

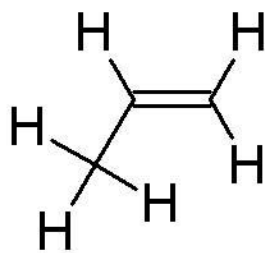
NÅGOT OM HFO KÖLDMEDIER

Hydrofluoroolefiner, eller HFO, är ett begrepp som är bekant för många av oss. R1234yf och R1234ze(E) är exempel på HFO. De används i en rad tillämpningar idag, men för tio år sedan var de okända för de flesta. Den här artikeln ger endel grundläggande information om HFO-medierna.

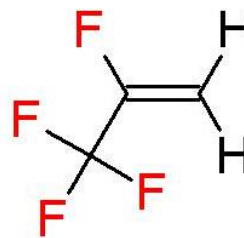
Vad är HFO?

Hydrofluoroolefiner (HFO) är ingenting nytt inom kemin. Precis som traditionella hydrofluorokarboner (HFC), består molekylerna av väte, fluor och kol. Den enda skillnaden är att de är omättade, vilket innebär att de har minst en dubbelbindning mellan kolatomerna. Sådana molekyler kallas alkener, eller, med en äldre beteckning, olefiner, och det är alltså korrekt att beteckna dessa som HFC, HFA eller HFO. Den senaste förkortningen har blivit den vanligaste för att beteckna ett HFC-köldmedium med dubbelbindning.

En dubbelbindning i kolkedjan är inte unik för HFO, det finns andra omättade föreningar och bland köldmedierna finns propen (propylen) som är en sådan förening. HFO-1234yf är egentligen en propen-molekyl som har halogenerats, dvs fyra väte-atomer har ersatts med fyra fluor-atomer (se Figur 1).



prop-1-ene



2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-ene

a)

b)

Figur 1 – Strukturformel för propen (a) och HFO-1234yf (b) (siffrorna i namnen ovan anger var (på vilken kolatom i kedjan) dubbelbindningen och fluor-atomerna sitter)

HFO medier är relativt stabila så länge de hålls i ett slutet system. Dubbelbindningen gör dem dock betydligt mer reaktiva än HFC-medier. Detta reducerar deras bidrag till växthuseffekten och reaktiviteten har därför blivit en värdefull egenskap i samband med att nya köldmedier med låg GWP eftersökts.

Miljöeffekter

Intresset för HFO som potentiellt köldmedium startade när EU-direktivet om köldmedier i bilars AC-system antogs (European Directive 2006/40/EC, "MAC-direktivet" om mobil air-conditioning). Detta direktiv instiftades för att reducera utsläppen av fluorerade kolväten med hög växthuseffekt från bilarnas AC-system. Beslutet innebar i praktiken ett förbud mot användning av R134a, vilket ju introducerades som en miljövänlig ersättning för R12 (med hög ozon-nedbrytande effekt) bara ett dussin år innan beslutet om MAC-direktivet. Den fluorinerade propen-isomeren (varianten) R1234yf har mycket låg GWP och egenskaper som ligger mycket nära de för R134a och har därför blivit det

köldmedium som nu introduceras i bilarnas AC-system. Enligt uppgift finns närmare 50 bilmodeller med detta köldmedium [1].

Till skillnad från R134a, har HFO-1234yf, liksom alla HFO-medier, alltså mycket låg växthuseffekt. Beräknat för en tidsperiod (integreringstid) av 100 år är växthuseffekten inte större än för koldioxid [2]. Det låga värdet beror helt på den korta livstiden molekylerna har när den är fri i atmosfären. Som framgår av Tabell 1 är livstiden för HFO-1234yf och några andra HFO-medier aktuella som köldmedier bara några veckor.

Tabell 1 – Livstid och växthuseffekt (GWP) för några HFO-medier [2].

Köldmedium	Kemisk formel	Livstid, dagar	GWP (100 år)
HFO-1234yf	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	10.5	<1
HFO-1234ze(E)	trans- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	16.4	<1
HFO-1234ze(Z)	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}(\text{Z})$	10.0	<1
HFO-1336mzz(Z)	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3(\text{Z})$	22.0	2

Säkerhet

Trots många studier och mycket forskning visar erfarenheten att det inte finns något idealiskt köldmedium utan nackdelar. Valet blir därför alltid en kompromiss mellan olika önskemål. För HFO-köldmedierna balanseras fördelarna med låg växthuseffekt mot säkerhetsaspekter.

Säkerheten med HFO-medier lyftes fram av Daimler AG, som beslutade att avbryta användningen av HFO1234yf i några av sina bilmodeller [3]. Beslutet tillkom efter ett antal krocktester med verkliga bilar, vilka visade på risker för antändning av HFO1234yf i samband med kollisioner. Resultaten ifrågasattes av köldmedietillverkaren, som hävdade att "varken brandfara eller bildande av vätefluorid (HF) innebär någon väsentlig säkerhetsrisk" [4]. Den potentiella faran med HFO-1234yf i mobil AC resulterade i att ett antal biltillverkare återigen började söka efter alternativa köldmedier [5]. Volkswagen har redan annonserat att de kommer att introducera koldioxid-baserade system i vissa bilmodeller [6].

Det är alltså två säkerhetsaspekter som diskuteras rörande HFO: Brännbarheten och möjligheten att det bildas vätefluorid i samband med brand. Många av HFO-medierna, inkluderande HFO-1234yf och HFO-1234ze(E), är brännbara, om än till mycket lägre grad än vanliga kolväten som propan och propen. Det finns dock även exempel på HFO som inte är brännbara vid låga temperaturer, t.ex. HFO 1336mzz(Z) och HFO-1233zd(E). Brännbarhet har diskuterats i en tidigare artikel i denna serie och vi kommer inte att fördjupa oss ytterligare i detta ämne här.

Liksom alla andra fluorerade kolväten kan HFO medierna lätt sönderdelas vid hög temperatur och bilda vätefluorid (fluorväte, HF), som vid rumstemperatur är en mycket farlig gas. Gasen löses lätt i vatten, varvid det bildas fluorvätesyra. Gasen/syran är mycket giftig och etsande vid kontakt med huden, ögonen och slemhinnorna och kan ge dödliga skador [7]. Även om alla HFC kan bilda fluorväte i kontakt med öppen låga är det uppenbart att medier som i sig själva är brännbara innebär en större risk för bildande av fluorväte och andra giftiga fluorhaltiga gaser.

En ytterligare potentiell miljörisk, som är gemensam med andra HFC men som uppskattas vara större med HFO, är bildandet av trifluor-ättiksyra (TFA) vid sönderdelning i naturen. Vi får återkomma till detta ämne i en kommande artikel.

VIP-status för beteckningen HFO

HFO, som alltså tillhör gruppen HFC, har i flera sammanhang fått en speciell status. Som exempel kan nämnas att EUs nya F-gasförordning (EU Förordning 517/2014, om fluorinerade växthusgaser) exkluderar HFO från definitionen av "hydrofluorokarboner" (HFC) och dessa medier är därför undantagna från EUs ambitiösa tidplan för reduktion av mängden HFC på den europeiska marknaden. Japan har antagit liknande definitioner och undantagit HFO från den lagstiftning rörande användning och handhavande av HFC som nyligen trädde i kraft [8].

Tillämpningar för HFO

Idag finns flera användningsområden för HFO. I kyl- och värmepumpområdet används HFO-1234yf som ersättning för R134a in mobila AC systems; HFO-1234ze(E) och HFO-1233zd(E) används i chillers [9] [10] och HFO-1336mzz har föreslagits som köldmedium i högttemperaturvärmepumpar [11].

Tillämpningsområdet för de nya HFO-medierna har vidgats väsentligt sedan de börjat användas som komponenter i köldmedieblandningar för att uppnå låg växthuseffekt (GWP). Till exempel används HFO-1234yf och/eller HFO-1234ze(E) som komponenter i köldmedieblandningarna med beteckningarna R448A, R449A, R450A och R513A, som alla tagits fram som miljövänliga alternativ till dagens HFC-köldmedier. Dessa nya köldmedieblandningar stöds redan av ledande kompressortillverkare [12] [13]. Ett potentiellt problem är de höga hetgastemperaturer som några av de nya blandningarna ger under vissa förhållanden [14].

HFO-medierna är en ny grupp syntetiska köldmedier som tycks kunna bidra till en miljömässigt acceptabel utfasning av HFC-medierna med hög GWP. Dock, med tanke på att säkerhetsfrågorna fortfarande diskuteras, och med CFC-mediernas oväntade miljöeffekt i minne, vill vi hävda att det ännu är för tidigt att säga om HFO-medierna är en långsiktig lösning för kyl- och värmepumpindustrin.

Följ gärna våra publikationer och få vårt digitala nyhetsbrev. Anmäl dig genom att följa länken bit.ly/kth_ett.

Referenser

- [1] Vehicleservicepros, "Current list of OEs that use R-1234yf refrigerant," 19 March 2015. [Online]. Available: bit.ly/r1234yf_oem.
- [2] IPCC, "Climate Change 2013: The Physical Science Basis," 2013.
- [3] Safecar, "A/C Refrigerant May Ignite In A Crash," 01 Oct 2012. [Online]. Available: bit.ly/SL_recall.
- [4] Chemours, "Global Evaluations—HF Formation," 2015. [Online]. Available: bit.ly/chemours_hf.

- [5] Everything R744, "Is Europe more open to chemical giants' corporate concerns than safety?," 19 June 2016. [Online]. Available: bit.ly/r1234yf_MAC_safety.
- [6] Everything R744, "VW to implement CO2 MAC in two luxury models," 19 March 2015. [Online]. Available: bit.ly/vw_r1234yf_co2.
- [7] Fireworld, "Environmentally safe can be hazardous to your health!," [Online]. Available: bit.ly/1l8gtZX.
- [8] Coolingpost, "Japan excludes HFOs from new emissions law," 14 06 2015. [Online]. Available: bit.ly/Japan_act.
- [9] GEA Consulting, "MHI Chooses HFO-1233zd(E) for New Centrifugal Chillers," 18 Jun 2015. [Online]. Available: bit.ly/R1233zdE_chiller.
- [10] Airedale, "TurboChil FreeCool," 2015. [Online]. Available: bit.ly/turbochill_ze.
- [11] ECN, "R&D on industrial heat pumps," 2014.
- [12] RAC, "Emerson Climate Technologies announces qualification of HFO refrigerant blends for its compressors," 13 July 2015. [Online]. Available: bit.ly/Emerson_HFOcompressors.
- [13] Honeywell, "Honeywell Solstice® Lower-Global-Warming refrigerants approved by leading global compressor suppliers," 18 June 2015. [Online]. Available: bit.ly/1LedeTn.
- [14] Tecumseh, "Tecumseh updates position on refrigerant transition," 08 June 2015. [Online]. Available: bit.ly/Tecumseh_updates.