

Olika kolväten som köldmedium?

Vi hör regelbundet om nya produkter som använder kolväten som köldmedium. Det är inte bara från mindre företag drivna av entusiaster, utan även större företag börjar nu presentera sådana produkter [1] [2] [3] [4] [5]. De flesta är avsedda för placering utomhus, men åtminstone en tillverkare, Ecoforest, har bergvärmepumpar för placering inomhus [6] med 150 g köldmedium. Samtliga dessa tillverkare använder propan som köldmedium i sina produkter, men samtidigt vet vi att kylskåp och frysar använder isobutan. Det finns även en rad andra kolväten som skulle kunna användas. I spalten denna gång, gör vi en jämförelse mellan olika kolväten som kan användas som köldmedium i värmepumpar och kylanläggningar.

Valet av köldmedium var enklare förr, när det inte fanns så många att välja på. Utgångspunkterna för valet är dock till stor del desamma nu som förr:

- Vi vill ha ett rimligt lägsta och högsta tryck i systemet. Tidigare var gränserna ofta som lägst 1 bar (för att säkerställa att luft inte drogs in i systemet) och högst 25 bar. Fortfarande undviker vi undertryck, men kanske mest för att låga tryck innebär stora gasflöden och behov av stor slagvolym för kompressorn. Vad gäller högttryck så har vi vant oss att arbeta med R410A, R32 och CO₂ som ger betydligt högre tryck än vad som tidigare var vanligt. Köldmediernas normala kokpunkt NBP (vid atmosfärstryck) blir ett relativt mått på vilka tryck vi kan förvänta oss. Lågt NBP betyder höga tryck vid given temperatur och tvärtom.
- Vi vill ha en låg hetgastemperatur för att kunna överbrygga största möjliga temperatur-gap utan att riskera att kompressoroljan sönderdelas. Som regel gäller att medier med komplexa molekyler (många atomer) ger lägre hetgastemperatur. Istället ger dessa medier större strypförluster och kan ge mer prestandaökning med underkylning.
- Vi vill också ha en hög köldfaktor eller värmefaktor (COP). För en jämförelse mellan olika köldmedier kan vi använda en enkel process utan underkylning och överhettning, men detta ger inte hela bilden: För vissa medier ökar COP med underkylning eller med intern värmeväxlare mer än för andra. Skillnaden beror också på vilka temperaturnivåer vi vill arbeta med. Rent allmänt kan man visa att lågtrycks-köldmedier kan förväntas ha något högre COP än högtrycksmedier. Högtrycksmedierna har i stället fördelen att den volymetriska köldalstringen ökar med stigande tryck, vilket ger mindre slagvolym och smalare rör för given effekt och given temperaturnivå.
- Mediets kritiska temperatur T_{kr} är också viktig för COP. Om kondenseringstemperaturen närmar sig T_{kr} så sjunker COP. Om vi vill nå höga temperaturer med en värmepump bör vi alltså välja ett medium med hög kritisk temperatur.
- Andra termodynamiska- och transport-egenskaper för mediet är också viktiga. Låg viskositet ger låga tryckfall, högt värmeledningstal ger små temperaturdifferenser i värmeväxlarna, lågt tryckförhållande vid givna temperaturer ger högre kompressorverkningsgrad.
- En annan viktig faktor är kompatibilitet med alla material som kan finnas i systemet, både metaller och polymerer (packningar, elektriska isoleringsmaterial mm.).
- Säkerhet är naturligtvis alltid viktig och vi vill därför ha låg brännbarhet och ingen giftighet.
- Sist men inte minst ska det finnas en olja som fungerar bra med köldmediet. För den som vill prova nya köldmedier kan detta vara ett problem, eftersom det kan vara svårt att försäkra sig om att man får tag på en olja som passar.

Alla dessa faktorer behöver alltså övervägas när vi jämför olika köldmedier.

Var vilka kolväten kan då vara aktuella som köldmedier? Standardkällan för att hitta egenskaper för köldmedier är NISTs beräkningsprogram Refprop. I detta listas 24 kolväten. Alla dessa lämpar sig dock inte som köldmedier, t.ex. för att normala kokpunkten är för hög för vanliga tillämpningar. Om vi begränsar oss till kolväten som har NBP mellan högtrycksmediet R32 och lågtrycksmediet R245fa återstår 8 medier av de 24 att titta närmare på, se Tabell 1. Kolväten med 1 eller 2 kolatomer har för låg NBP, och kolväten med 5 eller fler kolatomer har för hög NBP.

Tabell 1: Data för 8 kolväten och (som jämförelse) två HFC-medier. Ordnade från högtrycksmedier till lågtrycksmedier

Medium	Beteckning	NBP °C	Normal kokpkt MPa	Tryck vid 45C p1 MPa	Tryck vid -5C p2 MPa	Tryck förhållande p1/p2	Hetgastemp T1k °C	Ånghalt x	Molmassa M	Kritisk temp T _{kr} °C	Kritiskt tryck P _{kr} MPa	Termisk ledh, k _{liq} mW/mK	Termisk ledh, vätska, -5C k _{vap} mW/mK	Termisk ledh, gas, -5C r	Angbildnings värme my _{lic} kJ/kg	Viskositet, vätska, -5C my _{va} μPa s	Viskositet, vätska, -5C	Utan ukele öhl	Med 5K ukyl o	intern vx	Lägre antänd ningsgräns	
R32	R32	-51,7	2,79	0,691	4,05	84,0	52,0	78	5,8	149	11,3	323	159	11,28	4,9	5,1	14%					
propen/propylen	R1270	-47,6	1,84	0,502	3,67	56,4	42,1	91	4,6	128	14,5	385	127	7,66	5,0	5,2	1,8%					
propan	R290	-42,1	1,53	0,406	3,78	50,8	44,1	97	4,3	109	15,2	382	132	7,30	5,0	5,2	1,7%					
cyklopropan o/50C	RC270	-31,5	1,35	0,344	3,91	68,3	42,1	125	5,6	129	14,3	442	157	8,44	5,4	5,6	2,4%					
dimetyleter	RE170	-24,8	1,01	0,223	4,53	58,7	46,1	127	5,3	137	15,2	441	168	8,53	5,3	5,5	2,7%					
isobutan	R600a	-11,7	0,60	0,131	4,61	45	97,0%	58,1	135	3,6	101	13,8	359	210	6,74	5,1	5,4	1,5%				
isobuten/isobutylen		-7,0	0,54	0,110	4,90	45	99,9%	56,1	145	4,0	113	14,5	390	209	7,21	5,3	5,5	1,6%				
1-buten/butylen	R1390	-6,3	0,52	0,107	4,91	46,7	56,1	146	4,0	113	14,0	391	210	7,29	5,3	5,5	1,2%					
butan	R600	-0,5	0,43	0,085	5,10	45	97,6%	58,1	152	3,8	118	13,7	390	213	6,65	5,3	5,5	1,4%				
R245fa	R245fa	15,1	0,29	0,042	7,03	45	98,1%	134,1	154	3,7	97	11,0	207	619	9,40	5,3	5,5	N/A				

Värden för cyklopropan gäller vid T1=50C och T2=0C

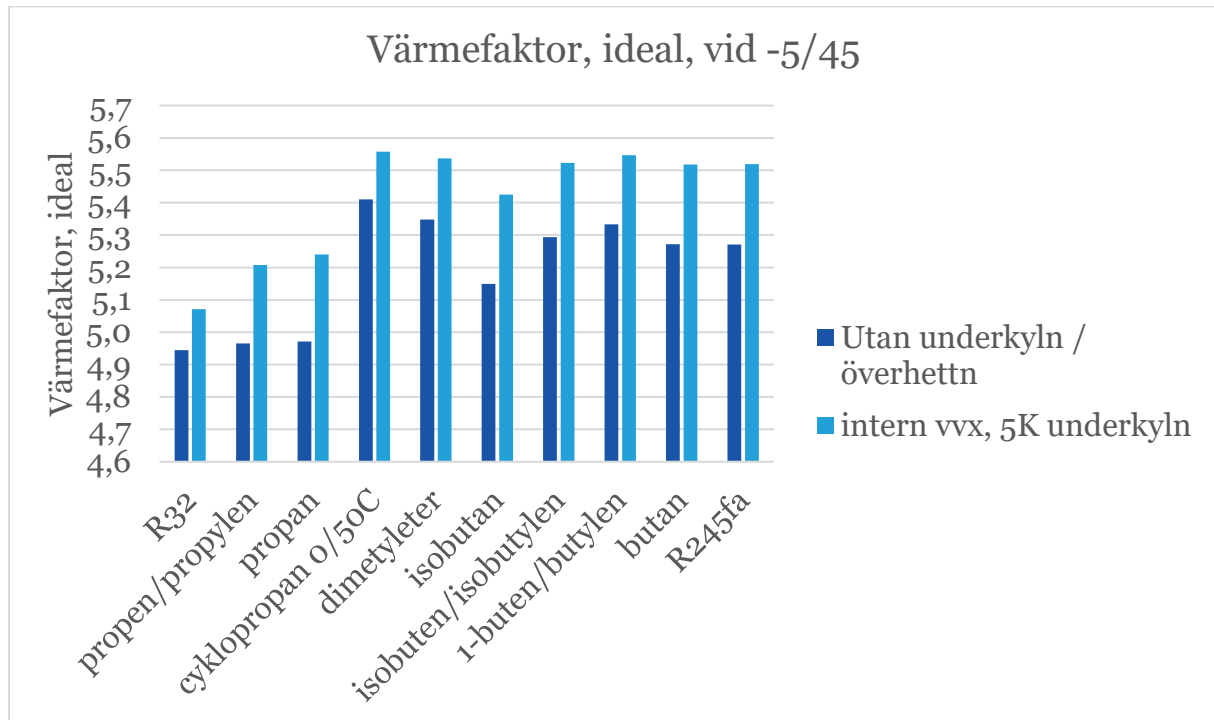
För att gå vidare i analysen behöver vi göra antaganden om tillämpningen, dvs mellan vilka temperaturnivåer processen ska arbeta. Låt oss anta att vi har en förångningstemperatur av -5 och en kondenseringstemperatur av +45C. Vi antar vidare att processen arbetar utan underkyllning och överhettning.

För att beräkna hetgastemperaturen kan vi anta att kompressionen sker isentropiskt. I praktiken blir temperaturerna högre, men jämförelsen ger en aning om de olika mediernas egenskaper. Som visas i tabellen, ger flera av medierna med hög NBP (lågt tryck) ingen eller nästan ingen överhettning alls. I stället kommer för tre av kolvätena en mindre del av gasen (idealt) att övergå i vätskefas under kompressionen och för t.ex. isobutan är ånghalten efter isentropisk kompression 97% för de antagna förångnings- och kondenseringstemperaturerna. I praktiken, med icke-ideal kompression, lär det knappast kunna bildas vätska under kompressionen, men vid stora tryckförhållanden är det lämpligt att kontrollräkna, med rimligt antagande på isentropverkningsgraden för kompressorn. Som nämnt gäller att mer komplexa molekyler (fler atomer) ger lägre överhettning efter kompressionen. Inget av kolvätena i tabellen ger särskilt höga överhettningar. Värdet för cyklopropan vid dessa temperaturer kan bara uppskattas med Refprop, men det ligger en bit högre än för de andra kolvätena. Som framgår har R32 betydligt högre hetgastemperatur än något av kolvätena.

För att få en uppfattning om prestanda kan vi beräkna värmefaktorerna (COP) för en process utan underkyllning eller överhettning och med isentropisk kompression. Förångningstemperaturen antas vara -5C och kondenseringstemperaturen +45C i alla fall, utom för cyklopropan, där temperaturerna o/50C använts vid beräkningarna på grund av att Refprop inte ger data för detta medium under 0 C. Av tabellen och diagrammet framgår att det finns en trend mot ökande COP vid ökande NBP, som förväntat. Propan och propen ger samma värden, men alla övriga kolväten ger högre COP. Värdet för cyklopropan är högst, men skulle sannolikt varit en aning lägre vid -5/45. (Dimetyleter ger vid o/50 något lägre COP än cyklopropan).

Om vi istället antar att systemet har en intern värmeväxlare mellan vätskeledningen och sugledningen utformad så att underkyllningen i förångaren är 5K. Detta förbättrar COP för samtliga medier, men

ändrar inte rangordningen nämnvärt. Kolvätenas COP ökar mer än R32s. Fortfarande ger propan och propen lägre COP än de andra kolvätena



Figur 1: Värmefaktorer för kolväten med trycknivåer mellan R32 och R245fa, som lagts in som jämförelse.

En annan fråga är vilket tryckförhållande dessa temperaturer ger. Vi ser i tabellen att med ökande NBP (sjunkande trycknivåer) så ökar tryckförhållandet för kolvätena (med undantag av cyklopropan). Detta antyder att vi kan förvänta oss högre isentropisk verkningsgrad för högtrycksmedierna, eftersom denna oftast sjunker med ökande tryckförhållande.

Hög kritisk temperatur T_{kr} är generellt bra, eftersom COP sjunker om kondenseringstemperaturen närmar sig denna. För högtemperaturvärmepumpar är hög T_{kr} därför speciellt viktigt. Tabellen visar att T_{kr} följer NBP: lågtrycksmedier har högre T_{kr} än högtrycksmedier, vilket ju är bra eftersom vi bör välja lågtrycksmedier när vi vill nå höga kondenseringstemperaturer.

Tabellen visar också värden för ångbildningsvärme, värmeledningstal och viskositet vid temperaturen -5°C. Samtliga kolväten har högre ångbildningsvärme än de två HFC-medierna, vilket är typiskt. Cyklopropan och dimetyleter utmärker sig här för högre värden än övriga kolväten. Även vad gäller vätskans värmeledningsförmåga utmärker sig dessa medier, tillsammans med propen, på ett positivt sätt. Vätskeviskositeten, som påverkar tryckfallet, ökar med stigande NBP, men gasens viskositet visar ingen tydlig trend. Kolvätena har dock lägre gasviskositet än HFC-medierna.

Slutligen finns i tabellen värden för ämnens lägre antändningsgräns, LFL, uttryckt i %. Vi ser att det inte är någon avgörande skillnad mellan kolvätena. Alla är mycket brandfarliga och måste behandlas därefter, både vid konstruktionen av anläggningen och inte minst vid service. Inget av kolvätena har någon tydlig fördel före de andra i detta avseende

Sammanfattningsvis kan vi konstatera att det finns fler kolväten än propan och isobutan som kan tänkas användas som köldmedier. Cyklopropan och dimetyleter visar sig i jämförelsen ha flera positiva egenskaper, samtidigt som de har rimliga tryck, i nivå mellan propan och isobutan. Vi kan nämna att vi på labbet på KTH har ett kylskåp som gått på cyklopropan i mer än 20 år!

Referenser

[1] <https://hydrocarbons21.com/viessmann-to-accelerate-natref-heat-pump-production-with-site-in-poland/>

[2] <https://hydrocarbons21.com/panasonics-r290-heat-pumps-to-feature-hydrosplit-monobloc-design-keeping-r290-outside/>

[3] <https://hydrocarbons21.com/vaillant-launches-r290-heat-pump-production-line-in-u-k-plant/>

[4] <https://hydrocarbons21.com/nibes-propane-heat-pump-wins-build-it-award-for-best-heating-product-of-2022/>

[5] https://www.daikin.com/-/media/Project/Daikin/daikin_com/csr/information/influence/daikin_policy-en-pdf.pdf

[6] <https://ecoforest.com/en/heat-pumps/air-source-heat-pumps/>