yaris by při stejném komfortu jízdy umožnil snížit spotřebu paliva o 0.3 l/100 km v porovnání s dnešními okruhy.
- ❑ Komplikací je prolínávanost CO₂ těsněními a hadicemi spojujícími kompresor se zbytkem okruhu. Zvýšené úniky chladiva, které je sice ohleduplné k životnímu prostředí, přece jen zhoršují chladič faktor a vedou ke zkrácení servisních intervalů, což je nepřijatelné. Okruhy s CO₂ tak musí používat buď opletené hadice, hadice z nových materiálů nebo kompenzátory ve tvaru U (obr. 4). Pro těsnění jsou řešením rozebíratelné spoje s těsněními kov na kov.
- ❑ Vysoké koncentrace CO₂ mohou mít nežádoucí vliv na zdraví osob. Předmětem diskuzí (např. návrh SAE standardu J2773) je stanovení limitů pro maximálně přípustné koncentrace CO₂ v kabině vozidla. Aby se snížilo riziko expozice osob, bylo navrženo buď sledovat koncentrace CO₂ v kabině vozidla senzory nebo odorizovat CO₂ např. jako svítíplyn.

Největší výhodou CO₂ se ukazují bezesporu vynikající ekologické vlastnosti, globální dostupnost a nízká cena. Z technických vlastností okruhů s CO₂ pak mohou být důležité zejména dvě následující.

- ❑ CO₂ vykazuje ve srovnání HFC-134a vyšší hodnoty součinitele přestupu tepla a vyšší objemovou chladivost. To umožňuje při změně konstrukce výměníku (stejný zastavěný prostor) rychlejší vychlazení kabiny vozidla, což je důležité při náběhu na požadovanou teplotu při startu. Např. výše zmíněný okruh s CO₂ firmy Visteon dosahuje za 10 minut od spuštění o 6 °C nižší průměrnou teplotu na výstupu z výparníku než běžný okruh s HFC-134a.
- ❑ CO₂ lze úspěšně využít v režimu tepelného čerpadla. Hlavní výhodou je to, že teplo se díky teplotnímu skluzu v nadkritické oblasti pře-



Obr. 4. Automobilová klimatizace s CO₂ firmy Obrist Engineering

V okruhu je použito koaxiální uspořádání potrubí (vnitřní výměník tepla) mezi kompresorem a sběračem. Převzato z [14].

dává ve velkém rozsahu teplot a s vyšší účinností. Můžeme tak například ohřívat vodu na teploty nad 70 °C jednostupňovým okruhem. U automobilů může být tepelné čerpadlo s CO₂ vzduch-vzduch výhodné díky příznivým vlastnostem CO₂ při nízkých vypařovacích teplotách.

V době přijetí výše zmíněné evropské legislativy byly klimatizační okruhy s CO₂ víceméně vyvinuty a čekaly na své uplatnění. O důvodech pro volbu termínů 2011 a 2017 pro opuštění chladiva HFC-134a můžeme pouze spekulovat.

NOVÁ UMĚLÁ CHLADIVA

V únoru 2006 vydaly firmy DuPont a Honeywell tisková prohlášení, kde zveřejnily informace o vývoji nových umělých chladiv, nazvaných DP-1 a Fluid H. V září 2006 je následovala firma Ineos s alternativou Auto AC-1. Zřejmým cílem těchto aktivit je navrhnout výrobcům klimatizací jiné možnosti v souladu s Evropskou legislativou a předejít tak ztrátě trhu. V době psaní tohoto příspěvku pracují firmy Solway a Arkema na vlastních řešeních, které zatím nezveřejnily.

Informace o těchto nových chladivech se v současné době omezují pouze na prohlášení výrobců. Z důvodu kapacity se výrobci chladiv prozatím zaměřují na spolupráci s automobilovým průmyslem. Vlastnosti chladiv paralelně a nezávisle ověřují tři organizace automobilového průmyslu: SAE, VDA a JAMA. Výsledky jsou zatím nedostupné.

Všechna tři chladiva jsou navržena pro klimatizace jako přímá náhrada HFC-134a. Všechna jsou nehořlavé dvousložkové směsi, přičemž jedna složka je nový materiál a druhý materiál je známý. Pouze Honeywell zveřejnil u Fluid-H konkrétní složení [16]. Směs je ze 70 % tvořena tetrafluoropropylenem CF₃CF = CH₂ (1234y) a z 30 % trifluorometyljoditem CF₃I.

Fluid H je azeotropní, zatímco DP-1 a Auto AC-1 jsou zeotropní, tj. vykazují při vypařování a kondenzaci teplotní skluz (3 až 5 °C,^{*)} jako např. R 407C) a mění poměr složek při úniku (dopad na plnění a recyklaci). Termodynamické vlastnosti (tlaky, atd.) jsou u všech tří látek podobné vlastnostem chladiva HFC-134a. Podle výsledků měření je chladič výkon a faktor srovnatelný s HFC-134a v rozsahu ±5 % dle podmínek měření.

^{*) Pozn. recenzenta:}

Jedná se o rozdíl teplot, který se podle mého názoru má označit 3 až 5 K, autor ale trvá na uvedené 3 až 5 °C.

Nutným opatřením pro použití všech uvedených chladiv je změna nastavení škrticího elementu. Dalšími opatřeními u Fluid H bude zřejmě nutnost použití nového oleje (obvyklý PAG vykazuje průměrnou stabilitu) a nové materiály na spoje a hadice (prolinavost). Alternativy již byly nalezeny. Protože firma Honeywell zveřejňuje více informací než její konkurenti, můžeme se u DP-1 a Auto AC-1 podobných nebo jiných omezujících vlastností ještě dočkat. Obecným závěrem je skutečnost, že tato chladiva vyžadují podstatně méně úprav stávajících okruhů než CO₂.

Důležité jsou ekologické vlastnosti. Potenciál globálního oteplování GWP₁₀₀ byl u DP-1, Fluid H a Auto AC-1 odhadnut po řadě na 40, <4 a <150. Potenciál rozkladu ozónu, ODP, se u DP-1 a Auto AC-1 uvádí nulový. Na základě počítačového modelu byla odhadnuta rovnost ODP u CF₃I, tj. jedné ze složek Fluid H, na 0,013 za předpokladu rovnoměrného rozložení emisí na severní polokouli [17]. To je sice nízké, avšak může být překážkou, neboť Montrealský protokol požaduje nulovou hodnotu. Pro zajímavost, ODP u R 134a je odhadnuto na <1,5·10⁻⁵. Další zpřesňující výpočty v současné době probíhají.

Pokračují i měření a zkoušky ostatních vlastností. Důležitým faktorem je čas, kdy nejnáročnější je posouzení dlouhodobé jedovatosti. Ta se posuzuje podle několika hledisek jako vývojová (možnost vrozených vad), genetická (možnost vyvolat rakovinu), atd. Dlouhodobé zkoušky se provádí na laboratorních zvířatech jako reprodukční na několika generacích a dvouleté (odpovídá délce života krysy). Tím je určena minimální délka zkoušek každého chladiva, tj. nejméně 2 roky plus řádově měsíce nutné pro analýzy tkání.

MOŽNOSTI DALŠÍHO VÝVOJE

Termínem pro zavedení chladiv s nízkým potenciálem globálního oteplování je pro nové modely automobilů leden 2011. Podle vyjádření automobilů je doba vývoje klimatizačních zařízení přibližně 3 roky. To znamená, že pro zajištění předseriové výroby v průběhu roku 2010 musí vývoj nových zařízení začít v druhé polovině roku 2007. Je naplánováno, že organizace SAE, VDA a JAMA dokončí porovnávací studie v létě 2007 a výrobci automobilů rozhodnou na podzim.

Je jasné, že zkoušky jedovatosti nových chladiv budou pokračovat ještě do roku 2009. Pokud by se výrobci automobilů vydali touto cestou, negativní výsledek zkoušek jedovatosti by představoval velké riziko. Proč vlastně automobilový průmysl seriózně uvažuje o aplikaci nových umělých chladiv, když již byl vývoj systémů s CO₂ téměř dokončen?

Hlavní překážkou pro okruhy s CO₂ jsou zřejmě jejich vysoké výrobní náklady. Zvláštní zpráva Mezinárodního panelu o klimatických změnách odhadla náklady na výrobu typické automobilové klimatizace s HFC-134a na 215 amerických dolarů. Zvýšení nákladů na okruhy s CO₂ bylo odhadnuto mezi 48 a 180 dolary. Některé společnosti, např. Renault, hovoří o nárůstu nákladů až o 300 Euro na jedno zařízení [18].

Zvýšení výrobních nákladů je důležité. Promítlo by se buď do snížení prodejních marží nebo do zvýšení cen automobilů. Je třeba si uvědomit, že vzhledem k počtu prodaných klimatizací v Evropě představuje každé 1 Euro celkovou částku 17,6 milionů Euro. Zvýšení cen by také znamenalo snížení konkurenceschopnosti na regionálních trzích v situaci, kdy neexistuje globální legislativa. Vývoj dvou nebo více verzí chladicích zařízení (evropského s CO₂ a těch ostatních) není řešením, neboť by se opět promítl do nákladů.

Cenu nových chladiv odmítají chemické koncerny komentovat. Ta souvisí s globální dostupností nových chladiv, resp. s počtem typů těchto chladiv. Ideální by zřejmě byla shoda automobilů na jednom chladivu. Existence více podobných chladiv by rozdělila trh, zvýšila počet výrobních závodů

a zvýšila náklady. Dá se však předpokládat, že vzhledem k nákladům na vývoj a možným alternativám automobilů (CO₂) nebude cena nových chladiv nízká.

Východiskem ze složité situace by bylo odložení termínu zákazu HFC-134 do doby, než budou nová umělá chladiva důkladně vyzkoušena. Vzhledem k současným postojům Evropské komise je to však málo pravděpodobné.

Naopak, vzhledem k pomalému postupu ve snižování emisí skleníkových plynů je možno očekávat rozšíření směrnice na ostatní typy vozidel, eventuálně i zpřísnění pravidel pro ostatní obory.

Použité zdroje:

- [1] European business – 2006 edition – Chapter 16: Motor trades, KS-BW-06-001-16, <http://epp.eurostat.cec.eu.int/>
- [2] Atkinson, W.: SAE alternate refrigerant cooperative research program and industry impact, *MAC Summit 2006*, <http://www.mac-summit.com/>
- [3] Clodic, D. a YU, Y.: ACEA contract – research study on the definition of the implementation of a method of measurement of annual leak flow rates (LFRs) of MAC systems – final report. January 2006. 86 s.
- [4] IPCC special report: Safeguarding the ozone layer and the global climate system: issues related to hydrofluorocarbons and perfluorocarbons, <http://www.ipcc.ch/pub/reports.htm>
- [5] National greenhouse gas inventory data for the period 1990-2004 and status of reporting. FCCC/SBI/2006/26. 19 October 2006. http://unfccc.int/ghg_emissions_data/item/3800.php
- [6] Opportunities to minimise emissions of hydrofluorocarbons (HFCs) from the European Union – final report. March Consulting Group, UK. September 1998. http://ec.europa.eu/enterprise/chemicals/sustdev/hfc_study.pdf
- [7] Heijnes, H., Van Brummelen, M., Blok, K.: Reduction of the emissions of HFC's, PFC's and SF₆ in the European Union – final report. April 1999. <http://www.earthscape.org/p1/ece079/ece079.pdf>
- [8] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 842/2006 ze dne 17. května 2006 o některých fluorovaných skleníkových plynech. Úřední věstník Evropské unie, L161, Svazek 49, 14. června 2006, ISSN 1725-5074. <http://europa.eu.int/eur-lex/lex/>
- [9] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2006/40/ES ze dne 17. května 2006 o emisích z klimatizačních systémů motorových vozidel a o změně směrnice Rady 70/156/EHS. Úřední věstník Evropské unie, L161, Svazek 49, 14. června 2006, ISSN 1725-5074. <http://europa.eu.int/eur-lex/lex/>
- [10] Assembly Bill 1493. <http://www.arb.ca.gov/cc/ab1493.pdf>
- [11] Assembly Bill 32. <http://www.arb.ca.gov/cc/docs/ab32text.pdf>
- [12] Mager, R.: Adoption of HFC-152a into a passenger vehicle. *VDA alternate refrigerant winter meeting 2005*. <http://www.vda-wintermeeting.de/>
- [13] ČSN EN 378-1. Chladicí zařízení a tepelná čerpadla. Požadavky na zajištění bezpečnosti a na ochranu životního prostředí. Část 1: Základní požadavky, definice, třídění a kritéria volby.
- [14] Obrist, F.: Micro channel profile evaporator. *VDA alternate refrigerant winter meeting 2005*. <http://www.vda-wintermeeting.de/>
- [15] Wieschollek, F., Heckt, R.: Improved efficiency for small cars with R744. *VDA alternate refrigerant winter meeting 2007*. <http://www.vda-wintermeeting.de/>
- [16] Shankland, I.: Fluid H update. *VDA alternate refrigerant winter meeting 2007*. <http://www.vda-wintermeeting.de/>
- [17] Li, Y., Patten, O., Youn, D., Wuebbles, D.J.: Potential impacts of CF₃I on ozone as a replacement for CF₃Br in aircraft applications. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2006, s. 4559-4568.
- [18] GOURDON, S.: Mac Summit: Are we ready for 2011?. *MAC Summit 2006*, <http://www.mac-summit.com/>. ■