

Polymerisering av HFO, ett problem att räkna med?

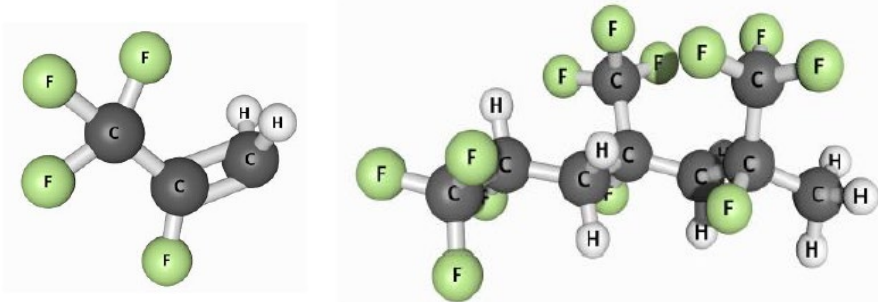


Figur 1: Bild av glasburk med polymeriserad HFO1234yf (?). Skummet bildades när en slang från en köldmedieflaska med R513A riktades ner i burken och flaskan öppnades kort från vätskesidan.

För någon månad sedan fick vi till KTH från en industrikontakt en köldmediecylder innehållande R513A. Detta är ju en blandning bestående av 44% HFC-134a och 56% HFO1234yf. Problemet med just denna cylder var att den gett ifrån 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 förmodan 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 HFO_{1234yf} ”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. Provresultatet erhålls i form av en kurva med toppar för vissa våglängder, och topparna motsvarar olika kemiska bindningar. I korthet konstaterades att provet sannolikt innehöll kol-fluor-bindningar och mindre mängder kol-väte bindningar, vilket stämmer med HFO_{1234yf}, men däremot inga kol-kol dubbelbindningar som normalt finns i HFO_{1234yf}. Den preliminära slutsatsen är därför att skummet består av polymeriserat HFO_{1234yf}.



Figur 2: Vänster: HFO_{1234yf}, höger oligomerisering av HFO_{1234yf}, tre sammankopplade molekyler

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 molekylen inte var tillräckligt stabil. Senare, när HFC skulle ersättas, sökte man molekyler som hade kort livslängd i atmosfären och därmed lågt GWP. (GWP har ju av 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. HFO_{1234yf} är ju standard i de flesta nya bilar 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, 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 häftig 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 lösgörs 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 förgasas 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 köldmediecyllindrar aldrig får utsättas för temperaturer över 52C.

Vi kommer att fortsätta utreda orsakerna till polymerisering av HFO-köldmedier och är intresserade av att få del av alla erfarenheter ni läsare har, där ni misstänker polymerisering eller där köldmediet har uppfört sig oväntat. 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.

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=6cc7ae8d1816470098b140543cc13b25>
- Kujak, S., & Leehey, M. (2023). Chemical stability investigation of haloolefin 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.icr.2023.0356
- Mahle. (2023). *Issue no.0 5/2023, Polymerization of refrigerant R1234yf*. Hämtat från https://www.mahle-aftermarket.com/media/media-global-&-europe/products-and-services/technical_messenger/tm_issues_2023/technical_messenger_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 R1336mzz(Z)]. *Ind Chem Eng Res*, 62, 12381–12406. doi:10.1021/acs.iecr.3c01720