

Nya köldmedier: utblick framtid

I tidigare publikationer har vi presenterat huvudalternativen till HFC-köldmedier med hög GWP. Här avslutar vi denna serie av artiklar genom att granska vad som är att betrakta som "state-of-the-art" inom köldmedieutvecklingen och göra några prognoser för framtiden.

Listan över köldmedier som standardiserats enligt ASHRAE 34 har utökats med nästan 50 nya köldmedier under de senaste sju åren. De flesta nya köldmedier består av två till sex molekyler, blandade för att uppnå önskade egenskaper. Flera nya molekyler som tidigare inte använts för köldmedier har lagts till för detta. De kemiska förutsättningarna begränsar dock urvalet med nya molekyler som kan användas som köldmedier. Därför finns det ett förnyat intresse både för redan tidigare kända substanser och för att skapa nya blandningar.

Nya molekyler

Molekyler med lågt GWP har använts som köldmedier i många år. Sådana molekyler finns i naturligt förekommande substanser, inklusive ammoniak, CO₂, kolväten, vatten. R152a är en annan låg-GWP-molekyl som är välkänd för industrin sedan länge. R1234yf och R1234ze(E) är nyligen framtagna HFO-molekyler som redan har blivit etablerade som köldmedier och som komponenter för köldmedieblandningar.

Ingen av de ovan nämnda låg-GWP-molekylerna kan betraktas som ett perfekt köldmedium på grund av att det finns olika avvägningar, kompromisser, gjorda mellan deras nycklegenskaper. Därför har över 60 miljoner unika kemiska molekyler granskats för att söka efter ett nytt låg GWP-köldmedium [1]. Som ett resultat har 138 molekyler med uppskattad kritisk temperatur mellan 47 och 147 °C och GWP <1000 identifierats, ett urval som sedan kunde begränsas till 27 återstående låg-GWP-molekyler efter att de som ansågs instabila, toxiska eller resulterande i låg volymetrisk köldalstring eller låg köldfaktor eliminerats.

De flesta av de identifierade 27 molekylerna sådana som redan använts inom kylindustrin (t.ex. CO₂, R152a, R1234yf, etc.) men det finns också några som är nya i sammanhanget. Ingen av dessa har ännu godkänts av ASHRAE Standard 34 - standarden som namnger köldmedier med en R-beteckning och tilldelar säkerhetsklassificeringar baserade på toxicitets- och brännbarhetsdata. Detta kan möjligen bero på att dessa nyligen identifierade molekyler inte förväntas ha egenskaper som är påtagligt bättre än de som redan används som köldmedier med tanke på de nuvarande kraven som ställts till köldmedier.

Tittar man på de molekyler som nyligen har utvecklats och tagits upp i ASHRAE 34-standardens (tabell 1), kan man se att listan mestadels består av lättflyktiga molekyler med normal kokpunkt på 7,4 °C och högre. Sådana molekyler är lämpliga för användning vid högre förångning-/kondenseringstemperaturer eller under atmosfärstrycket (t. ex. i kylmaskiner som använder centrifugalkompressorer för att komprimera stora volymer av köldmedium).

Tabell 1. Nya molekyler som tagits upp i ASHRAE 34 sedan 2013.

	Säkerhetsklass	Normal kokpunkt, °C	Kritisk temperatur, °C	ODP	Lagt till, år
R1130(E)	B2	47,7	234,1	>0	2016

R1336mzz(Z)	A1	33,4	171,4	0	2015
R1233zd(E)	A1	18,1	166,5	>0	2015
R1224yd(Z)	A1	14,5	155,5	>0	2017
R1336mzz(E)	A1	7,4	137,7	0	2019
R1311	A1	-21,9	123,3	>0	2019
R1132a	A2	-83	30,1	0	2017

R1336mzz(E) och R1311 är de enda molekyler som har lagts till ASHRAE 34-standarderna under det senaste året. Även om R1311 (CF₃I) är en låg-GWP-molekyl som tidigare har betraktats som en komponent i köldmedieblandningar [2] [3], har den tidigare inte godkänts på grund av dess förväntade toxicitetsnivåer. Molekylen bryts lätt ned av ljus och restprodukterna består av mycket giftiga ämnen, såsom vätefluorid, vätejodid och karbonylfluorid. Därför har det tidigare föreslagits att användning av R1311 bör begränsas till områden där människor normalt sett inte vistas [4]. För närvarande har denna molekyl tilldelats "lägre toxicitet och ingen brännbarhet", ASHRAE säkerhetsklass A1.

R1336mzz(E) -molekylen har samma formel som tidigare nämnda R1336mzz(Z), men en annan konfiguration av atomer runt dubbelbindningen. Som ett resultat av detta har molekylerna olika egenskaper. Båda molekylerna ses som arbetsmedier i Organic Rankine cykler och som köldmedier i högttemperatursvärmepumpstillämpningar. Den termiska stabiliteten hos dessa köldmedier visade sig vara lämpliga för sådan tillämpning, även om vissa transformationer mellan E- och Z-isomererna av R1336mzz är kända att förekomma vid förhöjda temperaturer [5].

Listan över de nya låg-GWP-molekylerna har som sagt nyligen utökats med mestadels lättflyktiga icke-brännbara ämnen. Vissa av dessa molekyler är dock ozonnedbrytande (ODP), men oron för deras ODP har ännu inte beaktats på grund av att ODP-värdena är så pass låga och tillämpningen för närvarande är begränsad.

Att en ny molekyl tagits upp i standarden, trots att den tidigare ratats på grund av toxicitet, leder till diskussionen om andra, nya köldmedier, bör sökas bland potentiellt giftiga ämnen.

Brännbarhet är en annan vanlig egenskap hos köldmedier med låg GWP för medel- och lågtemperaturlämpningar och som måste beaktas. Även om brännbarhet är en risk i sig, finns ytterligare risk med de potentiellt skadliga restprodukterna som kan uppstå vid förbränning eller nedbrytning av molekylerna.

Nya blandningar

Det begränsade antalet molekyler med låg GWP som diskuteras ovan kan inte tillfredsställa den nuvarande efterfrågan på nya köldmedier, särskilt inte om man vill att de ska matcha egenskaperna hos köldmedierna de ska ersätta. Därför har många nya köldmedieblandningar nyligen introducerats. Å ena sidan kan man därigenom få fram de egenskaperna som önskas, å andra sidan är det svårt att hålla jämna steg med det växande antalet alternativ (t.ex. gäller komponentutveckling, systemoptimering).

Sju nya blandningar har lagts till standarden under det gångna året. Vi vet att ytterligare minst två blandningar redan har skickats in för utvärdering. Deras sammansättning och grundläggande egenskaper anges i tabell 2.

Tabell 2. Nya köldmedieblandningar

	Sammansättning, mass%	Bubbel/kokpunkt vid 1 atm, °C	Säkerhetsklass
R466A	R32/125/131i (49,0/11,5/39,5)	-51,7/-51,0	A1
R467A	R32/125/134a/600a (22,0/5,0/72,4/0,6)	-40,5/-33,3	A2L
R468A	R1132a/32/1234yf (3,5/21,5/75,0)	-51,3/-39,0	A2L
R469A	R744/R32/R125 (35,0/32,5/32,5)	-78,5/-61,5	A1
R470A	R744/32/125/134a/1234ze(E)/227ea (10,0/17,0/19,0/7,0/44,0/3,0)	-62,7/-35,6	A1
R470B	R744/32/125/134a/1234ze(E)/227ea (10,0/11,5/11,5/3,0/57,0/7,0)	-61,7/-31,4	A1
R515B	R1234ze(E)/227ea (91,1/8,9)	-19,0	A1
inlämnade	R1234ze(E)/227ea/1336mzz(E) (78,7/4,3/17,0)	-16,9/-13,8	-
inlämnade	R32/1234yf/152a (35,0/55,0/10,0)	-46,4/-40,4	-

R515B är det senaste tillskottet i listan över köldmedieblandningar. Där undertrycker R227ea brännbarheten för R1234ze(E) och den resulterande blandningen (GWP 293) föreslås som ett icke-brännbar alternativ till R1234ze(E) och kan till och med betraktas som ett alternativ till R134a. Andra blandningar som nämns här har redan granskats i tidigare artiklar i Kyla & Värme. Granskningen och analysen av de nya köldmedieblandningarna är också en del av den senaste doktorsavhandlingen som enkelt kan laddas ned från bit.ly/köldmedier.

R32 är en vanlig komponent i nyligen introducerade blandningar. Leveransnivåerna inom EU för detta köldmedium var under 2018 nästan tre gånger högre än under 2013 [6]. Andra hög-GWP-komponenter är R125 (GWP 3500) och R227ea (GWP 3220) som ofta används för att undertrycka brännbarheten hos andra komponenter i en köldmedieblandning.

Att minska brännbarheten, minska GWP och samtidigt bibehålla kompatibilitet med tidigare konstruerade komponenter och utrustning är vanliga mål i utvecklingen av blandningarna. Det är sällan möjligt att uppfylla alla dessa mål, så olika kombinationer föreslås för att ge användarna valmöjligheter. Men det är inte alldeles enkelt, kombinationerna av molekyler med mycket olika flyktighet resulterar t ex i blandningar med hög variation av temperaturglide, exempelvis 30 K för R470B jämfört med mindre än 1 K för R404A och R410A. Stor temperaturglide komplicerar vanligtvis användningen av köldmedium i ett system (t. ex. risker för fraktionering, påverkan på värmeöverföring) men teoretiskt kan vara fördelaktigt i avsiktligt utformade system.

Framtida köldmedier

Att de HFC:er som kom att ersätta CFC- och HCFC-köldmedierna hade höga GWP-värden var känt sedan tidigare. Det hindrade dock inte övergången till dessa köldmedier, eftersom ingen lagstiftning förbjöd detta vid tidpunkten.

De nyutvecklade köldmedier vi ser idag är svar på kraven i flera lagstiftningar som har definierat vägen mot köldmedier med lågt GWP, t.ex. F-gasförordningen. Fram till 2030 är lagkraven ganska tydliga och de redan föreslagna alternativen ger ett brett urval av köldmedier för olika tillämpningar.

Det finns fördelar och nackdelar med varje alternativ, så vilket köldmedium som ska väljas måste bedömas utifrån varje specifik applikation.

Naturligt förekommande medier kan vara ett framtidssäkert val eftersom de har låg GWP och generellt möjliggör skapandet av ett energieffektivt system. Begränsningarna i deras nuvarande användning är välkända, men deras användning kan utvidgas i framtiden efter uppdateringar av relevanta regler och pågående tekniska förbättringar av system och komponenter. Syntetiska köldmedier och köldmedieblandningar ger större variationer av egenskaper och blir därför attraktiva att använda. En stor mängd köldmedier hindrar dock en snabb utveckling av lämpliga komponenter samt graden av förståelsen för deras egenskaper. Det finns fortfarande oavslutade diskussioner kring möjliga säkerhets- och miljörisker som följer med nya syntetiska köldmedier.

Det är för närvarande vanligt att dela in köldmedier i fyra generationer: från "allt som fungerar" till den för närvarande utvärderade fjärde generationen av "globala uppvärmningsreducerande" köldmedier. Det tros att det inte kommer att finnas någon femte generation av ämnen [7] eftersom alla lämpliga molekyler redan är kända för industrin. En framtida övergång från för närvarande implementerade köldmedier är dock fortfarande möjligt. Å ena sidan använder de flesta av de nyligen föreslagna blandningarna R32 som köldmediekomponent. Detta är en f-gas med högt GWP och dess tillgänglighet kommer att påverkas av framtida kvotreduktioner eller möjlig lagstiftning för att nå en komplett utfasning av HFC:er. Å andra sidan adresserar GWP-värdet endast den direkta uppvärmningseffekten vid möjliga utsläpp från ett system, en större del av den globala uppvärmningspåverkan sker dock indirekt genom klimatpåverkan från den energi som genereras för att driva ångkompressionscykeln. Eftersom valet av köldmedium påverkar både direkta och indirekta utsläpp samtidigt, kan framtida lagstiftning sträva efter övergripande minskning av växthus påverkan från ett helt system.

Medan många köldmedier är under utveckling, kan denna utveckling inte ske allt för snabbt. Det tar år från formulering av nytt köldmedium tills det blir kommersiellt tillgängligt för kylindustrin. Om man ser till att hålla sig uppdaterad i god tid om den aktuella utvecklingen har man tillräckligt med tid för att förbereda sig för framtiden, eftersom "framtiden börjar idag, inte imorgon", som man säger. Det är alltid ett smart val att läsa Kyla & Värme för att hålla sig informerad.

Källor

- [1] M. McLinden, S. Brown, R. Brignoli, A. Kazakov and P. Domanski, "Limited options for low-global-warming-potential refrigerants," *Nature Communications*, vol. 8, 2017.
- [2] S. Solomon, J. Burkholder, A. Ravishakara and R. Garcia, "Ozone depletion and global warming potentials of CF3I," *Journal of geophysical research*, vol. 99, 1994.
- [3] Y. Duan, L. Shi, M. Zhu and L. Han, "Thermophysical properties of a new environment friendly alternative — Trifluoriodomethane," *Journal of Thermal Science*, vol. 8, p. 73–78, 1999.
- [4] The National Academy of Sciences, Iodotrifluoromethane: Toxicity Review, Washington, D.C., 2004.

- [5] J. Juhasz, "Novel working fluid, HFO-1336mzz(E), for use in waste heat recovery application," in *12th IEA Heat Pump Conference*, Rotterdam, 2017.
- [6] EEA, "Report No 20/2019. Fluorinated greenhouse gases," 2020.
- [7] P. Domanski, "From the beginnings of artificial cold to climate-friendly fluids: evolution of refrigerants application," Xi'an, 2019.