

# Kølemidler i varmepumper og køleanlæg – hvor er vi på vej hen?

Tekniq webinar om kølemidler

21. september 2023

# Introduktion af Asbjørn



Asbjørn Vonsild  
Vonsild Consulting ApS  
E-mail: [Vonsild@Vonsild-consulting.com](mailto:Vonsild@Vonsild-consulting.com)  
Telefon: +45 2372 5559

## Speciale:

- Standarder og lovgivning indenfor **køle-**, **klima-** og **varmepumpeanlæg**.
- Brandbare kølemidler.

## Eksterne roller:

- Formand for **IEC/TC61D/SC61D**, styregruppen for **IEC 60335-2-40**.
- Medlem af **CEN/TC182/WG6** og **CEN/TC182**, arbejdsgruppen og styregruppen for **EN 378**.
- Medlem af **ISO/TC86/SC1/WG1** og **ISO/TC86/SC1**, arbejdsgruppen og styregruppen for **ISO 5149**.
- Formand for den danske spejlkomite for standarder til store kølesystemer (**s251**).
- Medlem af den danske spejlkomite for standarder til elektrisk apparater herunder mindre kølesystemer (**s561**).
- Medlem af **RTOC (Refrigerant Technical Options Committee)**, teknisk rådgivningsgruppe for Montreal Protokollen, og hovedforfatter på kapitlet om kølemiddelegenskaber.

# Kølemiddel historie

## Historie:

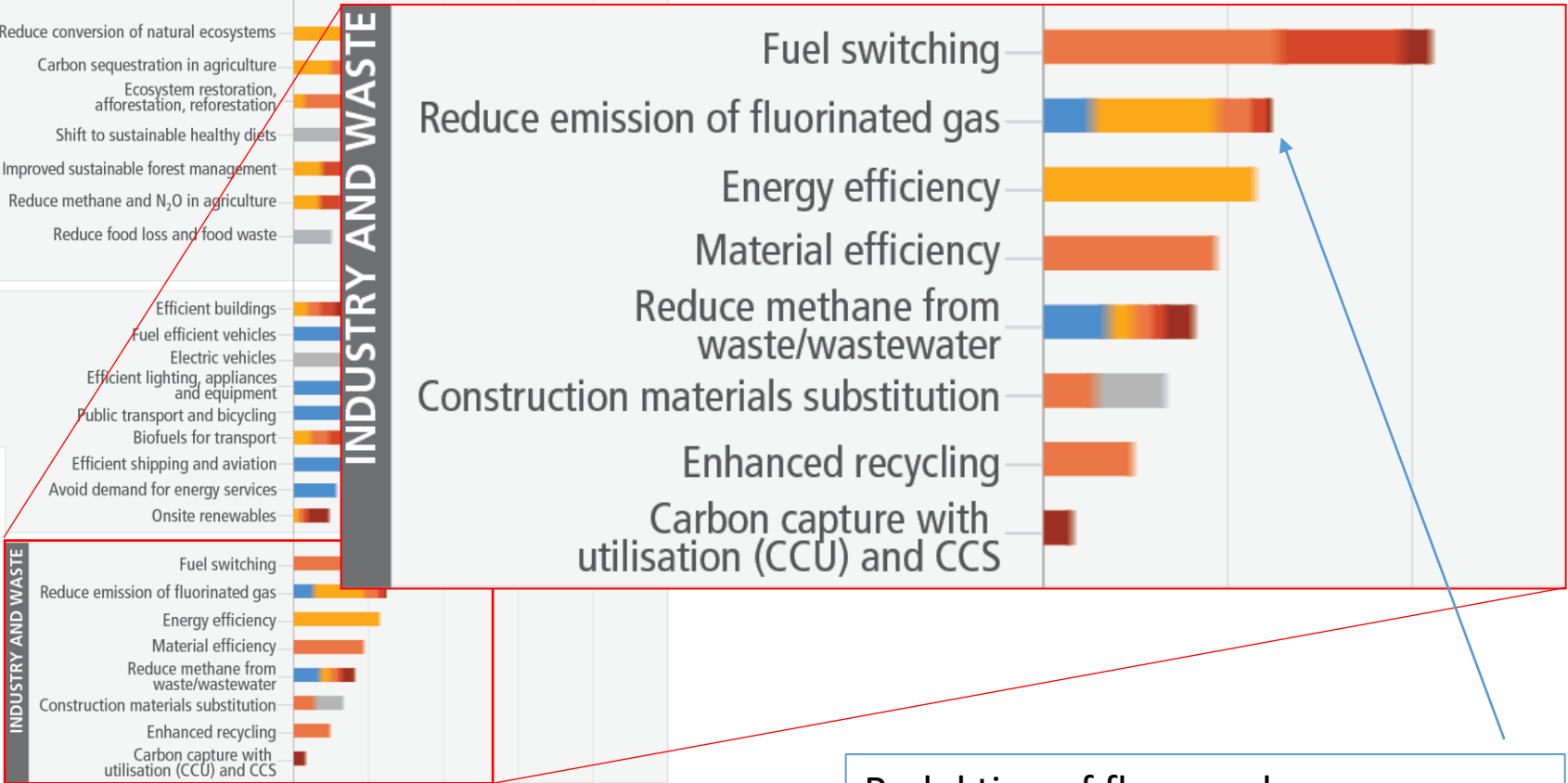
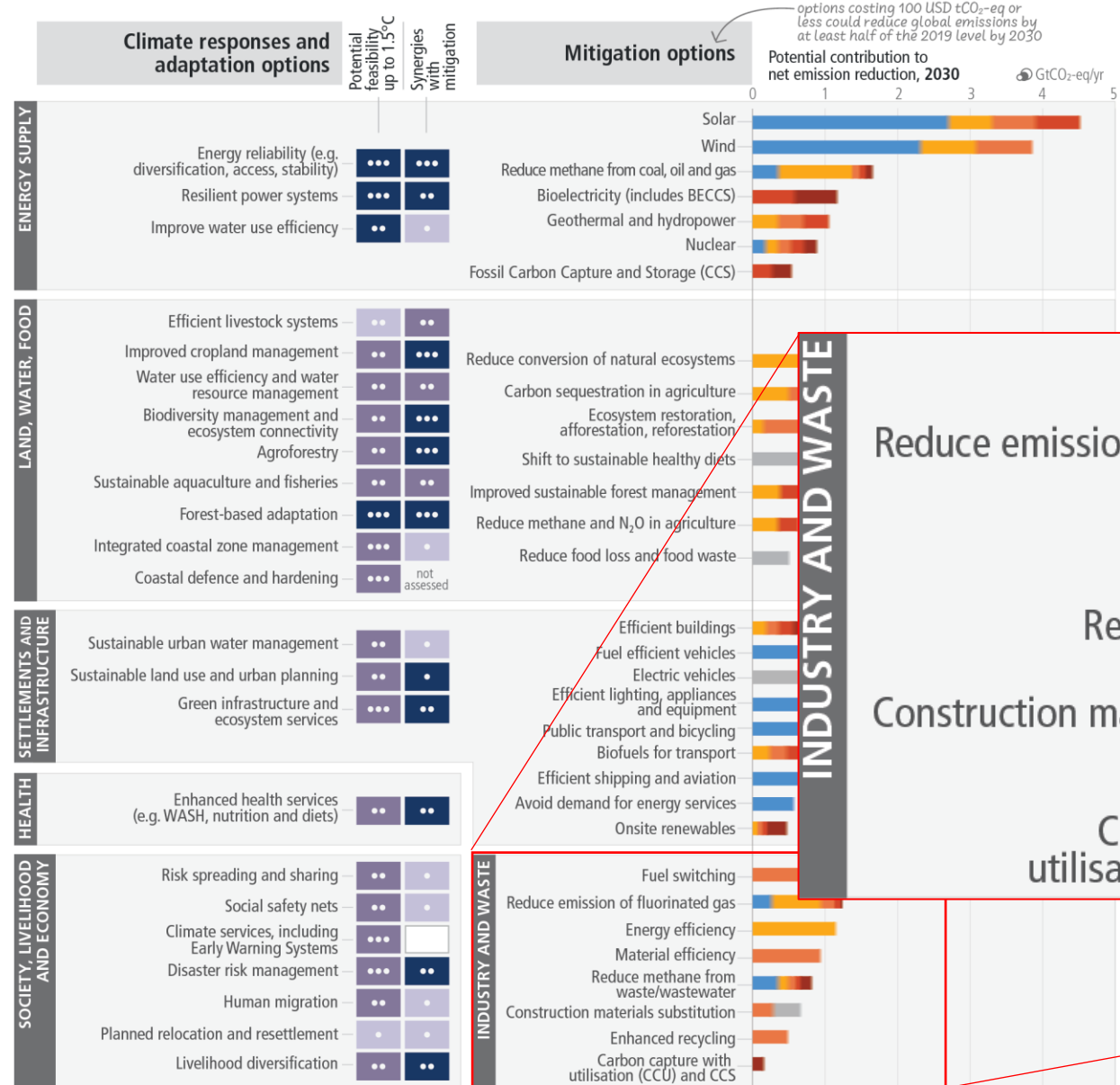
- **1830-1930** – alt der virkede, CO<sub>2</sub>, kulbrinter, NH<sub>3</sub>, vand, SO<sub>2</sub>, æter, myresyre, tetraklor, ...
- **1931-1990** – sikkerhedskølemidler, CFC (R11, R12, ...) og HCFC (R22, R123, ...)
- **1989-2010** – undgå ozonnedbrydning, HFC (R134a, R404A, R407C, R410A, ...)
- **2010-i dag** – undgå klimapåvirkning, HFO/HCFO (R1234yf, R1234ze(E), 1233zd(E)...), HFC/HFO blandinger (R448A, R449A, R454C, R513), “naturlige kølemidler” (CO<sub>2</sub>, kulbrinter, NH<sub>3</sub>, vand...)

## Hvad nu?

- **2023-????** – accelerere den grønne omstilling. Undgå PFAS? HFO/HCFO? “naturlige kølemidler” (CO<sub>2</sub>, kulbrinter, NH<sub>3</sub>, vand...)

## There are multiple opportunities for scaling up climate action

### a) Feasibility of climate responses and adaptation, and potential of mitigation options in the near-term



Reduktion af fluorerede gasser er vigtigere end f.eks. el-biler og A-kraft!

**Feasibility level and synergies with mitigation**

- High (dark blue), Medium (medium blue), Low (light blue), Insufficient evidence (white)

**Confidence level in potential feasibility and in synergies with mitigation**

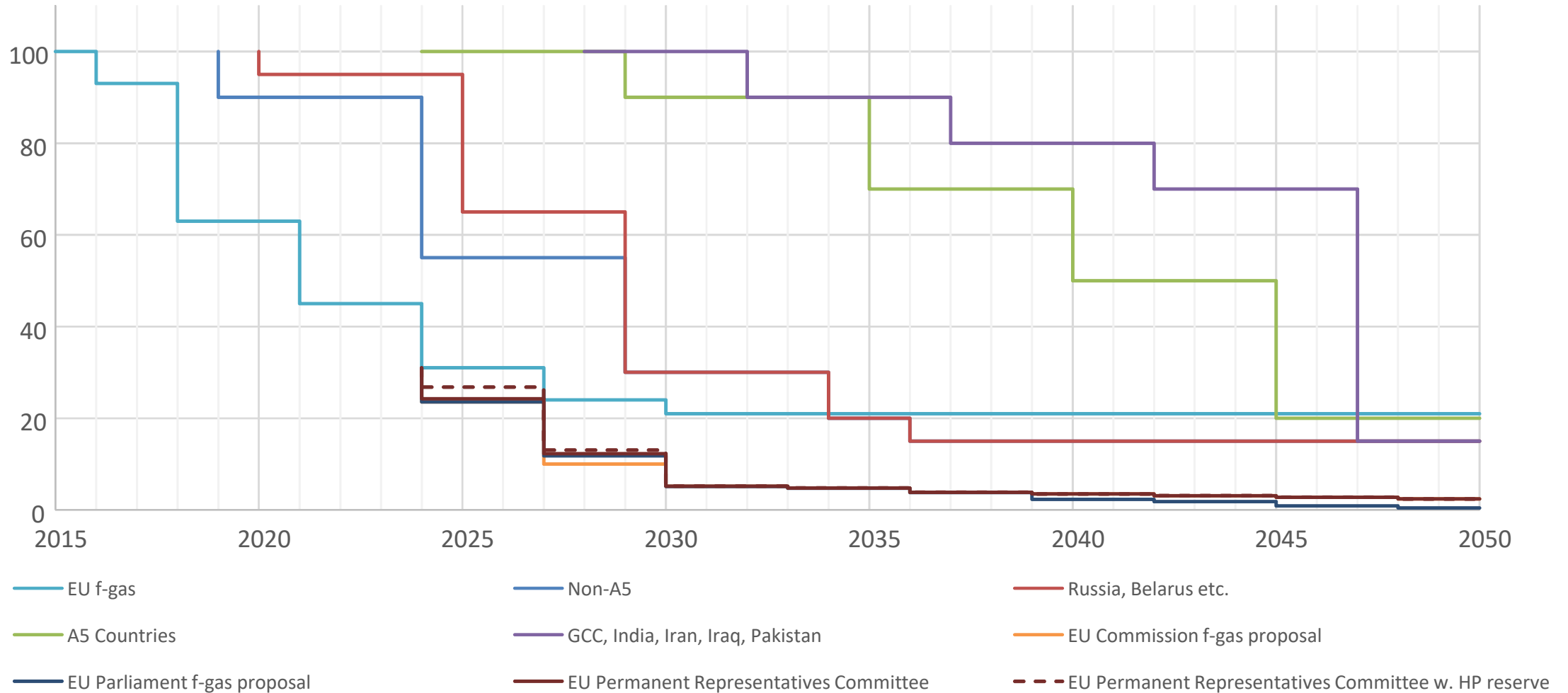
- High (three dots), Medium (two dots), Low (one dot)

**Net lifetime cost of options:**

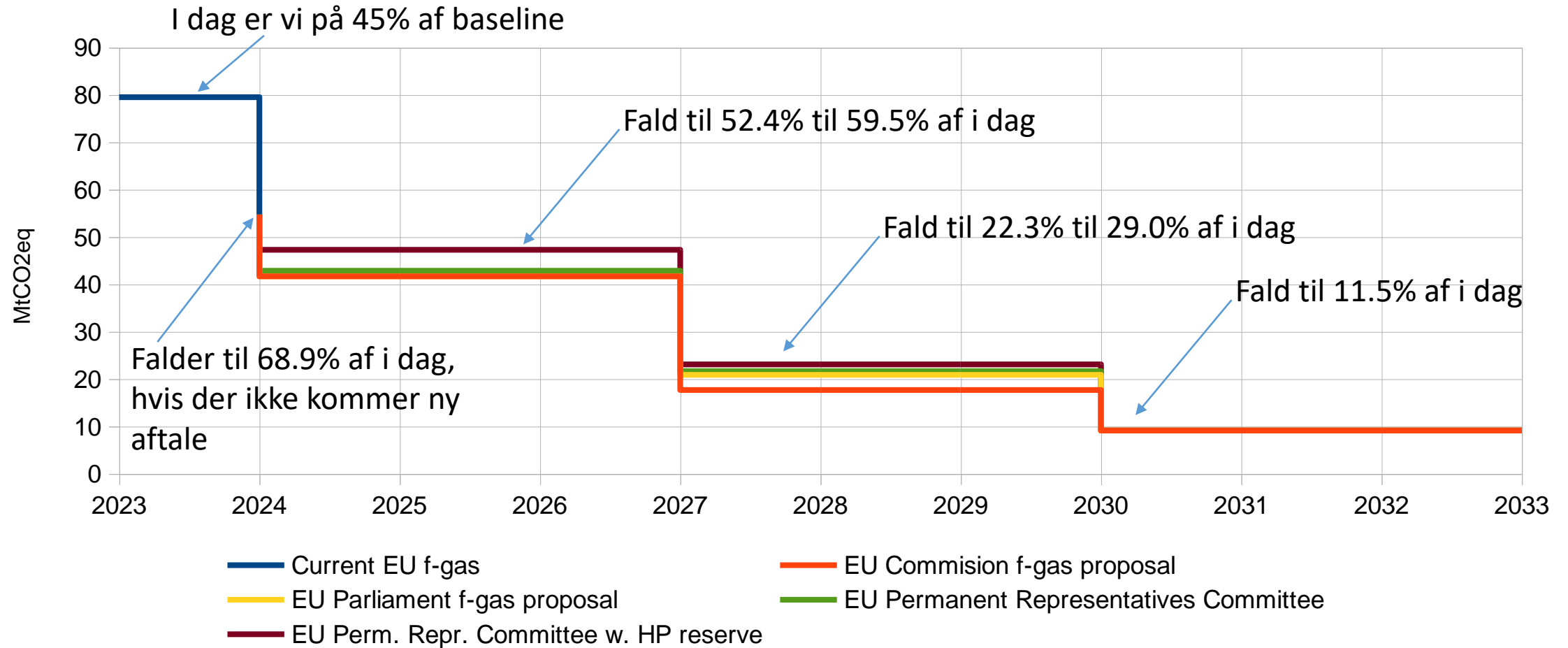
- Costs are lower than the reference (blue)
- 0-20 (USD per tCO<sub>2</sub>-eq) (yellow)
- 20-50 (USD per tCO<sub>2</sub>-eq) (orange)
- 50-100 (USD per tCO<sub>2</sub>-eq) (red)
- 100-200 (USD per tCO<sub>2</sub>-eq) (dark red)
- Cost not allocated due to high variability or lack of data (grey)

# Global nedfasning af HFC

EU F-Gas forordningen og Montreal protokollen med Kigali aftalen



# Zoom ind...



# Nedfasning er i CO<sub>2</sub> ækvivalenter

## Eksempel:

Med 1000 tCO<sub>2</sub>e (ton CO<sub>2</sub> ækvivalenter) kvoter kan man:

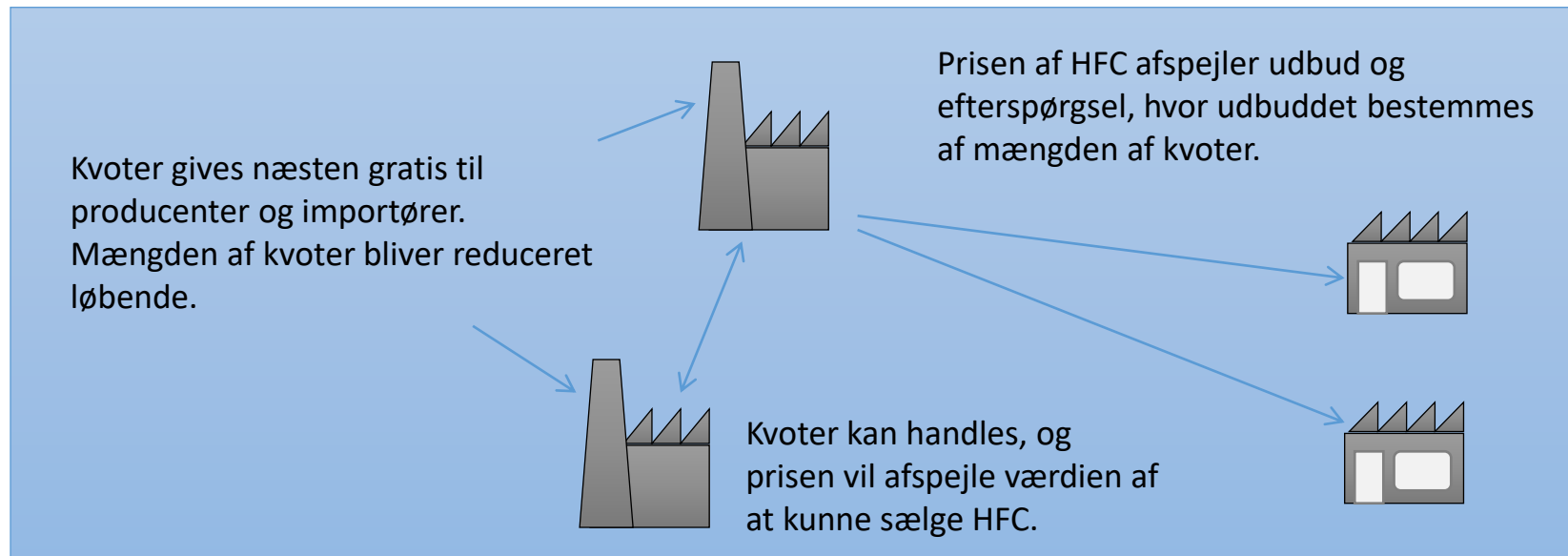
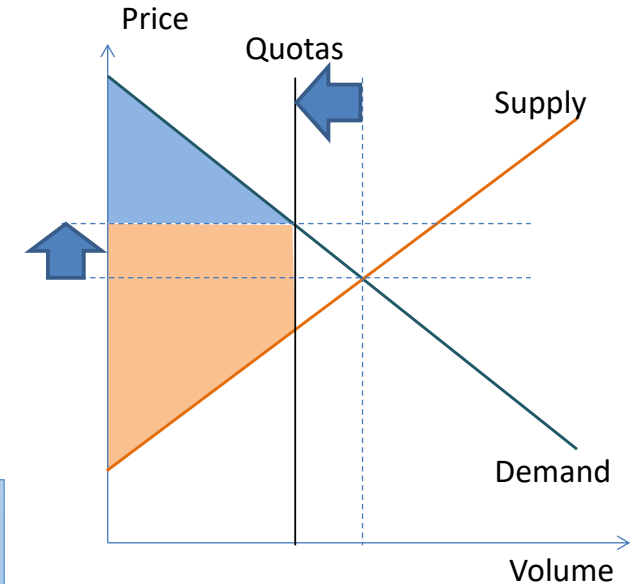
- R-410A har GWP 2087,5. Man kan importere  $1000/2087,5 = 0,479$  ton.
- R-32 har GWP 675. Man, kan importere  $1000/675 = 1,481$  ton.

## Antallet af kvoter

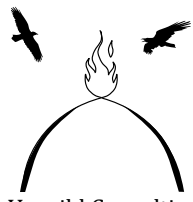
- Antal kvoter i 2015 var 183.1 millioner tCO<sub>2</sub>e
- Antal kvoter i 2023 er ca. 82 millioner tCO<sub>2</sub>e
- I 2024-26 er planen pt. ca. 56 millioner tCO<sub>2</sub>e, men forslagene foreslår 41.4 millioner tCO<sub>2</sub>e

# Kvotesystemet -> Prisstigning på HFC

- Nedfasningen styres med et kvotesystem
- Kvotesystemet giver faldende udbud af HFC
- Med mindre efterspørgslen falder lige så hurtigt (og hvorfor skulle den det), vil prisen stige



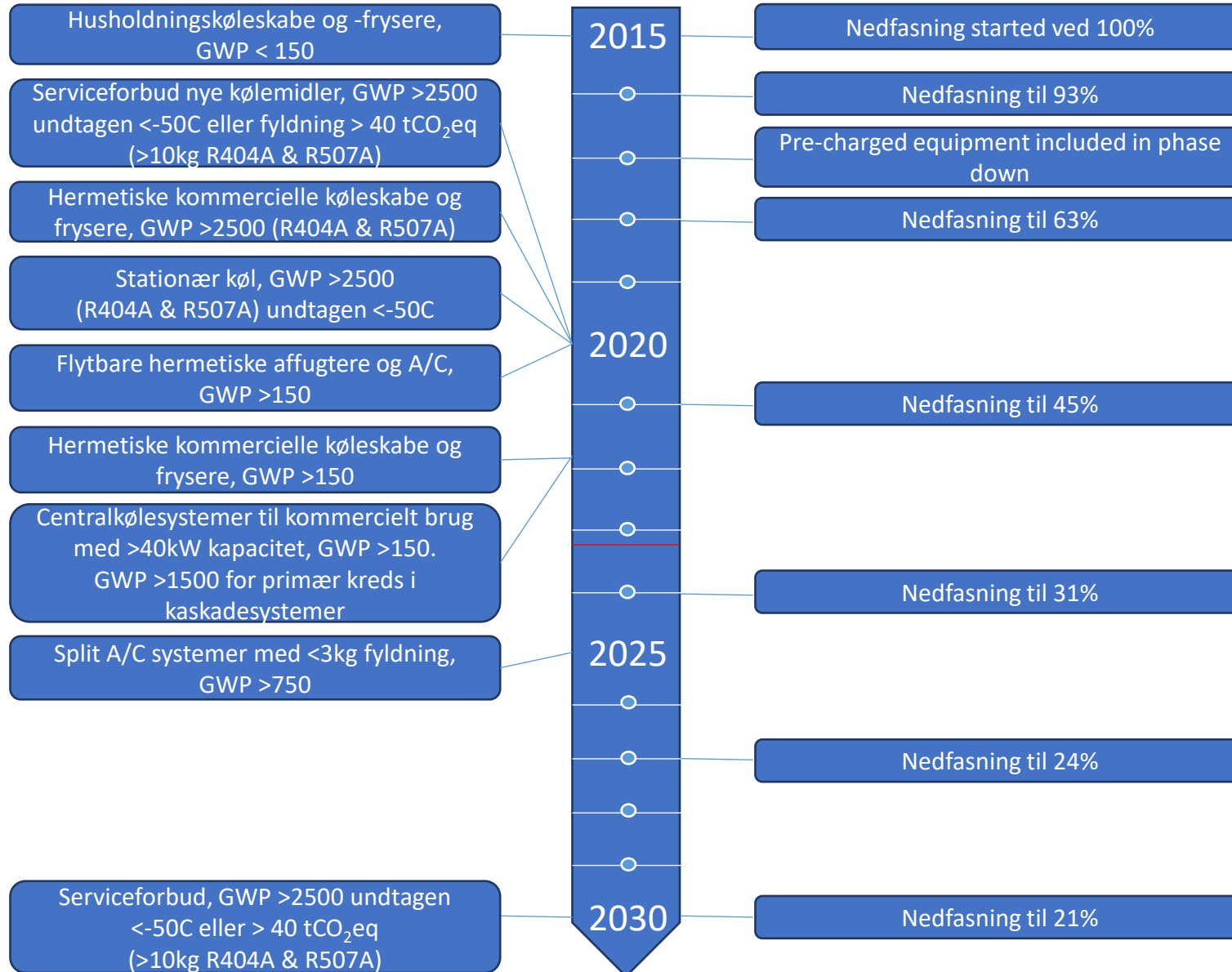




Vonsild Consulting

# EU F-gas forbud - nuværende

Bans



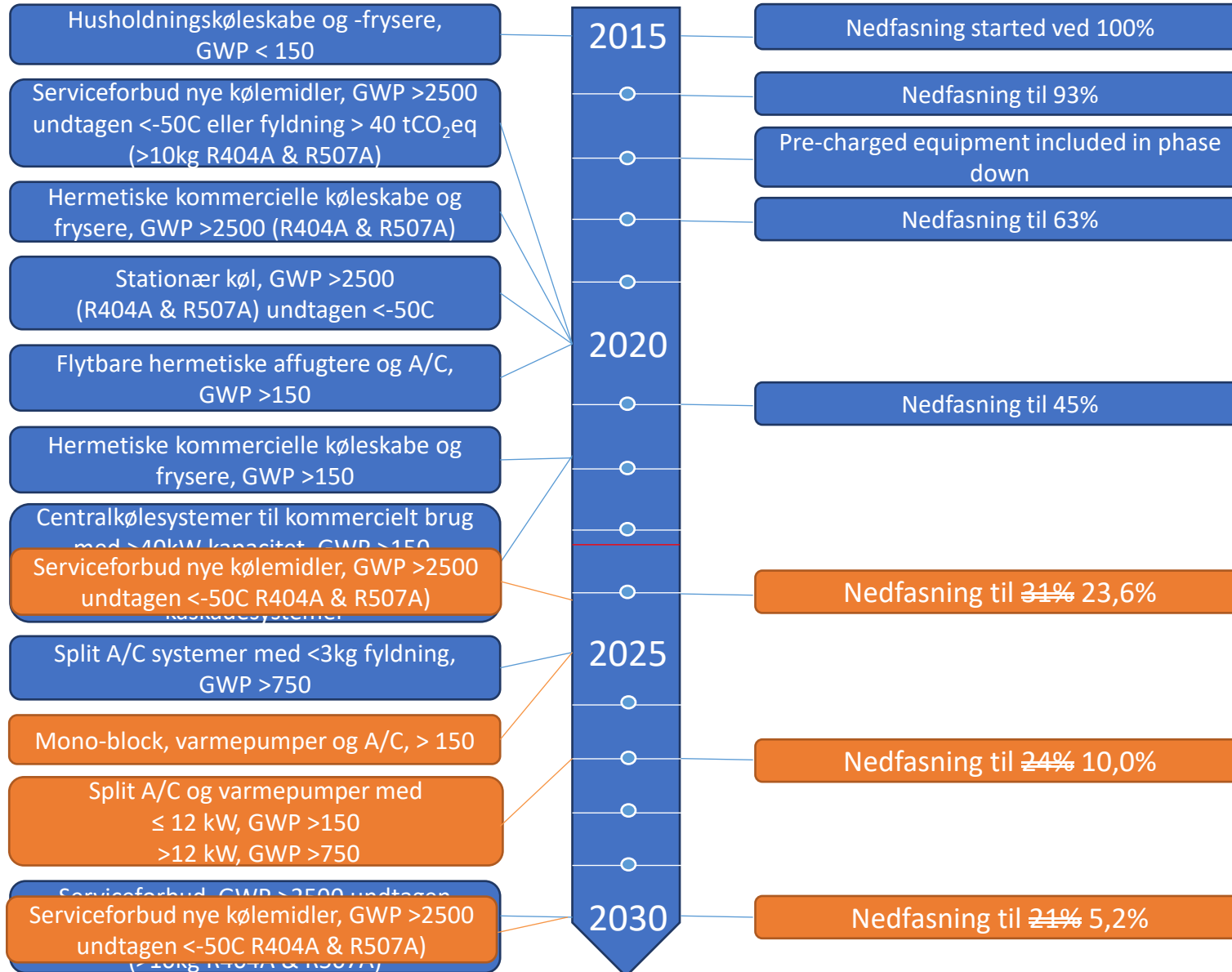
Phase down

EU F-gas Forordningen bruger et kvotesystem til nedfasning af HFC produktion og import.

Nedfasningen er kombineret med en række forbud, primært på nye anlæg.

# EU Kommissionens forslag (ikke komplet)

Bans



Phase down

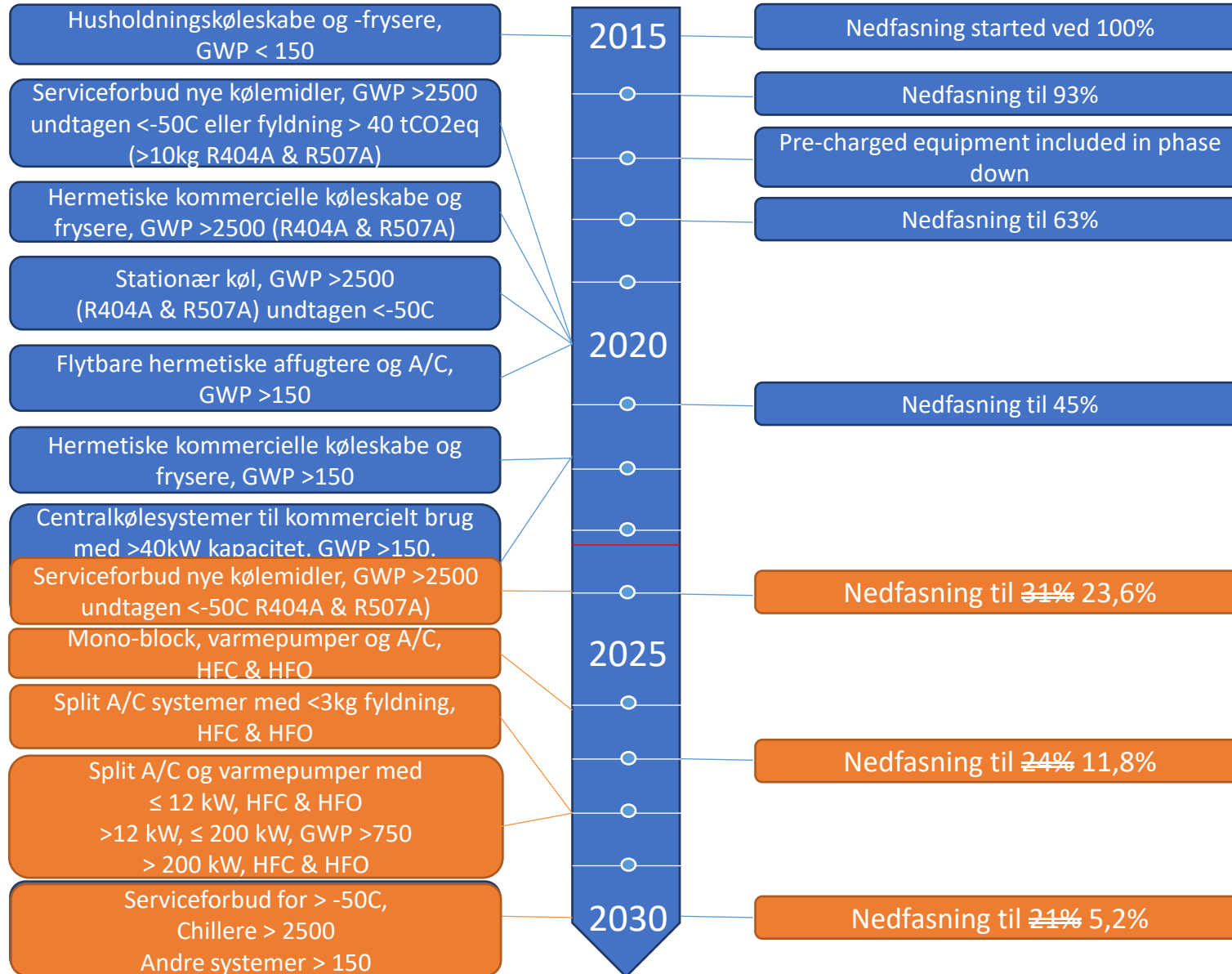
The EU F-gas Forordningen bruger et kvotesystem til nedfasning af HFC produktion og import.

Nedfasningen er kombineret med en række forbud, primært på nye anlæg.

# EU Parlamentets forslag (ikke komplet)

## Bans

Mange flere forbud end der er plads til på en slide!



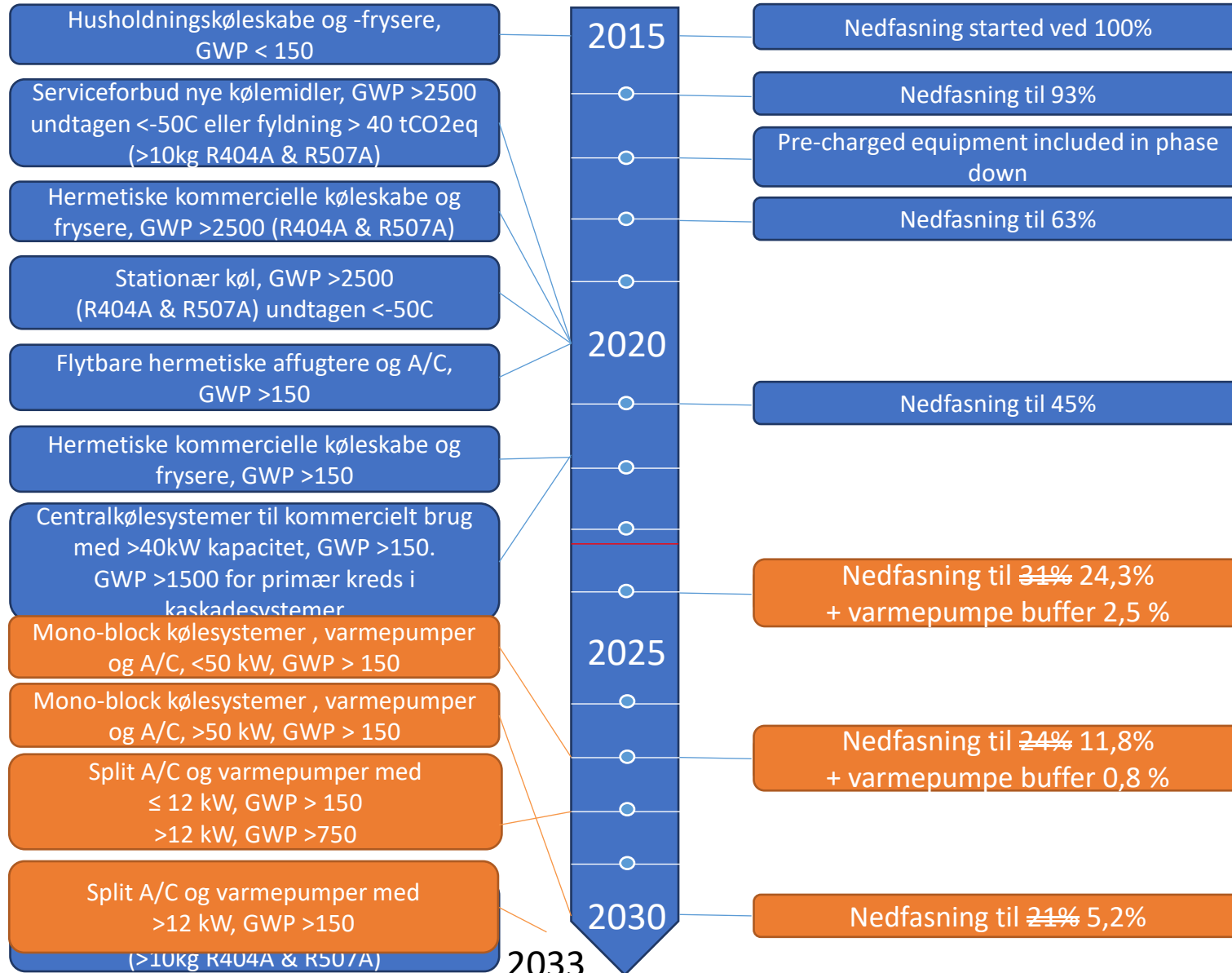
Forslaget inkluderer forbud imod **alt HFC og HFO** i mange typer anlæg!

## Phase down

# EU Rådets forslag (ikke komplet, klade)

Bans

Mange flere forbud end der er plads til på en slide!



Forslaget inkluderer forbud imod **alt HFC og HFO** i mange typer anlæg!

Phase down

2033

# F-Gas opsummering

Vi forventer at en opdatering af F-Gas regulativet falder på plads inden udgangen af 2023.

HFC kvoter, kan skabe 3 kriser: 2024, 2027 and 2030:

- 2024, 1. januar: HFC kvoter falder til mellem 52.4% og 68.9% af i dag
- 2027, 1. januar: HFC kvoter falder til mellem 22.3% og 29.0% af i dag
- 2027, 1. januar: HFC kvoter falder til 11.5% af i dag

Forbud for fabrikssamlede systemer:

- < 50kW: 2025-2027
- > 50kW: 2025-2030
- Forbud vil dække GWP >150, dog ønsker EU Parlamentet et forbud imod alle syntetiske kølemidler

Forbud for split systemer > 12kW: 2027-2033

# Hvad er et godt kølemiddel?

Ønskelisten er lang:

- Kogepunktet under arbejdstemperaturen
- Ikke brandbart
- Ikke giftigt
- Ikke ozon nedbrydende
- Ikke klima skadeligt
- Høj energieffektiviteten
- Komponenter tilgængelige på markedet
- God materiale kompatibilitet
- Høj kemisk stabilitet
- Højt kritisk punkt
- Gode varmeovergangstal
- Osv.

Kølemiddel sikkerhedsklasser

<b>Høj brandbarhed</b>	<b>A3: Kulbrinter</b>	<b>B3: Ingen kølemidler</b>	↑ Brandbarhed
<b>Brændbar</b>	<b>A2: R152</b>	<b>B2: Sjældent brugt</b>	
<b>Lav brandbarhed</b>	<b>A2L: De fleste HFO's, R32</b>	<b>B2L: Ammoniak</b>	
<b>Ingen flamme-udbredelse</b>	<b>A1: CFC, HCFC, fleste HFC'ere</b>	<b>B1: R123</b>	
	<b>Lav giftighed</b>	<b>Høj giftighed</b>	→ Giftighed

# Nye kølemidler

Year	Refrigerant
2008	434A, 435A, 510A, 436A, 436B, 437A.
2009	1234yf, 433B, 433C, 438A.
2010	407F, 417B.
2011	439A, 440A, 441A, 1234ze(E), 511A.
2012	512A, 442A, 443A.
2013	444A, 417C, 445A, 419B, 422E.
2014	1233zd(E), 446A, 447A, 448A, 449A, 450A, 444B.
2015	451A, 451B, 513A, 452A, 453A, 1336mzz(Z), 449B, 454A, 454B.
2016	407G, 455A, 513B, 454C, 449C, 1130(E), 514A, 515A, 447B, 452B, 456A, 457A, 452C, 458A.
2017	459A, 459B, 460A, 460B, 407H, 461A, 516A, 1224yd(Z), 462A, 1132a.
2018	463A, 460C, 464A, 407I, 465A, 436C.
2019	1336mzz(E), 13I1, 427B, 466A, 467A, 468A, 469A, 470A, 515B.
2020	470B, 471A, 472A, 457B.
2021	473A, 448B, 427C, 475A, 472B, 468B, 468C.
2022	457C, 474A, 476A, 477A, 477B.
2023	457D, 478A, 479A, 480A, 481A, 482A, 484A, (474B, 475B, 483A, 485A, 486A, 487A, 488A, og 489A kommer snart).

Key:

A1 B1

A2L

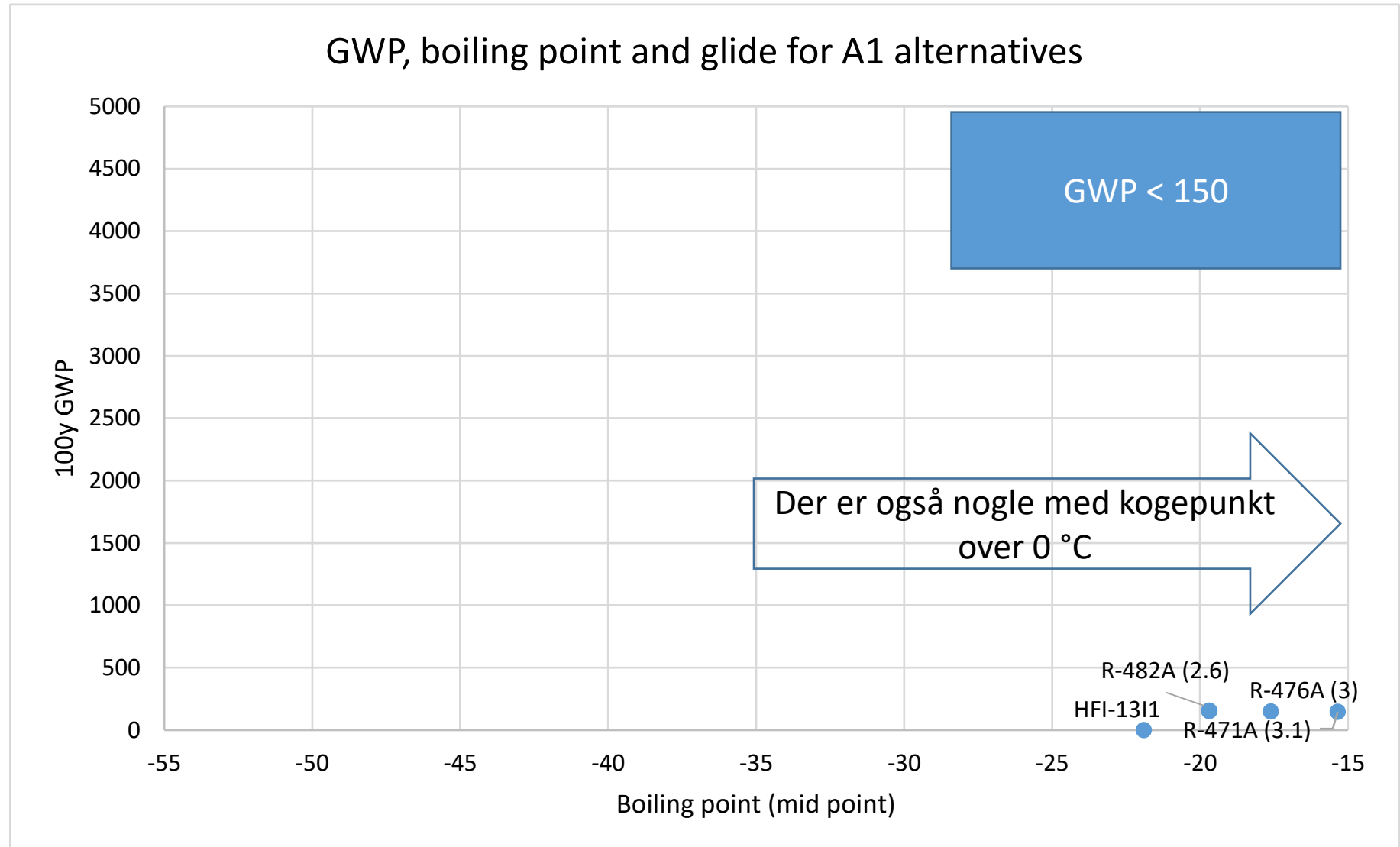
A2 B2

A3

Total:  
111

# Nye ikke brændbare kølemidler siden 2010

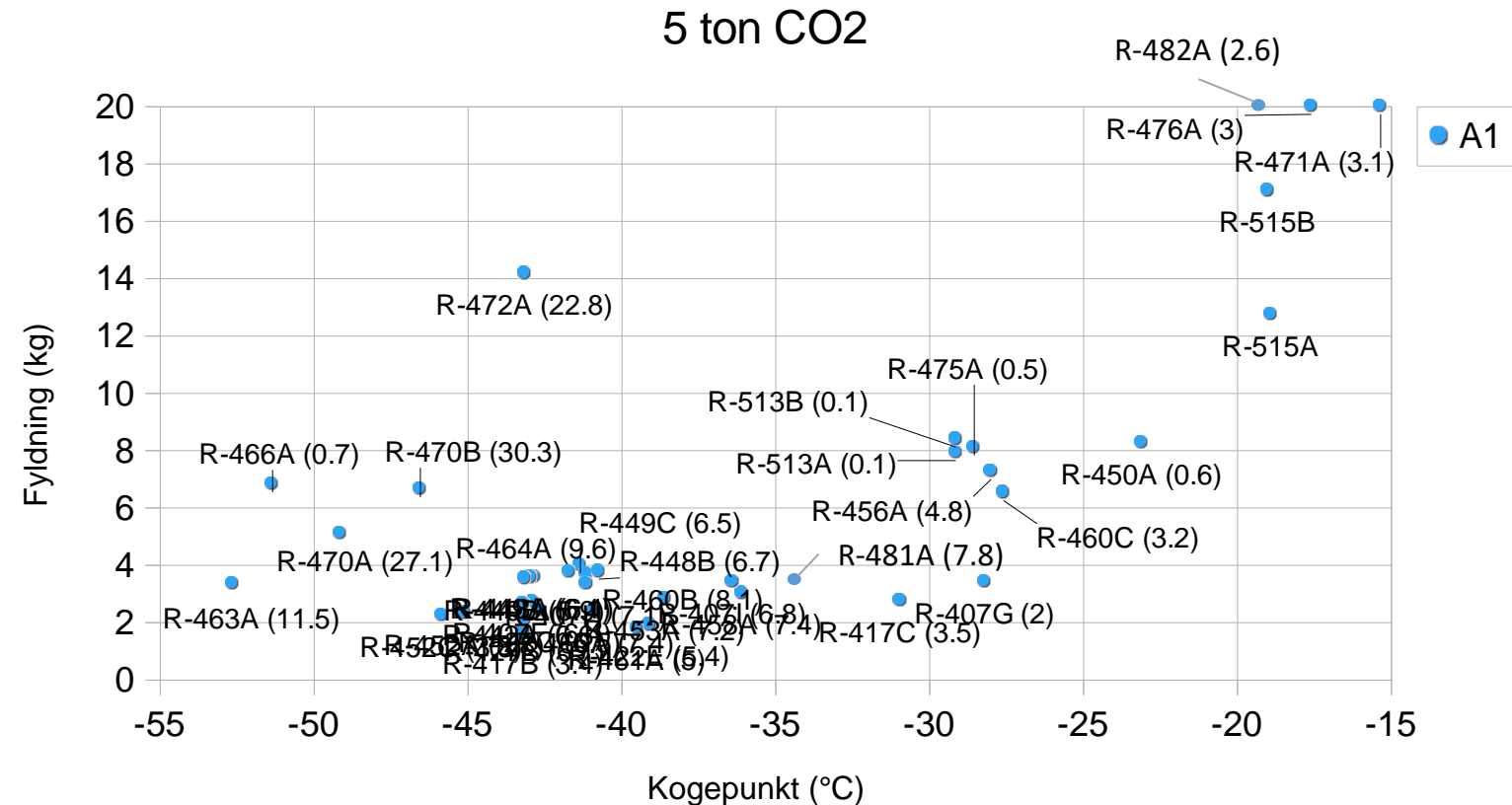
- Hver prik er et kølemiddel
- Glide er angivet i parentes
- Der er næsten ingen ikke brændbare kølemidler med GWP < 150
- HFI-13I1 kan ikke bruges rent (kemisk ustabil)
- R-744 (CO<sub>2</sub>) er et kendt kølemiddel (men kun nye er vist her).
- 482A fra Honeywell kommer snart, GWP<150. Kogepunkt ca. -19C. Glide 2,6 K.





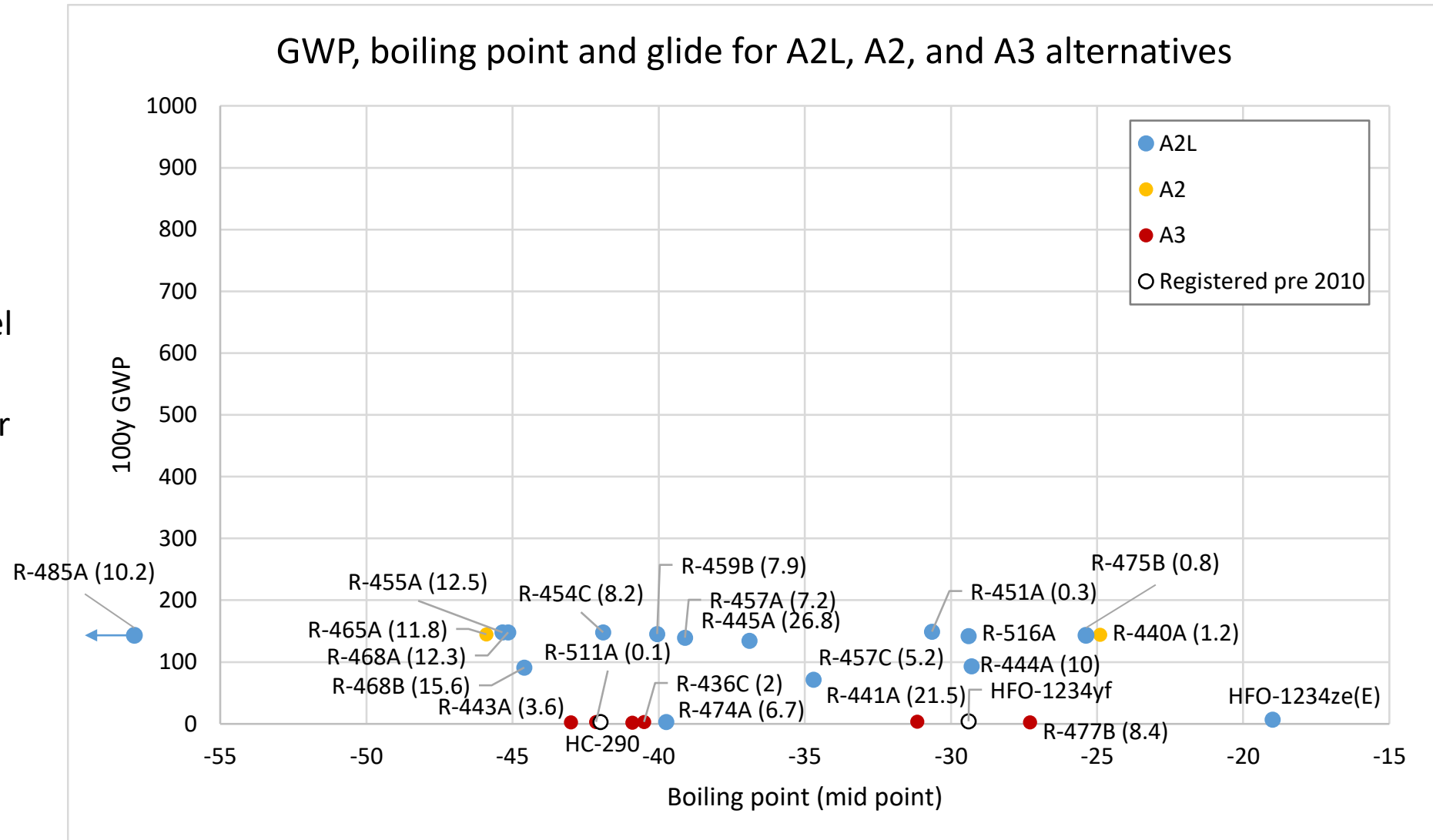
# Dansk 5 ton regel for ikke brændbare

- Der er en stor gruppe kølemidler hvor mindre end 4 kg er tilladt
- Der er alternativer til R-134a med ca. 8 kg tilladt
- Der er også nogle få andre alternative med meget højt glide.
- Bemærk: R-466A er ikke tilgængelig i Europa.



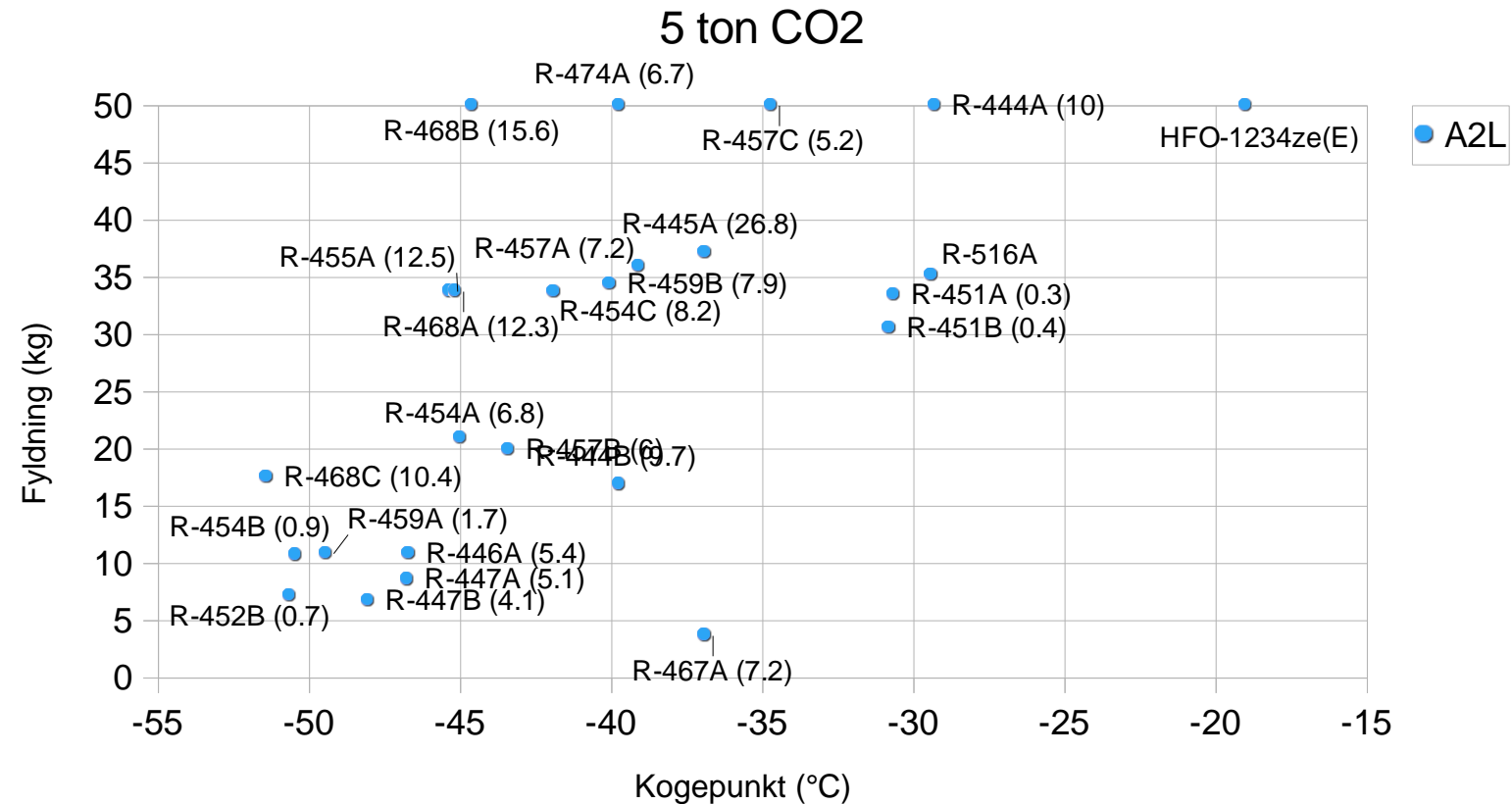
# Nye brændbare kølemidler, GWP < 150

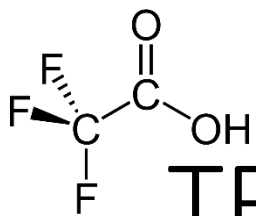
- Mange muligheder!  
Men R-32/410A alternativ mangler endnu.
- Kapacitet er typisk lavere end traditionel HFC (pga. HFO)
- Fleste A2L kølemidler har glide
- Flere kølemidler er undervejs!



# Dansk 5 ton regel for brændbare, A2L

- For de fleste A2L kølemidler er mere end 10 kg tilladt
- Der flere A2L kølemidler hvor mere end 50 kg er tilladt





# TFA - Trifluoroacetic acid

- TFA er et nedbrydningsprodukt fra flere kølemidler, specielt HFO-1234yf, og fra en del andre fluor forbindelser.
- **TFA er en PFAS**, men opføre sig kemisk anderledes en mange andre PFAS stoffer. TFA er en meget opløselig i vand.
- Der er **ingen kendte nedbrydningsprocesser for TFA** i naturen.
- TFA findes naturligt i verdenshavene, men ikke i ferskvand.
- TFA kan akkumuleres i ferskvand, og er **blevet fundet i grundvand over hele Danmark**.
- TFA genereres lokalt fra HFO'erne, da de nedbrydes hurtigt.
- **TFA bliver ikke betragtet som et problem i øjeblikket...**

## Nyt stof fundet i grundvandet

27-01-2021

Vandmiljø Vand i hverdagen Kemikalier NOVANA

Kølemidler fra klimaanlæg og drivmidler fra spraydåser kan være kilder til stoffet TFA, som i ny undersøgelse er fundet vidt udbredt i grundvandsprøver. Intet tyder på, at der er en sundhedsrisiko.



Udtagning af vandprøver fra grundvandet. Arkivfoto: Miljøstyrelsen.

I forbindelse med Miljøstyrelsens massescreening af grundvandet er der gjort fund af stoffet TFA (trifluoreddikesyre) i prøver fordelt over hele landet. Der er fundet TFA i 219 ud af 247 undersøgte grundvandsboringer svarende til i 89 procent af boringerne.

I langt de fleste af grundvandsboringerne er koncentrationen af TFA lavere

# TFA fra syntetiske kølemidler med GWP < 150

Kølemiddel	Opbygning	Kogepunkt	F-Gas GWP	TFA w/w
(HFO-1123, A2L)	CHF=CF2	-59		0
HFO-1234yf, A2L	CF3CF=CH2	-29.4	4	1,00
HFO-1234ze(E), A2L	CF3CH=CHF	-19.0	7	0,02
R-444A, A2L	R-32/152a/1234ze(E) (12.0/5.0/83.0)	-34.3/-24.3	93	0,02
R-445A, A2L	R-744/134a/1234ze(E) (6.0/9.0/85.0)	-50.3/-23.5	134,7	0,04
R-451A, A2L	R-1234yf/134a (89.8/10.2)	-30.8/-30.5	149,5	0,92
R-454C, A2L	R-32/1234yf (21.5/78.5)	-46.0/-37.8	148,3	0,78
R-455A, A2L	R-744/32/1234yf (3.0/21.5/75.5)	-51.6/-39.1	148,1	0,75
R-457A, A2L	R-32/1234yf/152a (18.0/70.0/12.0)	-42.7/-35.5	139,2	0,70
R-457C, A2L	R-32/1234yf/152a (7.5/78.0/14.5)	-37.3/-32.1	71,7	0,78
R-457D, A2L	R-32/1234yf/152a (4.0/82.0/14.0)	-34.5/-31.0	47,6	0,82
R-459B, A2L	R-32/1234yf/1234ze(E) (21.0/69.0/10.0)	-44.0/-36.1	145,2	0,69
R-468A, A2L	R-1132a/32/1234yf (3.5/21.5/75.0)	-51.3/-39.0	148,1	0,75
R-468B, A2L	R-1132a/32/1234yf (6.0/13.0/81.0)	-52.4/-36.8	91	0,81
R-474A, A2L	R-1132(E)/1234yf (23.0/77.0)	-43.1/-36.4	3,1	0,77
R-475B, A2L	R-1234yf/134a/1234ze(E) (35.4/10.1/54.5)	-26.3/-25.5	149,7	0,39
R-479A, A2L	R-32/1132(E)/1234yf (21.5/28.0/50.5)	-50.4/-44.7	147,1	0,50
R-516A, A2L	R-1234yf/134a/152a (77.5/8.5/14.0)	-29.4	142	0,79
(474B) , A2L	R-1132(E)/1234yf (31.5/68.5)	-45.8/-38.4	2,7	0,68
(486A) , A1	R-1234yf/134a/1311/1234ze(E) (21.9/6.3/38.0/33.8)	-25.7/-24.9	93	0,24
(488A) , A2L	R-32/1234yf/152a/1234ze(E) (6.0/50.0/3.0/41.0)	-35.1/-28.0	49	0,51
(A2L)	R-1234yf/134a/1234ze(E) (35.4/10.1/54.5)	-26.3/-25.5	150	0,39
(A2L)	R-1123/1234yf (32.0/68.0)	-46.3/-37.3	2,7	0,68
<b>(A1/A2L)</b>	<b>R-1132a/744/32 (10.0/69.0/21.0)</b>	<b>-81.6/-71.4</b>	<b>142</b>	<b>0</b>
(A2L)	R-1123/R-32/R-1234yf (40.0/21.5/38.5)	-55.1/-47.6	147	0,38

Giftige kølemidler, og kølemidler med kogepunkt over 0° C er ikke medtaget.

# PFAS forslag

**Danmark, Norge, Sverige, Tyskland og Holland har foreslået et forbud imod PFAS i alle anvendelser, inkl. kølemidler:**

- Dækker R125, R143a, R134a: Indgår i R404A, R407C, R410A, R507 etc.
- Dækker R1234yf, R1234ze(E), R1224yd(Z), R1233zd(E): Indgår i næsten alle nye A2L kølemidler.
- Dækker ikke R-23, R-32, R-11xx serien.

**Der er en del undtagelser, bl.a.:**

- Kølemidler i udstyr hvor nationale regler forbyder alternativer.
- **1,5** års udsættelse for service af eksisterende udstyr, dog **13,5** år hvis man ikke kan finde et drop-in kølemiddel.
- **6,5** års udsættelse for < -50 °C.
- **13,5** års udsættelse for laboratorie udstyr

**Stadig kun et forslag, forvent at der går flere år før det bliver lov.**

# Nye kommende kølemidler?

- Thomas Midgley identificerede 8 grundstoffer der er relevante for kølemidler (1937)
- Siden er iod også blevet foreslået, men giver typisk problemer med ozon-nedbrydning og giftighed.
- De nyeste forslag er R-1123, 1130(E), 1132(E), 1132a. De
  - danner ikke TFA
  - er ikke PFAS,
  - er alle kemisk ustabile, og
  - skal blandes med f.eks. R1234yf (en PFAS der danner TFA) for at gøre dem brugbare.
- En serie af amerikanske studier (McLinden) har undersøgt over 100 millioner molekyler, og der er ikke dukket mere interessant op.

4	3	2	1
			1 H
6 C	7 N	8 O	9 F
		16 S	17 Cl
			35 Br

# Er det slut med syntetiske kølemidler?

## Måske, måske ikke...

- Retningen fra politikerne er klar... men de kan skifte holdning.
- PFAS forslaget vil kræve støtte fra flere EU lande før det bliver til lov, og forslaget vil måske blive udvandet i processen.
- TFA fra 1234ze er angivet til 2%, men det er nok nærmere 0%.
- Den nye 1100-serie danner ikke TFA.
- Kølemidler bliver ofte nævnt som en stor kilde til TFA og PFAS. Men der er andre og vigtigere kilder.
- F-Gas forslaget skal stadig godkendes af EU landene (EU Rådet), og det kan ændre forslaget pga. lobbyisme fra industrien.

## Nye kølemidler med GWP < 150 vil sandsynligvis være tilgængelige de næste 15-20 år! Der vil være kvoter nok:

- Gennemsnits GWP var 2000 i 2015,
- Der har været store forbedringer i tætheden af systemer,
- store dele af kølebranchen er skiftet til CO2
- det forventes at store dele af A/C sektoren skifter til R290

... men det er også en mulighed at der kommer et fuldstændigt forbud imod syntetiske kølemidler.

... Og husk: Det ikke er nok at der eksistere et nyt kølemiddel. Der skal også laves en større produktionskapacitet, udvikles kompressore, og lavet et leverandør netværk.

**Fremtiden er meget usikker!**



