

## Miljöpåverkan av HFO-köldmedier

### Den globala uppvärmningspotentialen hos HFO:er och HFO-blandningar

Till följd av utfasningen av fluorkolväten med hög global uppvärmningspotential (GWP) har HFO-medier utvecklats som möjliga alternativa köldmedier. HFO:er (hydro-fluoro-olefiner) har kort atmosfärisk livslängd och därmed låg GWP, eftersom de definitionsmässigt är föreningar med en dubbelbindning av kolatomer [1]. Kol-dubbelbindningen reagerar med hydroxylradikaler i atmosfären mycket snabbare än med de enkelbindningar som finns i HFC, t.ex. R134a. Resultatet är en mycket kort livslängd på några dagar för HFO istället för år till årtionden för HFC, vilket innebär att dessa köldmedier har mycket låga värden på GWP. I Tabell 1 presenteras GWP för HFO- och HFO/HFC-blandningar som för närvarande används eller förväntas komma att användas som köldmedier.

Tabell 1. Exempel på HFO och HFO/HFC-blandningar [1,2]

HFO	Annat namn	GWP
HFO-1234yf	Solstice® yf, R-1234yf, Opteon™ YF	< 1
HFO-1234ze	Solstice® ze, HFO-1234ze(E)	6
HFO-1233zd	Solstice® zd, HFO-1233zd(E), HCFO-1233zd	7
HFO-1224yd	Amolea® 1224yd, HFO-1224yd(Z)	< 1
HFO-1336mzz	Opteon™ 1100, HFO-1336mzz(Z)	2
HFO-1243zf	-	0.8
HFO/HFC-blandning	Annat namn	
R-448A	Solstice® N40 (R-448A)	1387
R-32/125/1234yf/134a/1234ze(E) (26.0/26.0/20.0/21.0/7.0)		
R-449A	Opteon™ XP40 (R-449A)	1397
R-32/125/1234yf/134a (24.3/24.7/25.3/25.7)		
R-450A	Solstice® N13 (R-450A)	604
R-134a/1234ze(E) (42.0/58.0)		
R-452A	Opteon™ XP44 (R-452A)	2141
R-32/125/1234yf (11.0/59.0/30.0)		
Tillverkare: Solstice® (Honeywell); Opteon™ (Chemours); Amolea® (Asahi Glass)		

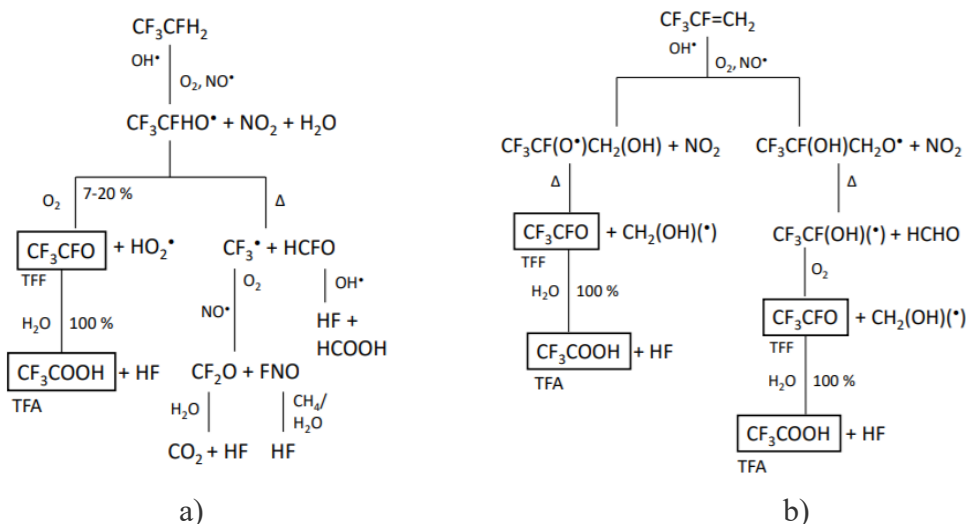
Även om HFO:er har mycket låg GWP, så har de nackdelen att många av dem är brännbara, dock med låg brandfarlighet, med klassificering "2L". I allmänhet har ett köldmediums brandfarlighet inverkan på dess användning eftersom säkerhetsregler begränsar användningen av brandfarliga köldmedier i vissa tillämpningar. En lösning för att övervinna detta problem

är att använda blandningar av HFO:er med icke brännbara medier. En blandning av en icke brännbar HFC med hög GWP och ett brännbart HFO med mycket låg GWP kan ge en icke brännbar köldmedieblandning med ett reducerat GWP-värde, som framgår av Tabell 1 [1, 3].

I ASHRAE Standard nr 34 [3] och dess tillägg listas över 100 blandningar som fått specifika nummer och ca 40 av dessa innehåller minst en HFO. Man kan notera att de icke brännbara blandningarna innehåller relativt höga koncentrationer av R134a och /eller R125. Detta innebär också att GWP-värdena för dessa blandningar inte kan bli så låga. I en studie från 2020 [4] påpekas att 17 av 24 blandningar i ASHRAE Standard 34 klassificeras som icke brännbara, men de har alla GWP-värden över 540, och 12 av dem har GWP över 1000. Värdena bör dock jämföras med vanliga HFC-blandningar som R410A (GWP 1924) och R404A (GWP 3943) som alltså har mycket högre GWP än HFO-blandningarna [4].

### **Nedbrytningsprodukter av HFO och dessas miljökonsekvenser**

HFO:er har samma atomer som HFC dvs. kol, väte och fluor, men är omättade organiska föreningar (har minst en dubbelbindning). De HFO:er som introducerats på marknaden är oftast baserade på raka kolkedjor med dubbelbindning, alkener, som propen (t.ex. R1234yf eller R1234ze) och ibland buten (t.ex. R1336mzz) eller eten (t.ex. R1132a). På grund av att kol-dubbelbindningen gör molekylerna instabila kommer HFO:er som nämnts snabbt att brytas ned i atmosfären. I allmänhet bildas vid sönderdelning av både HFC och HFO halogenerade karbonylföreningar som  $\text{CF}_2\text{O}$ , och  $\text{CF}_3\text{CFO}$  (tri-fluoro-acetylfluorid, TFF) som mellanprodukter. Mellanprodukterna från nedbrytningen beror naturligtvis av typen av ursprunglig HFC/HFO och detta bestämmer därmed även slutprodukterna för nedbrytningen [5,6]. Figur 1 representerar den atmosfäriska nedbrytningsvägen för två ämnen, R134a (HFC) och R1234yf (HFO). Figuren visar att 7-20% de ursprungliga R134a-molekylerna bildar TFF som mellanprodukt, men R1234yf bildar en molekyl TFF för varje ursprunglig molekyl.



Figur 1. Förenklat bild av OH-initierad nedbrytning av a) R134a och b) R1234yf [6]

Mellanprodukterna bryts sedan ned till slutprodukterna  $CO_2$ , (koldioxid),  $HCOOH$  (metansyra/myrsyra),  $HCl$  (saltsyra),  $HF$  (vätefluorid) och  $CF_3COOH$  (trifluoättiksyra eller TFA). Bland dessa slutprodukter är TFA den enda som inte bryts ner snabbt i miljön. Myrsyra bryts ned i vatten och luft till  $CO_2/H_2$  och  $CO/H_2O$ , vilket innebär att det inte är långlivat i miljön.

Miljöeffekterna av TFA är omstridda och har tidigare behandlats i denna spalt [7]. Vi kommer här att ta upp endel nya rön. TFA förekommer inte naturligt i sötvatten, på land eller i atmosfären. Däremot finns det i låga koncentrationer i havsvatten och tros där härröra från vulkanisk aktivitet under havsytan. När HFO sönderdelas i atmosfären tas bildat TFA snabbt upp i vattendroppar och deponeras på land- och ytvatten via regn, snö och dimma. Det bildar lätt trifluoracetatsalter ( $CF_3COO^-$ ) med mineraler i jord och ytvatten eftersom det är en stark syra. Som visats ovan i Tabell 1 ger vissa köldmedier, som R1234yf, mer TFA än andra. Tabell 2 visar hur mycket TFA som bildas per molekyl (eller mol) HFC/HFO och vilka slutprodukter som bildas vid sönderdelning av ett antal köldmedier i atmosfären.

Tabell 2. Produkter av nedbrytning av köldmedier och TFA-utbyten [6]

Ämnesnamn	Molar TFA produktion	Slutprodukter
HFC-245fa	upp till 10 %	$CF_2O$ , $CF_3C(O)CHF_2$
HFC-134a	7-20%	$HC(O)F$ , $CF_3CFO$
HFO-1234yf	100%	$CF_3CFO$ , $HCOCI$
HFO-1234ze(E)	upp till 10 %	$CF_3CHO$ , $HC(O)F$
HFO-1336mzz (E och Z)	upp till 20 %	$CF_3CHO$ , $CF_3CClO$
HFO-1243zf	upp till 10 %	$CF_3CHO$ , $HCOCI$ , $XCH_2COCF_3$

HFO-1225zc	upp till 100 %	CF <sub>3</sub> CHO, CF <sub>2</sub> O, CF <sub>3</sub> COCF <sub>2</sub> X, CF <sub>3</sub> CClO
HFO-1225ye(E och Z)	upp till 100 %	CF <sub>3</sub> CFO, HCFO

### HFO-utsläppsberäkningar beräknade fram till 2050

Genomförandet av EU:s F-gasförordning nr 517/2014 gör det möjligt att ta fram en prognos för förbrukningen och utsläppen av fluorkolväten fram till 2050. För prognosen är typen och kvantiteten av köldmedier som kommer att användas 2050 viktiga parametrar. Dessutom måste den typ och mängd utsläpp som kommer att uppstå under produktion, användning och skrotning senast 2050 ingå i analysen. En omfattande analys av prognoserna för efterfrågan, utsläpp och nedbrytningsprodukter av halogenerade köldmedier i EU fram till 2050 har nyligen presenterats i en rapport av den statliga tyska miljöbyrån [6]. Tabell 3 visar en översikt över efterfrågan och utsläppskvantiteterna för de enskilda fluorkolvätena i Europa (EU-28) i ton. Prognosen visar en mycket kraftig ökning av användningen av HFO, som alternativ till fluorkolväten med hög GWP. En mycket hög användningsnivå för R1234yf fram till 2050 förväntas eftersom detta förutspås vara det köldmedium som används för mobil luftkonditionering.

Tabell 3. Översikt över efterfrågan och utsläppskvantiteterna för tre HFOer i Europa (EU-28) i ton (E: Efterfrågan, U: Utsläpp) [6]

år	2018		2020		2030		2050	
	E	U	E	U	E	U	E	U
R1234yf	4,016	2,926	20,003	6,903	46,030	37,439	51,223	47,658
R1234ze	35	4	9,289	4,289	12,339	5,491	12,717	6,769
R1336mzz	129	8	878	99	3,513	637	3,513	1,159
<b>total</b>	<b>4,180</b>	<b>2,938</b>	<b>30,170</b>	<b>11,291</b>	<b>61,882</b>	<b>43,567</b>	<b>67,453</b>	<b>55,586</b>

Den förväntade bildningen av TFA i atmosfären har beräknats utifrån europeiska (EU28) utsläpp av HFO och HFC-134a (för jämförelse) i ton under åren 2000–2050 och presenteras i Tabell 4. Baserat på de beräknade utsläppen kommer mängden TFA som orsakas av HFC som R134a att minska på grund av utfasningen av dessa köldmedier. Ökningen av förbrukningen av HFO kommer däremot att leda till en betydande ökning av TFA-mängden i miljön. Mängden bildad TFA från utsläpp i EU var till exempel mindre än 15 000 ton 2020, medan den kommer att öka kontinuerligt fram till 2050 och då beräknas bli cirka 50 000 ton per år.

Tabell 4. Sammanfattning av de kvantiteter TFA som årligen bildas från utsläpp av HFO och HFC-134a inom EU (EU-28) i ton under åren 2000–2050 [6]

Substans	2000	2010	2020	2030	2040	2050	totalt
R134a	3,895	7,595	6,352	1,756	1,084	836	202,781
R1234yf	0	0	6,902	37,432	45,469	47,650	1,125,699
R1234ze	0	0	429	549	617	677	18,741
R1336mzz	0	0	14	89	127	161	3,233

I rapporten redovisas att de högsta TFA-bidragen kommer från nedbrytning av R134a och R1234yf för perioden 2000–2050. Dessa två köldmedier beräknas tillsammans stå för 96 % av den totala summan av bildad TFA från köldmedier i EU. Majoriteten härrör från R1234yf med 81,3 % jämfört med 14,7 % från R134a. Utsläppen inom EU och de mängder TFA som blir resultatet presenteras i figur 2. Resultaten visar den motsatta trenden i utsläpp och TFA-mängd för R134a och R1234yf. Under 2000 och 2010 bidrog R134a till 93 % respektive 87 % av det årliga TFA-tillskottet, medan HFO hade ett försumbart bidrag till utsläppen och resulterande TFA. Från och med 2020 beräknas TFA-andelen från R1234yf dominera med 47%, samtidigt som andelen från R134a minskar till 43%. Under 2050 kommer TFA-andelen från R1234yf att uppgå till 96 %, vilket indikerar ett ännu högre TFA-bidrag från R1234yf under de följande åren.



Figur 2. Utvecklingen av utsläpp från alla sektorer av de köldmedier som mest bidrar till bildandet av TFA inom EU-28 och resulterande mängder bildat TFA i kiloton fram till 2050 [6]

För ämnen som inte finns naturligt i miljön, som TFA, är det viktigt att säkerställa att de är ofarliga för människor och miljö. Detta gäller speciellt om ämnena har lång livslängd. Det finns i dagsläget inga belegg för att TFA kan vara akut giftigt för människor och inte heller för negativ påverkan på miljön vid de nuvarande eller förväntade koncentrationerna. Ett undantag tycks vara att det är väl fastställt att algen *selenastrum capricornutum* (en sötvattenalg) är känsliga för TFA vid förhöjda koncentrationer [8, 9].

Eftersom TFA inte bryts ner finns risk att koncentrationerna i miljön ökar över tid och så småningom når skadliga koncentrationer. I en nyligen sammanställd rapport [8] hänvisas till forskning som visat på tecken på leverskador hos råttor som under en längre tid fått föda med förhöjda halter TFA [9]. Råttorna delades in i grupper som fick mat med koncentrationerna 0, 160, 1600 eller 16000 ppm TFA, motsvarande ungefär 0, 10, 100 eller 1000 mg TFA per kg kroppsvikt och dag, under minst 90 dagar. Inga av råttorna fick några synliga symptom, men alla i gruppen som fått 16000 ppm TFA i födan hade förstörd lever vid studiens slut, och endel hannar som fått 1600 ppm hade också leverförändringar. I rapporten [8] dras slutsatsen att utsläpp som bidrar till TFA i naturen bör undvikas. Mätbara halter av TFA har redan

registrerats i dricksvatten i Tyskland. Där finns ett gränsvärde om 60 mikrogram/liter, vilket är baserat på ett intag av högst 1,8 mg TFA per kg kroppsvikt (jämför råttorna ovan). Tyska naturskyddsmyndigheten (UBA) rekommenderar dock att koncentrationerna ska hållas under 10 mikrogram per liter [8]. Det bör observeras att det inte går att rena vatten från TFA med nu kända metoder. Till skillnad från effekterna av HFC, som blir globala, finns risk att effekterna av TFA blir mer lokala runt befolkningscentra eftersom HFO har så kort atmosfärisk livslängd och bildandet av TFA i mycket större utsträckning sker nära utsläppen av HFO.

Ökade utsläpp av speciellt HFO 1234yf kan på sikt leda till oväntat höga koncentrationer av TFA, koncentrationer som överstiger nivåer som kan anses säkra. Vi bör därför betänka även nedbrytningsprodukter med lång livslängd, vid sidan av GWP, toxicitet och brandfarlighet, vid valet av köldmedier. Det finns en risk att valet av HFOer kan vara ett steg framåt (på grund av deras mycket låga GWP), men två steg tillbaka om vi inte förstår de långsiktiga miljö- och hälsoeffekterna av användningen av dessa köldmedier.

## Referenser

- [1] Vipin Nair, HFO refrigerants: A review of present status and future prospects, [International Journal of Refrigeration](#), **122**, 2021, 156-170
- [2] Tabeel A. Jacob, Brian M. Fronk, A heat transfer model to predict superheated and saturated condensation of HFC/HFO refrigerant mixtures, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 170 (2021) 120947
- [3] <https://www.ashrae.org/technical-resources/standards-and-guidelines/ashrae-refrigerant-designations>
- [4] Mark O. McLinden, Marcia L. Huber, Evolution of Refrigerants, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **65**, 9, 2020, 4176-4193
- [5] Study on environmental and health effects of HFO refrigerants (Publication number: M-917|2017), prepared for the Norwegian Environment Agency, December 2017

[6] Persistent degradation products of halogenated refrigerants and blowing agents in the environment: type, environmental concentrations, and fate with particular regard to new halogenated substitutes with low global warming potential (Report No. FB000452/ENG), prepared for German Environment Agency, May 2021

[7] Potentiella faror med TriFluorättisyra (TFA) och andra sönderdelningsprodukter av syntetiska köldmedier, Kyla & Värme nr 8, 2020.

[8] Report and statement of the downsides of HFO refrigerant usage, Refolution Industriekälte GmbH, February, 2021

[9] <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/5203/6/2/6>

---