

Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería de las Tecnologías
Industriales

Comparación de mezclas de refrigerantes con dióxido de carbono para aplicaciones de refrigeración industrial de baja temperatura por debajo del punto triple del R744

Autor: Paulo Javier García Melgar

Tutor: Bernardo Peris Pérez

Tutor: José Manuel Salmerón Lissén

Dpto. de Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021



Proyecto Fin de Carrera
Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

Comparison of carbon dioxide blends for industrial refrigeration below the R744 triple point

Comparación de mezclas de refrigerantes con dióxido de carbono para aplicaciones de refrigeración industrial de baja temperatura por debajo del punto triple del R744

Autor:

Paulo Javier García Melgar

Tutor:

Bernardo Peris Pérez

Profesor ayudante doctor

Tutor:

José Manuel Salmerón Lissén

Profesor titular

Dpto. Ingeniería Energética
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2021

Trabajo de Fin de Grado:

Comparación de mezclas de refrigerantes con dióxido de carbono para aplicaciones de refrigeración industrial de baja temperatura por debajo del punto triple del R744

Comparison of carbon dioxide blends for industrial refrigeration below the R744 triple point

Autor: Paulo Javier García Melgar

Tutor: Bernardo Peris Pérez
José Manuel Salmerón Lissén

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2021

El Secretario del Tribunal

Agradecimientos

A mis profesores Bernardo y José Manuel que si no me hubieran dado esta oportunidad no hubiera aprendido todo lo que he hecho estos meses. Gracias por toda vuestra ayuda y conocimientos. A Manuel por haberme abierto las puertas de su taller y enseñarme todo lo que pudo de la vida práctica.

A mis padres y mi hermano que sin su apoyo incondicional y consejos todo hubiera sido diferente. A mi abuela que sin entender qué es todo esto siempre tiene un momento para preguntar y preocuparse. Al resto de mi familia que, aún en la distancia, siempre sentí su apoyo y sus energías.

A mis amigos:

A *José Antonio, Lola, María José y Helena*, mi segunda familia, siempre disponibles en cada momento que nos necesitamos.

A *Bolas*, por todas esas horas invertidas en la biblioteca, en los merenderos y rellenando la botella en la fuente. Gracias a vosotros todas esas horas sufridas se vuelven amenas.

A *Raquel y Claudia*, sin vosotras todas las clases y los trabajos hubieran sido mil veces más difíciles en especial en este último año de pandemia.

Paulo Javier García Melgar

Sevilla, 2021

Resumen

En la actualidad, las aplicaciones de refrigeración a temperaturas ultrabajas son cada vez más importantes, un ejemplo de ello ha sido la extrema necesidad de refrigeración de las vacunas de Pfizer en la pandemia de COVID-19. La industria de la refrigeración está adoptando el uso del R-744 como refrigerante por ser un fluido natural, no tóxico, no inflamable y con un GWP de 1; sin embargo, para aplicaciones de ultra baja temperatura no es posible utilizarlo debido a su punto triple de $-56,57\text{ °C}$. Ante esto, este trabajo propone un estudio de posibles mezclas de R-744 con diferentes refrigerantes para bajar el punto triple y ser válido para esta aplicación. El análisis se divide en un estudio termodinámico de las propiedades de las mezclas para posteriormente simular su comportamiento en base a un drop-in de un sistema de refrigeración transcítica de R-744 utilizando un modelo teórico validado experimentalmente. Los resultados mostraron la viabilidad de algunas mezclas en relación a ciertas propiedades, así como la comprobación de las más eficientes por su COP estacional en tres climas diferentes: uno cálido como Sevilla (España), uno intermedio como París (Francia) y uno frío como Estocolmo (Suecia).

Abstract

Nowadays, ultra-low temperature refrigeration applications are becoming more and more important, an example of this has been the extreme need for refrigeration of Pfizer vaccines in the COVID-19 pandemic. The refrigeration industry is adopting the use of R-744 as a refrigerant because it is a natural fluid, non-toxic, non-flammable and with a GWP of 1; however, for ultra-low temperature applications it is not possible to use it because of its triple point of $-56.57\text{ }^{\circ}\text{C}$. In light of this, this paper proposes a study of possible blends of R-744 with different refrigerants to lower the triple point and be valid for this application. The analysis is divided into a thermodynamic study of the properties of the mixtures to subsequently simulate their behavior based on a drop-in of an R-744 transcritical cooling system using an experimentally validated theoretical model. The results showed the feasibility of some blends in relation to certain properties as well as testing the most efficient ones by its seasonal COP in three different climates: a warm one like Seville (Spain), an intermediate one like Paris (France) and a cold one like Stockholm (Sweden).

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
Abstract	xi
Índice	xiii
Índice de tablas	xv
Índice de figuras	xvii
Notación	xix
1 Introducción	21
2 Descripción del sistema	25
3 Materiales y metodología	29
3.1 <i>Cálculo del equilibrio sólido-líquido</i>	29
3.2 <i>Coefficientes de rendimiento</i>	30
3.3 <i>Modelo teórico</i>	33
3.4 <i>Validación y materiales</i>	36
4 Resultados y discusiones	39
4.1 <i>Análisis de los fluidos</i>	39
4.2 <i>Análisis del ciclo</i>	43
4.2.1 <i>Elección de las composiciones</i>	43
4.2.2 <i>Simulaciones</i>	46
5 Conclusiones	55
Referencias	57
6 Anexo	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de los componentes de las mezclas.	23
Tabla 2. Detalles de la instrumentación del sistema de control.	28
Tabla 3. Composición final de cada mezcla y sus respectivos GWP y presión de aspiración.	45
Tabla 4. COP estacionario para diferentes climas con presión de condensación constante.	49
Tabla 5. COP estacionario para diferentes climas con las presiones de condensación optimizadas.	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Sistema de refrigeración: (a) Diagrama de P-h e instrumentación del control (b) Arquitectura	25
Figura 2. Ilustraciones de la instalación frigorífica	26
Figura 3. Rendimiento volumétrico para distintos puntos de trabajo.	31
Figura 4. Coeficiente de rendimiento global del compresor para diferentes puntos de trabajo.	32
Figura 5. Puntos experimentales: flujo másico [g/s]	36
Figura 6. Puntos experimentales: Trabajo [W]	37
Figura 7. Validación del modelo teórico: Flujo másico [g/s]	38
Figura 8. Validación del modelo teórico: Trabajo [W]	38
Figura 9. Temperaturas de fusión: ecuación de Schröder	40
Figura 10. Presiones correspondientes al punto de fusión.	41
Figura 11. Temperaturas correspondientes al punto crítico	42
Figura 12. Presiones correspondientes al punto crítico	42
Figura 13. Zoom de la curva de equilibrio sólido-líquido para elegir las composiciones.	44
Figura 14. COP con presión de condensación constante para diferentes climas: Sevilla (España)	47
Figura 15. COP con presión de condensación constante para diferentes climas: París (Francia)	47
Figura 16. COP con presión de condensación constante para diferentes climas: Estocolmo (Suecia)	48
Figura 17. Diagrama de flujo para el procedimiento de optimización termodinámica.	50
Figura 18. COP optimizado para diferentes climas: Sevilla (España)	51
Figura 19. COP optimizado para diferentes climas: París (Francia)	51
Figura 20. COP optimizado para diferentes climas: Estocolmo (Suecia)	52
Figura 21. COP modificando la presión del Flash Tank	54

Acronyms

cc	Cilindrada
COP	Coefficiente de Eficiencia
EEV	Válvula de Expansión Electrónica
GWP	Potencial de Calentamiento Global
h	Entalpía específica [$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$]
HP	Estado de alta presión
LP	Estado de baja presión
\dot{m}	Flujo másico [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]
NTC	Coefficiente de temperatura negativo
PF	Punto de fusión (K)
PEB	Punto de Ebullición Normal (K)
P	Presión [kPa] or [bar]
q	Calidad del vapor
Q	Potencia Calorífica [kW]
R	Constante de gases ideales
rps	Velocidad de rotación
SLE	Equilibrio sólido-líquido
T	Temperatura [K] or [°C]
\dot{V}	Flujo volumétrico [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
W	Potencia eléctrica absorbida [kW]
x	Composición, fracción molar

Greek symbols

γ	Coefficiente de actividad, adimensional
Δh	Entalpía de fusión [$\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$]
η	Eficiencia [%]
ρ	Densidad [$\text{kg} \cdot \text{m}^3$]

Subscripts

body	Cuerpo del compresor
c	Condensación
comp	Componente
d	Desplazamiento
el	Eléctrico

ev	Evaporador
exp	Experimental
fluid	Fluido
fus	Punto de fusión
gc	Gas cooler
tank	Flash tank
th	Teórico
v	Volumétrico

1 INTRODUCCIÓN

El brote de COVID-19 ha transformado la vida de personas de todo el mundo por su rápida propagación, el número de muertes, los trastornos sociales y el devastador impacto económico. El miedo a infectarse uno mismo o a sus familiares cercanos es común entre las personas expuestas a cualquier brote de enfermedad infecciosa [1]. Muchos fabricantes de medicamentos, como Pfizer y Moderna, han anunciado prometedoras candidatas a vacunas, lo que ha despertado esperanzas en todo el mundo. Sin embargo, la distribución de las mismas supone un reto enorme, ya que la de Pfizer debe conservarse en frío extremo: $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que Moderna ha dicho que su vacuna debe congelarse, pero sólo a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2]. Por ello, este trabajo se centrará en encontrar un refrigerante adecuado que permita trabajar en estas condiciones.

Además de la situación de pandemia no podemos olvidar la importancia del brote al que nos enfrentamos como emergencia de Calentamiento Global. Por eso, en Europa, el Reglamento sobre gases fluorados es el responsable de la transición del uso de refrigerantes fluorados con altos valores de potencial de calentamiento global (GWP) a otro más sostenible [3]. El Parlamento Europeo estableció el Reglamento nº 517/2014 [4] donde se penaliza el uso de refrigerantes de alto GWP, con el objetivo de reducir los gases fluorados al 21% para 2030 [5].

La mejor alternativa a este requisito es usar refrigerantes naturales con un GWP casi nulo. Los refrigerantes naturales más investigados actualmente son el amoníaco (R717), los hidrocarburos y el CO₂ (R744), pero el más prometedor es el R744 porque es un fluido no inflamable, no tóxico, con un GWP de 1. Además, tiene una producción muy barata y sencilla [6]. El principal problema de la utilización del R744 está asociado a su elevada presión de descarga, que en climas cálidos supera su punto crítico. Sin embargo, los principales problemas técnicos ya están superados en la mayoría de los casos [7]. Además, la mayor restricción para utilizar el R744 en una aplicación de tan

baja temperatura como la refrigeración de vacunas es su temperatura de punto triple de $-56,5^{\circ}\text{C}$ con una presión de saturación correspondiente de 5,2 bar [8]. Por ello, no es posible utilizar el R744 puro como refrigerante, por lo que se estudiará la posibilidad de una mezcla con otros refrigerantes para bajar su punto crítico, así como su punto triple.

Dado que las mezclas de refrigerantes se han convertido en un nuevo interés por parte de los diseñadores que desean ajustar las propiedades termodinámicas a la situación deseada, podemos encontrar algunos estudios previos al respecto. Por ejemplo, se ha demostrado que varias mezclas de CO_2 /propano reducen la presión de descarga al añadir más propano en la composición [9]. Otro ejemplo de una mezcla que llega a bajar la presión crítica desde los 73,8 bar del R-744 puro es la mezcla HFC-32/HFO-1234yf/R744 (22/72/6%masa) que alcanza una presión crítica de 51,1 bar estudiada por Thu et al [10].

Por otro lado, también hay algunas investigaciones previas que buscan disminuir el punto triple del R744. Uno de ellos es el trabajo de Giovanni Di Nicola et al en el que investigan el rendimiento de cinco mezclas de R744 más hidrocarburos (etano o R170, propano o R290, etileno o R1150, propileno o R1270) y dimetil-éter (o RE170) en un ciclo de refrigeración en cascada. Fijan la temperatura de la etapa baja en 203K ($-70,15^{\circ}\text{C}$), que es inferior al punto de triple del R744 (216,59K o $-56,56^{\circ}\text{C}$) [11]. Además, hay una investigación prometedora que estudia una mezcla entre CO_2 y N_2O (también conocido como gas de la risa). Ésta podría ser una buena opción si es posible debido a las similitudes en sus propiedades como el mismo peso molecular y la densidad del gas además de una temperatura del punto triple más baja ($-90,8^{\circ}\text{C}$) [12].

Tabla 1. Propiedades de los componentes de las mezclas.

Fluido	Critica T (K)	Critica P(MPa)	PEN (K)	PF (K)	GWP	ASHRAE	Ref.
R744	304.21	7.380	194.75	216.58	1	A1	[13]
R134a	374.21	4.059	247.08	169.85	1,430	A1	REFPROP
R170	305.32	4.872	184.55	90.35	5.5	A3	[11]
R290	369.83	4.248	231.11	85.47	3.3	A3	[11]
R1150	282.34	5.041	104.00	103.99	3.7	A3	[11]
R1270	364.85	4.600	248.31	87.95	1.8	A3	[11]
RE170	400.10	5.370	248.31	131.65	1	A3	[11]
R32	351.26	5.782	221.50	136.34	675	A2L	REFPROP
R23	299.29	4.832	191.13	118.02	14,800	A1	[14]
R152a	386.41	4.517	249.13	154.56	124	A2	REFPROP
R143a	345.86	3.761	225.91	161.34	4,470	A2L	REFPROP
N2O	309.55	7.240	184.65	182.35	298	-	[12]
R445A [CO ₂ /R134a/R1234ZE (6/9/85%)]	379.18	4.544	224.03	202.04	146	A2L	REFPROP
R463A [R32/R125/R134a/ R1234yf/R744 (36/30/14/14/6%)]	348.78	5.244	213.02	140.27	1,494	A1	[15]

Aunque en la investigación sobre posibles fluidos a ensayar se han incluido los refrigerantes R445A y R463A, se ha considerado que, al ser una mezcla por sí mismos con el R744, no debemos estudiarlos por la baja composición en R744 que contienen y buscamos mezclas compuestas mayoritariamente por éste.

A la luz de esto, este trabajo pretende encontrar una mezcla adecuada que pueda ser utilizada como drop-in en una unidad de refrigeración transcítica R744 que trabaje en las condiciones permitidas para la refrigeración de la vacuna. Para ello, se desarrolla un modelo teórico y se valida mediante un análisis experimental para simular el rendimiento de las mezclas en esta unidad. Previamente, se ha realizado un estudio de las posibles mezclas y sus propiedades con el fin de encerrar las adecuadas para nuestro objetivo. En un futuro próximo es posible que se elabore la mezcla más prometedora y se estudie en el laboratorio para asegurarse de que las conclusiones teóricas son correctas.

El resto del documento se organiza como sigue. En la sección 2 se describe la unidad de refrigeración transcítica R744 mostrando el diagrama del ciclo, sus componentes e imágenes del mismo. La sección 3 describe la validación experimental del modelo teórico, así como la presentación del propio modelo teórico. En la sección 4 se muestran los resultados del estudio dividiéndolos en el análisis de los fluidos anteriores y luego el rendimiento COP de los más adecuados. Y finalmente, la Sección 5 resume las principales conclusiones del trabajo.

2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

El sistema de refrigeración está compuesto por una unidad exterior y dos evaporadores que configuran un ciclo transcrito de R-744 como se muestra en la Figura 1. La potencia frigorífica de la unidad exterior es de 5 KW con un enfriador de gas refrigerado por aire para una presión máxima de 120 bar, flash tank de media presión aislado con salida de líquido a los evaporadores y de vapor a la aspiración de media presión del compresor.

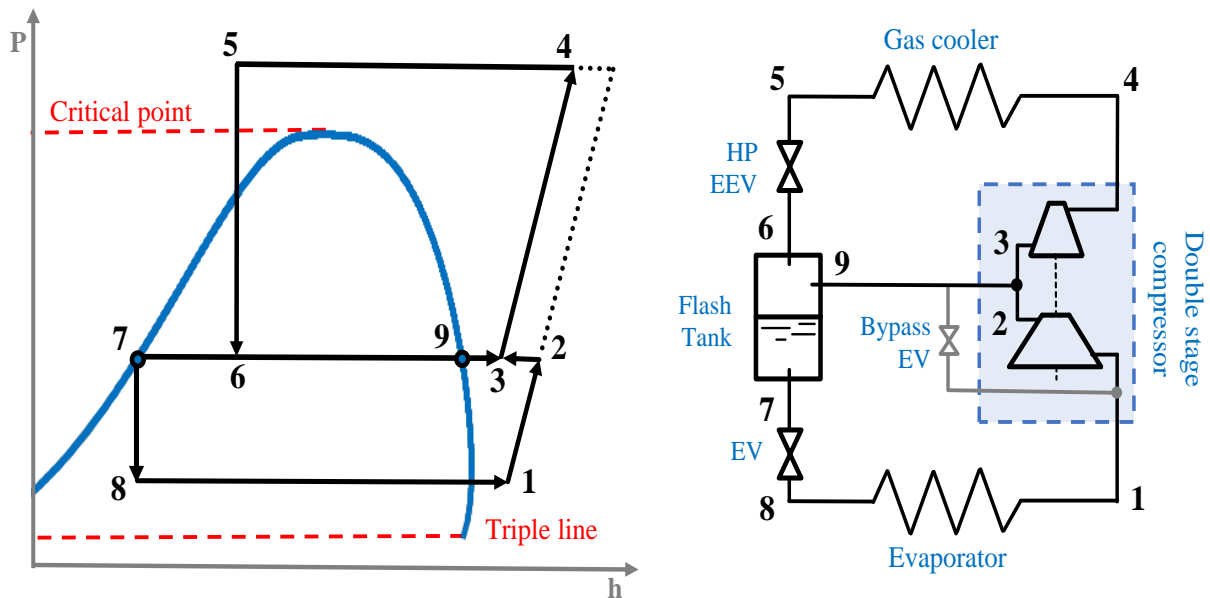


Figura 1. Sistema de refrigeración: (a) Diagrama de P-h e instrumentación del control
(b) Arquitectura

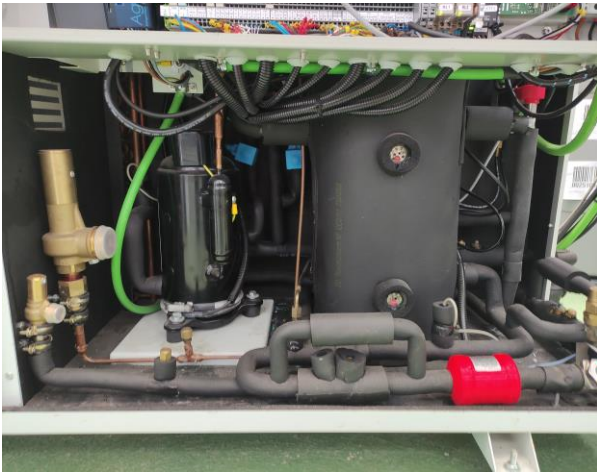


Figura 2. Ilustraciones de la instalación frigorífica

El compresor Panasonic modelo C-CV303H0T para R744 tipo scroll con doble aspiración es una novedad en los sistemas transcíticos con recipiente de presión intermedia. El rango de funcionamiento del compresor es de 40/83 rps con una potencia eléctrica total de 6420 W y un rango de presión de 10 MPa en alta presión y 4 MPa en baja presión.

Las válvulas de control de la presión de condensación y la válvula de seguridad de baja aspiración son válvulas de expansión electrónicas, controladas por el sistema de control del fabricante integrado en el sistema global de control y supervisión.

Los evaporadores disponen de una válvula de expansión electrónica integrada en el sistema general de supervisión y control, con una temperatura de evaporación de -10 °C (26,49 bar). Cada uno está instalado en sus propias cámaras frigoríficas construidas con paneles aislantes de 60 mm de espesor, con un volumen de aproximadamente 12 m² por cámara.

El sistema de control es capaz de controlar la velocidad del ventilador del enfriador de gas, la alta presión, la velocidad de rotación del compresor, así como la expansión en cada uno de los evaporadores. Para el control del sistema se ha instalado la instrumentación que se muestra en la Figura 1 y que se detalla en la Tabla 2.

Tabla 2. Detalles de la instrumentación del sistema de control.

Item	Description	Type	Observations
TP01	Transductor de Presión Aspiración	0 - 60 bar	
TP02	Transductor de Presión Descarga	0-160 bar	
TP03	Transductor de Presión Recipiente Líquido	0-60 bar	
Sonda A	Sonda Temperatura Aspiración	NTC	
Sonda B	Sonda Temperatura Descarga	NTC	
Sonda C	Sonda Temperatura Ambiente	NTC	
Sonda D	Sonda Temperatura Salida Gas-cooler	NTC	
Sonda E	Sonda Temperatura Líquido	NTC	
TBP1-1	Transductor de presión Evaporación	0-48 bar	Cámara 1
S1-1	Sonda Temperatura Cámara	NTC	Cámara 1
S2-1	Sonda Temperatura Desescarche	NTC	Cámara 1
S3-1	Sonda Temperatura VVE	NTC Carel	Cámara 1
TBP1-2	Transductor de Presión Evaporación	0-48 bar	Cámara 2
S1-2	Sonda Temperatura Cámara	NTC	Cámara 2
S2-2	Sonda Temperatura Desescarche	NTC	Cámara 2
S3-2	Sonda Temperatura VVE	NTC Carel	Cámara 2

Las válvulas de expansión electrónica de cada evaporador están equipadas con una sonda de temperatura NTC para controlar la temperatura de evaporación, la temperatura de la cámara frigorífica y el desescarche, así como un transductor de presión para controlar el recalentamiento.

3 MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1 Cálculo del equilibrio sólido-líquido

Como uno de nuestros principales objetivos es reducir el punto de fusión de la mezcla por debajo del de R744, necesitamos estudiar su equilibrio sólido-líquido. La mayoría de las mezclas orgánicas presentan un comportamiento similar formando eutécticos, es decir, una composición con un punto de fusión inferior al de los compuestos por separado. En este caso, la ecuación de Schröder describe la línea de liquidus, que depende de las propiedades del soluto y de la propiedad de la fase líquida, siempre que no tenga un comportamiento ideal [11]. Esta ecuación se presenta como:

$$\ln (\gamma_2 x_2) = -\frac{\Delta_{fus} h}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \quad (1)$$

Por mediciones experimentales de estudios anteriores se ha llegado a la conclusión de que es seguro considerar las mezclas como casi ideales, por lo que podemos aproximar el coeficiente de actividad del soluto a la unidad, $\gamma_2 = 1$. Finalmente, la ecuación se establece como:

$$\ln (x_2) = -\frac{\Delta_{fus} h}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \quad (2)$$

Observando la ecuación podemos suponer que sólo depende de las propiedades del soluto, como denota el subíndice 2. Además, el subíndice m denota la temperatura de fusión y el calor de fusión del soluto visto en la tabla 1.

Sin embargo, no todas las mezclas se comportan formando eutécticos. Por ejemplo, Di Nicola et al estudiaron la mezcla de R744 y N2O y se dieron cuenta de que el sistema mostraba una perfecta miscibilidad de la fase sólida, posiblemente debido a la similitud en la estructura química y el tamaño de las moléculas [16]. Afortunadamente, para las

mezclas que estamos estudiando en este trabajo sólo hay dos excepciones a la ecuación de Schröder (R744+N2O y R744+R32) por lo que para éstas el SLE se calculará mediante los puntos experimentales obtenidos en la literatura.

3.2 Coeficientes de rendimiento

Antes de presentar el modelo teórico, es necesario señalar una serie de supuestos realizados.

La primera consiste en mantener una diferencia de 5 grados entre la temperatura exterior y la de salida del gas-cooler. Con este supuesto mantenemos un margen de seguridad porque si los eligiéramos idénticos nos llevaría a la existencia de un evaporador con un rendimiento perfecto, lo que en la realidad es incorrecto.

La segunda es la elección del rendimiento volumétrico y el coeficiente de rendimiento global (isentrópico + electromecánico) del compresor constantes. Para llegar a esta conclusión, primero estudiamos los datos experimentales de rendimiento volumétrico para diferentes puntos de trabajo (mostrados en la figura 3).

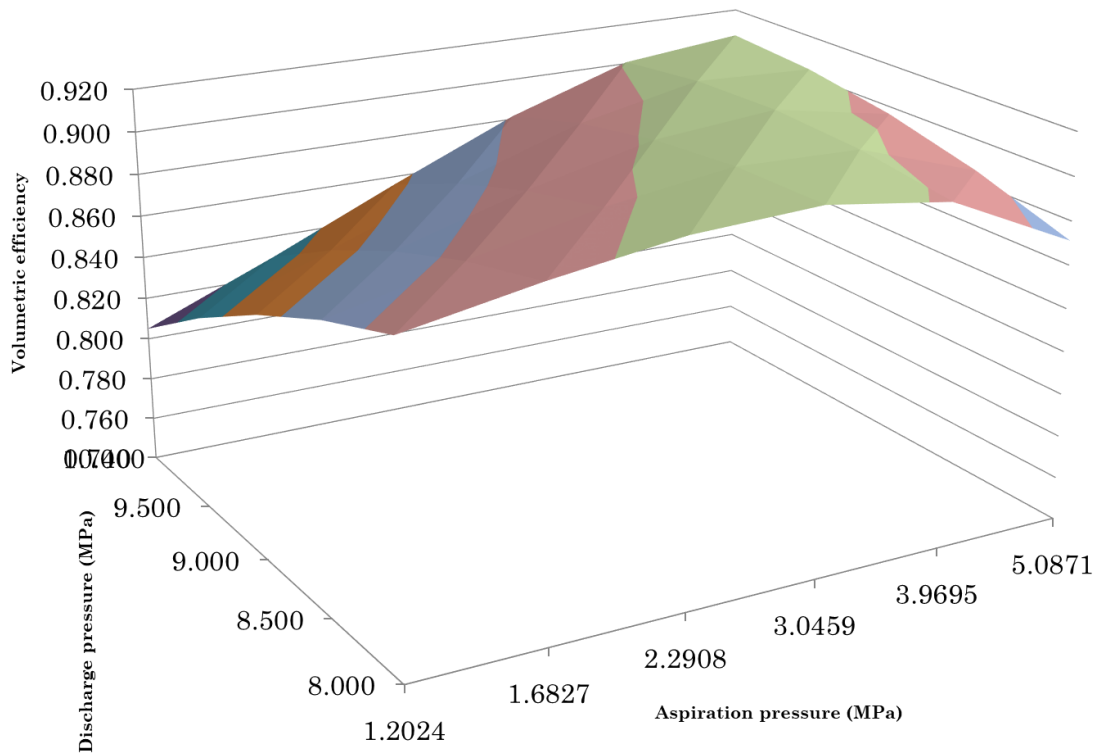


Figura 3. Rendimiento volumétrico para distintos puntos de trabajo.

La forma rigurosa de calcular el modelo teórico sería obtener una correlación que nos diera los resultados obtenidos experimentalmente. Sin embargo, como en este artículo vamos a simular diferentes puntos de funcionamiento además de mezclas de refrigerantes no probadas, la correlación no nos generaría una seguridad considerable por lo que podemos considerar un valor medio constante de los resultados obtenidos. Como se puede observar en la Figura 3 la eficiencia volumétrica varía todo el tiempo entre los valores 0,81 y 0,91 por lo que hemos concluido que asumir el valor de 0,86 es una opción segura.

Por último, la decisión de tomar el coeficiente de rendimiento global del compresor de forma constante se ha realizado de forma análoga a la mencionada anteriormente. Para ello, se ha representado el rendimiento global de la relación en la figura 4, así como se hizo con el rendimiento volumétrico. Una vez estudiado el rango de datos, se puede elegir el valor constante de 0,70.

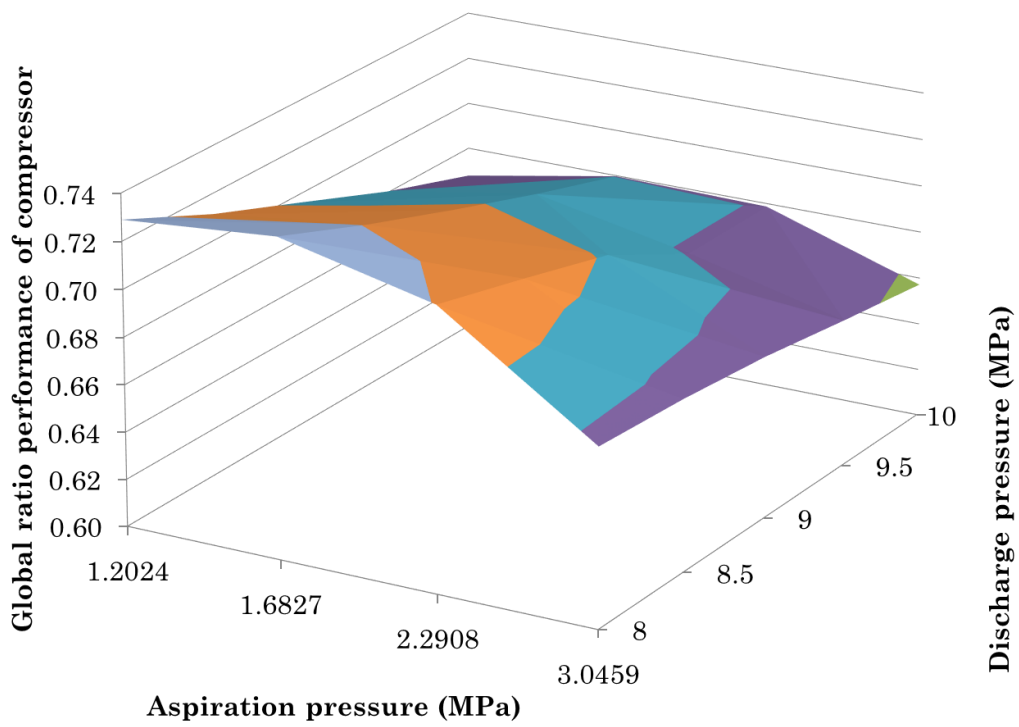


Figura 4. Coeficiente de rendimiento global del compresor para diferentes puntos de trabajo.

3.3 Modelo teórico

Para analizar el comportamiento de las posibles mezclas como fluidos de trabajo en nuestro experimento de caída, se requiere un modelo teórico termodinámico del sistema. En esta sección se describen las ecuaciones matemáticas de la unidad de refrigeración transcítica.

En primer lugar, es necesario presentar las propiedades previamente conocidas del sistema. En la parte termodinámica están: la temperatura de evaporación (T_{ev}), la temperatura de recalentamiento en la aspiración del compresor (ΔT_{sh}), la presión de condensación (P_c) y la temperatura al final del gas-cooler (T_{gc}); mientras que en el modelo del compresor están: la cilindrada de ambos cuerpos (cc) y la velocidad de rotación (rps) proporcionada por el fabricante.

Generalmente, las propiedades de cada estado en el ciclo se calculan utilizando el software comercial REFPROP en el que introduciendo dos propiedades diferentes del punto podemos calcular el resto.

Como se presenta en la sección 2, el principal problema de este modelo es la división del compresor en dos cuerpos con una entrada del depósito de líquido intermedio entre ambos. Es necesario conocer el caudal másico exacto de ambos cuerpos. Para el primero se calcula utilizando la cilindrada (cc), la velocidad de rotación y la eficiencia volumétrica para calcular el caudal volumétrico.

$$\dot{V}_{d_{body1}} = \frac{cc_{body1}}{rps \cdot \eta_v} \quad (3)$$

Una vez calculado el caudal volumétrico, el siguiente paso es calcular el caudal másico teórico utilizando la densidad del punto 1 obtenida por REFPROP. Por último, se calcula el caudal másico experimental utilizando el rendimiento volumétrico estimado anteriormente.

$$\dot{m}_{ev_{th}} = \frac{\dot{V}_{d_{body1}}}{\rho_1} \quad (4)$$

$$\dot{m}_{ev_{exp}} = \frac{\dot{m}_{ev_{th}}}{\eta_v} \quad (5)$$

Después, el segundo flujo es el que trabaja en el gas-cooler por lo que se calcula por el flujo que entra en el tanque de refrigerante:

$$\dot{m}_{gc} = \frac{\dot{m}_{ev}}{1 - q_{tank}} \quad (6)$$

Una vez que tenemos el caudal másico, el otro punto complicado de calcular es la salida isentrópica del cuerpo bajo del compresor. Esto se hace calculando el caudal volumétrico mediante el mismo procedimiento anterior:

$$\dot{V}_{d_{body2}} = \frac{C C_{body2}}{rps \cdot \eta_v} \quad (7)$$

Gracias a este caudal volumétrico, se puede calcular la densidad del punto, ya que el caudal másico experimental se calcula como se ha presentado anteriormente. Las dos propiedades que se introducen en REFPROP para este punto para calcular todos los demás son, por tanto, la densidad y la entropía del punto de aspiración del compresor.

$$\rho_{2s} = \frac{\dot{m}_{ev_{exp}}}{\dot{V}_{d_{body2}}} \quad (8)$$

Finalmente, cuando se calculan todas las propiedades y los flujos de masa, se es capaz de determinar cada potencia térmica (Q), el trabajo (W) y el coeficiente de rendimiento (COP):

$$Q_{ev} = \dot{m}_{ev} \cdot \Delta h_{ev} \quad (9)$$

$$Q_{gc} = \dot{m}_{gc} \cdot \Delta h_{gc} \quad (10)$$

$$W_{el} = \frac{W_{fluid}}{\eta_{global}} = \frac{\dot{m}_{ev} \cdot \Delta h_{body1} + \dot{m}_{gc} \cdot \Delta h_{body2}}{\eta_{global}} \quad (11)$$

$$COP = \frac{W_{fluid}}{Q_{ev}} \quad (12)$$

3.4 Validación y materiales

Esta sección se centrará en la validación del modelo teórico presentado anteriormente. Para ello, compararemos determinados puntos de funcionamiento entre los resultados experimentales y los obtenidos por el modelo.

Estos puntos experimentales corresponden a los resultados de caudal másico (g/s) y de trabajo (W) para diferentes presiones de aspiración y descarga. Las figuras 5 y 6 muestran un gráfico que representa el mapa de funcionamiento de estos resultados.

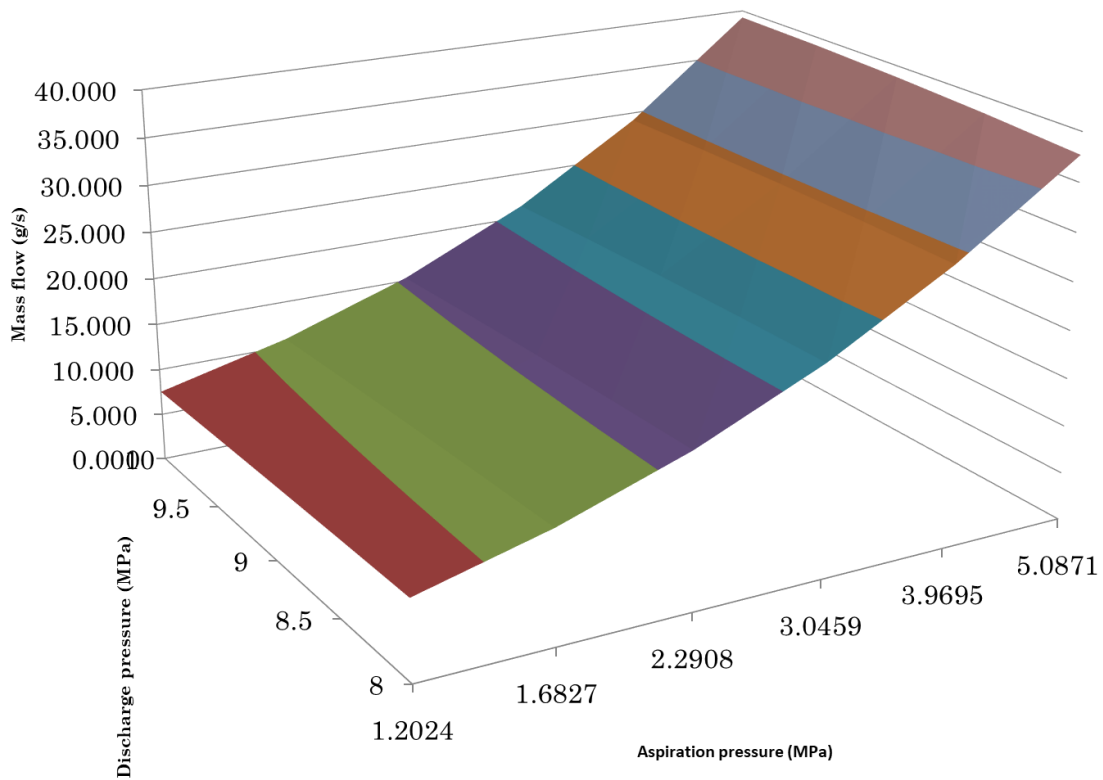


Figura 5. Puntos experimentales: flujo másico [g/s]

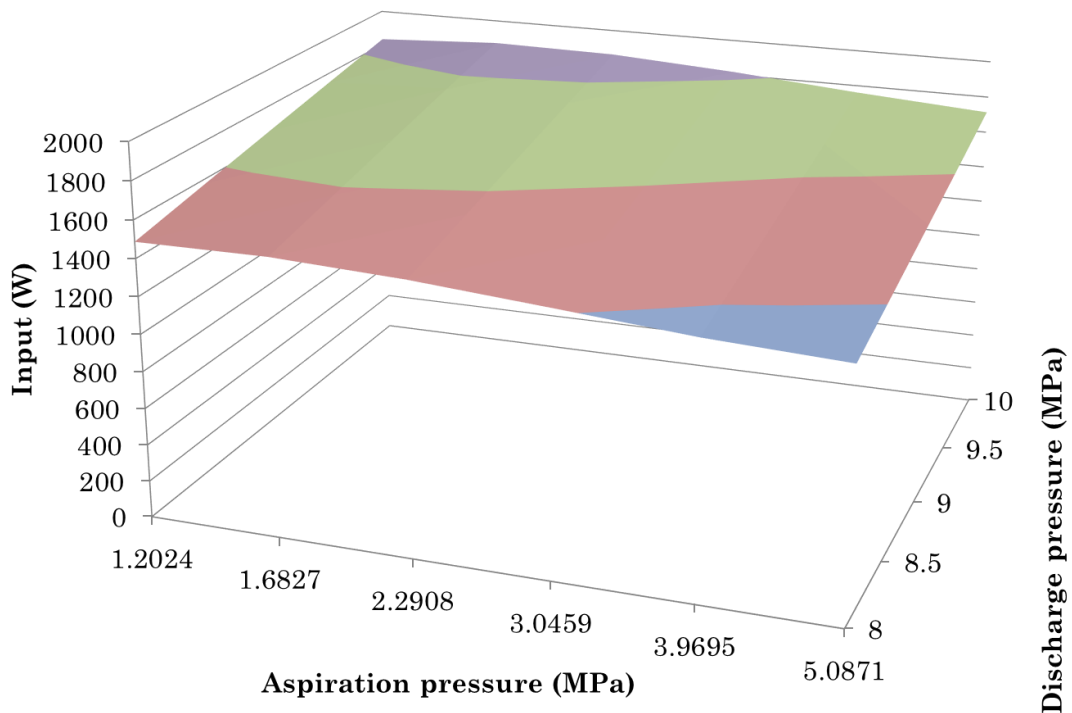


Figura 6. Puntos experimentales: Trabajo [W]

Posteriormente, se simularon los mismos puntos de funcionamiento de la presión de aspiración y descarga en nuestro modelo teórico. Los resultados obtenidos se compararon con los resultados experimentales para calcular el error cometido por el modelo teórico. Como se puede observar en las figuras 7 y 8 para ambos casos el error nunca supera el 10%. Por lo tanto, podemos considerar que nuestro modelo teórico es correcto y está validado.

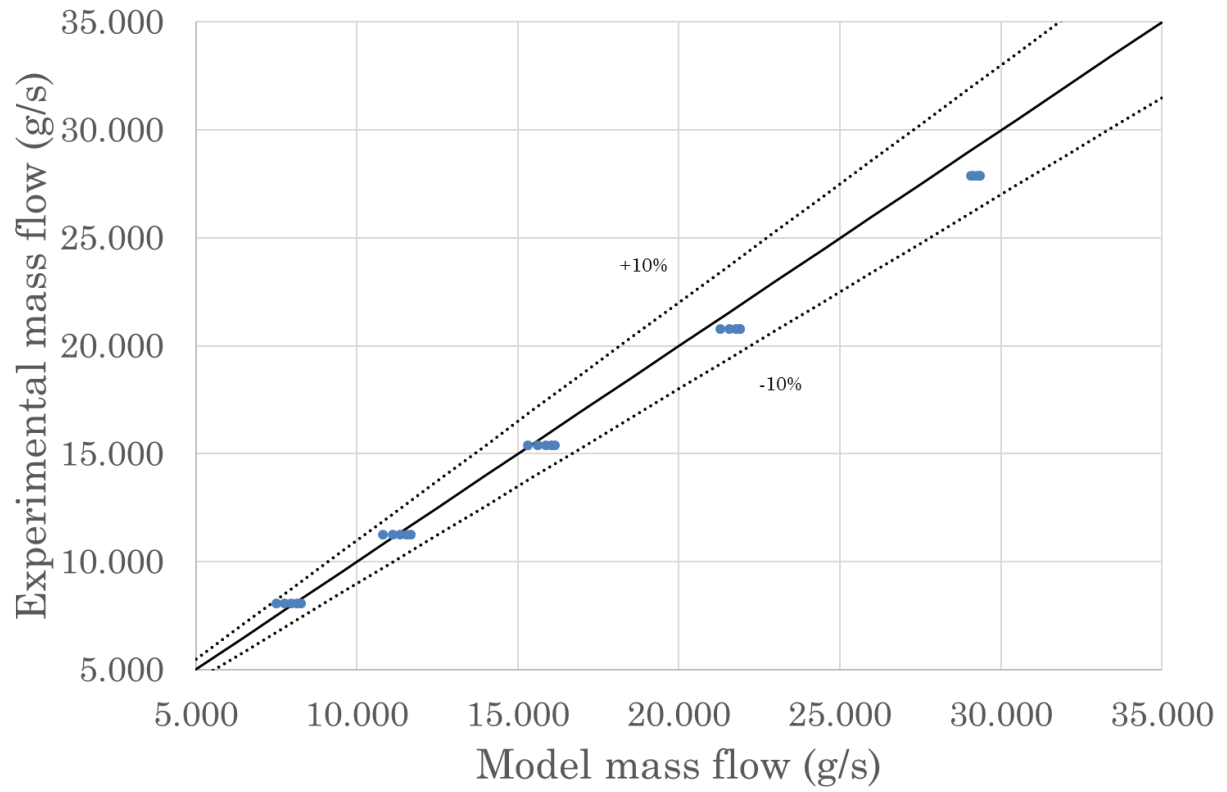


Figura 7. Validación del modelo teórico: Flujo másico [g/s]

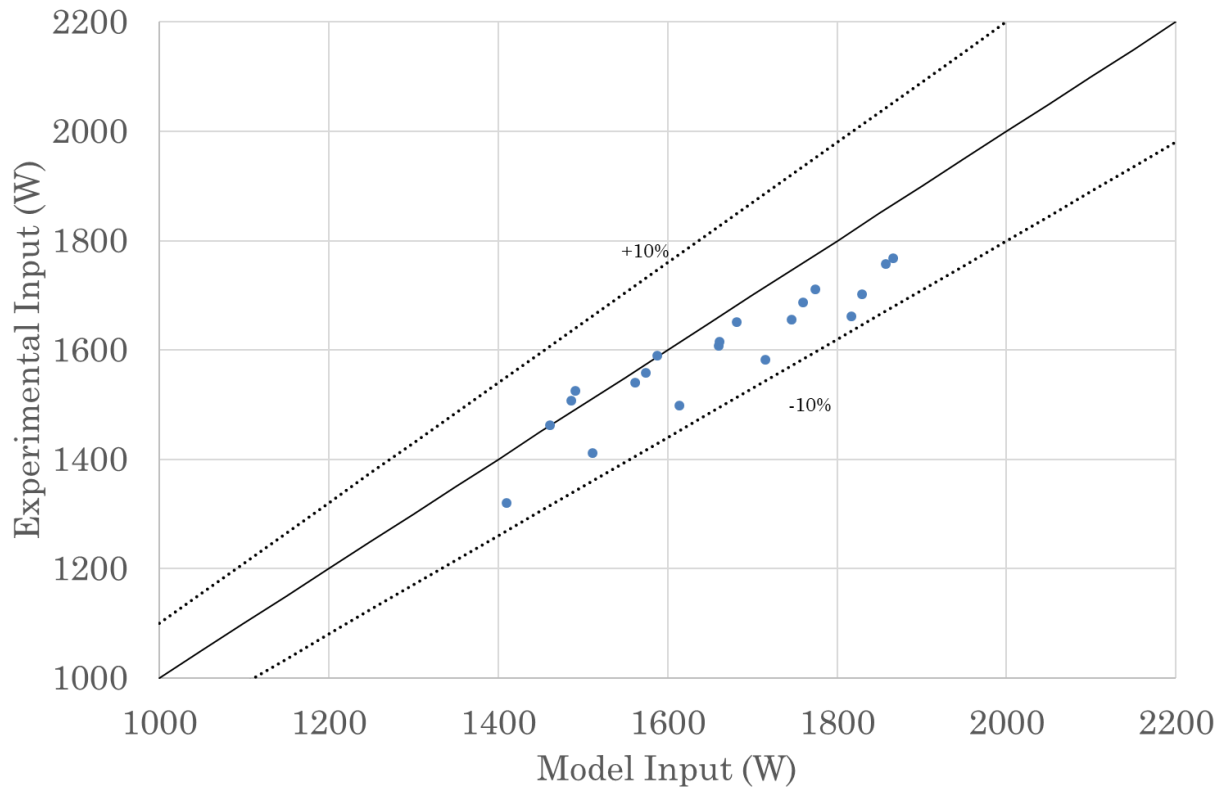


Figura 8. Validación del modelo teórico: Trabajo [W]

4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Análisis de los fluidos

El objetivo de este trabajo es descubrir una mezcla adecuada que funcione por debajo del punto de fusión del R744 con la mayor eficiencia posible. Para ello, el primer paso es analizar las propiedades de cada composición de los sistemas de mezcla.

En primer lugar, empezamos a calcular el equilibrio sólido-líquido. Para ello dividimos previamente cada mezcla en dos grupos: las que tienen un comportamiento eutéctico y las excepciones. Como se ha dicho anteriormente en este trabajo, para las mezclas con comportamiento eutéctico utilizamos la ecuación de Schröder (ec. 2) y para las dos excepciones (R744+N₂O y R744+R32) utilizamos una correlación basada en puntos experimentales.

Después, cuando tengamos las temperaturas de fusión de cada composición presentadas en las figuras 8 y 9, es necesario calcular la presión correspondiente a esa temperatura para asegurarnos de que no estamos ante presiones inferiores a 1 bar. Si esto ocurre, tendremos que asegurarnos de que el sistema es bien estanco para no tener infiltraciones.

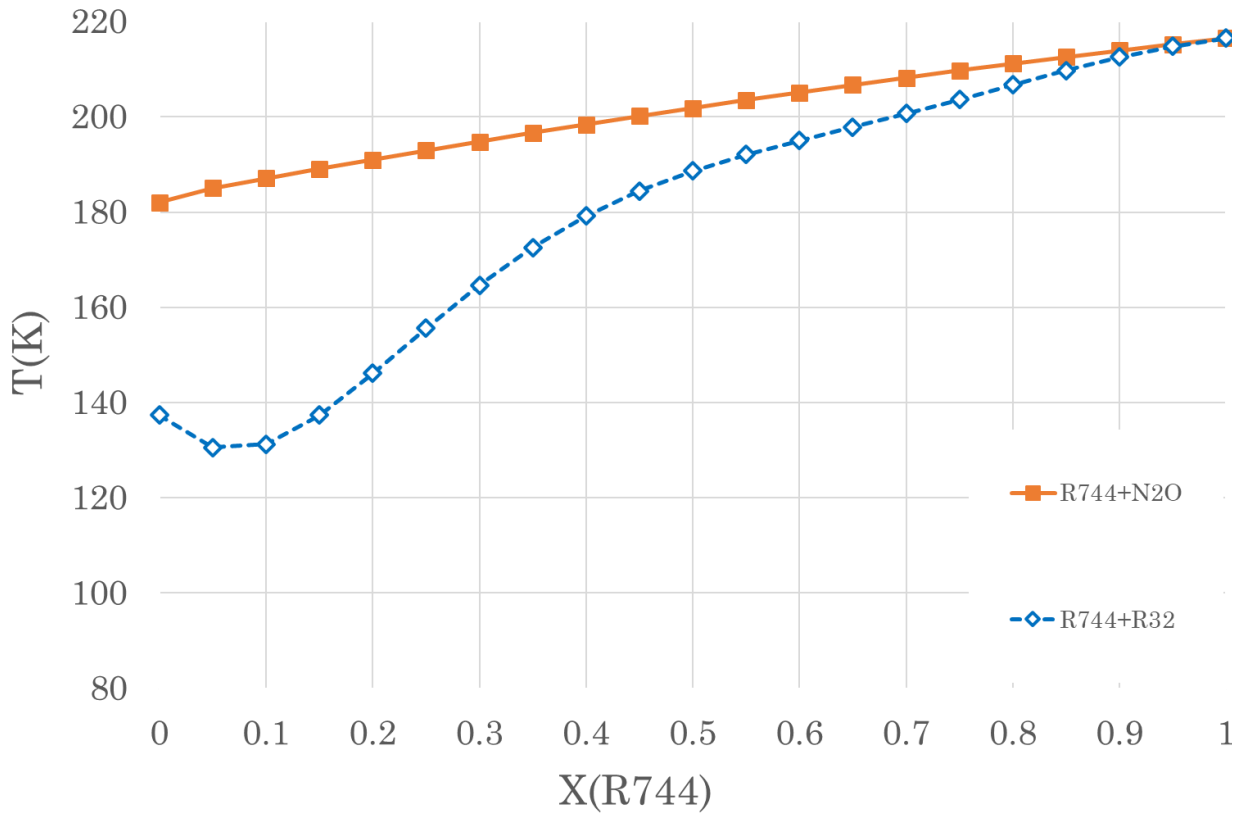


Figura 8. Temperaturas de fusión: Estudio experimental [16]

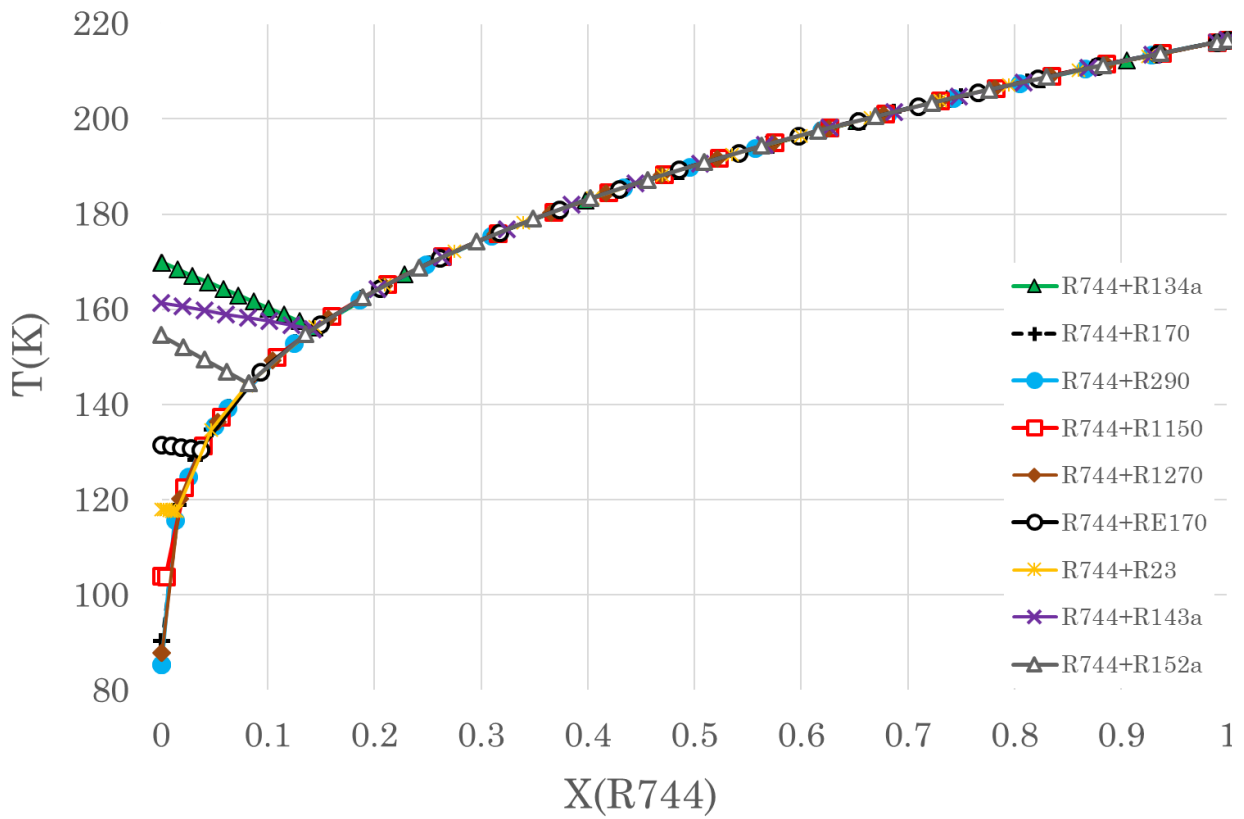


Figura 9. Temperaturas de fusión: ecuación de Schröder

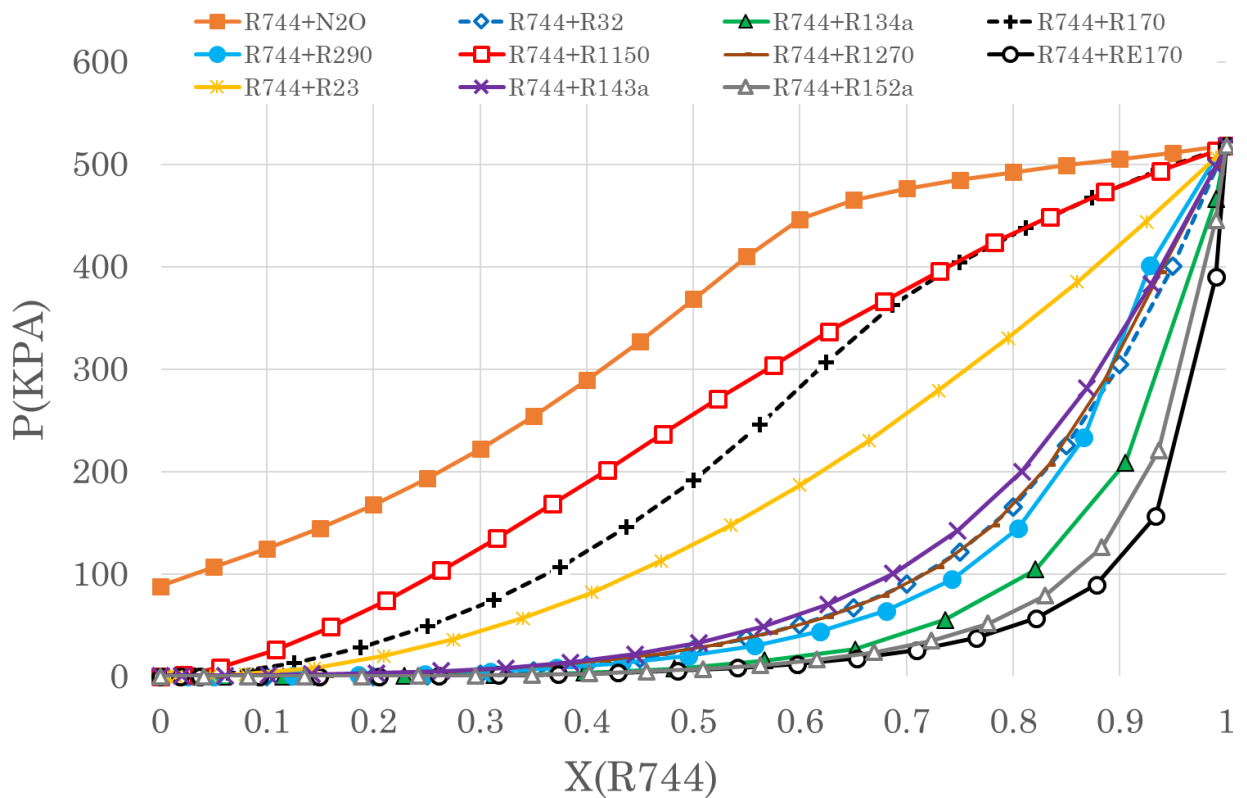


Figura 10. Presiones correspondientes al punto de fusión.

La siguiente propiedad que hay que analizar es el punto crítico. En este caso se trata de reducir la presión crítica, ya que nos permitiría determinar una presión más baja en el gas-cooler. Para calcular esto es más fácil que el punto de fusión, ya que podemos utilizar el software comercial REFPROP.

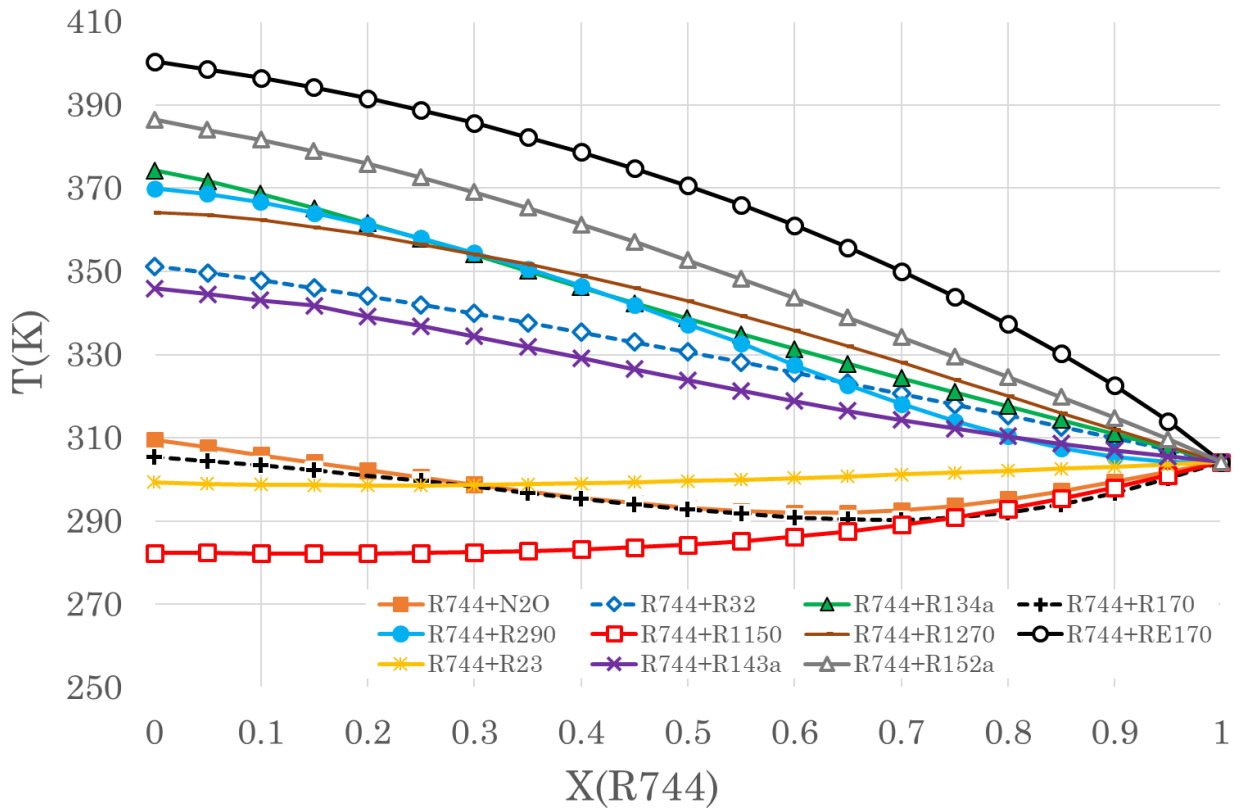


Figura 11. Temperaturas correspondientes al punto crítico

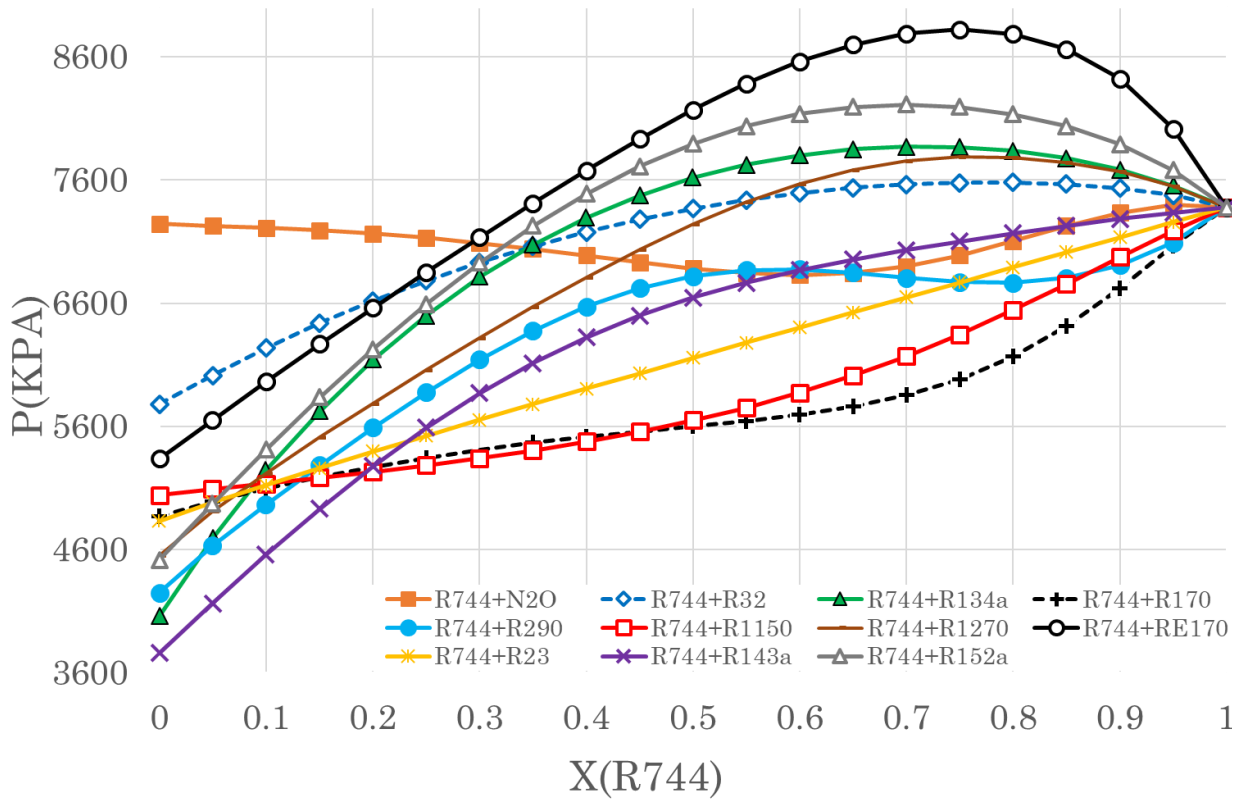


Figura 12. Presiones correspondientes al punto crítico

4.2 Análisis del ciclo

4.2.1 Elección de las composiciones

En primer lugar, para este apartado debemos elegir qué temperatura de evaporación seleccionar. En nuestro caso nos vamos a centrar en una temperatura de -70°C que coincide con la temperatura de funcionamiento de la aplicación de refrigeración de vacunas de Pfizer.

Una vez determinada la temperatura de funcionamiento, el siguiente paso es elegir la composición de las mezclas que se van a utilizar en la simulación. Para ello hay que tener en cuenta dos factores limitantes en la elección: el primero es maximizar la composición de CO_2 en la mezcla ya que buscamos tener las mayores propiedades posibles de la misma en términos de no inflamabilidad, no toxicidad y bajo GWP, mientras que el segundo tiene en cuenta la propiedad calculada del equilibrio sólido-líquido ya que necesitamos que nuestra mezcla pueda operar a la temperatura elegida.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, se ha elegido la composición como punto de corte de la curva de equilibrio sólido-líquido a la temperatura de funcionamiento. Los resultados gráficos pueden verse en la figura 13, mientras que las composiciones elegidas se han recogido en la tabla 3.

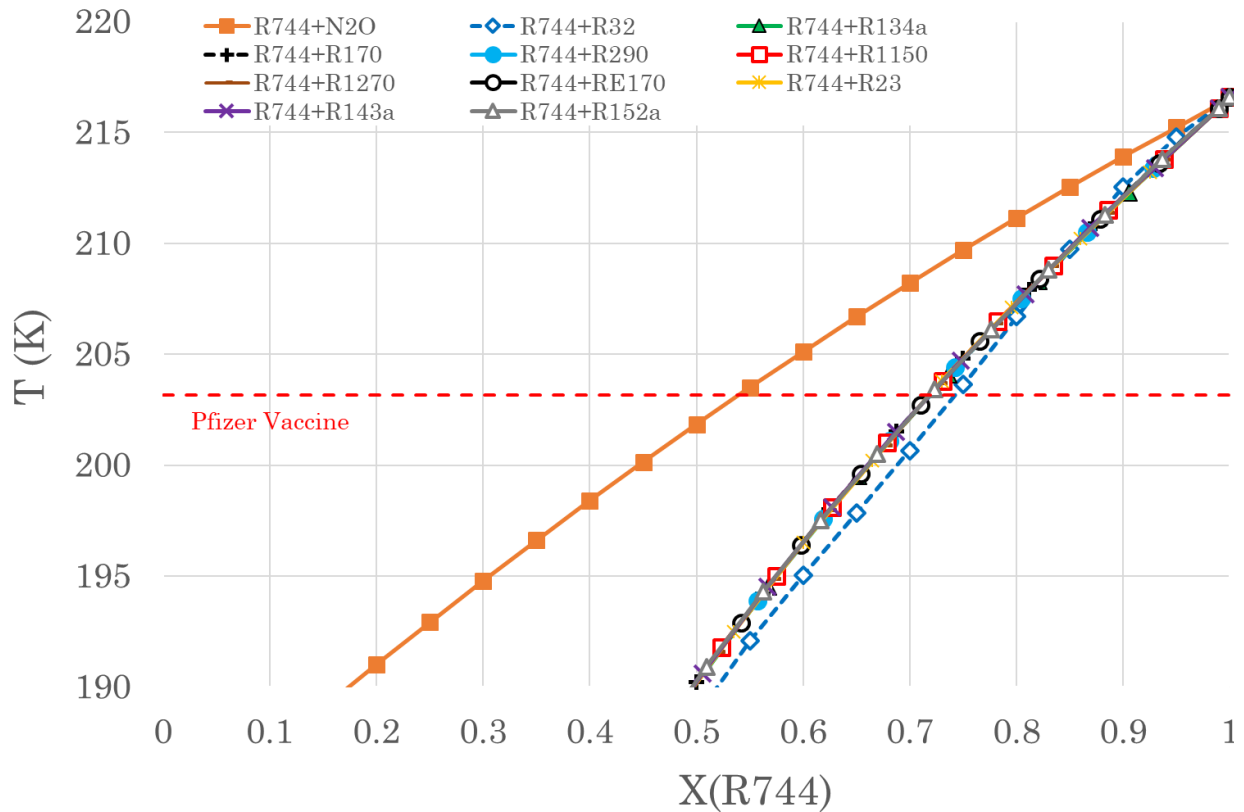


Figura 13. Zoom de la curva de equilibrio sólido-líquido para elegir las composiciones.

Además, una vez que tenemos las mezclas finales a similar, podemos calcular el GWP de cada una de ellas. Para ello, el cálculo se realiza por la media ponderada según la composición del GWP de cada componente de la mezcla.

$$GWP_{mixture} = (x_{CO_2} \cdot GWP_{CO_2}) + ((1 - x_{CO_2}) \cdot GWP_{comp_2}) \quad (13)$$

Al igual que se ha calculado el GWP para cada composición, otra propiedad que hay que calcular es la presión de aspiración para la temperatura de trabajo. Esta propiedad ha sido calculada y representada en la Figura 10 por lo que sólo es necesario comprobar cuál es la presión correspondiente para cada composición.

Tabla 3. Composición final de cada mezcla y sus respectivos GWP y presión de aspiración.

Mezcla	Composición (% R-744)	GWP ponderado	Presión de aspiración (kPa)
R744+N2O	53.93%	137.8279	401.2529
R744+R32	74.22%	174.7572	116.0036
R744+R134a	71.84%	403.4064	48.6090
R744+R170	71.84%	2.2672	384.2699
R744+R290	71.84%	1.6477	81.42733
R744+R1150	71.84%	1.7603	389.1183
R744+R1270	71.84%	1.2253	100.7487
R744+RE170	71.84%	1	27.4852
R744+R23	71.84%	4168.3984	269.7958
R744+R143a	71.84%	1259.4704	120.2749
R744+R152a	71.84%	35.6368	33.9651

Una vez decididas las composiciones y analizadas las propiedades, se puede determinar la viabilidad de cada una de las posibles mezclas. En relación con el GWP, el objetivo es mantenerlo lo más bajo posible para cumplir la normativa y ser lo menos contaminante posible. La presión de aspiración del compresor no debe ser inferior a 1 bar, ya que esto conllevaría riesgos de infiltración en caso de fugas. Por estas razones, los siguientes fluidos podrían considerarse no válidos: los de R134a, R290, RE170, R23, R143a, R152a. No obstante, en el siguiente apartado se simularán todos los fluidos con el fin de ver su comportamiento independientemente de lo mencionado anteriormente para tener esos resultados en caso de cualquier uso futuro.

4.2.2 Simulaciones

Una vez que tenemos la temperatura de evaporación y las composiciones elegidas, sólo nos queda simular el comportamiento del ciclo. Para ello, se ha decidido estudiar la variación del COP durante un año de funcionamiento en un clima determinado.

Se han recogido los datos meteorológicos y se han simulado para la posible temperatura exterior. Una vez que tenemos los datos del COP y las horas anuales para cada temperatura podemos calcular el COP estacional y comparar el rendimiento de cada mezcla entre sí. Este cálculo se ha repetido tres veces para diferentes climas: uno cálido como el de Sevilla (España), uno intermedio como el de París (Francia) y finalmente uno frío como el de Estocolmo (Suecia).

Para realizar estas simulaciones, hay que tener en cuenta el funcionamiento de la válvula situada detrás del gas-cooler. Gracias a este componente se sabe que nuestro sistema puede tener dos métodos de elección de la presión de condensación: el primero consiste en una presión constante independientemente de la situación que exista y el segundo consiste en elegir la presión de condensación que optimice el COP en cada situación estudiada. Aunque en la práctica real se elegirá el método de optimización del COP por dar resultados más eficientes, en estas simulaciones se estudiarán ambos métodos para tener en cuenta los resultados.

En primer lugar, se estudiarán las simulaciones con presión de condensación constante. Los resultados se presentan para los tres climas y las mezclas elegidas.

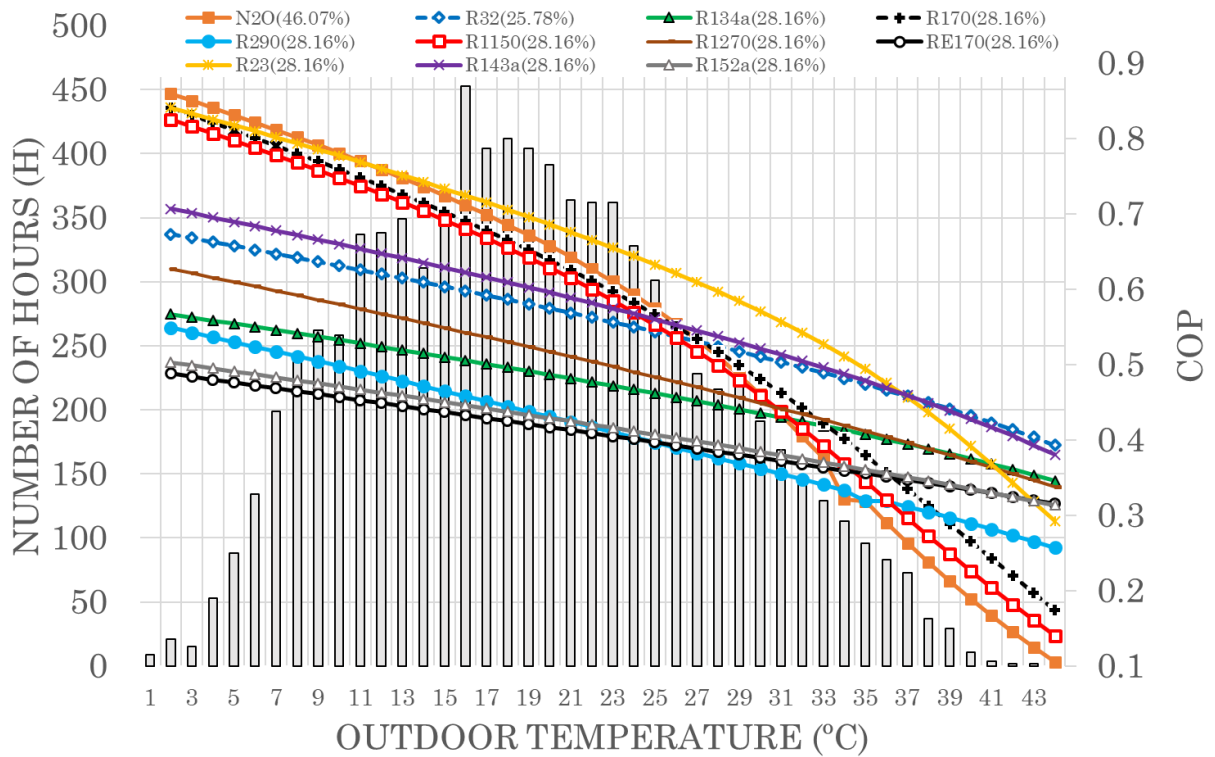


Figura 14. COP con presión de condensación constante para diferentes climas: Sevilla (España)

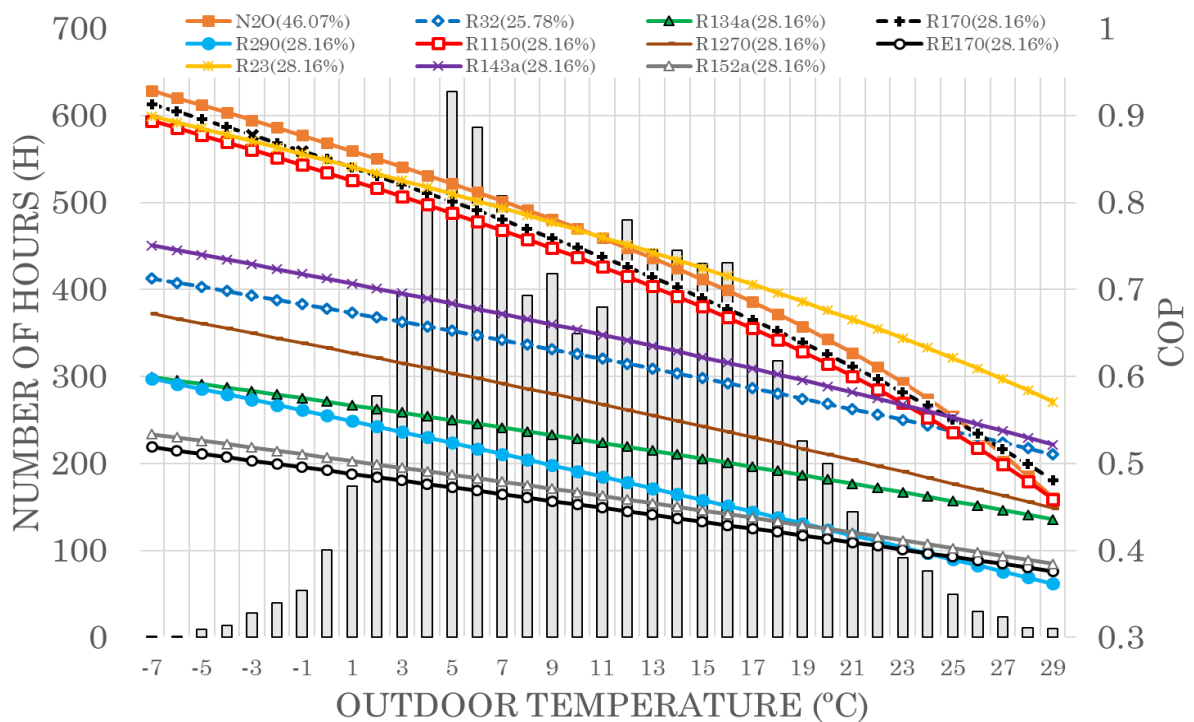


Figura 15. COP con presión de condensación constante para diferentes climas: Paris (Francia)

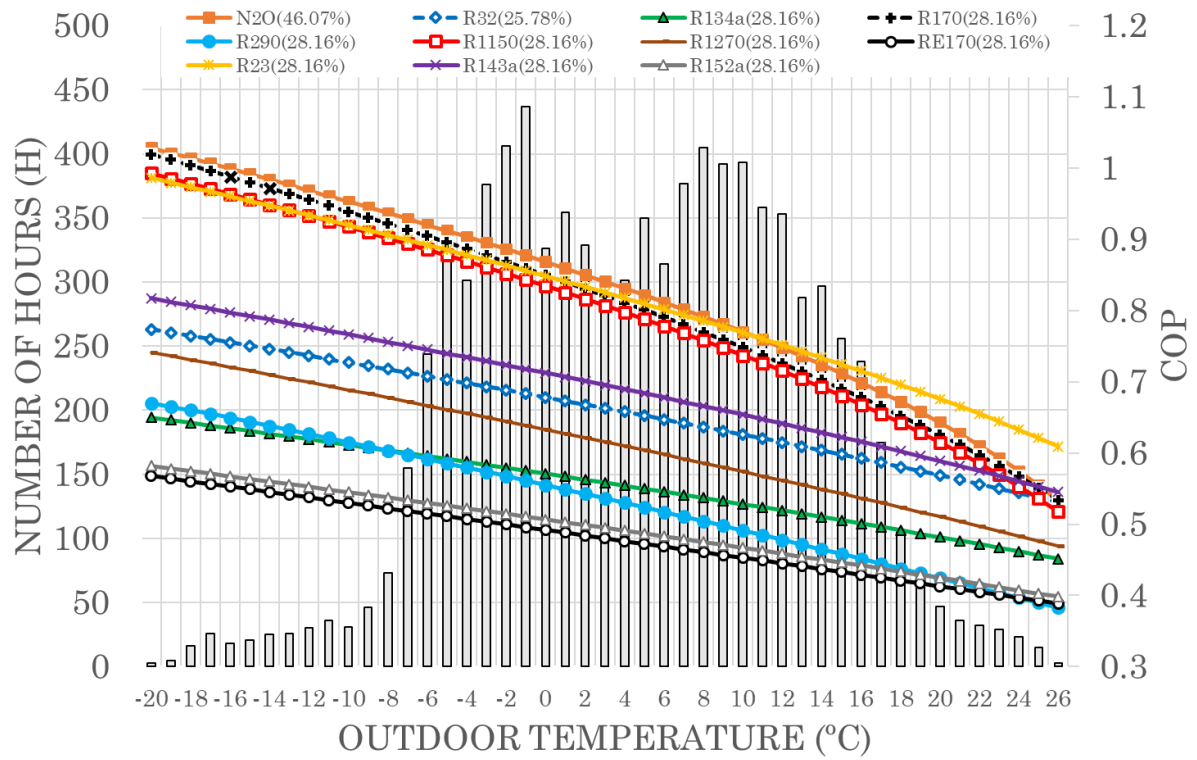


Figura 16. COP con presion de condensación constant para diferentes climas: Estocolmo (Suecia)

Tabla 4. COP estacionario para diferentes climas con presión de condensación constante.

Mezcla	COP estacionario Sevilla	COP estacionario Paris	COP estacionario Estocolmo
R744+N2O	0.6271	0.7576	0.8174
R744+R32	0.5697	0.6217	0.6522
R744+R134a	0.4831	0.5249	0.5499
R744+R170	0.6268	0.7408	0.8016
R744+R290	0.4276	0.4870	0.5238
R744+R1150	0.6063	0.7256	0.7840
R744+R1270	0.5128	0.5695	0.6038
R744+RE170	0.4153	0.4505	0.4731
R744+R23	0.6733	0.7612	0.8082
R744+R143a	0.5897	0.6491	0.6833
R744+R152a	0.4266	0.4642	0.4873

A continuación, se estudiarán las simulaciones con la presión de condensación que optimiza el COP. La optimización se llevó a cabo utilizando el algoritmo no lineal de Gradiente Reducido Generalizado (GRG) que se encuentra en el solver de Excel. Además, se utilizó la biblioteca REFPROP para evaluar las propiedades termodinámicas de cada mezcla. El proceso termodinámico de optimización se ilustra en la figura 17.

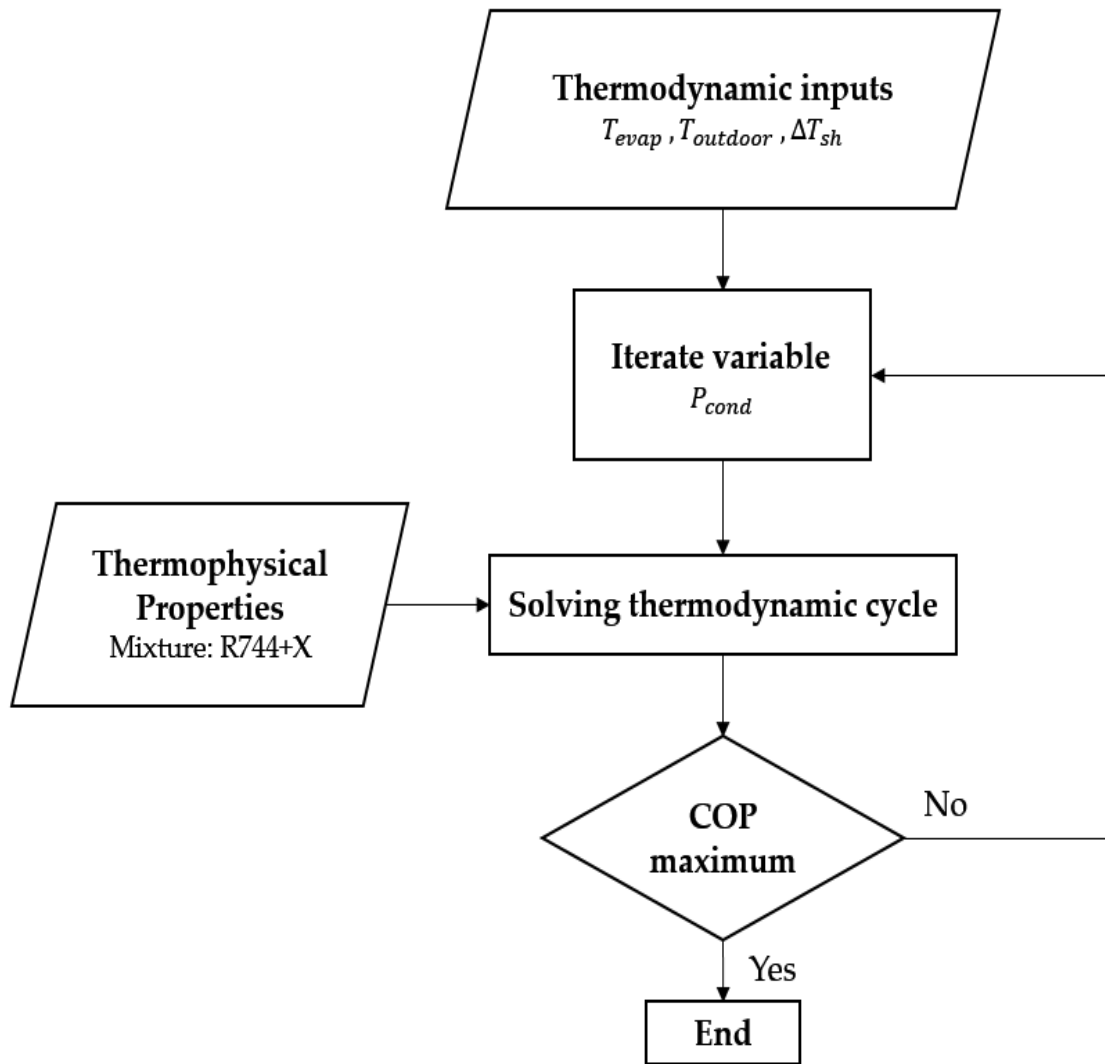


Figura 17. Diagrama de flujo para el procedimiento de optimización termodinámica.

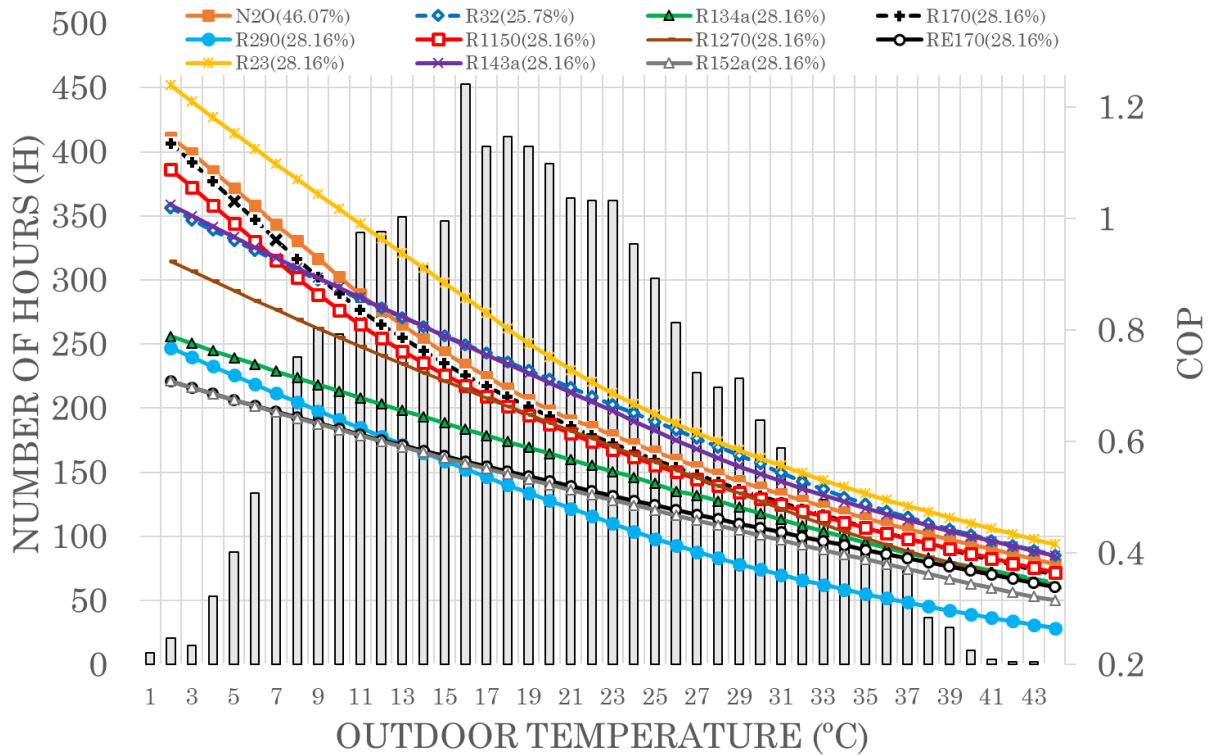


Figura 18. COP optimizado para diferentes climas: Sevilla (España)

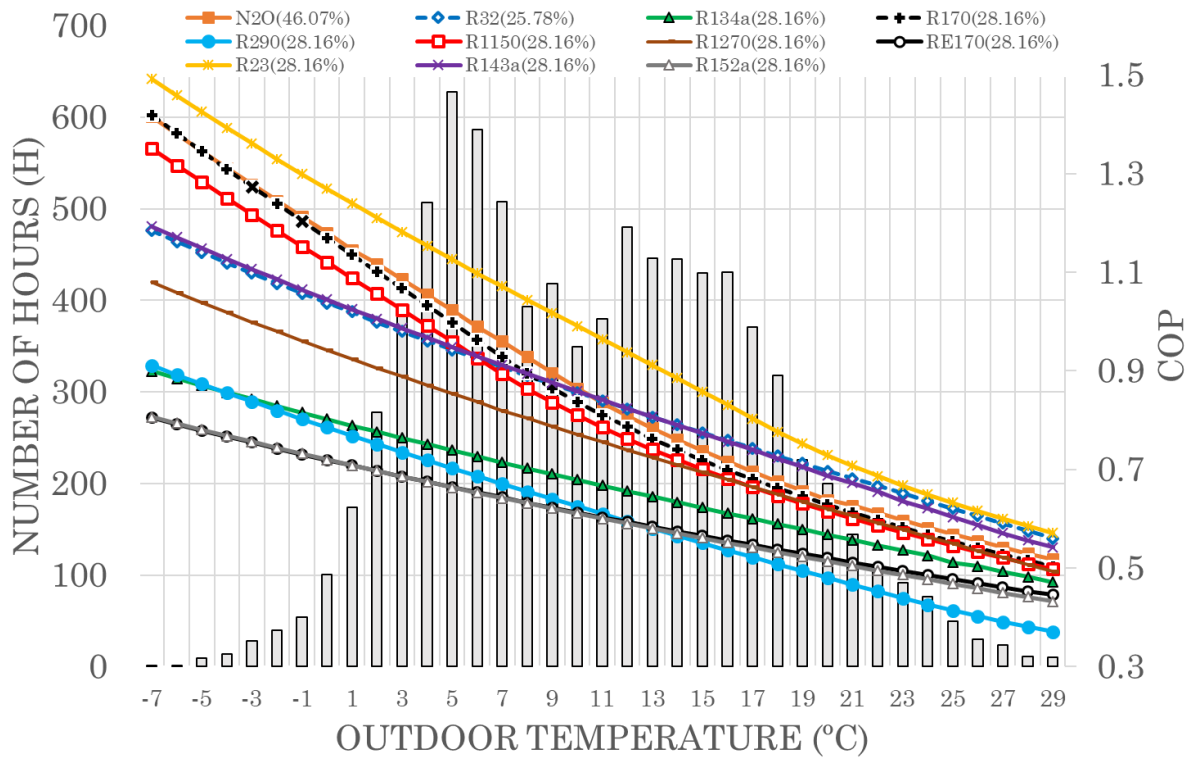


Figura 19. COP optimizado para diferentes climas: Paris (Francia)

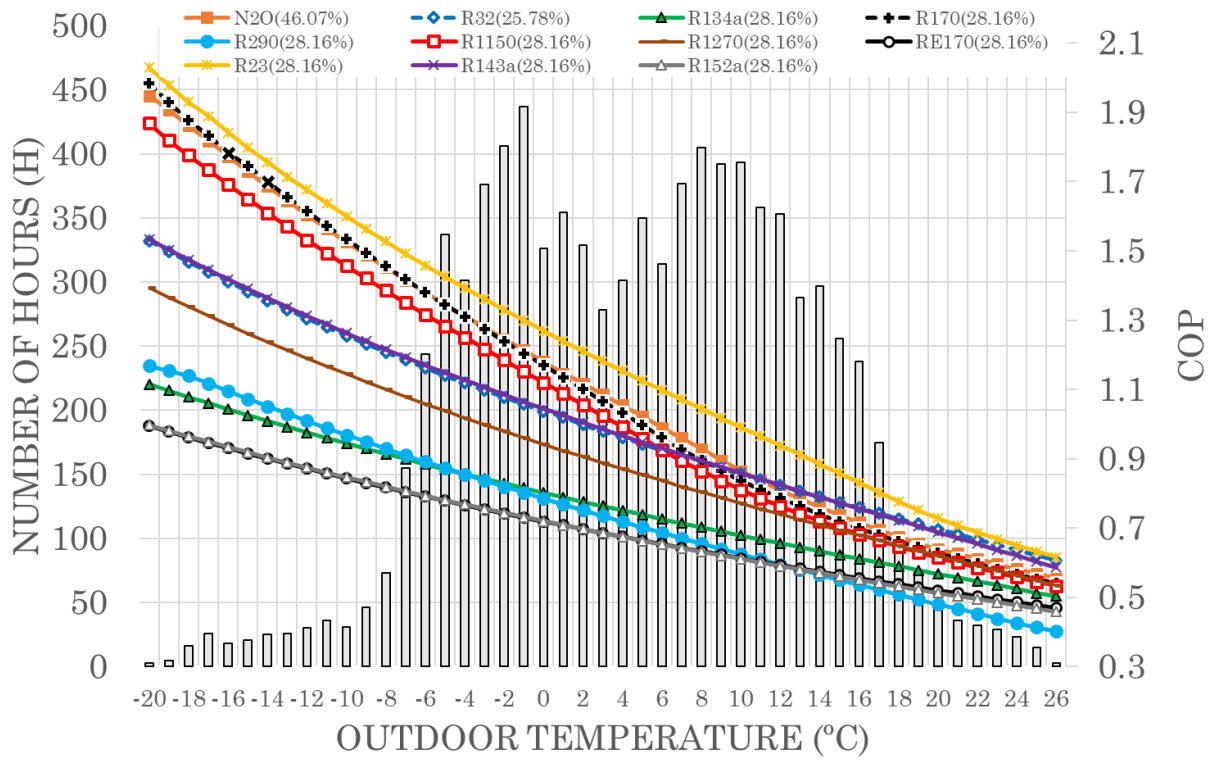


Figura 20. COP optimizado para diferentes climas: Estocolmo (Suecia)

Tabla 5. COP estacionario para diferentes climas con las presiones de condensación optimizadas.

Mezcla	COP estacionario Sevilla	COP estacionario Paris	COP estacionario Estocolmo
R744+N2O	0.6804	0.8704	1.0107
R744+R32	0.7095	0.8506	0.9559
R744+R134a	0.5762	0.6747	0.7461
R744+R170	0.7104	0.8528	1.0294
R744+R290	0.4969	0.6193	0.7121
R744+R1150	0.6469	0.8209	0.9846
R744+R1270	0.6331	0.7659	0.8651
R744+RE170	0.5288	0.6099	0.6713
R744+R23	0.7916	0.9790	1.1424
R744+R143a	0.7031	0.8516	0.9602
R744+R152a	0.5217	0.6073	0.6706

Como se puede observar en los resultados, existe un comportamiento común independientemente del fluido estudiado. Cuanto más frío es el clima, mayor es el COP estacional, por lo que vemos resultados más altos para Estocolmo que para París y a su vez para Sevilla. Por otro lado, un análisis de los resultados entre los diferentes fluidos muestra que algunos tienen un COP estacional más alto que otros. Entre las mezclas consideradas válidas para este trabajo, se considera que el R170 y el R32 son los más eficientes.

Por último, se ha propuesto una variación del ciclo de refrigeración si tuviéramos la oportunidad de cambiar la geometría de nuestro compresor. En este caso, hemos simulado la variación del COP si modificamos la presión intermedia entre los cuerpos

del compresor que, a su vez, corresponde a la presión del tanque de flash.

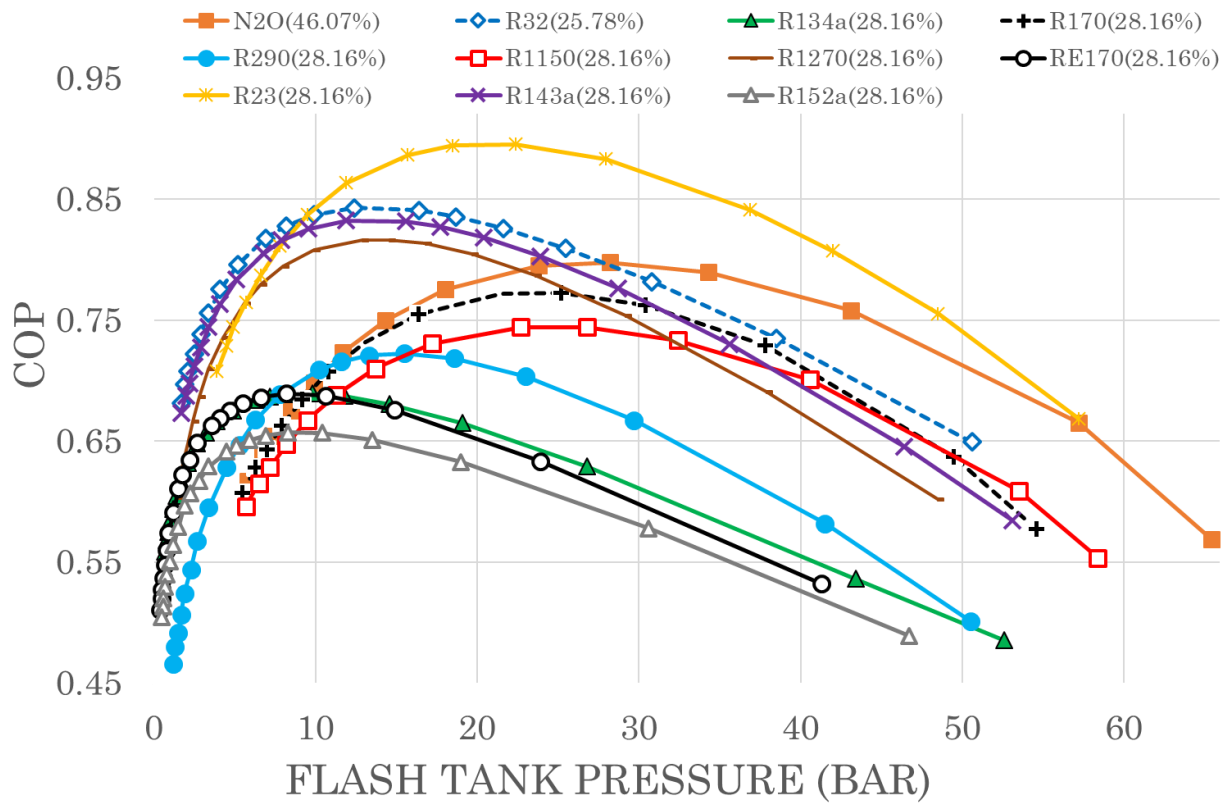


Figura 21. COP modificando la presión del Flash Tank

Se descubre que todas las mezclas tienen el mismo comportamiento ya que forman una curva ascendente hasta un máximo donde a partir de ahí decae. Gracias a estos resultados, es posible que ante un cambio en la geometría del compresor y del ciclo, se puedan decidir los componentes que consiguen adoptar la presión intermedia que optimiza el COP para cada caso.

5 CONCLUSIONES

En este trabajo se ha analizado la viabilidad termodinámica del uso de mezclas de refrigerantes con CO₂ para variar sus propiedades y poder utilizarlas en aplicaciones de refrigeración a ultra baja temperatura. Por ello, este trabajo se basa en realizar un estudio de entrada a un sistema de refrigeración transcritical de R744 utilizando estas mezclas como refrigerantes. Para ello se ha desarrollado un modelo termodinámico que simula fielmente el comportamiento del equipo de refrigeración real, pero de forma teórica para nuestra temperatura de trabajo. El modelo teórico ha sido validado experimentalmente con una precisión adecuada. Previamente se han estudiado las propiedades necesarias para tener la certeza de que las mezclas son viables para el drop-in y para su uso en esta aplicación. Así, se realizó un análisis termodinámico para examinar la viabilidad del sistema.

En primer lugar, hay que considerar que no todos los fluidos estudiados tienen las propiedades necesarias para ser considerados viables en la investigación de este trabajo. En relación con el GWP, los fluidos naturales tienen la prioridad sobre los fluorados porque al mezclarlos con el R744 se busca el menor GWP posible para cumplir con la normativa. Por otro lado, la presión de aspiración del compresor para la temperatura de funcionamiento es otra prioridad importante a estudiar ya que la presión mínima debe superar el valor de 1 bar para no generar una subpresión que dé lugar a posibles infiltraciones en caso de fugas. Por estas razones, aunque se han simulado todas las mezclas posibles, se pueden considerar no válidas para esta investigación las de R134a, R290, RE170, R23, R143a, R152a.

En segundo lugar, se realizó la simulación de las mezclas para calcular el COP estacional. Para ello, se ha estudiado el COP para cada temperatura exterior y se ha ponderado en función del número de horas anuales que el clima ha tenido esa temperatura. Además, se ha estudiado no sólo el clima cálido correspondiente a Sevilla

(España) donde se encuentra la unidad de refrigeración, sino también el comportamiento para un clima intermedio correspondiente a París (Francia) y un clima frío correspondiente a Estocolmo (Suecia).

En relación con este punto, se pueden extraer dos conclusiones. La primera es una conclusión general en la que se comprueba que cuanto más frío es el clima, mejor es la eficiencia del sistema, independientemente de la mezcla estudiada. Por tanto, el COP estacional en Estocolmo será siempre mayor que en París y, a su vez, mayor que en Sevilla. La segunda corresponde a las mezclas con mayor COP estacional dentro de las viables. Estas son tanto la R170 como la R32. Sin embargo, los valores no están muy alejados entre todos los viables por lo que podemos considerar el uso de cualquiera de ellos en función de las posibilidades que existan.

Finalmente, se realizó un estudio en el que, si tuviéramos la oportunidad de cambiar la geometría del compresor, para averiguar qué presión intermedia (la presión del tanque flash) sería óptima. Los resultados muestran que existe una presión en la que se alcanza la máxima eficiencia y que, una vez superado este valor, el COP comienza a disminuir de forma significativa. Por tanto, si tuviéramos la oportunidad de modificar la geometría, se podría elegir la necesaria para obtener la presión intermedia óptima en cada caso.

REFERENCIAS

- [1] Y. Wu *et al.*, “Validation of the COVID-19 Fears Questionnaires for Chronic Medical Conditions: A Scleroderma Patient-centered Intervention Network COVID-19 Cohort study,” *J. Psychosom. Res.*, vol. 139, no. October, p. 110271, 2020, doi: 10.1016/j.jpsychores.2020.110271.
- [2] SELENA SIMMONS-DUFFIN, “Why Does Pfizer’s COVID-19 Vaccine Need To Be Kept Colder Than Antarctica?,” 2020. [Online]. Available: <https://www.npr.org/sections/health-shots/2020/11/17/935563377/why-does-pfizers-covid-19-vaccine-need-to-be-kept-colder-than-antarctica?t=1607078440508>.
- [3] M. Isaac and D. P. van Vuuren, “Modeling global residential sector energy demand for heating and air conditioning in the context of climate change,” *Energy Policy*, vol. 37, no. 2, pp. 507–521, 2009, doi: 10.1016/j.enpol.2008.09.051.
- [4] A. Barrena Medina, “Reglamento (UE) n ° 517/2014 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de abril de 2014 , sobre los gases fluorados de efecto invernadero y por el que se deroga el Reglamento (CE) n ° 842/2006 Texto pertinente a efectos del EEE,” pp. 46–46, 2014.
- [5] GasServei: Especialistas en gases refrigerantes, “Reglamento Europeo N°517-2014 (Implicaciones a corto y medio plazo),” no. 3, pp. 1–9, 2014.
- [6] B. Holling, C. Kandziora, and R. Ritter, “CO2 recovery from industrial hydrogen facilities and steel production to comply with future European Emission regulations,” *Energy Procedia*, vol. 37, pp. 7221–7230, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.06.660.
- [7] B. Yu, J. Yang, D. Wang, J. Shi, and J. Chen, “An updated review of recent advances on modified technologies in transcritical CO2 refrigeration cycle,” *Energy*, vol. 189, p. 116147, 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.116147.

- [8] M. Sobieraj and M. Rosiński, “Experimental study of the heat transfer in R744/R600a mixtures below the R744 triple point temperature,” *Int. J. Refrig.*, vol. 103, pp. 243–252, 2019, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2019.03.038.
- [9] J. H. Kim, J. M. Cho, and M. S. Kim, “Cooling performance of several CO₂/propane mixtures and glide matching with secondary heat transfer fluid,” *Int. J. Refrig.*, vol. 31, no. 5, pp. 800–806, 2008, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2007.11.009.
- [10] K. Thu, K. Takezato, N. Takata, T. Miyazaki, and Y. Higashi, “Drop-in Experiments and Exergy Assessment of HFC-32/HFO-1234yf/R744 mixture with GWP below 150 for Domestic Heat Pumps,” *Int. J. Refrig.*, vol. 121, pp. 289–301, 2020, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2020.10.009.
- [11] G. Di Nicola, F. Polonara, R. Stryjek, and A. Arteconi, “Performance of cascade cycles working with blends of CO₂ + natural refrigerants,” *Int. J. Refrig.*, vol. 34, no. 6, pp. 1436–1445, 2011, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2011.05.004.
- [12] M. Kauffeld, T. Maurath, J. Germanus, and E. Askar, “N₂O/CO₂-Mixtures as Refrigerants for Temperatures below -50°C,” *Int. J. Refrig.*, vol. 117, pp. 316–327, 2020, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2020.04.026.
- [13] The Linde Group, “Hoja de producto R744,” 2018.
- [14] G. Di Nicola, G. Giuliani, F. Polonara, G. Santori, and R. Stryjek, “Solid-liquid equilibria for the CO₂ + R23 and N₂O + R23 systems,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 31, no. 10, pp. 1880–1887, 2010, doi: 10.1007/s10765-008-0511-0.
- [15] P. Saengsikhiao, J. Taweekun, K. Maliwan, S. Sae-ung, and T. Theppaya, “The Performance Simulation of The New R463A HFC/HFO/Carbon Dioxide Refrigerant with Lower GWP, As an Alternate Option for The R404A Refrigeration System,” *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.*, vol. 76, no. 1, pp. 113–123, 2020, doi: 10.37934/arfmts.76.1.113123.
- [16] G. Di Nicola, G. Giuliani, F. Polonara, and R. Stryjek, “Solid-liquid equilibria for the CO₂ + N₂O, CO₂ + R32, and N₂O + R32 systems,” *Fluid Phase Equilib.*,

vol. 256, no. 1–2, pp. 86–92, 2007, doi: 10.1016/j.fluid.2006.11.015.

6 ANEXO

Este trabajo corresponde a un proyecto de investigación junto al departamento de Ingeniería Energética. Por tanto, está pendiente de ser enviada una versión en inglés del mismo en formato de paper a una revista de prestigio en este sector como es ‘*International Journal of Refrigeration*’ para ser publicado. En este anexo se adjunta pues la versión en inglés del mismo como se realiza en los compendios de artículos:

1. Introduction

The COVID-19 outbreak has transformed the lives of people around the world through its rapid spread, number of deaths, social disruption, and devastating economic impact. Fear of oneself or close relatives becoming infected is common among people exposed to any infectious disease outbreak [1]. Many drug makers, such as Pfizer and Moderna, have announced promising vaccine candidates, raising hopes all over the world. However, distributing them presents a daunting challenge because the one by Pfizer needs to be kept extremely cold: minus 70 degrees Celsius while Moderna has said that its vaccine needs to be frozen but only at minus 20°C [2]. Therefore, this paper will be focused on finding a proper refrigerant that allows for working in these conditions.

In addition to the pandemic situation we cannot forget the importance of the outbreak that we are facing as a Global Warming emergency. So that, in Europe, the F-Gas Regulation is responsible for the transition from using fluorinated refrigerant with high values of Global Warming Potential (GWP) into another more sustainable [3]. The European Parliament established the Regulation No 517/2014 [4] where it is penalized the use of high GWP refrigerant, aiming to reduce the fluorinated gases to 21% by 2030 [5].

The best alternative to this requirement is becoming natural refrigerants with almost zero GWP. The most currently investigated natural refrigerants are ammonia (R717), hydrocarbons and CO₂ (R744) but the most promising is the R744 because it is a non-flammable, non-toxic, fluid with a GWP of 1. Moreover, it has a very cheap and simple production [6]. The main problem of using R744 is associated with its high discharge pressure, which in warm climates exceed its critical point. However, the main technical issues are already overcome in most cases [7]. In addition to this, the major restriction on using R744 in such a low temperature application like the vaccine refrigeration is its triple point temperature of -56.5°C with a corresponding saturation pressure of 5.2 bar [8]. Because of that it's not possible to use pure R744 as a refrigerant so we will study the possibility of a mixture with other refrigerants in order to come down its critical point as well as its triple point.

As refrigerant mixtures have become a new interest by designers wanting to adjust thermodynamic properties to the desired situation, we can find some previous studies about this. For example, several mixtures of CO₂/propane have been proved to reduce the discharge pressure by adding more propane in the composition [9]. Another example of a mixture that reach to come down the critical pressure from 73.8 bar of the pure R-744 is the HFC-32/HFO-1234yf/R744 mixture (22/72/6%mass) reaching a critical pressure of 51.1 bar

studied by Thu et al [10].

On the other hand, there are also some previous investigations that look forward to decreasing the triple point of R744. One of this is the work of Giovanni Di Nicola et al where they investigate the performance of five blends of R744 plus hydrocarbons fluids (ethane or R170, propane or R290, ethylene or R1150, propylene or R1270) and dimethyl ether (or RE170) in a cascade refrigeration cycle. They set the low-stage

temperature at 203K (-70.15°C) which is below R744's normal melting point (216.59K or -56.56°C) [11]. Moreover, there is a promising investigation that studies a mixture between CO₂ and N₂O (also known as laughing gas). This could be a good choice if possible because of the similarities in their properties as the same molecular weight and gas density in addition to a lower triple point temperature (-90.8°C) [12].

Table 1. Properties of the components of the mixtures.

Fluid	Critical T (K)	Critical P(MPa)	NBP (K)	MP (K)	GWP	ASHRAE	Ref.
R744	304.21	7.380	194.75	216.58	1	A1	[13]
R134a	374.21	4.059	247.08	169.85	1,430	A1	REFPROP
R170	305.32	4.872	184.55	90.35	5.5	A3	[11]
R290	369.83	4.248	231.11	85.47	3.3	A3	[11]
R1150	282.34	5.041	104.00	103.99	3.7	A3	[11]
R1270	364.85	4.600	248.31	87.95	1.8	A3	[11]
RE170	400.10	5.370	248.31	131.65	1	A3	[11]
R32	351.26	5.782	221.50	136.34	675	A2L	REFPROP
R23	299.29	4.832	191.13	118.02	14,800	A1	[14]
R152a	386.41	4.517	249.13	154.56	124	A2	REFPROP
R143a	345.86	3.761	225.91	161.34	4,470	A2L	REFPROP
N ₂ O	309.55	7.240	184.65	182.35	298	-	[12]
R445A [CO ₂ /R134a/R1234ZE (6/9/85%)]	379.18	4.544	224.03	202.04	146	A2L	REFPROP
R463A [R32/R125/R134a/ R1234yf/R744 (36/30/14/14/6%)]	348.78	5.244	213.02	140.27	1,494	A1	[15]

Although in the research on possible fluids to test have been included refrigerants R445A and R463A, it has been considered that, as they are a mixture by themselves with R744, we should not study them by the low composition in R744 containing and we look for mixtures mostly composed of this.

In light of this, this paper aims to find a suitable mixture that could be used as a drop-in in a R744 transcritical refrigeration unit working in conditions allowed for the vaccine's refrigeration. For this, a theoretical model is developed and validated by experimental analysis to simulate the performance of the mixtures on this unit. Previously, there has been a study of the possible mixtures and their properties in order to enclose the suitable ones for our goal. In the near future it's possible that the most promising mixture could be elaborated and studied in the laboratory to make sure the theoretical conclusions are correct.

The rest of the paper is organized as follows. Section 2 describes the R744 transcritical refrigeration unit by showing the cycle diagram, their components and pictures of it. Section 3 describes the experimental validation of the theoretical model as well as presenting the theoretical model itself. Section 4 shows the results of the study dividing it on the previous fluid analysis and then the COP performance of the most suitable ones. And finally, Section 5 summarizes the main conclusions of the paper.

2. System description

The refrigeration system is composed of an outdoor unit and two evaporators that configure a transcritical cycle of R-744 as shown in Figure 1. The cooling capacity of the outdoor unit is 5 KW with an air-cooled gas cooler for a maximum pressure of 120 bar, insulated medium pressure flash tank

with liquid outlet to evaporators and vapor to the medium pressure suction of the compressor.

The Panasonic compressor model C-CV303H0T for R744 scroll type with double suction is a novelty in transcritical systems with an intermediate pressure vessel. The operating range of the compressor is 40/83 rps with a total electrical power of 6420 W and pressure range of 10 MPa in high pressure and 4 MPa in low pressure.

The condensing pressure control valves and the low suction safety valve are electronic expansion valves, controlled by the manufacturer's control system integrated into the overall control and monitoring system.

The evaporators have an electronic expansion valve integrated in the general supervision and control system, with an evaporation temperature of -10 °C (26.49 bar). Each one is installed in its own cold rooms built with 60 mm thick insulating panels, with a volume of approximately 12 m² per room.

The control system is capable of controlling the fan speed of the gas cooler, high pressure, compressor rotation speed as well as the expansion in each of the evaporators. For the control of the system, the instrumentation shown in Figure 1 has been installed and is detailed in the Table 2.

The electronic expansion valves of each evaporator are equipped with NTC temperature probe to control evaporating temperature, cold room temperature and defrosting, as well as a pressure transducer to control superheat.

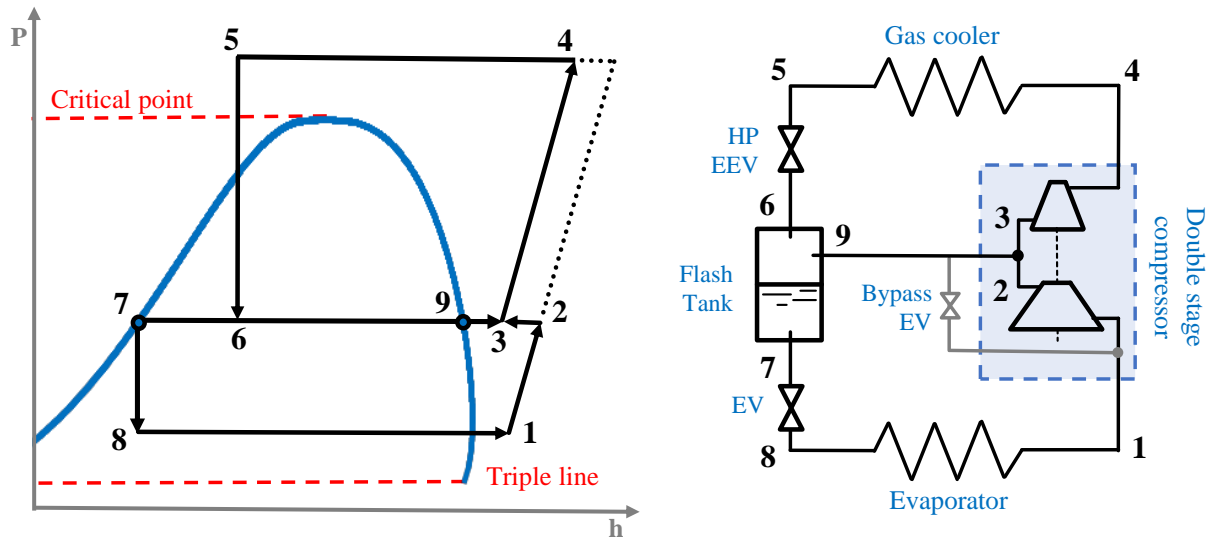


Figure 1. Refrigeration system: (a) P-h diagram and control instrumentation (b) Architecture

Table 2. Details from the instrumentation of the control system.

Item	Description	Type	Observations
TP01	Suction pressure transducer	0 - 60 bar	
TP02	Discharging pressure transducer	0-160 bar	
TP03	Liquid receiver pressure transducer	0-60 bar	
Probe A	Suction temperature probe	NTC	
Probe B	Discharging temperature probe	NTC	
Probe C	Room temperature probe	NTC	
Probe D	Gas-cooling exit temperature probe	NTC	
Probe E	Liquid temperature probe	NTC	
TBP1-1	Evaporating pressure transducer	0-48 bar	Cold room 1
S1-1	Cold room temperature probe	NTC	Cold room 1
S2-1	Defrost temperature probe	NTC	Cold room 1
S3-1	EEV temperature probe	NTC Carel	Cold room 1
TBP1-2	Evaporating pressure transducer	0-48 bar	Cold room 2
S1-2	Cold room temperature probe	NTC	Cold room 2
S2-2	Defrost temperature probe	NTC	Cold room 2
S3-2	EEV temperature probe	NTC Carel	Cold room 2



Figure 2. Illustrations of the outdoor unit

3. Materials and methodology.

3.1. Solid-Liquid equilibrium calculation

As one of our main goals is to reduce the mixture's melting point lower than R744's, we need to study their solid-liquid equilibrium. Most organic mixtures present a similar behavior by forming eutectics which is a composition with a lower melting point than the compounds individually. In this case the Schröder equation describes the liquidus line which depends on the properties of the solute and the property of the liquid phase if only it has not ideal behavior [11]. This equation is presented like:

$$\ln(\gamma_2 x_2) = -\frac{\Delta_{fus} h}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \quad (1)$$

By experimental measurements by previous studies they have reached to the conclusion that it's safe to considerate the mixtures as almost ideally, so that we can approximate the solute's activity coefficient to the unity, $\gamma_2 = 1$. Finally, the equation states as:

$$\ln(x_2) = -\frac{\Delta_{fus} h}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \quad (2)$$

Looking at the equation we can assume that it only depends on the properties of the solute as it denotes the subscript 2. Moreover, the subscript m denotes the melting temperature and the heat of fusion of both the solute itself denominated at the Table 1.

However, not all the mixtures behave forming eutectic. For example, Di Nicola et al studied the mixture of R744 and N2O and realized that the system showed perfect miscibility of solid phase possibly because of the similarity in chemical structure and size of the molecules [16]. Fortunately, by

the mixtures we are studying in this paper there are only two exceptions to the Schröder equation (R744+N2O and R744+R32) so for these the SLE will be calculated by the experimental points gotten in literature.

3.2. Performance ratios

Prior to present the theoretical model, it is necessary to point out a series of assumptions made.

The first consists of maintaining a difference of 5 degrees between the outdoor temperature and the gas-cooler outlet temperature. With this assumption we maintain a safety margin because if we chose them identical it would lead to the existence of an evaporator with perfect performance, which in reality is incorrect.

The second is the choice of constant volumetric efficiency and the global performance ratio (isentropic + electromechanical) of the compressor. To reach this conclusion we first studied the experimental data of volumetric efficiency for different working points (shown in Figure 3).

The rigorous way to calculate the theoretical model would be to get a correlation that would give us the results obtained experimentally. However, as in this article we will simulate different operating points in addition to untested refrigerant mixtures, the correlation would not generate us considerable security so we can consider a constant average value of the results obtained. As it can be seen in Figure 3 the volumetric efficiency varies all the time between the values 0.81 and 0.91 therefore we have concluded that assuming the value of 0.86 is a safe choice.

Finally, the decision to take the global ratio performance of the compressor constant has been made analogous to that mentioned

above. For this purpose, the global ratio performance has been plotted in Figure 4 as well as the volumetric efficiency. Once the

range of data has been studied, the constant value of 0.70 can be chosen.

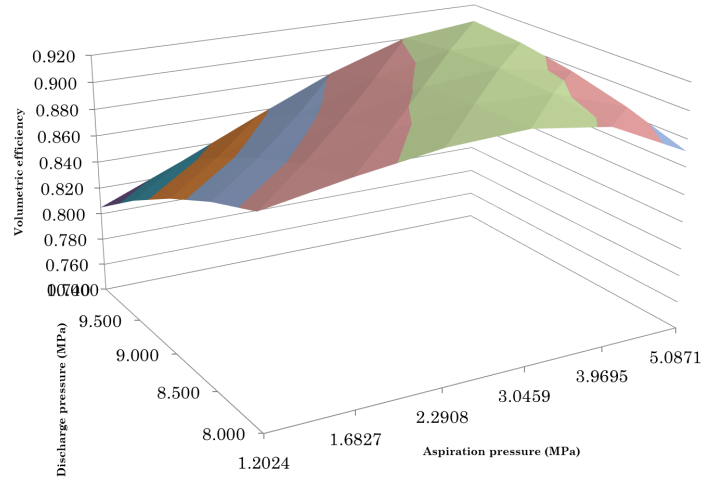


Figure 3. Volumetric efficiency for different working points.

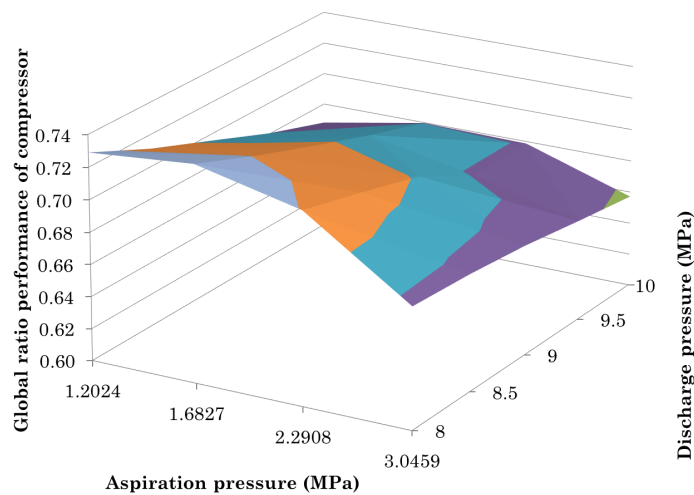


Figure 4. Global ratio performance of compressor for different working points

3.3. Theoretical model

To analyze the behavior of the possible mixtures as working fluids in our drop-in experiment, a thermodynamic theoretical model of the system is required. This section describes the mathematical equations of the transcritical refrigeration unit.

First of all, it's necessary to present the properties previously known of the system. On the thermodynamic side there are: the evaporating temperature (T_{ev}), the superheat temperature in the aspiration of the compressor (ΔT_{sh}), the condensing pressure (P_c) and the temperature at the end of the gas cooler (T_{gc}); whereas on the model of the compressor there are: the cylinder capacity of both bodies (cc) and the rotation speed (rps) provided by the manufacturer.

Generally, the properties of every state on the cycle are calculated using the commercial software REFPROP in which by introducing two different properties of the point we can calculate the rest.

As it is presented in Section 2, the main issue in this model is the division of the compressor in two bodies with an inlet from the intermediate liquid tank in between. It's a necessity to know the exact mass flow rate of both bodies. For the first one it's calculated by using the cylinder capacity (cc), rotational speed and volumetric efficiency in order to calculate the volumetric flow rate.

$$\dot{V}_{d_{body1}} = \frac{cc_{body1}}{rps \cdot \eta_v} \quad (3)$$

Once the volumetric flow rate is calculated, the next step is to calculate the theoretical mass flow rate using the density of point 1 obtained by REFPROP. Finally, the experimental mass flow rate is calculated

using the previously estimated volumetric efficiency rate.

$$\dot{m}_{ev_{th}} = \frac{\dot{V}_{d_{body1}}}{\rho_1} \quad (4)$$

$$\dot{m}_{ev_{exp}} = \frac{\dot{m}_{ev_{th}}}{\eta_v} \quad (5)$$

Afterwards, the second flow it's the one working on the gas cooler so it's calculated by the flow entering in the refrigerant tank:

$$\dot{m}_{gc} = \frac{\dot{m}_{ev}}{1 - q_{tank}} \quad (6)$$

Once we have the mass flow rate, the other complicated point to calculate is the isentropic output of the low body of the compressor. This is done by calculating the volumetric flow rate through the same procedure as above:

$$\dot{V}_{d_{body2}} = \frac{cc_{body2}}{rps \cdot \eta_v} \quad (7)$$

Thanks to this volumetric flow rate, the density of the point can be calculated since the experimental mass flow rate is calculated as previously presented. The two properties entered in REFPROP for this point to calculate all the others are therefore the density and the entropy of the compressor suction point.

$$\rho_{2s} = \frac{\dot{m}_{ev_{exp}}}{\dot{V}_{d_{body2}}} \quad (8)$$

Finally, when all the properties and mass flows are calculated, it's able to determine every thermal power (Q), the input (W) and the coefficient of performance (COP):

$$Q_{ev} = \dot{m}_{ev} \cdot \Delta h_{ev} \quad (9)$$

$$Q_{gc} = \dot{m}_{gc} \cdot \Delta h_{gc} \quad (10)$$

$$W_{el} = \frac{W_{fluid}}{\eta_{global}} = \frac{\dot{m}_{ev} \cdot \Delta h_{body1} + \dot{m}_{gc} \cdot \Delta h_{body2}}{\eta_{global}} \quad (11)$$

$$COP = \frac{W_{fluid}}{Q_{ev}} \quad (12)$$

3.4. Validation and materials

This section will focus on the validation of the theoretical model presented above. For this purpose, we will compare certain operating points between the experimental results and those obtained by the model.

These experimental points correspond to mass flow rate (g/s) and input (W) results for different suction and discharge pressures. Figure 5 and 6 shows a graph representing the operation map of these results.

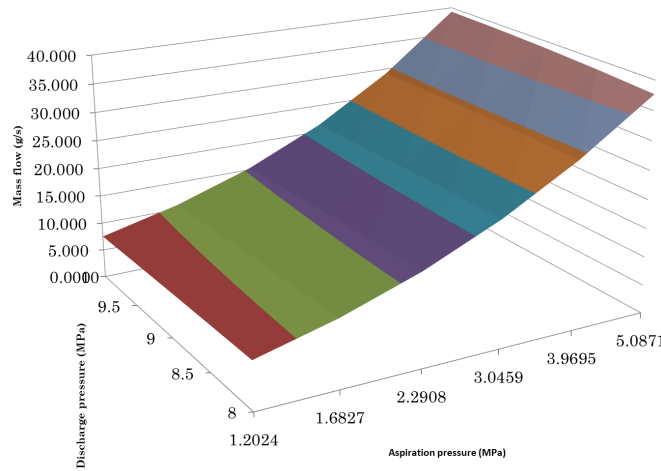


Figure 5. Experimental points: Mass flow rate [g/s]

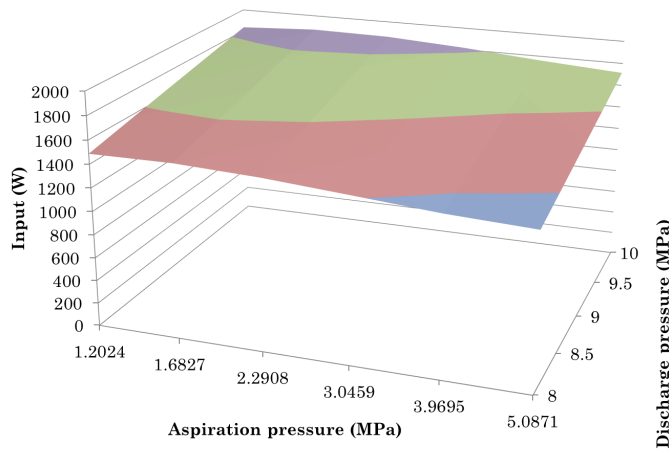


Figure 6. Experimental points: Input [W]

Subsequently, the same suction and discharge pressure operating points were simulated in our theoretical model. The results obtained were plotted against the experimental results to calculate the error

made by the theoretical model. As can be seen in Figure 7 and 8 for both cases the error never exceeds 10%. Thus, we can consider our theoretical model correct and validated.

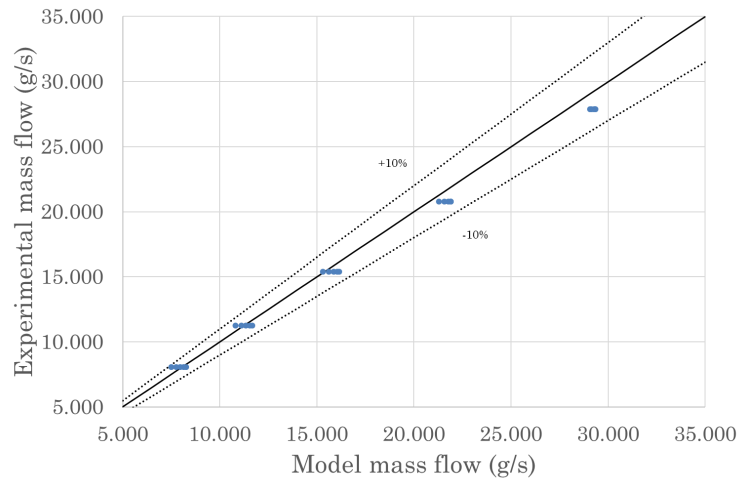


Figure 7. Theroretical model validation: Mass flow rate [g/s]

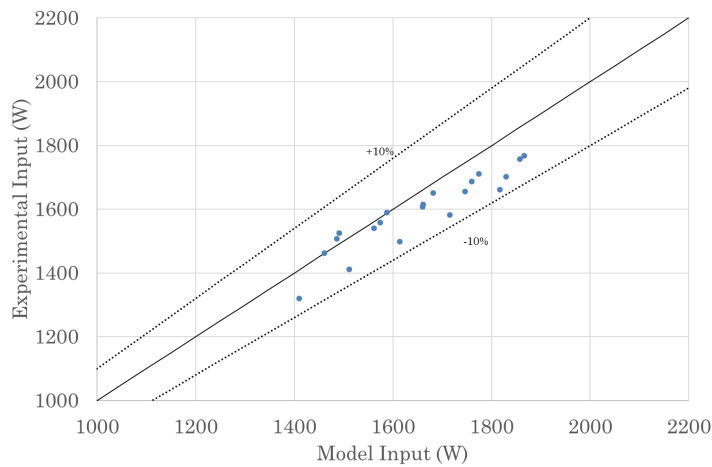


Figure 8. Theroretical model validation: Input [W]

4. Results and discussion

4.1 Fluid analysis

This paper aims discover a suitable mixture that works below the R744's melting point with the highest efficiency possible. In order to find this the first step is to analyze the properties of every composition of the mixture systems.

Firstly, we start calculating the solid-liquid equilibrium. In order to do it previously we split every mixture in two groups: the ones with eutectic behavior and the exceptions.

As formerly said in this paper, for mixtures with eutectic behavior we use the Schröder equation (eq. 2) and for the two exceptions (R744+N2O and R744+R32) we use a correlation based on experimental points.

Afterwards, when we have the melting temperatures of every composition presented in Figure 8 and 9, it's needed to calculate the pressure corresponding to that temperature to make sure we're not facing pressures under 1 bar. If it occurs, we will have to make sure that the system is well water tight in order to not have infiltrations.

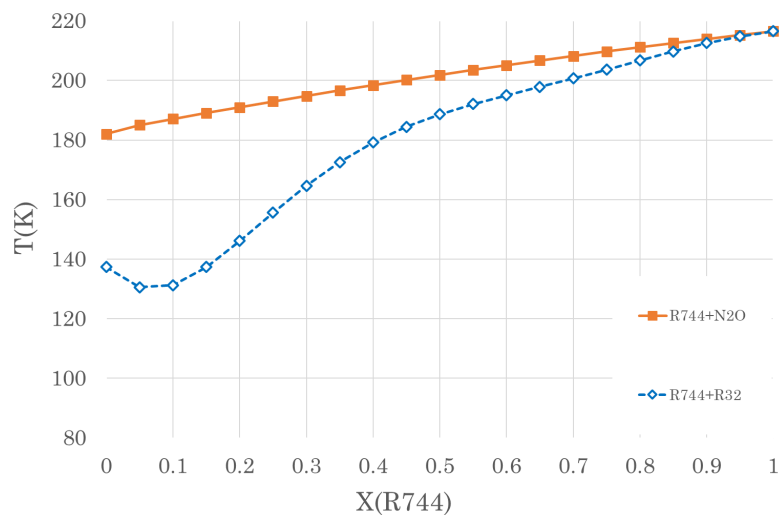


Figure 8. Melting temperatures: Experimental study (Di Nicola et al., 2007)

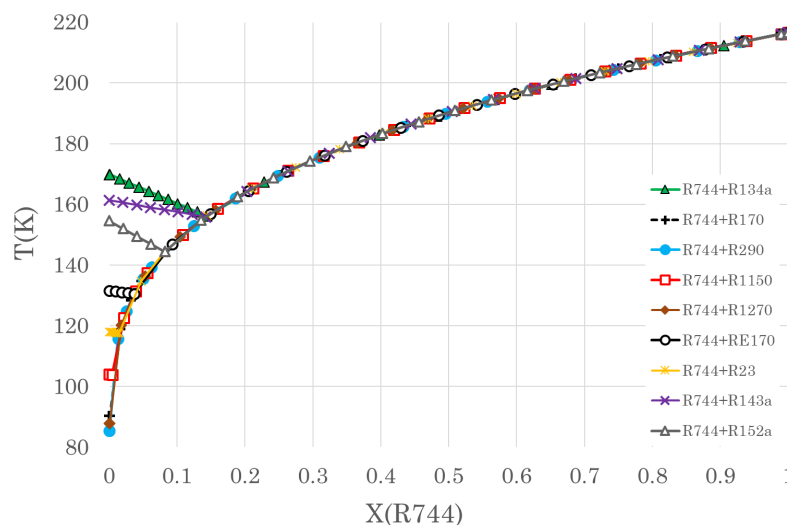


Figure 9. Melting temperatures: Schröder equation

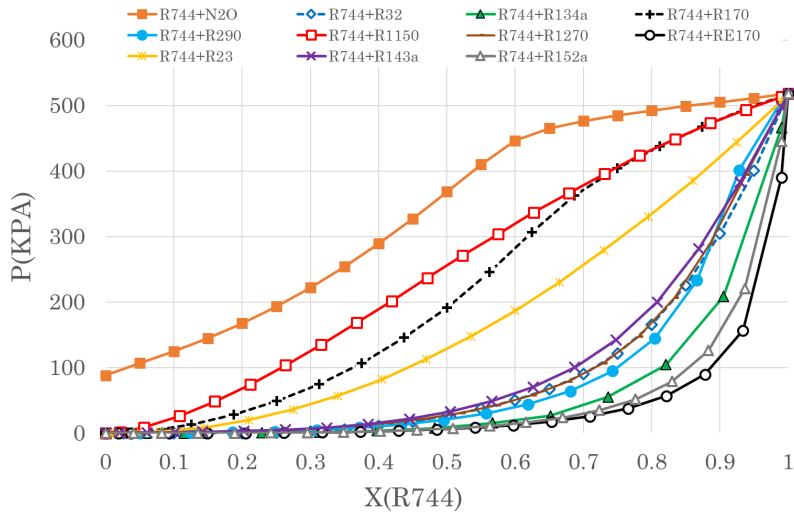


Figure 10. Pressures corresponding to melting point

The next property needed to analyze is the critical point. In this case we're looking forward to reducing the critical pressure as it would allow us to determine a lower

pressure in the gas cooler. In order to calculate this is easier than the melting point as we can use the commercial software REFPROP.

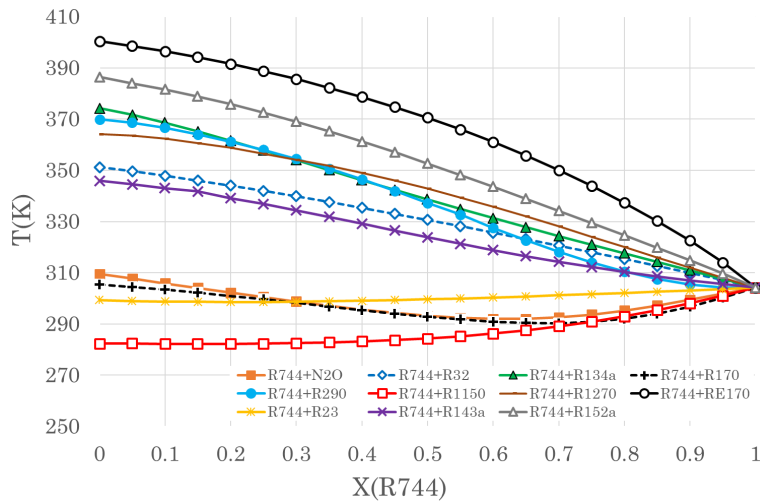


Figure 11. Temperatures corresponding to critical point

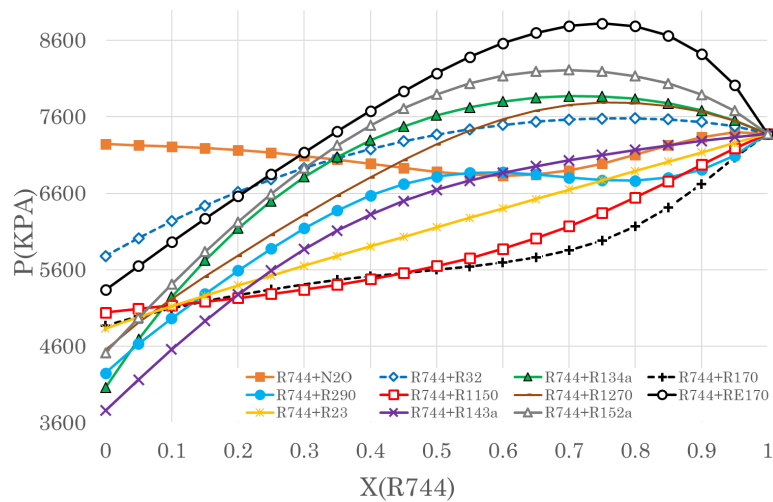


Figure 12. Pressures corresponding to critical point

4.2 Cycle analysis

4.2.1 Composition election

First of all, for this section we must choose which evaporating temperature to select. In our case we are going to focus on a temperature of -70°C coinciding with the operating temperature of the Pfizer vaccine refrigeration application.

Once operating temperature is determined, the next step is to choose the composition of the mixtures to be used in the simulation. For this it has to be taken into account two limiting factors in the choice: the first is to maximize the CO_2 composition in the mixture as we seek to have the highest possible properties of it in terms of non-flammability, non-toxicity and low GWP, while the second takes into account the calculated property of the solid-liquid equilibrium as we need our mixture to be able to operate at the chosen temperature.

Taking all of the above into account, the composition has been chosen as the cut-off point of the solid-liquid equilibrium curve at the operating temperature. The graphical results can be seen in Figure 13 while the chosen compositions have been collected in

the table 3.

In addition, once we have the final mixtures to simulate, we can calculate the GWP of each one. For this, the calculation is made by the weighted average according to the composition of the GWP of each component of the mixture.

$$GWP_{mixture} = (x_{CO_2} \cdot GWP_{CO_2}) + ((1 - x_{CO_2}) \cdot GWP_{comp_2}) \quad (13)$$

Just as the GWP has been calculated for each composition, another property that needs to be calculated is the suction pressure for the working temperature. This property has been calculated and represented in Figure 10 so it is only necessary to check which is the corresponding pressure for each composition.

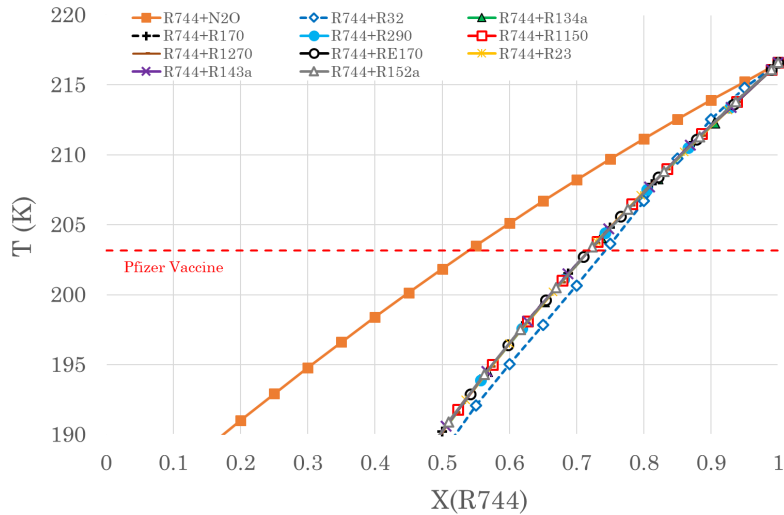


Figure 13. Zoom-in solid-liquid equilibrium curve to choose compositions

Table 3. Composition of final mixtures and average GWP.

Mixture	Composition (% R-744)	Average GWP	Suction pressure (kPa)
R744+N2O	53.93%	137.8279	401.2529
R744+R32	74.22%	174.7572	116.0036
R744+R134a	71.84%	403.4064	48.6090
R744+R170	71.84%	2.2672	384.2699
R744+R290	71.84%	1.6477	81.42733
R744+R1150	71.84%	1.7603	389.1183
R744+R1270	71.84%	1.2253	100.7487
R744+RE170	71.84%	1	27.4852
R744+R23	71.84%	4168.3984	269.7958
R744+R143a	71.84%	1259.4704	120.2749
R744+R152a	71.84%	35.6368	33.9651

Once the compositions have been decided and the properties have been analyzed, the feasibility of each of the possible mixtures can be determined. In relation to the GWP, the aim is to keep it as low as possible in order to comply with regulations and to be as non-polluting as possible. The compressor suction pressure should not be less than 1 bar, as this would lead to risks of infiltration in case of leaks. For these reasons the following fluids could be

considered invalid: the ones with R134a, R290, RE170, R23, R143a, R152a. However, in the following section all fluids will be simulated in order to see their behavior regardless of the above mentioned to have those results in case of any future use.

4.2.2 Simulations

Once we have the evaporation temperature and the chosen compositions, we only have to simulate the behaviour of the cycle. For this purpose, it has been decided to study the variation of the COP during a year of operation in a specific climate.

It has been collected the meteorological data and simulated for the possible outdoor temperature. Once we have the COP data and the annual hours for each temperature we can calculate the seasonal COP and compare the performance of each mixture with each other. This calculation has been repeated three times for different climates: a hot one like Seville (Spain), an intermediate one like Paris (France) and finally a cold one like Stockholm (Sweden).

In order to perform these simulations, the operation of the valve behind the gas cooler must be taken into account. Thanks to this component, it is known that our system can have two methods of choosing the condensing pressure: the first consists of a constant pressure regardless of the situation that exists and the second consists of choosing the condensing pressure that optimizes the COP in each situation studied. Although in actual practice the optimized COP method will be chosen as it gives more efficient results, in these simulations both methods will be studied to take the results into consideration.

First, simulations with constant condensing pressure will be studied. The results are presented for the three climates and the mixtures chosen.

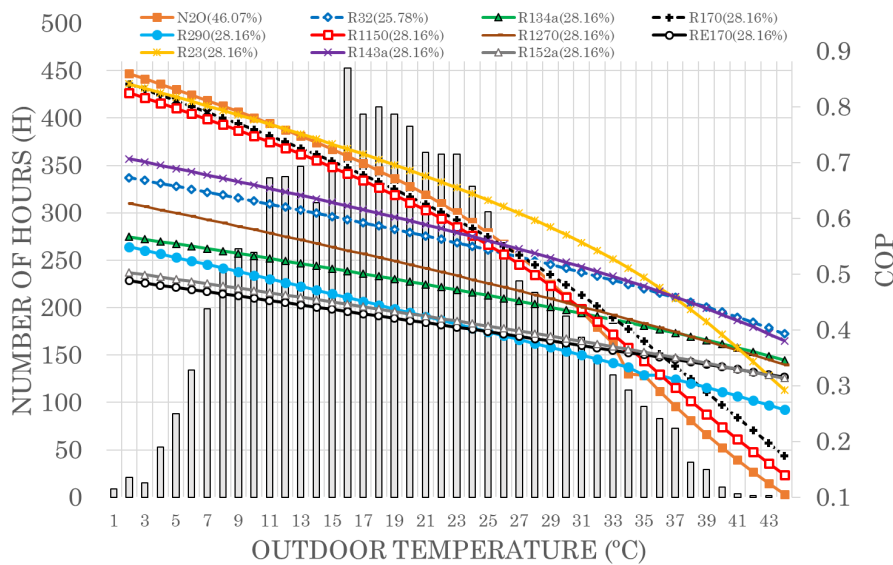


Figure 14. COP with condensing pressure constant for different climates: Seville (Spain)

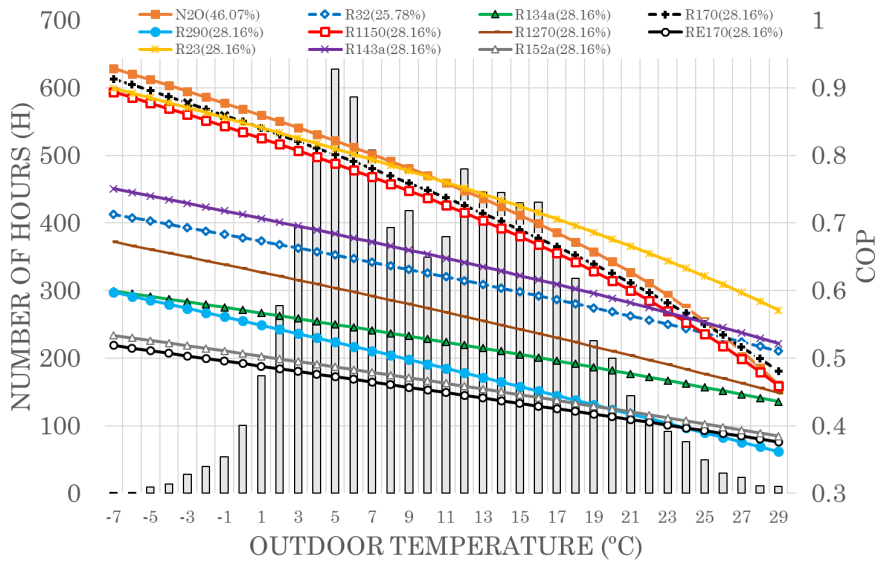


Figure 15. COP with condensing pressure constant for different climates: Paris (France)

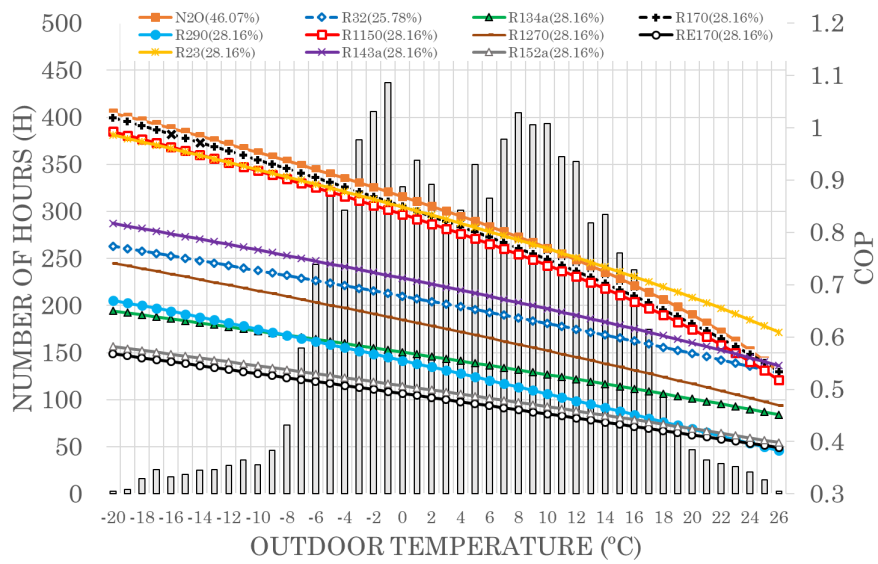


Figure 16. COP with condensing pressure constant for different climates: Stockholm (Sweden)

Table 4. Seasonal COP for different climates with condensing pressure constant.

Mixture	Seasonal COP Seville	Seasonal COP Paris	Seasonal COP Stockholm
R744+N2O	0.6271	0.7576	0.8174
R744+R32	0.5697	0.6217	0.6522
R744+R134a	0.4831	0.5249	0.5499
R744+R170	0.6268	0.7408	0.8016
R744+R290	0.4276	0.4870	0.5238
R744+R1150	0.6063	0.7256	0.7840
R744+R1270	0.5128	0.5695	0.6038
R744+RE170	0.4153	0.4505	0.4731
R744+R23	0.6733	0.7612	0.8082
R744+R143a	0.5897	0.6491	0.6833
R744+R152a	0.4266	0.4642	0.4873

Next, simulations will be studied with the condensing pressure that optimizes the COP. The optimization was conducted using the Generalized Reduced Gradient (GRG) nonlinear algorithm found in Excel

solver. Moreover, the REFPROP library was used to assess the thermodynamic properties of each blend. The thermodynamic process of optimization is illustrated in figure 17.

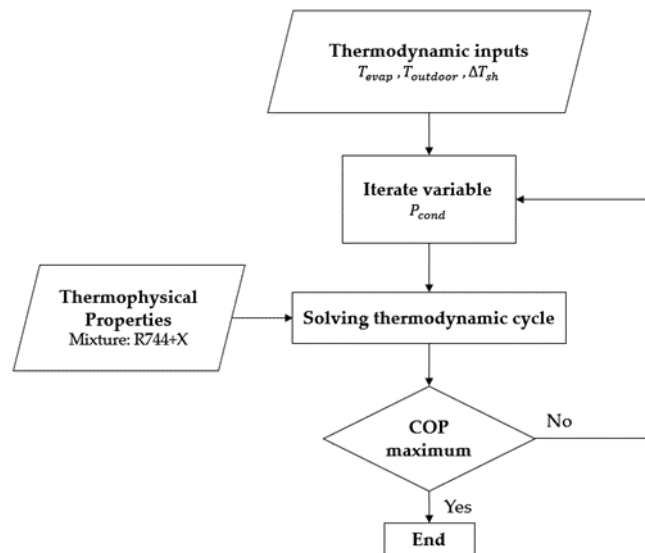


Figure 17. Flowchart of the thermodynamic optimization procedure.

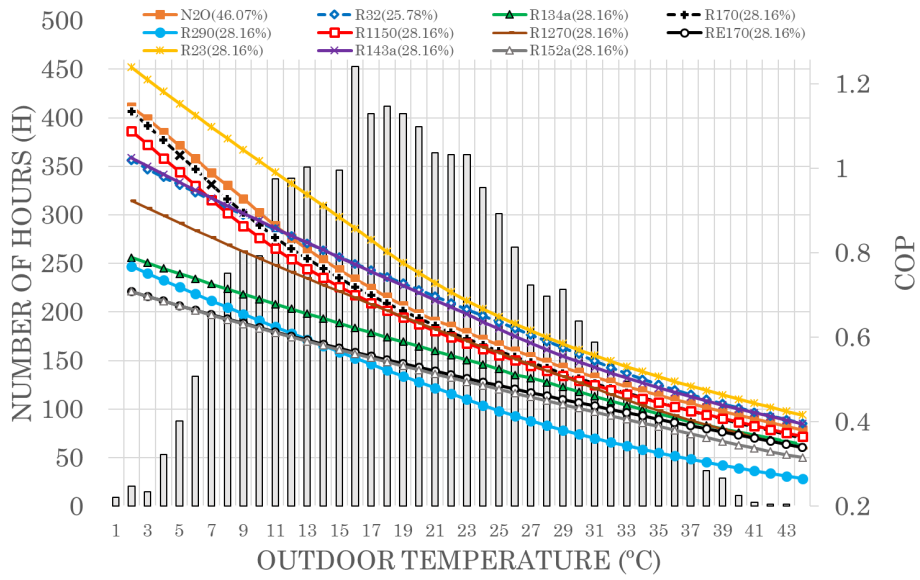


Figure 18. COP optimized for different climates: Seville (Spain)

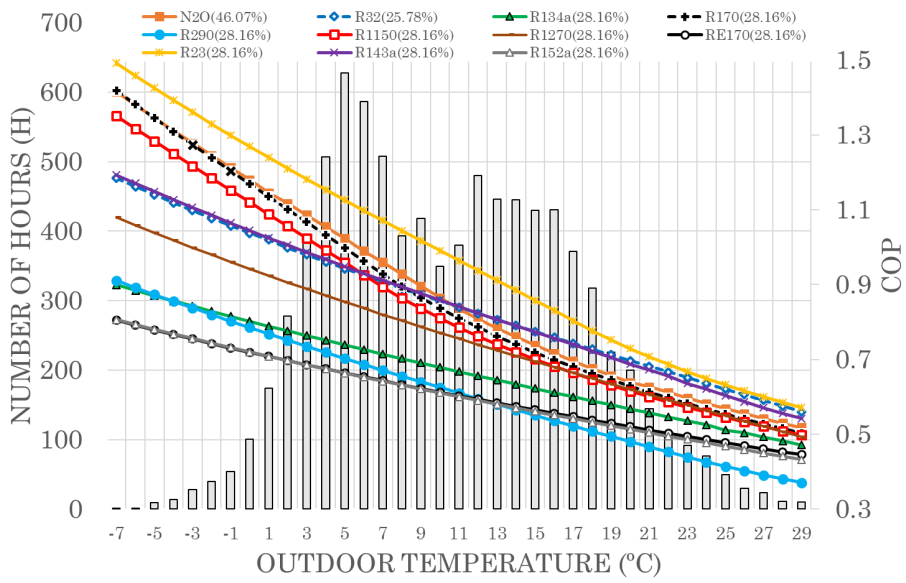


Figure 19. COP optimized for different climates: Paris (France)

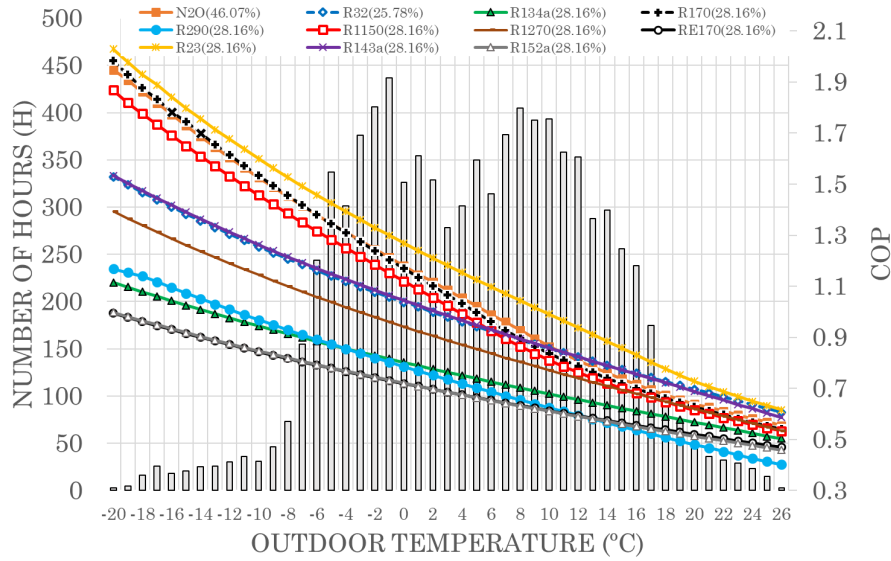


Figure 20. COP optimized for different climates: Stockholm (Sweden)

Table 5. Seasonal COP for different climates with condensing pressures optimized.

Mixture	Seasonal COP Seville	Seasonal COP Paris	Seasonal COP Stockholm
R744+N2O	0.6804	0.8704	1.0107
R744+R32	0.7095	0.8506	0.9559
R744+R134a	0.5762	0.6747	0.7461
R744+R170	0.7104	0.8528	1.0294
R744+R290	0.4969	0.6193	0.7121
R744+R1150	0.6469	0.8209	0.9846
R744+R1270	0.6331	0.7659	0.8651
R744+RE170	0.5288	0.6099	0.6713
R744+R23	0.7916	0.9790	1.1424
R744+R143a	0.7031	0.8516	0.9602
R744+R152a	0.5217	0.6073	0.6706

As can be seen from the results, there is a common behavior regardless of the fluid studied. The colder the climate, the higher the seasonal COP, so we see higher results for Stockholm than for Paris and in turn for Seville. On the other hand, an analysis of the results between the different fluids shows that some have higher seasonal COP than others. Among the mixtures

considered valid for this paper, R170 and R32 are considered to be the most efficient.

Finally, a variation of the refrigeration cycle has been proposed if we had the opportunity to change the geometry of our compressor. In this case, we have simulated the COP variation if we modify the intermediate pressure between compressor bodies which in turn corresponds to the flash tank pressure.

It is found that all the mixtures have the same behavior since they form an upward curve up to a maximum where from there it decays. Thanks to these results, it is possible that in case of a change in the geometry of the compressor and the cycle, the components that manage to adopt the intermediate pressure that optimizes the COP for each case could be decided.

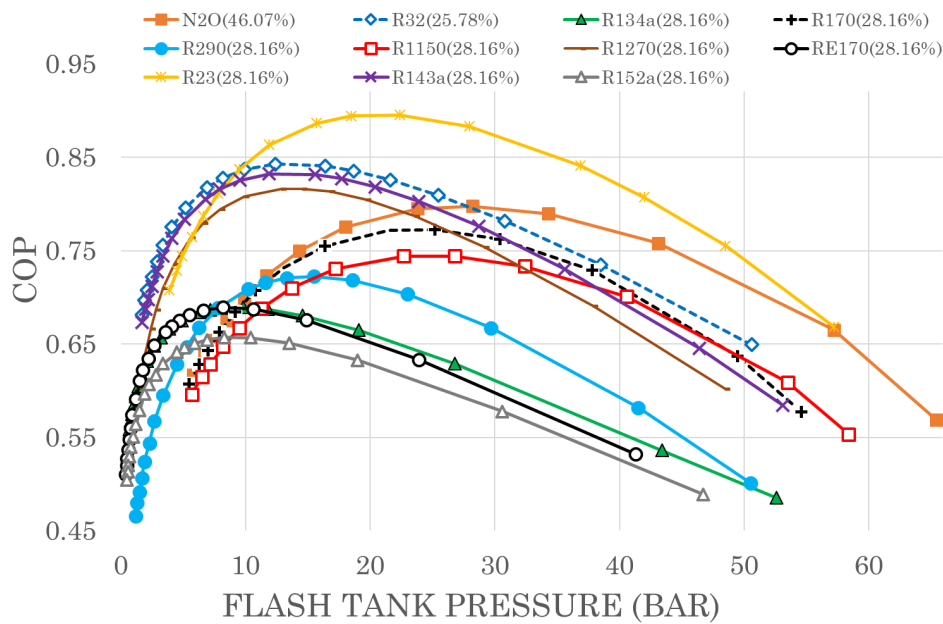


Figure 21. COP modifying the Flash tank pressure

5. Conclusions

This paper has analyzed the thermodynamic feasibility of using refrigerant blends with CO₂ to vary their properties to be used for ultra-low temperature refrigeration applications. Therefore, this paper is based on making a drop-in study to a transcritical refrigeration system of R744 using these mixtures as refrigerants. For this purpose, a thermodynamic model has been developed to simulate faithfully the behavior of the real refrigeration unit but in a theoretical way for our working temperature. The theoretical model has been experimentally validated with a suitable accuracy. Previously, the necessary properties were

studied to be sure of viable mixtures for drop-in and for use in this application. Thus, thermodynamic analysis was conducted to examine the feasibility of the system.

First, it must be considered that not all of the fluids studied have the necessary properties to be considered viable in the research of this paper. In relation to GWP, natural fluids have the priority over fluorinated fluids because when mixing them with R744 we are looking for the lowest possible GWP to comply with the regulations. On the other hand, the compressor suction pressure for the operating temperature is another important priority to be studied since the minimum

pressure must exceed the value of 1 bar to not generate an under pressure that would give rise to possible infiltrations in the case of leaks. For these reasons, although all possible mixtures have been simulated, the following mixtures can be considered invalid for this investigation: the ones with R134a, R290, RE170, R23, R143a, R152a.

Second, the simulation of the blends to calculate the seasonal COP was conducted. To do this, the COP for each outdoor temperature was studied and then weighted according to the number of annual hours that the climate has had that temperature. In addition, not only the hot climate corresponding to Seville (Spain) where the cooler unit is located has been studied, but also the behavior for an intermediate climate corresponding to Paris (France) and a cold climate corresponding to Stockholm (Sweden).

In relation to this point, two conclusions can be drawn. The first is a general conclusion where it is verified that the colder the climate, the better the efficiency of the system, regardless of the mixture studied. Therefore, the seasonal COP in Stockholm will always be higher than in Paris and, in turn, higher than in Seville. The second corresponds to the mixtures with the highest seasonal COP within the viable ones. These are both R170 and R32. However, the values are not far apart among all the feasible ones so we can consider the use of any of them depending on the possibilities that exist.

Finally, a study was conducted where, if we had the opportunity to change the geometry of the compressor, to find out what intermediate pressure (the flash tank pressure) would be optimal. The results show that there is a pressure where maximum efficiency is reached and once this value is exceeded, the COP begins to decrease significantly. Thus, if we had the

opportunity to modify the geometry, it can be chosen the one needed to obtain the optimum intermediate pressure in each case.

