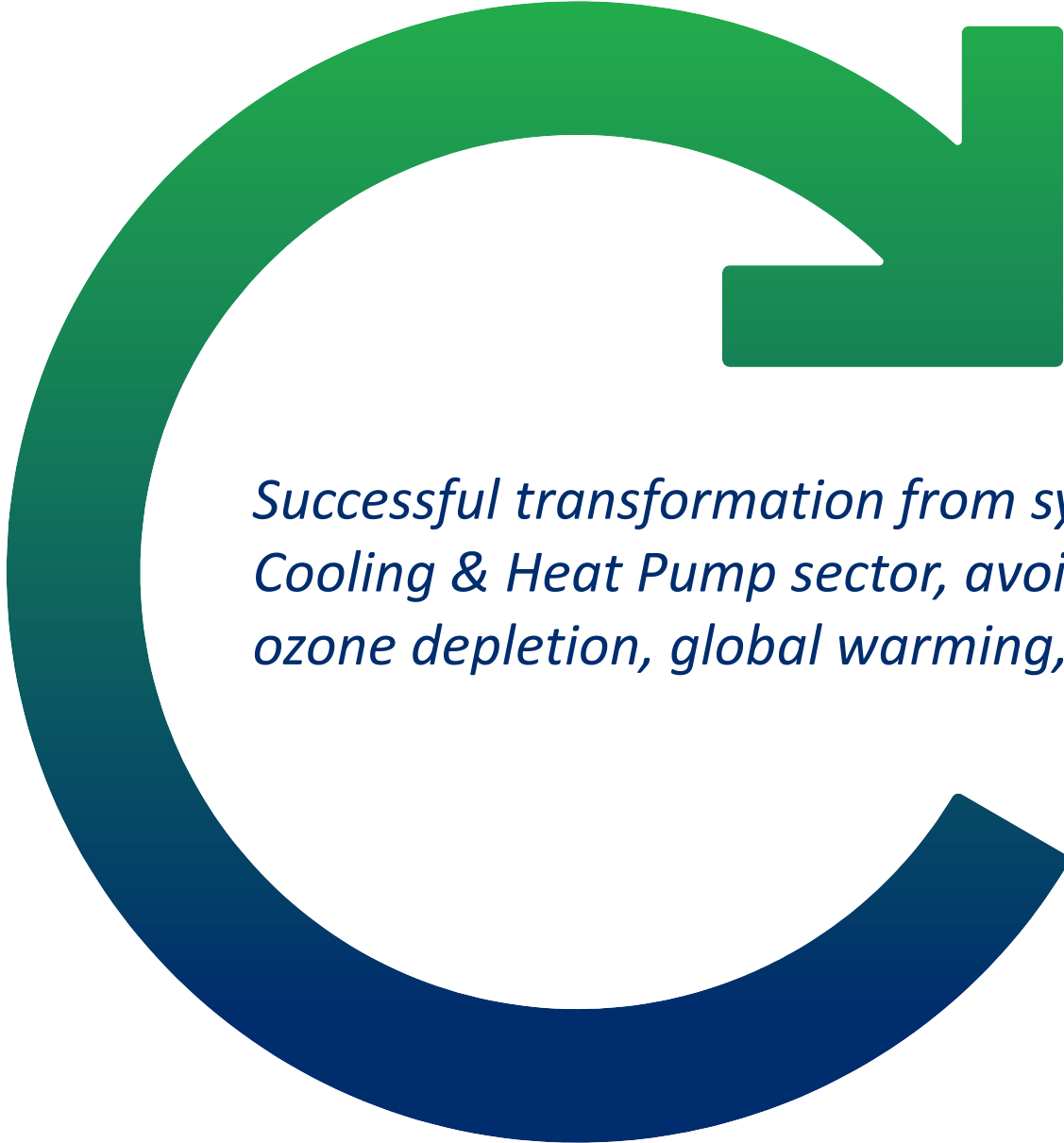


Safe & efficient alternatives to F-gas/PFAS

Nordic Conference on PFAS Substitution



Successful transformation from synthetic to natural refrigerant for Cooling & Heat Pump sector, avoiding environmental impact from ozone depletion, global warming, TFA & PFAS

Fredrik Strengbohm
Technical Manager

Caverion Sverige AB
Mobile +46 70 944 97 16
Support +46 20 50 40 50
Stensborgsgatan 4, SE-721 32 Västerås
fredrik.strengbohm@caverion.com



We are boiling our planet; the use of F-gas is one of many reasons

Applications for F-gases

ANNEX XV RESTRICTION REPORT – Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)

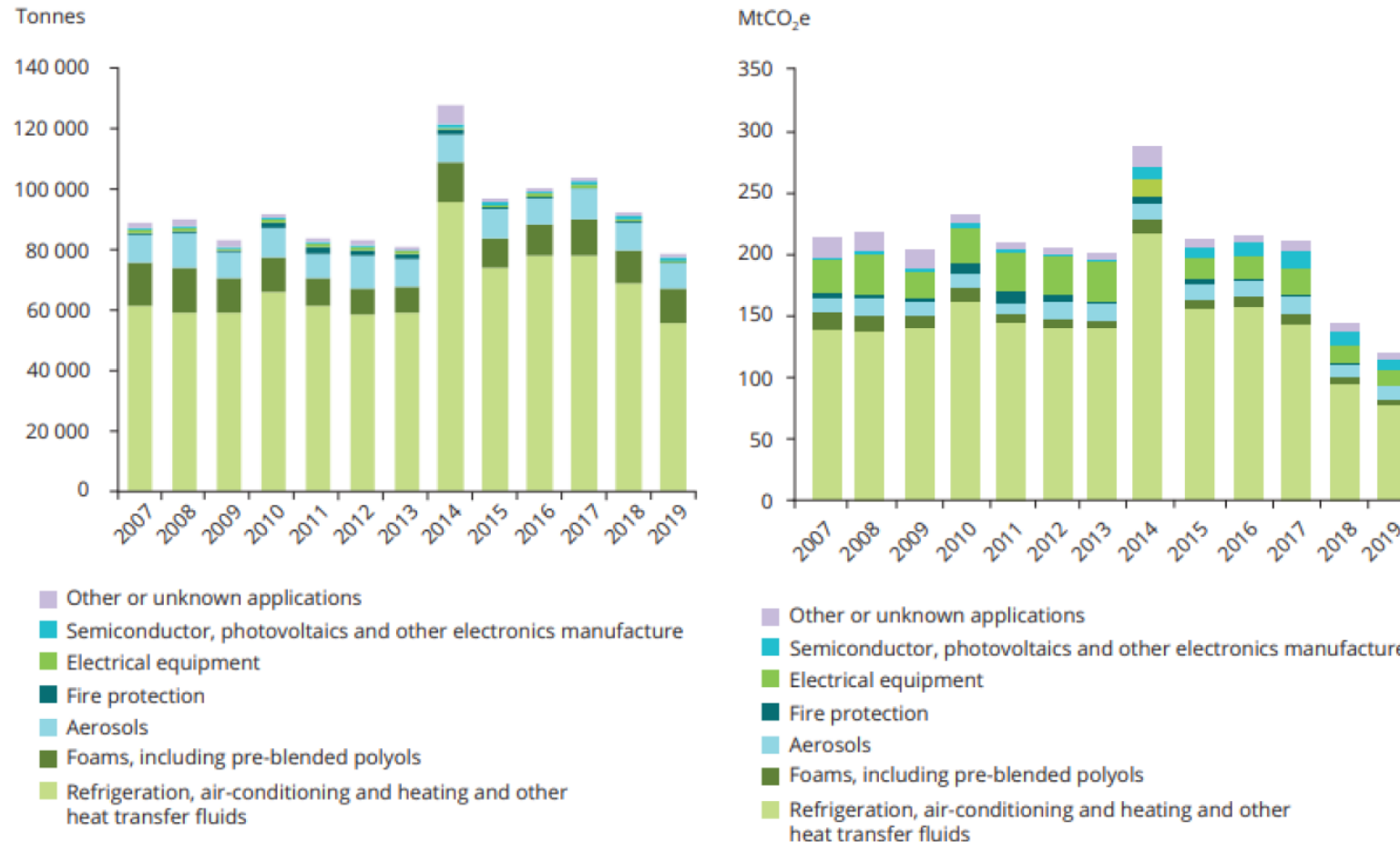
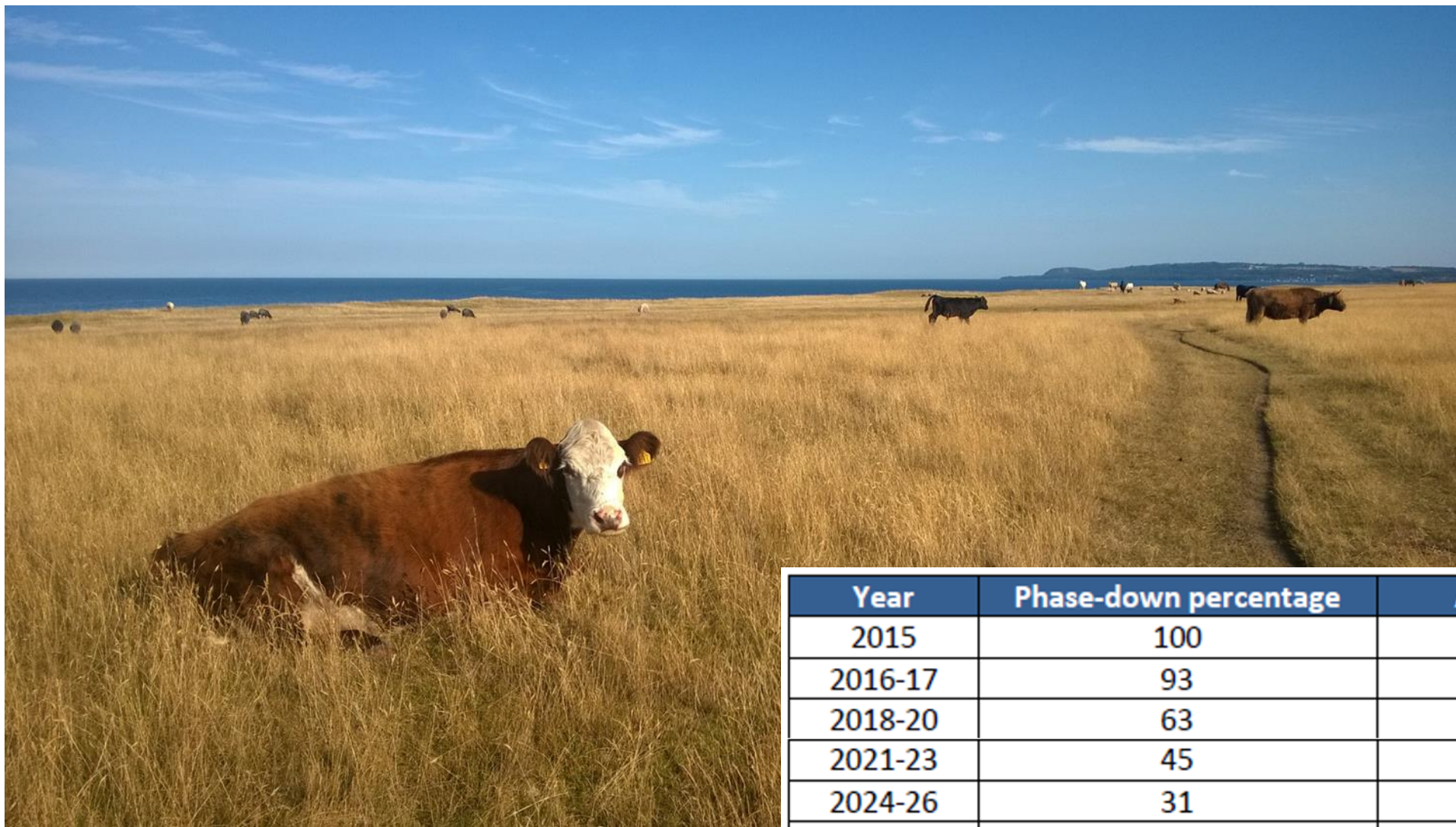
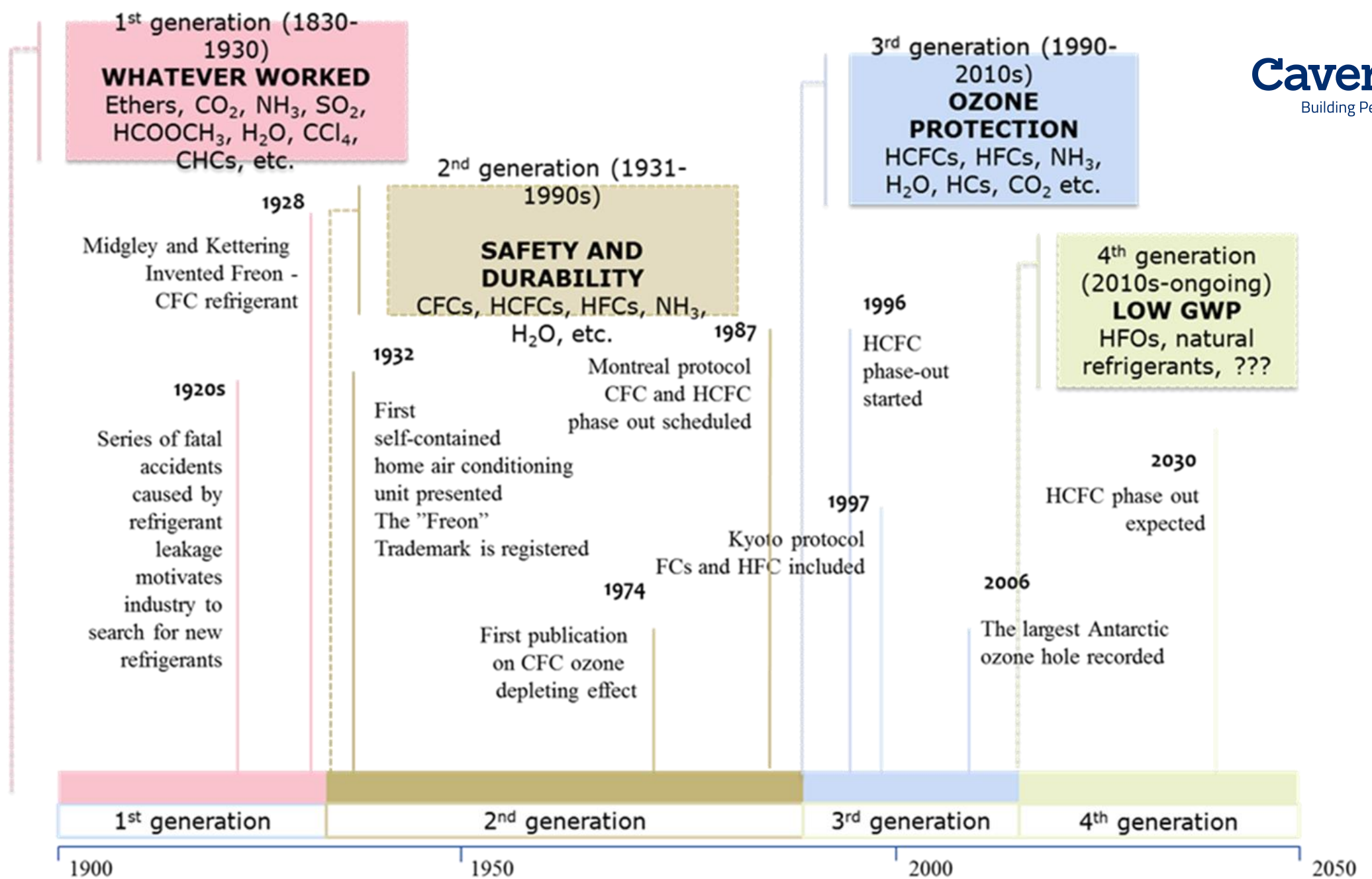


Figure A.16. Intended applications of EU total supply of fluorinated gases, 2007-2019. Reproduced from F-gas Report, Figure 4.7 and 4.8 (EEA, 2020).

EU 517/2014
regulation about
fluorinated
greenhouse gases
(F-gases)



Year	Phase-down percentage	Average CO ₂ equivalent
2015	100	2300
2016-17	93	2139
2018-20	63	1449
2021-23	45	1035
2024-26	31	713
2027-29	24	552
2030	21	483



HFC/HFO & Sunlight forms TFA

(Tri Fluoroacetic Acid)

And/or new even stronger greenhouse gases

R1234yf	100% TFA
R1234ze	~10% TFA
R134a	~20% TFA

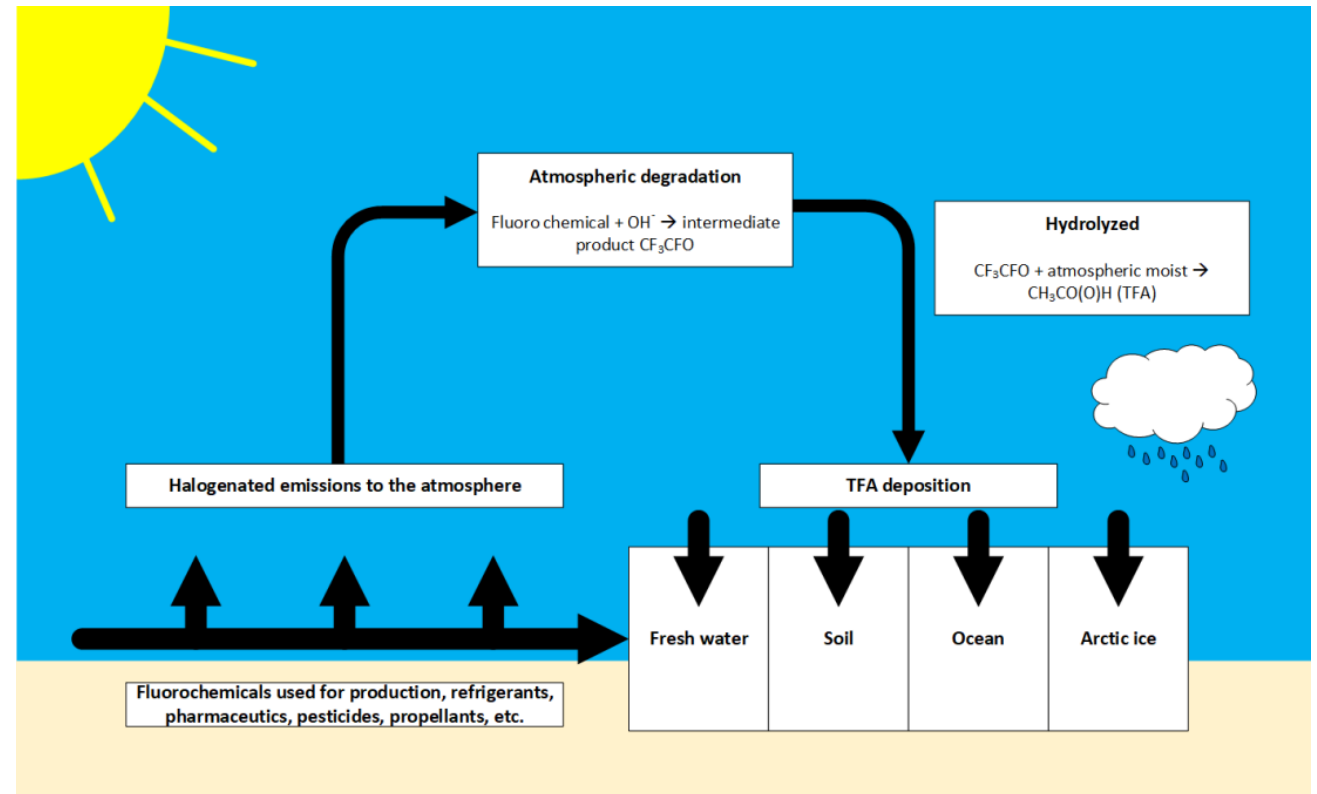
R1234ze is low GWP & TFA, but due to photodissociation in the atmosphere it form ~10% of strong greenhouse gas R23.

(HFC R23, GWP 14 800)

Result is equal or stronger impact to global warming compared to high GWP refrigerant.

Please note,

Research is ongoing so many uncertainties and still much to learn as of today



HFO transform to foam from Polymerisation



Figur 1: Bild av glasburk med polymeriserad HFO1234yf (?). Skummet bildades när en slang från en köldmedieflaska med R513A riktades ner i burken och flaskan öppnades kort från vätskesidan.



Polymerisering av HFO, ett problem att räkna med?

För någon månad sedan fick vi till KTH från en industrikontakt en köldmediecyliinder innehållande R513A. Detta är ju en blandning bestående av 44% HFC-134a och 56% HFO1234yf. Problemet med just denna cylinder var att den gett ilfrån sig ett vitt skum som genast hårdnade i kontakt med luften, se Figur 1. Vi hade redan tidigare hört talas om att detta kan hända, men inte sett det själva, eller hört att det hänt i Sverige.

För att ta reda på vad skummet bestod av kontaktade vi kollegor på kemi-institutionen, specialiserade på polymerer. Polymerer är det vi i dagligt tal kallar plast, och processen då molekylerna i utgångsämnen för plasten slås ihop kallas polymerisering. Vår formodan var att köldmediet polymeriserat i flaskan, eller att något i flaskan gjorde att polymeriseringen startade när köldmediet släpptes ut. Kemisterna på

polymerteknologi höll med om att detta var en rimlig förklaring. Med deras terminologi är HFO1234yf "en omättad monomer som kan polymeriseras". En första analys av det skum som kom ur flaskan har nu genomförts och några slutsatser kan dras ur dessa.

Analysmetoden kallas FTIR och är en spektroskopisk metod med vilken de ingående molekylerna och molekylgrupperna i ett ämne kan fastställas. Samtidigt ger analysen besked om vilka tänkbara molekyler eller grupper som inte finns i provet. Provet resultatet erhålls i form av en kurva med toppar för vissa våglängder, och topparna motsvarar olika kemiska bindningar. I korhet konstaterades att provet sannolikt innehöll kol-fluor-bindningar och mindre mängder kol-väte bindningar, vilket stämmer med HFO1234yf, men däremot inga kol-kol dubbelbindningar som normalt finns i HFO1234yf. Den preliminära slutsatsen är därför att skummet består av polymeriserat HFO1234yf.

Att kolkedjor med dubbelbindning kan resultera i polymerisering är ingen överraskning. I sökandet efter nya köldmedier som ersättning för CFC fanns även HFOer med på listan över möjliga alternativ. Dock avfärdades dessa eftersom man bedömde att dubbelbindningarna skulle innebära att molekylerna inte var tillräckligt stabila. Senare, när HFC skulle ersättas, sökte man molekyler som hade kort livslängd i atmosfären och därmed lågt GWP. (GWP har ju en tradition räknats som den effekt på den globala uppvärmningen som ämnet har under en period av 100 år, jämfört med koldioxid. Ett ämne som snabbt sönderdelas får då ett lågt GWP som medelvärde under denna tidsperiod). HFOer blev då åter intressanta alternativ, om stabiliteten kunde visas vara tillräckligt god. I de flesta fall har det också visat sig fungera. HFO1234yf är ju standard i de flesta nya bilars AC system i Europa sedan snart tio år.

Detta är dock inte första gången som problem med polymerisering rapporteras. I den vetenskapliga litteraturen finns ett antal artiklar som beskriver detta, och även tänkbara orsaker. I en artikel (Leehey & Kujak, 2023) anges att polymeriseringen i ett fall sannolikt berodde på läckage av peroxid från packningsmaterial. En annan artikel beskriver att polymerisering förekommit vid tester av köldmedium,



Figur 1: Bild av glasburk med polymeriserad HFO1234yf (?). Skummet bildades när en slang från en köldmedieflaska med R513A riktades ner i burken och flaskan öppnades kort från vätskesidan.

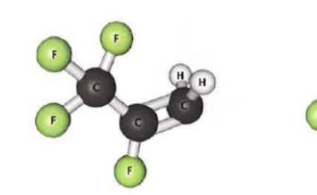
utan att föreslå någon orsak (McLinden & Perkins, 2023). Mer detaljerad information om problemet finns i ett tekniskt meddelande från Mahle (Mahle, 2023). Där sägs att orsaken inte är klar, men att fukt och hög temperatur sannolikt är orsaken till polymeriseringen. Man skriver också att ventilen på flaskan ska öppnas försiktigt när manometerstället ansluts eftersom hårt tryckstegring kan ge polymerisering. Vidare ska slangar och packningar som innehåller peroxider inte användas och köldmedier ska tas från tillförlitliga källor.

Generellt kan sägas att polymerisering oftast startas i närvaro av en katalysator, dvs ett ämne som påskyndar en kemisk reaktion utan att själv förbrukas. Ämnen som normalt används som katalysatorer för polymerer finns inte i köldmediesystem eller köldmedieflaskor. Vad som orsakar polymeriseringen i dessa fall är inte helt utrett. Tänkbara ämnen skulle kunna vara någon beståndsdel i oljan, någon komponent (t.ex. peroxid) som lösörs från packningsmaterial (Leehey & Kujak, 2023) eller möjligen bara fukt. Reaktionen behöver heller inte gå så långt som i Figur 1. Mindre antal sammankopplade molekyler kallas oligomerisering (Figur 2), och sådana molekyl-komplex kommer inte att lösgasas utan samlas sannolikt i kompressoroljan.

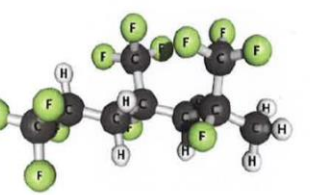
Det bör också påpekas att polymerisering är inte den enda kemiska reaktion som omnämns i litteraturen när det gäller HFO. Dubbelbindningen gör dessa inherent instabila och även andra reaktioner kan förekomma. Dessa kan påverka sammansättningen av köldmediet/blandningen, men är kanske inte lika uppenbara som i fallet med bildandet av fast polymer-skum.

Chemours, som tillverkar R513A, har naturligtvis också utrett kompatibiliteten med metaller och polymerer. Resultaten finns tillgängliga på nätet (Chemours, 2017). Inget nämns här om polymerisering och stabiliteten i alla genomförda tester anges som god. Dock nämns att köldmediecyliinder aldrig får utsättas för temperaturer över 52°C.

Vi kommer att fortsätta utreda orsakerna till polymerisering av HFO-köldmedier och är intresserade av att få del av alla erfarenheter ni läsnare har, där ni misstänker polymerisering eller där köldmediet har uppfört sig ovanligt. På institutionen för Energiteknik har vi tillgång till gaskromatograf, vilket är ett bra redskap för identifiering av köldmedier, men vi samarbetar också med kemi-institutionen och kan få hjälp därifrån med vidare analyser och med att tolka resultaten.



Figur 2: Vänster: HFO1234yf,



höger oligomerisering av HFO1234yf, tre sammankopplade molekyler

Referenser:

Chemours. (2017). *Opteon™ XP Refrigerants- Properties, Uses, Storage and Handling*. Hämtat från <https://www.opteon.com/fr/-/media/files/opteon/opteon-xp10-xp40-xp44-push-bulletin.pdf?rev=6c27a8d-1816470098b140543cc13b25>

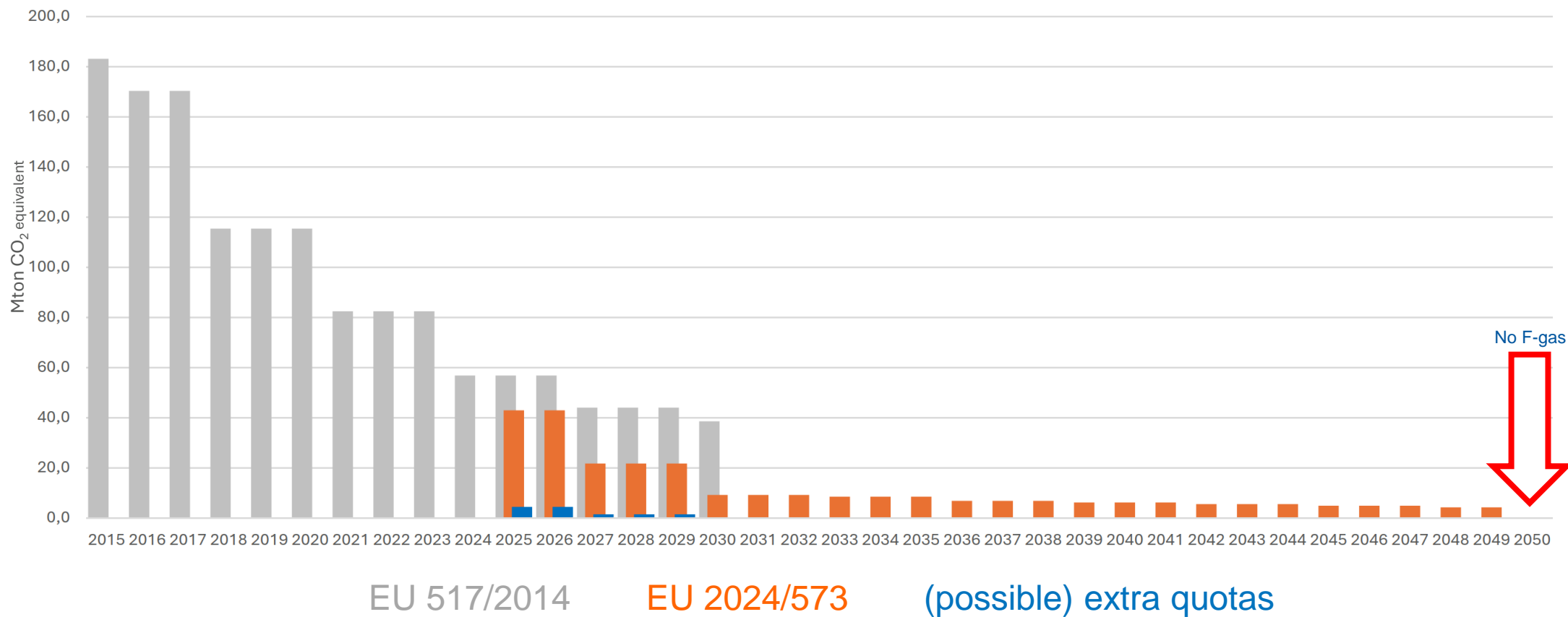
Kujak, S., & Leehey, M. (2023). *Chemical stability investigation of halocolefin refrigerants and Science and Technology for the Built Environment*. La Crosse, USA. doi:10.1080/23744731.2023.2253085

Leehey, M., & Kujak, S. (2023). *Chemical stability of HFO and HCFO olefin refrigerants and their potential mechanistic breakdown pathways*. International Congress of Refrigeration. Paris: International Institute of Refrigeration. doi:10.18462/iir.vcr.2023.0356

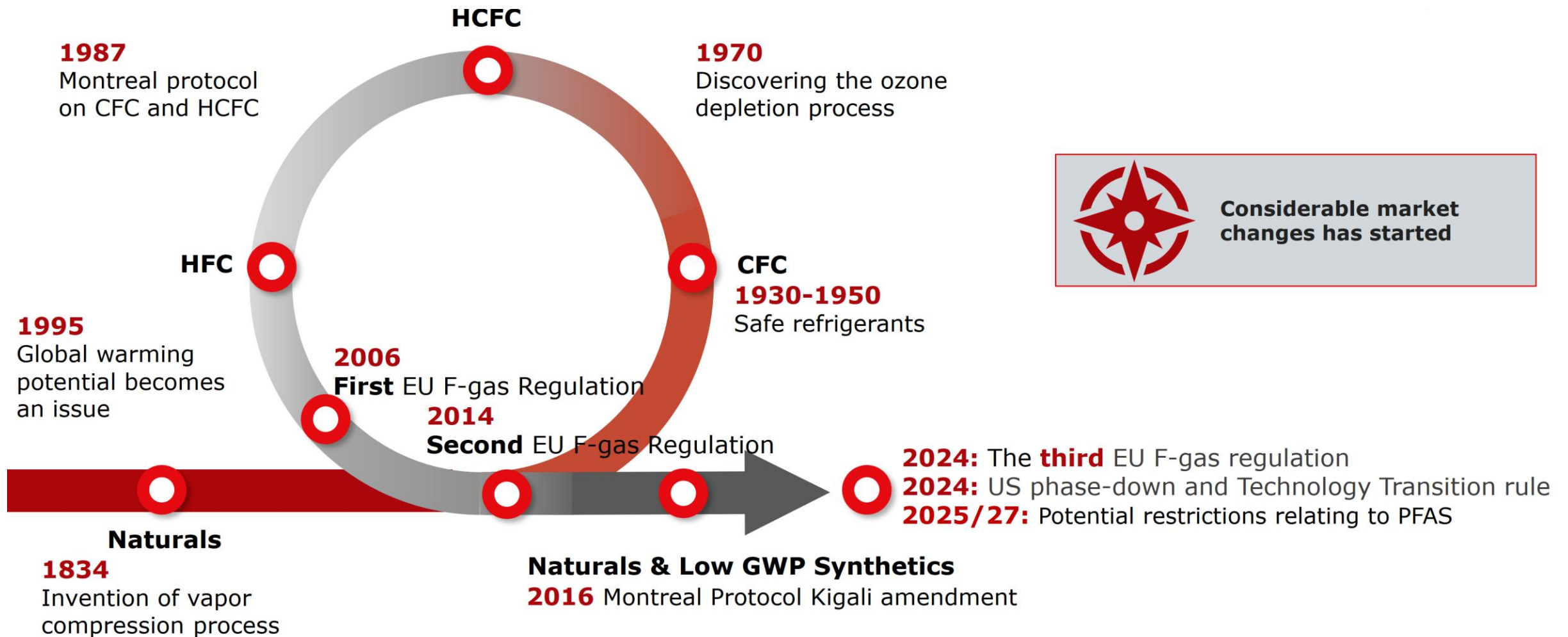
Mahle. (2023). *Issue no.0 5/2023, Polymerization of refrigerant R1234yf*. Hämtat från https://www.mahle-af-termarket.com/media/media-global-6-europa/products-and-services/technical_messages/technical_messages/2023/technical_messages_05-2023_en.pdf

McLinden, M. O., & Perkins, R. A. (2023). *A Dual-Path Pulse-Echo Instrument for Liquid-Phase Speed of Sound and Measurements on p-Xylene and Four Halogenated Olefin Refrigerants [R1234yf, R1234ze(E), R1233zd(E), and R1336mzzz(Z)]*. Ind Chem Eng Res, 62, 12381–12406. doi:10.1021/acs.incr.3c01720

EU 517/2014 vs EU 2024/573 Phase out of CO₂ quotas



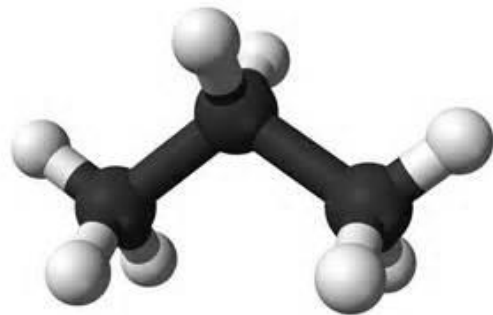
Almost 200 years of refrigerants **Back to start**



The 3 most common natural refrigerants

Multi-purpose
Flammable

<500kW



R290 (C₃H₈)
Propane

Multi-purpose
High pressure

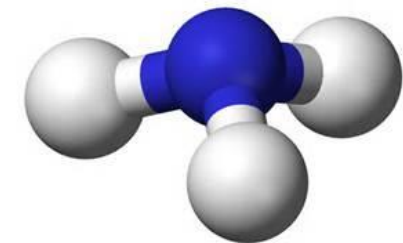
1kW – 5MW



R744 (CO₂)
Carbon dioxide

Industrial/Process
Poisonous

>1MW



R717 (NH₃)
Ammonia

Since Multi-purpose, not flammable nor poisonous,
use of CO₂ as refrigerant increase dramatically.

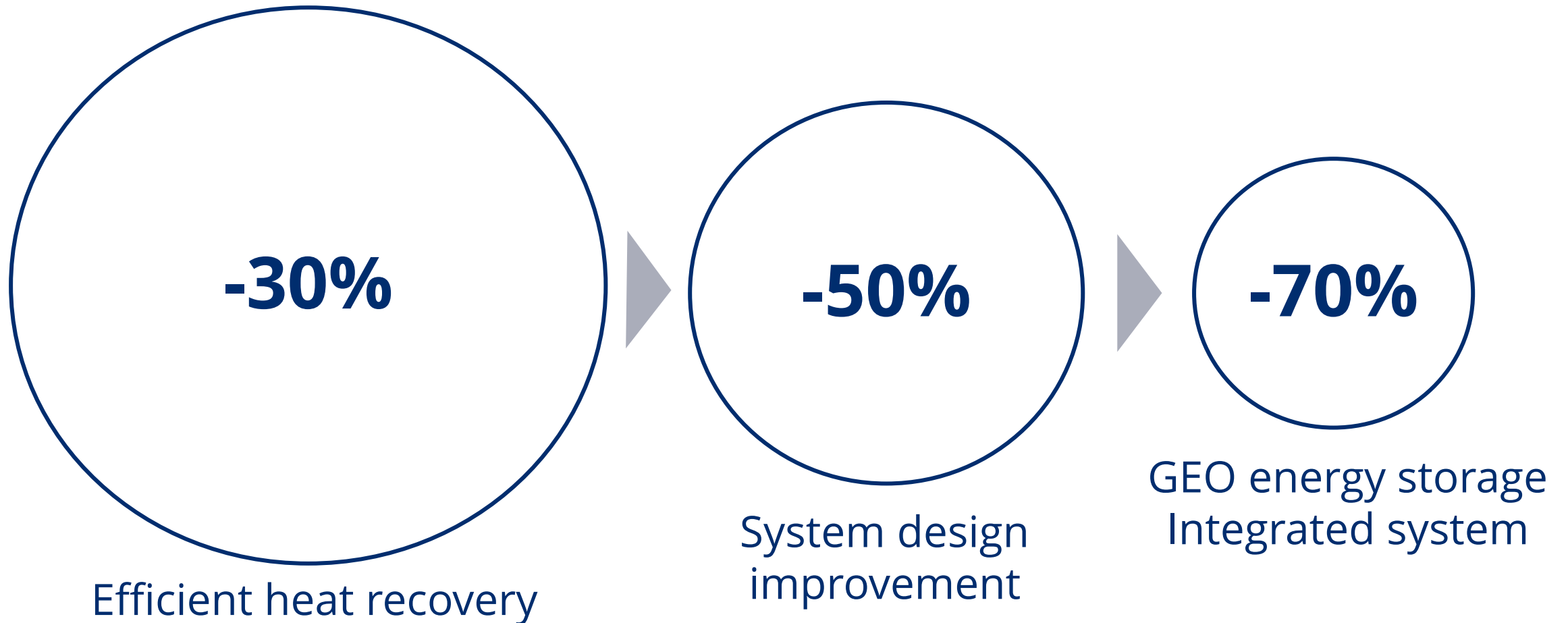
Supermarkets started 15 years ago.



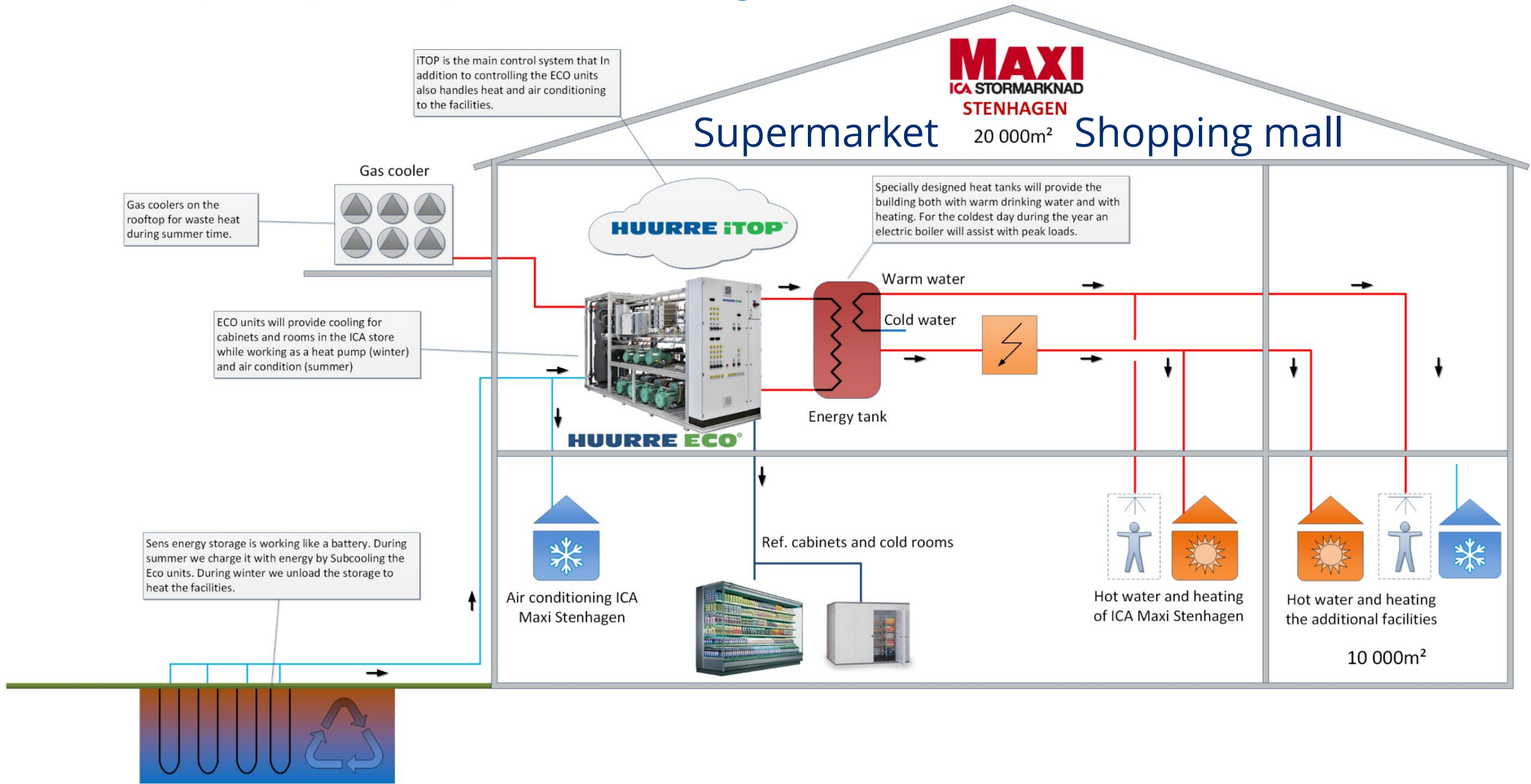
R744 (CO₂)
Carbon dioxide

The 3 generations of CO₂ refrigeration systems for supermarkets over 15 years.

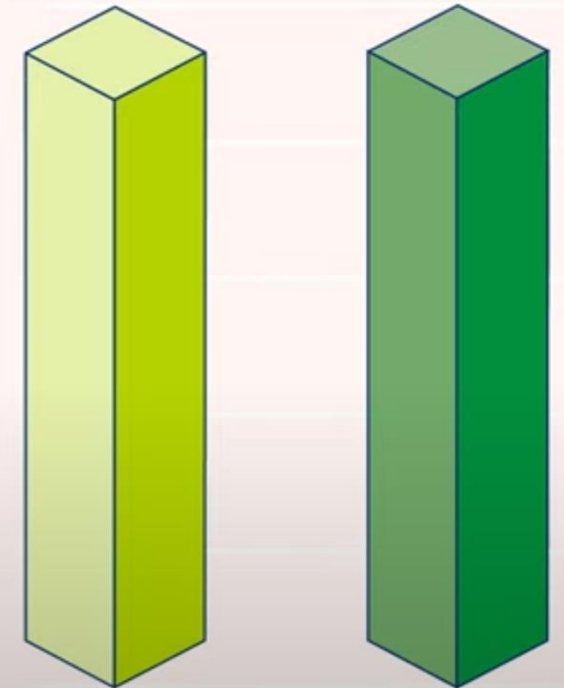
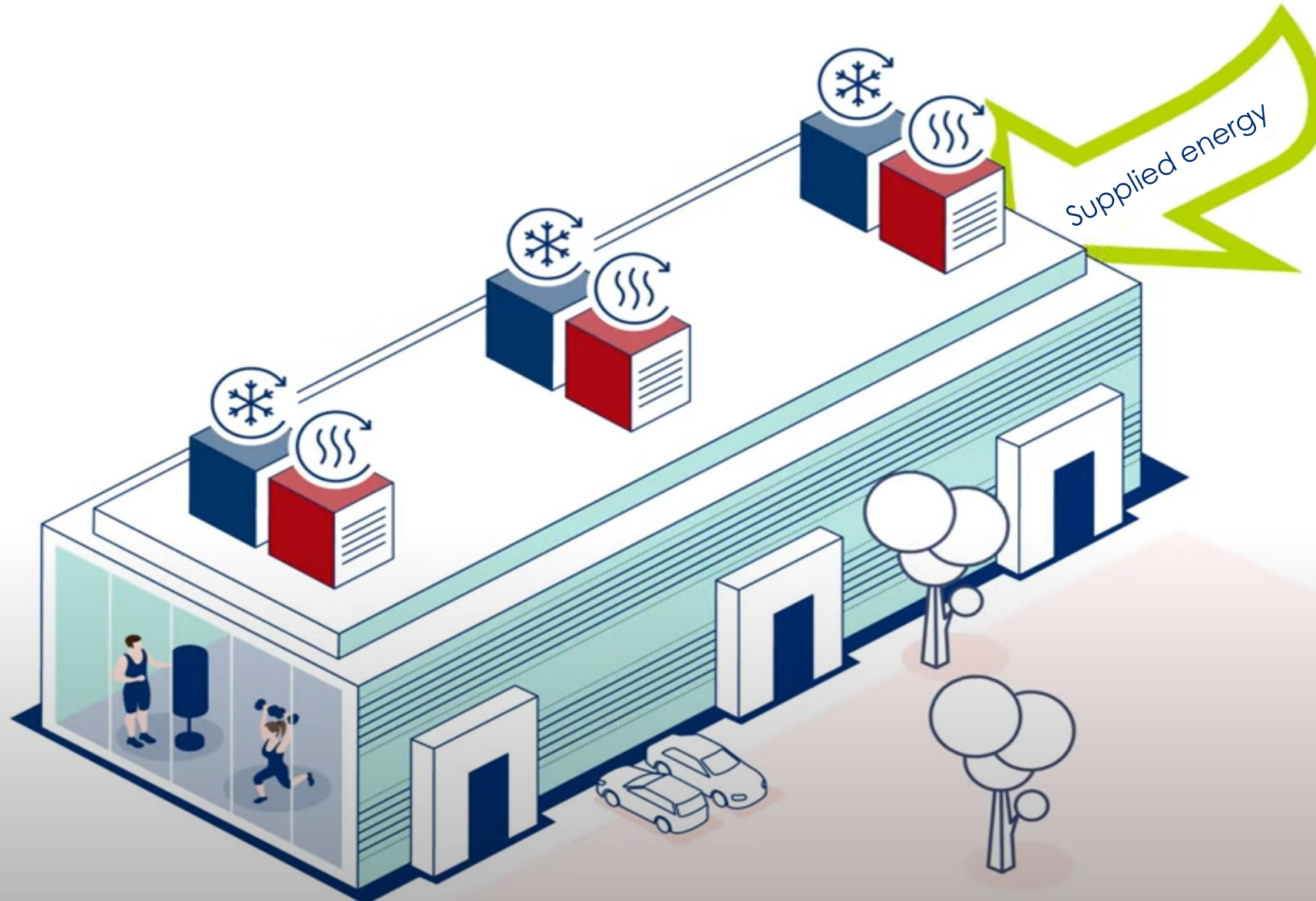
Energy consumption compared to HFC/HCFC/HFO.



Integrated system with refrigeration, air condition & heat pump for space heating and sanitary water

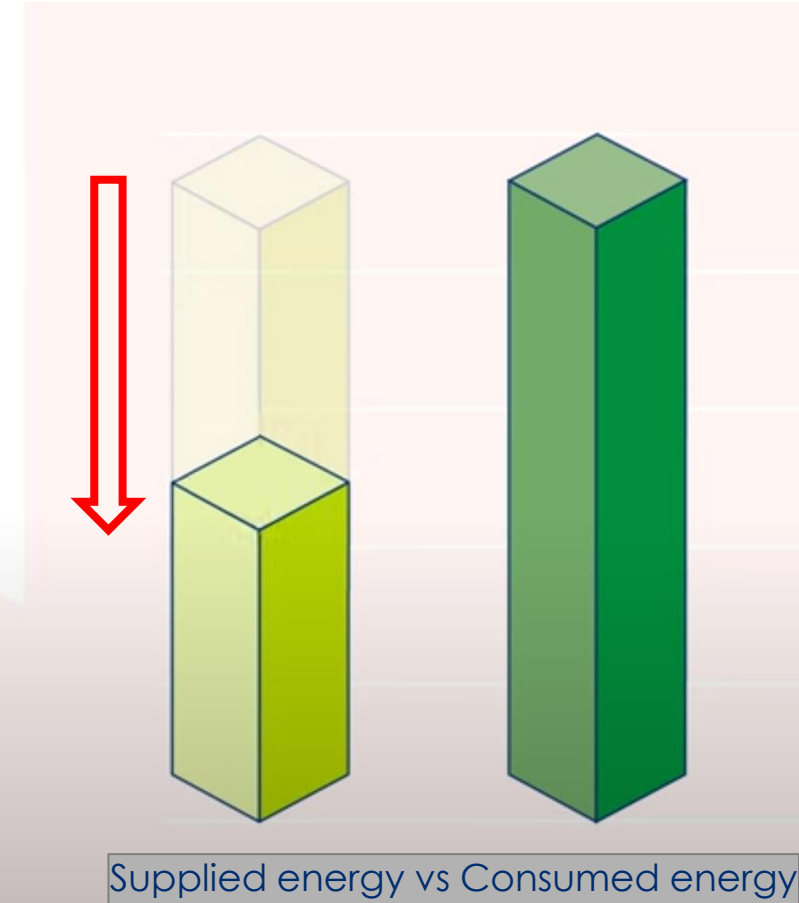
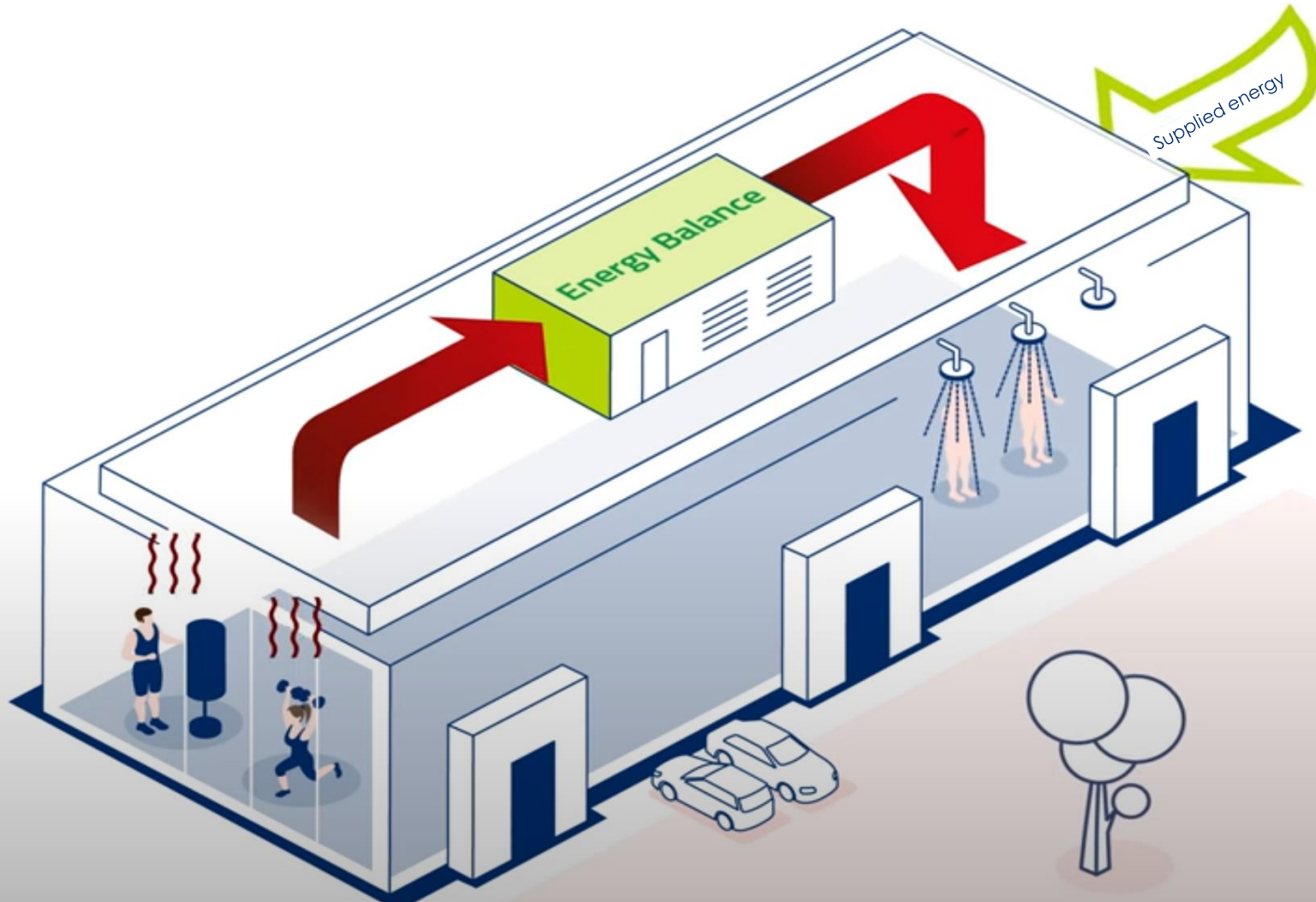


Traditional Boiler and/or HFC/HFO installation with separated systems for heating and cooling



Supplied energy vs Consumed energy

Natural refrigerant integrated system for heating and cooling, reducing the supplied energy



Supplied energy vs Consumed energy

✦ ...another interesting case study



- <http://www.scribo.se/industribyggnaden-i-kvarteret-fjalar>
- 3000m² with Offices, Gym, Restaurant

> ...and the energy performances

Building energy consumption (before new reversible CO₂ heatpump)

- Heating (district heating) 221MWh
- Cooling (electricity) 13,5MWh

Building energy use with new reversible CO₂ heatpump

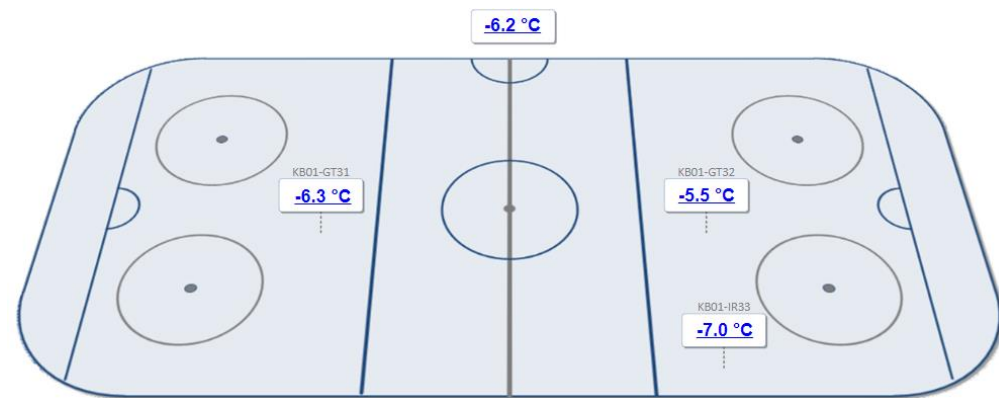
- Heating/Cooling (electricity) 71,1MWh

So, summary for energy consumption annually is

Before reversible CO ₂ HP	234,5MWh
With reversible CO ₂ HP	71,1MWh
Reduction	70%



Ice skate arena, gas station, professional kitchen etc...



Ice Rink B control

Running requirements

Main Switch On

State

Match

Temperature Rink B GT14	-5.20 °C
Temperature Rink B GT15	-4.70 °C
Ice Rink B Setpoint	-7.0 °C



Also, mobile/transport sector follow quickly with Cars, Trucks, Trains, Ships...



Credits: ATMosphere

Volkswagen Plans to Convert All Battery Electric Vehicles to R744 by 2030

VW said it plans to move to the 'PFAS-free' refrigerant as quickly as possible 'according to technical feasibility.'

Thomas Trevisan February 9, 2024 Europe, Mobile Air Conditioning  

In a public comment submitted regarding the European PFAS Restriction Proposal, the Volkswagen Group stated that it plans to convert all mobile air conditioning heat pumps in its battery electric vehicles (BEV) models to CO₂ (R744) by 2030.

"According to our objective towards environmentally friendly transportation we want to focus on our growing fleet of BEV[s,] which will be converted as quickly as possible according to technical feasibility towards PFAS-free refrigerant R744," explained the position paper.

Volkswagen already equips some of its BEVs with R744 heat pumps, namely its I.D. models. The automaker touts the efficiency gains offered by heat pumps and the low climate impact of R744 compared to fluorinated refrigerants.

Newsletter



Sign up to our newsletter

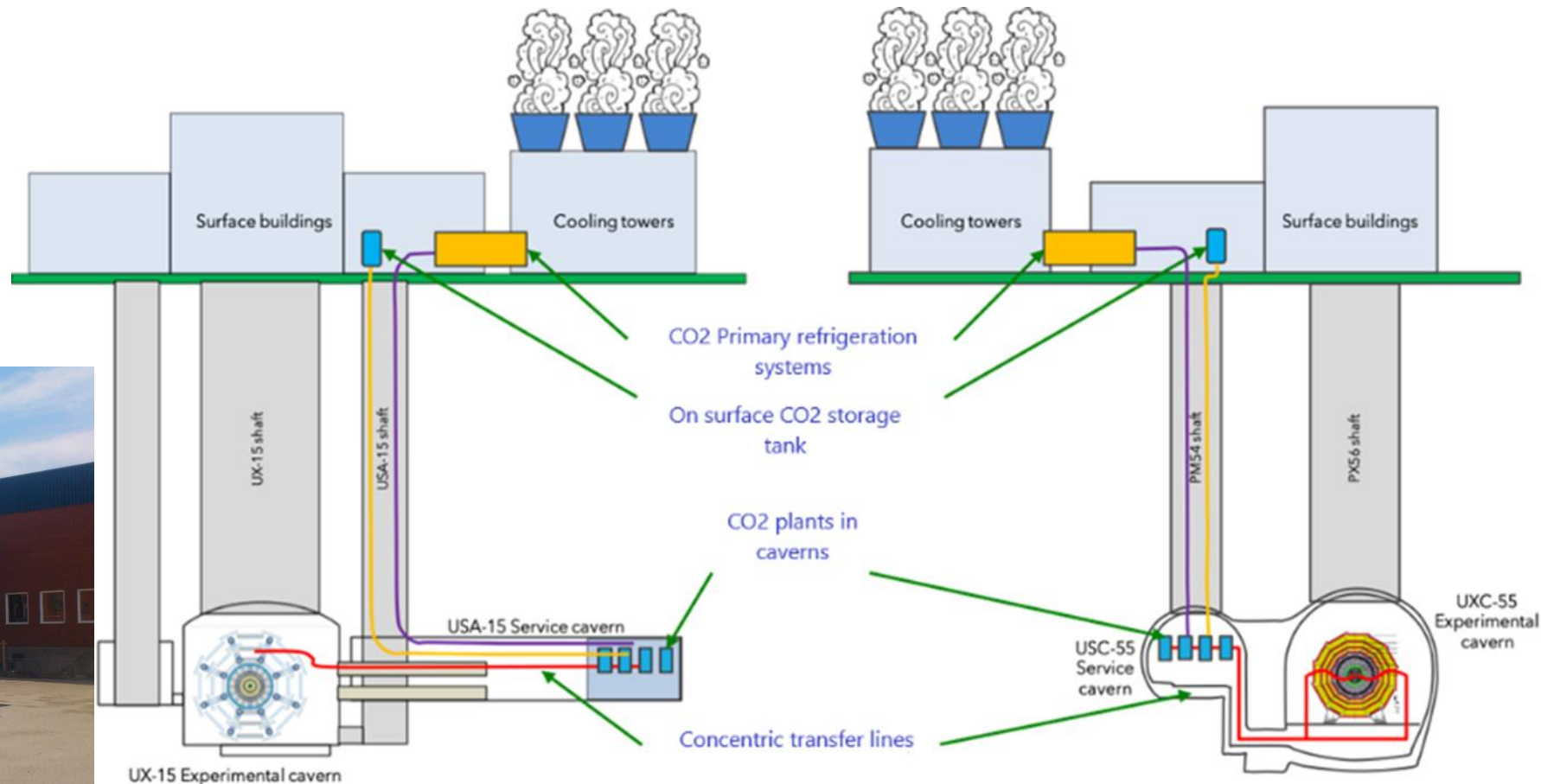
Get the latest products, news and analysis about natural refrigerants, cooling and heating solutions.



Test unit, supplied in container autumn 2021 to CERN (Schweiz) for upgrade of ATLAS & CMS



*“Supply liquid CO₂ below -45°C to detectors
Evaporation temperature @-53°C in cavern”*



Back to start: **Natural refrigerants**

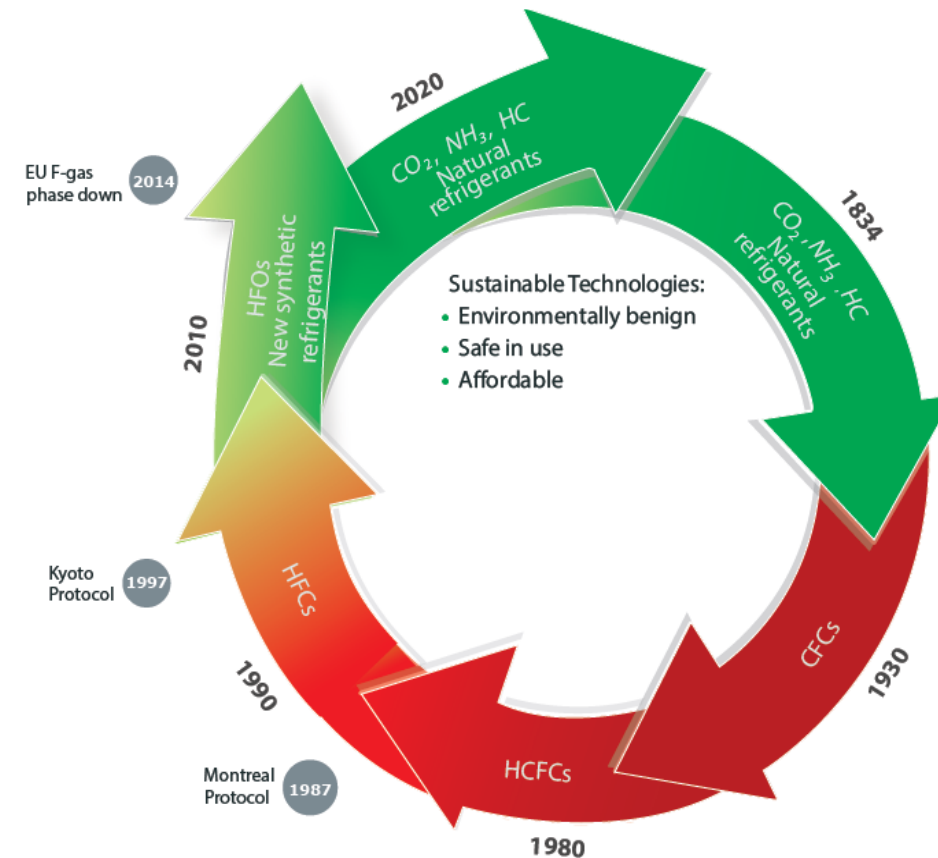
Sustainable
Efficient
Safe

✓ **Lower annual energy consumption**

(especially with integrated system design)

✓ **Reduced climate impact**

✓ **Contribute to futureproof business**



Fredrik Strengbohm

Technical Manager

Caverion Sverige AB

Mobile +46 70 944 97 16

Support +46 20 50 40 50

Stensborgsgatan 4, SE-721 32 Västerås

fredrik.strengbohm@caverion.com

Caverion
Building Performance



Thank you!