

## Låg-GWP-köldmedier för kylapplikationer med ultralåga temperaturer

Enligt American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers [ASHRAE, 2014], definieras utrustning som levererar temperaturer understigande  $-50^{\circ}\text{C}$  (förångningstemperaturer under  $-80^{\circ}\text{C}$  och ner mot  $-100^{\circ}\text{C}$ ) som ultra-lågtempererade kylapplikationer. Många av de vanligast använda köldmedierna för lågtemperaturapplikationer, som till exempel R404A, R717 och R290, räcker tyvärr inte till här eftersom de har en relativt hög normal kokpunkt ( $-46.2^{\circ}\text{C}$ ,  $-33.3^{\circ}\text{C}$  och  $-42.1^{\circ}\text{C}$  för R404A, R717 respektive R290). För att kunna arbeta över atmosfärstryck på sugsidan är det den normala kokpunkten hos ett köldmedium som bestämmer den lägsta möjliga förångningstemperaturen.

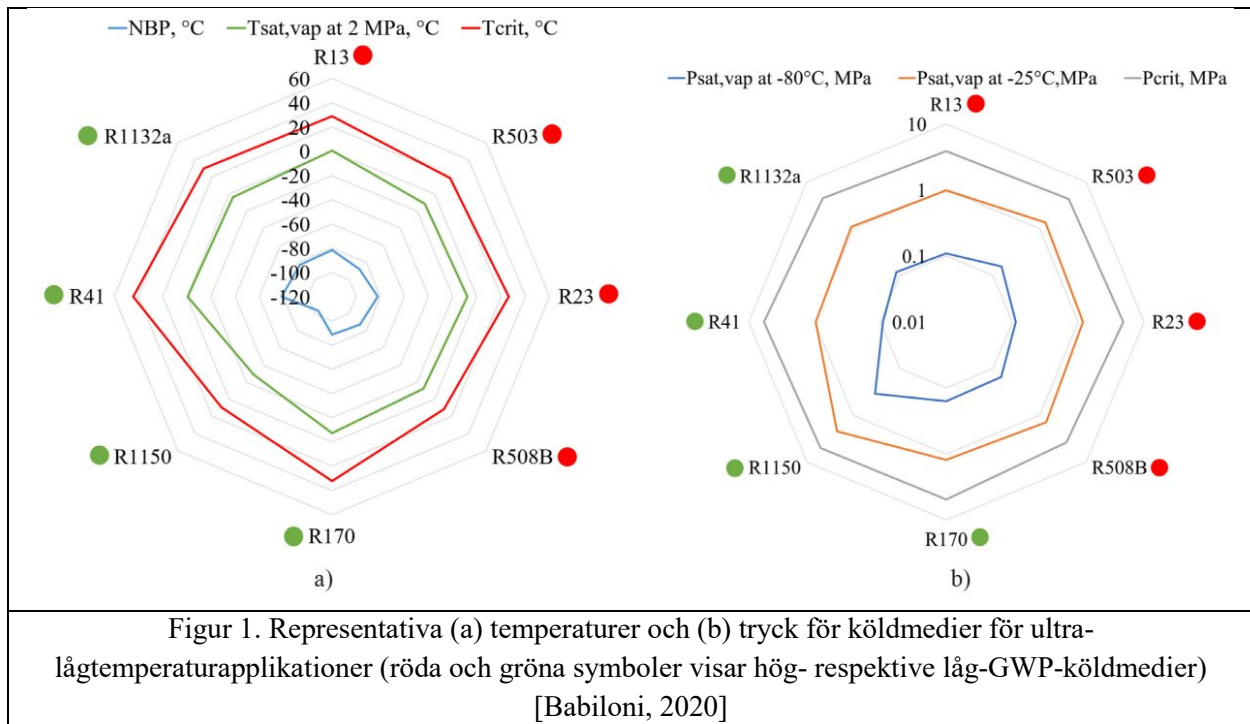
Inom industrikyla har R13 och R503 använts som köldmedium i ultralåga kylapplikationer [Calm, 2008], men de har ozonnedbrytande egenskaper. Efter utfasningen av ozonnedbrytande köldmedier föreslogs därför R23 och R508B som alternativ eftersom de helt saknar ozonnedbrytande egenskaper (ODP). Men, de har i stället väldigt höga GWP-värden och även om de fortfarande förekommer i kommersiella, ultralågtempererade kylapplikationer måste de av denna anledning ersättas.

Det finns några köldmedier med noll ODP och låga GWP-värden som kan användas för att tillhandahålla ultralåga temperaturer i kylsystem. Naturliga köldmedier, som till exempel R170 (etan) och R1150 (eten/etylen) med normala kokpunkter på  $-88.6^{\circ}\text{C}$  respektive  $-103.8^{\circ}\text{C}$ , kan övervägas som alternativ till HFC-köldmedier i ultralåga kylapplikationer. [Adamson, 2006]. Dessvärre är dessa köldmedier inte ordentligt undersökta till följd av deras relativt begränsade applikations- och användningsområde. Till exempel finns de inte med i EU-projektet LIFE FRONT (Flammable Refrigerants Options for Natural Technologies) som undersöker potentialen för befintlig och potentiell användning av hydrokarboner. Av dessa två omnämnda köldmedier är R1150 det som använts mest medan färre applikationer har rapporterats använda R170 [Adamson, 2006].

R170 är klassat som ett brännbart kryogeniskt köldmedium, rekommenderat att användas i hermetiska lågtemperatursystem [Abas, 2018]. R1150 är även det ett brännbart köldmedium och dess applicering vid temperaturer kring  $-100^{\circ}\text{C}$  rekommenderas för multikaskadsystem [Luyben, 2017].

R1132a är ett syntetiskt köldmedium (HFO) och ett annat alternativ att överväga i ultralågtemperaturapplikationer. Det är ett brännbart köldmedium (säkerhetsklass A2 enligt ASHRAE) med ett användningsområde mellan 6 och 23 volymprocent vid  $23^{\circ}\text{C}$  och 50% luftfuktighet. Detta köldmedium är betydligt mer stabilt än andra fluorinerade etener [Barker, 2016]. R1132a har föreslagits som komponent i blandningar med låga, normala kokpunkter [Domanski, 2017]. Ett annat syntetiskt köldmedium med lågt GWP tillgängligt för ultra-lågtemperaturapplikationer är R41. Jämfört med R170 kan dock R41 leda till högre växthusgasutsläpp till följd av lägre energieffektivitet och högre exergiförluster [Roy, 2018].

Figur 1 illustrerar temperatur och tryck för köldmedier som används/kan användas i ultralågtemperaturapplikationer.



Systemkonfigurationen för ultra-lågtemperaturapplikationer är en viktig faktor när man ska välja köldmedium för kylsystemet. Den vanligaste konfigurationen är ett flerstegs-kaskadsystem där flera trycksteg kan appliceras [Stegmann, 2000]. Det är av stor betydelse att välja rätt köldmedium för respektive steg med hänsyn till kokpunkt och andra termodynamiska egenskaper, ODP, GWP, brännbarhet etc. Som exempel, kan i sådana kaskadsystem för ultra-lågtemperaturapplikationer R290/R170 användas istället för R22/R23 sett till deras jämförbara COP, särskilt vid lägre förångnings- och kondenseringstemperaturer [Xie, 2008].

En annan konfiguration för ultra-lågtemperaturapplikationer är auto-kaskadsystem. Denna design är lämplig för system med låg kapacitet där en blandning av köldmedier med olika kokpunkter används. Det är fullt möjligt att nå förångningstemperaturer under  $-80^{\circ}\text{C}$  med auto-kaskadsystem. Exempelvis, har vissa blandningar som R290/R170 [Liu, 2018], R50/R1150/R290 och R170/R1150/R1270 [Oh, 2016] studerats i dessa system. Man har också undersökt möjligheterna att använda R50, R170, R290 eller R728 i auto-kaskadsystem istället för enbart R1150 [Mafi, 2009].

Sublimationscykel är en annan möjlighet att nå ultralåga temperaturer för kylapplikationer. Här kan R744 användas som arbetsmedium med en lågtrycks fasförändring som inträffar under trippelpunkten för R744, vilken är  $-56.6^{\circ}\text{C}$  vid 420 kPa.

Tabell 1 illustrerar egenskaperna hos köldmedierna som diskuterats i denna artikel.

Tabell 1. Köldmedieegenskaper [anpassat från from Babiloni, 2020]

Refrigerant	Chemical name/composition	ODP	GWP <sub>100-yr</sub> (CO <sub>2</sub> -eq)	ASHRAE safety group	NBP (°C)	Latent heat (kJ kg <sup>-1</sup> ) *	Molecular weight (kg mol <sup>-1</sup> )	Critical temp. (°C)	Critical press. (MPa)	Oil type
R13	Chlorotrifluoromethane	1.00	13,900	A1	-81.48	148.63	104.46	28.85	3.88	AB, MO
R23	Trifluoromethane	0	12,400	A1	-82.02	237.71	70.01	26.14	4.83	POE
<b>R41</b>	<b>Fluoromethane</b>	<b>0</b>	<b>116</b>	<b>N.A.</b>	<b>-78.31</b>	<b>490.19</b>	<b>34.03</b>	<b>44.13</b>	<b>5.90</b>	<b>POE</b>
R503	R13 60%, R23 40%	0.60	13,600	A1	-87.76	173.35	87.25	18.33	4.27	MO, POE
R508B	R116 54%, R23 46%	0	13,396	A1	-87.60	160.36	95.39	11.20	3.77	POE
<b>R170</b>	<b>Ethane</b>	<b>0</b>	<b>5.5</b>	<b>A3</b>	<b>-88.58</b>	<b>477.76</b>	<b>30.07</b>	<b>32.17</b>	<b>4.87</b>	<b>AB, MO, POE</b>
<b>R1150</b>	<b>Ethene (ethylene)</b>	<b>0</b>	<b>4</b>	<b>A3</b>	<b>-103.77</b>	<b>444.77</b>	<b>28.05</b>	<b>9.20</b>	<b>5.04</b>	<b>AB, MO, POE</b>
<b>R1132a</b>	<b>1,1-difluoroethylene</b>	<b>0</b>	<b>&lt;1</b>	<b>A2</b>	<b>-82.81</b>	<b>N.A.</b>	<b>64.00</b>	<b>29.66</b>	<b>4.46</b>	<b>POE</b>

\* Evaluated at an evaporating temperature of -80°C

#### Referenser:

ASHRAE, 2014, ASHRAE Handbook – Refrigeration, SI Ed. AHRAE, Atlanta, Georgia, US.

Calm, J.M., 2008, The next generation of refrigerant – Historical review, consideration, and outlook. Int. J. Refrig. 31, 1123-1133.

Adamson, B.M., 2006, Application of hydrocarbon refrigerants in low temperature cascade systems, In: Proceedings of the 7th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids. International Institute of Refrigration, Trondheim, Norway

Abas, N., Kalair, A.R., Khan, N., Haider, A., Saleem, Z., Saleem, M.S., 2018. Natural and synthetic refrigerants, global warming: A review. Renew. Sustain. Energy Rev. 90, 557–569.

Luyben, W.L., 2017. Estimating refrigeration costs at cryogenic temperatures. Comput. Chem. Eng. 103, 144–15

J.R. Barker, A.L. Steiner, T.J. Wallington, Advances in Atmospheric Chemistry, 1, World Scientific Publishing Company (2016), (Advances in Atmospher Echemistry)

Domanski, P.A., Brignoli, R., Brown, J.S., Kazakov, A.F., McLinden, M.O., 2017. Low-GWP refrigerants for medium and high-pressure applications. Int. J. Refrig. 84, 198–209

Roy, R., Mandal, B.K., 2018. Energetic and exergetic performance comparison of cascade refrigeration system using R170-R11 and R41-R404A as refrigerant pairs, Heat Mass Transf. 55, pages723–731

A. Mota-Babiloni, M. Mastani Joybari and J. Navarro-Esbrí, Carlos Mateu-Royo, Ángel Barragán-Cervera, Marta Amat-Albuixech, Francisco Molés. Ultralow-temperature refrigeration systems: Configurations and refrigerants to reduce the environmental impact, International Journal of Refrigeration 111 (2020) 147–158

Stegmann, R., 2000. Low temperature refrigeration. ASHRAE J 42, 42–50

Xie, Y., Liu, C., Lun, L., Zhang, X., 2008. Use of R290/R170 in Lieu of R22/R23 in Cascade Refrigeration Cycle. In: Proceedings of the International Refrigeration and Air Conditioning Conference, pp. 1–7 Paper 939

Liu, Y., Yu, J., Yan, G., 2018. Theoretical analysis of a double ejector-expansion autocascade refrigeration cycle using hydrocarbon mixture R290/R170. *Int. J. Refrig.* 94, 33–39.

Oh, J.-S., Binns, M., Park, S., Kim, J.-K., 2016. Improving the energy efficiency of industrial refrigeration systems. *Energy* 112, 826–835.

Mafi, M., Naeynian, S.M.M., Amidpour, M., 2009. Exergy analysis of multistage cascade low temperature refrigeration systems used in olefin plants. *Int. J. Refrig.* 32, 279–294.