

Våra köldmedier – var kommer de ifrån?

De syntetiska köldmedierna kan köpas från flera olika leverantörer, men var kommer köldmedierna ifrån? Var tillverkas de och finns några patent som styr vilka företag som får tillverka köldmedierna? I denna artikel har vi försökt sammanställa endel information om detta. Vi begränsar oss till några av de vanligaste HFC och HFO-köldmedierna.

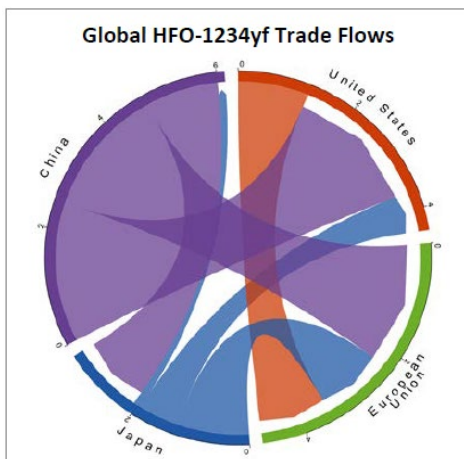
Det finns egentligen inte så många stora tillverkare av köldmedier. De största är Honeywell, Chemours /DuPont, Arkema, Koura/Mexichem och Daikin, "the big five". Till dessa kommer ett antal företag, framförallt i Kina, av vilka endel samarbetar med de stora, till exempel Sinochem, men deras namn syns sällan.

En sammanställning av köldmedier och deras tillverkare har presenterats av Bitzer (1), (2) men listan är inte komplett. Köldmedieblandningar säljs ofta med ett namn som avslöjar tillverkaren (Solstice och Genetron – Honeywell, Opteon – Chemours, AC – Mexichem, ARM och Forane – Arkema).

En intressant rapport om köldmediemarknaden presenterades för två år sedan av amerikanska forskare (3). Rapporten innehåller information om tillverkning, distribution, användning och patent. Den är en sammanställning av data från andra källor, alla publicerade 2017 eller tidigare, varför informationen kanske inte stämmer helt idag, men rapporten ger ändå en bra överblick. Som exempel visas i Fig 1 den globala handeln med R1234yf. Som framgår var Kina det stora tillverkarlandet, med stor export till både USA, EU och Japan. En ny fabrik, världens största, för produktion av R1234yf, har dock startats av Chemours i Texas, vilket påverkar bilden (7). Kina har i USA anklagats för att dumpa priset på köldmedier, vilket lett till straffullar men bara på köldmedieblandningar, inte för rena medier. Kinas dominans gäller i ännu högre grad HFC och HCFC-köldmedier. De ursprungliga patenten för R134a och R22 har sedan länge gått ut, varför det är fritt fram att tillverka dessa köldmedier för vilket företag som helst.

Det är inte bara tillverkningsprocesser som kan patenteras. Även kompositionen av köldmedieblandningar kan skyddas. 404A, liksom 407A och 407C patenterades av DuPont och 507A och 410A av Honeywell. Patenten på blandningarna har gått ut för mer än tio år sedan och det är alltså tillåtet för andra företag att göra blandningar från rena medier för försäljning. På ASHRAEs hemsida (5) finns listor på alla köldmedieblandningar som fått ett nummer. Här finns över 30 blandningar som innehåller HFO. Det verkar uppenbart att ett skäl till den långa listan är att företagen tar fram egna blandningar med de köldmedier man har möjlighet att tillverka och sedan skydda blandningarna med patent.

I rapporten (3) påpekas att "amerikanska företag, såsom Honeywell och Chemours, äger mycket av de intellektuella rättigheterna kopplade till produktion och användning av HFO".



Figur 1: Handelsflöden, R1234yf, från (3)

Viktigt vid valet av plats för produktion av köldmedier är tillgång till flusspat, (även kallat fluorit), CaF_2 som är källan till det fluor som behövs i köldmedierna. Kina stod 2010 för mer än hälften av världproduktionen av flusspat, följt av Mexiko med 18% (4). Tidigare importerade USA flusspat från Kina för tillverkningen, men nu förädlas den vidare i Kina och USA får istället importera från Mexiko. Hur patent kan påverka en marknad exemplifieras tydligt i en artikel av organisationen IGSD, som har som målsättning att verka för "rättvisa och uthålliga samhällen" (6). I artikel redovisas hur Honeywell (framförallt), Arkema och andra genom sina patent försvårat ersättningen av R134a med R1234yf i

mobil kyla, i Kina och i utvecklingsländer. Många av företagens patent har först godkänts i Europa och USA men sedan efter överklaganden och efter långt processande dragits tillbaka. Som exempel försökte man patentera användningen av R1234yf i koncentrationer mellan ”ungefär 5%... och 99%”(!). Detta patent lämnades in 2009 och valsade fram och tillbaka mellan olika domstolar i USA fram till förra året, alltså 12 år, bara ett par år innan patentet kommer att gå ut. I artikeln nämns 7 USA-patent och 8 EU-patent, alla från Honeywell, med liknande tveksamma krav. Nästan alla har underkänts eller dragits tillbaka efter överklaganden, men först efter lång tids processande. I Kina tycks företagen haft större framgång i att hävda patent som avfärdats på andra håll och i artikeln dras slutsatsen att detta är en starkt bidragande orsak till att bilar på den kinesiska marknaden fortfarande till stor del använder R134a som köldmedium. Enligt Kigali-tillägget till Montreal-protokollet ska R134a fasas ut, men det stora antalet patent försvarar övergången till R1234yf såväl i Kina som i världens utvecklingsländer enligt artikeln.

Kanske bör det tilläggas att alla företag inte försvarar på detta sätt. Daikin som har flera patent kopplade till R32 har släppt dessa för att underlätta användningen av detta köldmedium.

Antalet patent relaterade till R1234yf steg kraftigt efter 2010 och var 2020 betydligt större än antalet patentansökningar (per år) någonsin för R134a. Honeywell, Chemours och Arkema hade tillsammans drygt hälften av alla patent relaterade till R1234yf. Många av dessa patent rör användningen av köldmediet, och det är just denna typ av patent som överklagats och dragits i långbänk i domstol. Under tiden har patenten varit aktiva.

Som visades i Fig 1 producerades en stor andel av världsproduktionen av R1234yf i Kina. Nya produktionsanläggningar har sedan dess startat i USA. R1234ze(E) tillverkas däremot enligt (3) uteslutande i USA.



Figur 2; Lokalisering och kapacitet för tillverkning av HFC, från (3)

Så varifrån kommer då de köldmedier vi köper från de större leverantörerna i Sverige? För att få svar på frågan kontaktar vi Niclas Andersson som är produktansvarig för köldmedier på Linde Gas. Tillsammans med kollegan Thanasis Vellios berättar de att svenska distributörer köper stora mängder köldmedier från någon av ”the big five” (Honeywell, Chemours, Arkema, Mexichem, Daikin), men även direkt från kinesiska tillverkare som Sinochem. Tidigare tillverkade ”de stora” mycket köldmedium i Europa, men produktionen har nu flyttats till Kina. I vissa fall har de egna fabriker, i andra fall har de avtal med kinesiska företag om produktion för dem. (På China Refrigeration Expo i april finns minst 14 kinesiska utställare som säljer köldmedium i eget namn. Ingen av dessa säljer R1234yf eller andra HFO, uppenbarligen på grund av Honeywells patent (9)). Köldmediet kommer till Sverige i 20-tons tankar och överförs till lagringstankar om 30 – 50 ton vid någon av ett fåtal omtappningsstationer i Sverige. Från dessa tankar fylls sedan ton-tankar och flaskor för distribution till de lokala distributörerna (Ahlsell, Kylma, Linde, Dahls, Refrico, Kyldelar). Processen är likartad oavsett från vilken distributör köldmediet köps och som köpare går det inte att

veta från vilken av producenterna köldmediet ursprungligen kommer. Kvaliteten kontrolleras enligt samma standarder oavsett tillverkare så för användaren har det ingen betydelse.

Varje tillverkare kan ha produktion i olika länder och det går inte heller att veta från vilket land köldmedium från en viss tillverkare kommer. Flera av de stora tillverkarna har produktion i såväl Kina som USA och Mexiko. Dessutom finns produktion i Indien och Japan. Enligt den officiella statistiken kommer dock 70% av bulk-köldmediet som importeras till Europa från Kina (8). Importen till Europa sker huvudsakligen som rena medier, och färdigställande av köldmedieblandningarna sker vid de centrala depåerna på Europeanivå.

Detta har handlat enbart om syntetiska köldmedier. De naturliga medierna, CO₂, kolväten, ammoniak, har många fler tillämpningar än som köldmedier och tillverkas/renas därför på fler platser.

Tillverkningen och användningen begränsas inte heller av patent på samma sätt som för de syntetiska medierna. Som läsarna vet diskuteras just nu möjliga miljöproblem med de syntetiska medierna, som bildande av TFA och andra långlivade fluorhaltiga föreningar vars effekt på miljö och hälsa inte är helt klarlagt. Vi återkommer till detta, igen, när ny information blir tillgänglig.

Referenser:

- 1) <https://www.bitzer-refrigerantreport.com/refrigerants/refrigerant-overview/>
- 2) <https://www.bitzer-refrigerantreport.com/refrigerants/low-gwp-hfos-and-hfohfc-blends/>
- 3) Refrigerants: Market Trends and Supply Chain Assessment Chuck Booten, Scott Nicholson, Margaret Mann National Renewable Energy Laboratory Omar Abdelaziz Oak Ridge National Laborator, <https://www.nrel.gov/docs/fy20osti/70207.pdf>
- 4) <https://www.sgu.se/mineralnaring/kritiska-ravaror/flusspat/>
- 5) <https://www.ashrae.org/technical-resources/standards-and-guidelines/ashrae-refrigerant-designations>
- 6) <https://www.igsd.org/wp-content/uploads/2021/12/Status-of-Patens-and-Legal-Challenges-HFO-1234yf-3Dec21.pdf>
- 7) <https://www.plastech.biz/en/news/World-s-largest-HFO-1234yf-production-facility-13513>
- 8) <https://www.eea.europa.eu/publications/fluorinated-greenhouse-gases-2021>
- 9) <https://www.cr-expo.com/en/zhanshangxx.aspx?id=17042&zhid=14>