



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



Rapport

R4: 1986

**Nedbrytning av glykoler i
värmepump-och solvärmesystem**

Förstudie

Lars Cedheim

K
ADT

INSTITUTET FÖR
BYGGDOKUMENTATION

Accnr

Plac

ser

Byggeforskningsrådet

R4:1986

NEDBRYTNING AV GLYKOLER
I VÄRMEPUMP OCH SOLVÄRMESYSTEM

Förstudie

Lars Cedheim

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 840562-8
från Statens råd för byggnadsforskning till Statens
Provningsanstalt, Enheten för kemi och brandteknik,
Borås.

REFERAT

Projektet syftar till att undersöka vilka ev skadliga nedbrytningsprodukter som bildas av några olika glykoler som används i solfångarsystem. Härvid avses främst nedbrytningsprodukter som är korrosiva eller som ev kan påskynda en nedbrytning av korrosionsinhibitorerna.

Projektet skall ge ökad kunskap om vad som sker i glykolvattensystem. De erhållna resultaten bör kunna bli ett viktigt bidrag till möjligheterna att minska korrosions-skadorna i olika värmeväxlersystem. Projektet bör därför vara av intresse för såväl solvärme-, som jordvärme och värmepumpsbranscherna samt för armaturtillverkare.

Projektet är ett förprojekt som skall innefatta litteraturstudier och uppgörande av teoretisk modell samt framtagande av analysmetoder.

I Bygghälsningsrådet rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

R4:1986

ISBN 91-540-4506-1

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Liber Tryck AB Stockholm 1986

INNEHÅLL

1	INLEDNING	4
1.1	Bakgrund - solfångarsystemet	4
1.2	Bakgrund - värmebärande mediet	4
2	PROJEKTETS FÖRUTSÄTTNINGAR, BEGRÄNSNINGAR OCH MÅL	6
2.1	Projektets genomförande	7
3	LITTERATURUNDERSÖKNINGAR	8
4	TEORETISK MODELL FÖR NEDBRYTNING AV ETYLEN - RESP PROPYLENGLYKOL	9
4.1	Termisk nedbrytning	9
4.2	Oxidativ nedbrytning	10
4.2.1	Oxidation med hjälp av luftsyre	10
4.2.2	Elektrokemisk oxidation	14
4.3	Sammanfattning av troliga oxidationsprodukter	15
5	ANALYS AV NEDBRYTNINGSPRODUKTER FRÅN GLYKOLERNA	16
5.1	Inledning	16
5.2	Utförande	17
5.2.1	Kemikalier	17
5.2.2	Utrustning	17
5.2.3	Försökens genomförande	17
5.2.4	Försök med glykoler från solfångare	18
5.3	Resultat och kommentarer	19
5.3.1	TLC-undersökningen	19
5.3.2	LC-undersökningen	20
5.3.3	IC-undersökningen	20
5.3.4	ICE-undersökningar	21
5.3.5	Analys av glykoler från solfångare i drift	21
BILAGA 1	Systembeskrivning av jonkromatograf från Dionex.	
BILAGA 2	Oxidationsprodukter från etylenresp propylenglykol	
BIALGA 3	ICE-analys av solfångaranläggningar	
BILAGA 4	IC-analys av oxalsyra i solfångaranläggningar.	
	LITTERATURFÖRTECKNING	

SAMMANFATTNING

Om glykol/vattenblandningar står i kontakt med vanliga metalliska material såsom stål, koppar, aluminium, mässing etc kommer alltid korrosion att inträffa samtidigt som glykolerna bryts ned. Vid nedbrytningen av etylen-/resp. propylenglykol kan bildas skadliga produkter som accelererar korrosionen av metallerna.

Denna förstudie har undersökt vilka produkter som teoretiskt kan bildas från glykoler och hur dessa skall analyseras. Enligt utförda litteraturstudier bildas först aldehyder (ketoner) som sedan oxideras vidare till karboxylsyror. Det bör påpekas att karboxylsyror är korrosiva. Från etylenglykol bildas glykolsyra, glyoxalsyra, oxalsyra och myrsyra och från propylenglykol bildas mjölksyra, pyruvinsyra, ättiksyra, oxalsyra och myrsyra. Analys av dessa syror utförs med jonkromatografisk (IC) och med jonexklusionkromatografisk (ICE) teknik. För att påvisa och kvantitativt bestämma halten aldehyder och ketoner som intermediärer utförs derivatisering till 2,4-dinitrofenylhydrazon av aldehyden resp av ketonen. Påvisandet och kvantifieringen sker sedan med tunnskikt-kromatografisk metod eller med vätskekromatografisk teknik. De framtagna metoderna för analys av syror testades genom analys av glykoler från 4 olika anläggningar i drift. Resultaten visar att halten sura nedbrytningsprodukter varierar från 6 mg/l till 22 mg/l.

Förprojektet har teoretiskt visat vad som kan bildas vid oxidation av etylen- resp propylenglykol. Undersökning av glykoler från några anläggningar i drift visar att nedbrytningsprodukter bildas. Komplementär undersökningar bör göras dels genom åldring av glykol i laboratorie och dels genom att följa anläggningar i drift

1 INLEDNING

1.1 Bakgrund - solfångarsystem

I en termisk solfångare omvandlas solstrålning till värme. Om värmeenergin skall användas för uppvärmning eller för produktion av tappvarmvatten krävs ett lagringssystem. Lagringssystemet skall utjämna variationerna mellan det energiuppsamlade och det energiutnyttjande systemet. Till detta används ett eller flera värmetransporterande system samt styr och reglerutrustning. Som värmebärande medier i solfångare och värmepumpar används ofta glykol/vattenblandningar, men även salt/vattenblandningar eller högaromatiska petroleumoljor (Bresle, 1982, Hendersson, 1981, Arnold, 1979, Tragert, 1979).

Valet av system för lagring och distribution av värme avgör solfångarens konstruktiva utformning samt därmed vid vilken temperatur som solvärmesystemet skall arbeta. Utformning av solfångare kan delas upp i två huvudgrupper, plana och koncentrerande. I en plan solfångare kan i vissa driftsituationer temperaturer omkring 100°C erhållas och i koncentrerande solfångare flera hundra grader (Solfångare, 1980).

1.2 Bakgrund - värmebärande mediet

Halten glykol i solfångarsystem är vanligen omkring 40 mass-% vilket motsvarar ca 38 volym-%. I tabell 1 nedan redovisas några fysikaliska data för glykol/vattenblandningar

Tabell 1: Densitet, fryspunkt och kokpunkt för utspädd etylen- och propylenglykol (Mellan, 1979).

Ämne	Halt Mass-%	Densitet ¹ g/cm ³	Fryspunkt °C	Kokpunkt
°C				
Etylenglykol	40	1,06	-24	105
	60	1,09	-48	110
Propylenglykol	40	1,04	-20	103
	60	1,05	-62	107

1. vid 20°C

Som framgår av tabellen klarar etylenglykol/vattenblandningar relativt låga temperaturer. Tillsats av glykol till vatten gör att det värmebärande mediet i solfångaren ej behöver tappas ur under vinterhalvåret. Då tätheten är större än 1,0, kan den av Bresle, (1982), diskuterade skiktningen inträffa, med åtföljande högre halt glykol i vissa delar av systemet. Vidare observeras att inblandning av glykolen endast medför minimal förhöjning av kokpunkten

för rent vatten. Även efter maximal utfrysning och skiktning, vilket kan inträffa då lösningens glykoltalt har blivit ca 60 mass-%, är kokpunkten ej över 110°C. Vid normal drift fungerar vätskan tillfredsställande för svenskt klimat. Vid driftsstopp med temperaturer över 150°C, kokar glykol/vattenblandningen bort. Kvar blir inhibitorer, eventuella nedbrytningsprodukter från glykolen och tillsatsmedel som har högre kokpunkter.

2 PROJEKTETS FÖRUTSÄTTNINGAR, BEGRÄNSNINGAR OCH MÅL

Vid genomförande av projektet "Nedbrytning av glykoler i värmepump - och solfångarsystem en förstudie" har vissa begränsningar införts. Den första begränsningen var att endast studera plana solfångare. Temperaturen i solfångarcellen överstiger då sällan 80°C (Wennerholm, 1985) vid drift. Vid driftsstopp har emellertid temperaturer upp emot 200°C uppmätts (Hendersson, 1981). En andra begränsning var att endast studera glykol/vattenblandningar. Dessa blandningar är de vanligaste värmebärande medierna i solfångarsystem (Rossiter, 1983). Av glykolerna används i dessa sammanhang endast etylen- och propylenglykol (Bresle, 1982), varför undersökningen begränsats till dessa. Om glykol/vattenhaltiga lösningar står i kontakt med vanliga metalliska material, såsom stål, koppar, aluminium, mässing etc kommer alltid korrosion att inträffa (Bresle, 1982, Hendersson, 1978). Några av dessa material finns alltid närvarande i solfångarsystem. För att förhindra denna korrosion sätts s k inhibitorer av varierande slag till det värmebärande mediet (Thorén, 1980).

I värmepump- och solfångarsystem finns två sätt på vilka glykoler kan brytas ned (från eventuell nedbrytning av bakteriologisk art bortses). Dessa är

- termisk nedbrytning genom lokal överhettning
- oxidativ nedbrytning

Den oxidativa nedbrytningen av glykoler kan teoretiskt ske på två sätt

- oxidation under inverkan av luftsyre
- elektrokemisk oxidation

För att en oxidation under inverkan av luftsyre skall kunna ske fordras dels värme och dels luft. Båda kraven är uppfyllda i de flesta system. För att den elektrokemiska oxidationen skall kunna ske fordras ett stödsalt i glykol/vattenlösningen och att lösningen står i kontakt med olika metaller, som sinsemellan står i kontakt med varandra. Dessa villkor finns uppfyllda i solfångarsystem. Många av de inhibitorer, som används (Thorén, 1980), kan fungera som stödsalter. Efter att nedbrytningen har startat, kan vissa metaller lösas ut ur systemet. Metalljoner av järn och koppar accelererar katalytiskt nedbrytningen av de mellanprodukter av peroxidtyp som bildas vid oxidation av glykoler med luftsyre.

Ytterligare en begränsning var att inte studera den bakteriologiska nedbrytningen av komponenter i systemet. Flera av de vanligaste inhibitorerna, t ex nitrit och fosfat kan attackeras av olika bakteriestammar (Bresle, 1982). Om förhållandena är gynnsamma för bakterietillväxt minskar inhibitorhalten snabbt. Halten inhibitor blir då för låg för att kunna förhindra korrosion. Resultatet av den bakteriologiska nedbrytningen visar sig bli genom en accelererande korrosion.

Denna undersökning har dels som mål att bestämma vilka skadliga nedbrytningsprodukter från etylen resp propylenglykol som bildas och dels hur dessa skall analyseras. Med skadliga produkter avses i första hand sådana som kan öka korrosionen (syror) och i andra hand sådana som ger reaktiva intermediärer (aldehyder, ketoner och syror). Då aldehyder är mer lättoxiderbara än de ursprungliga glykolerna förväntas emellertid inga högre alderhydhalter.

2.1 Projektets genomförande

Projektet genomfördes i följande steg

1. Litteraturundersökningen för att få fram en teoretisk modell av de nedbrytningsprodukter, som kan bildas från etylen- resp. propylenglykol
2. Sammanställning av den teoretiska modellen
3. Litteraturundersökning för framtagning av metoder för analys av ovan påvisade nedbrytningsprodukter.
4. Praktiska försök med analys av de förväntade nedbrytningsprodukterna samt utvärdering av analysmetoderna

3 LITTERATURUNDERSÖKNINGAR

Litteraturundersökningarna är utförda på terminal ansluten till Kungliga Tekniska Högskolans bibliotek på databasen Esa-Quest och manuellt i Analytical Abstracts. Vid sökningen på Esa-Quest användes filen CHEMABS, vilket är en förkortning för Chemical Abstracts. Denna fil innerhåller bl a data från organisk- och analytisk kemisk litteratur.

Den första litteraturundersökningen utfördes för att få en modell för hur etylen- resp propylenglykol bryts ned. Som sökord användes etylenglykol (CAS=107-21-1) och propylenglykol (CAS=57-55-6). Dessa sökord kombinerades mot sökorden "oxidation" och "degradation". Kombinationen gav 620 referenser. Efter genomgång av dessa beställdes ett 30-tal särtryck. Ur särtrycken extraherades en modell för hur glykoler förstörs genom termisk och oxidativ nedbrytning samt vilka nedbrytningsprodukter som bildas.

Den andra litteraturundersökningen utfördes för att få analysbetingelserna för hur de i den teoretiska modellen bildade produkterna skall kunna analyseras. Huvudvikten av undersökningen lades här på hur de korrosiva produkterna dvs de organiska syrorna skall analyseras, men även analysbetingelser för hur aldehyder och ketoner skall analyseras har tagits fram.

4 TEORETISK MODELL FÖR NEDBRYTNING AV ETYLEN RESP PROPYLENGLYKOL.

Litteraturundersökningarna bekräftar såsom indikerades under punkt 2 ovan att det finns två sätt (tre om bakteriologisk nedbrytning inräknas) på vilka glykoler kan brytas ned. Resultaten av undersökningen redovisas under

- a. Termisk nedbrytning (4.1)
- b. Oxidativ nedbrytning (4.2)

4.1 Termisk nedbrytning

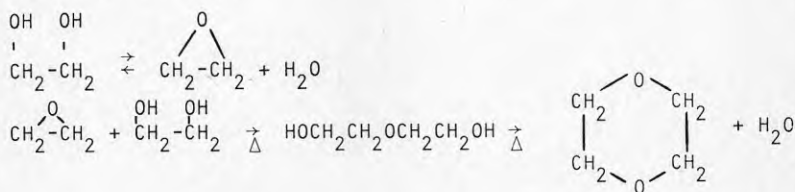
Den termiska nedbrytningen av det värmebärande mediet som glykol/vattenblandning har studerats av bl a Henderson et al, (1978 och 1981). De utförde sina undersökningar genom destillation av glykolerna i närvaro av koppar. Denna situation återspeglar vad som inträffar bl a vid driftstopp. Resultatet av deras undersökning redovisas i tabell 2 nedan.

Tabell 2: Produkter vid destillation av glykol/vatten

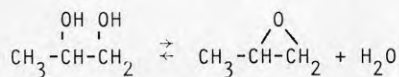
<u>Medium</u>	<u>Huvudprodukter</u>	<u>Biprodukter</u>
Etylenglykol/ vatten	Etylenglykol vatten	1,4-dioxan etylenoxid 2,2-oxybisetanol
Propylenglykol/ vatten	Propylenglykol vatten	Propylenoxid

Vid destillationen av etylenglykol/vatten bildades små mängder svart tjära som destillationsåterstod. Inga redovisade försök gjordes att identifiera denna.

De identifierade biprodukterna från etylenglykol bildades enligt:



Analogt med ovan sker för propylenglykol följande:



Anm. Denna undersökning utförs för att bestämma vilka för värmepump- och solfångarsystem skadliga

produkter syror och aldehyder som kan bildas och inte för att bestämma de ur arbetsmiljösynvinkel skadliga produkterna. Det bör ändå påpekas att etylenoxid och dioxan är klassade som ämnen som har cancerframkallande egenskaper samt att propylenoxid har ett nivågränsvärde på 5ppm i luft ($12\text{mg}/\text{m}^3$) (Hygieniska gränsvärden, 1984).

4.2 Oxidativ nedbrytning

Den oxidativa nedbrytningen kan uppdelas i två grupper

- a. Oxidation med hjälp av luftsyre (4.2.1)
- b. Elektrokemisk oxidation (4.2.2)

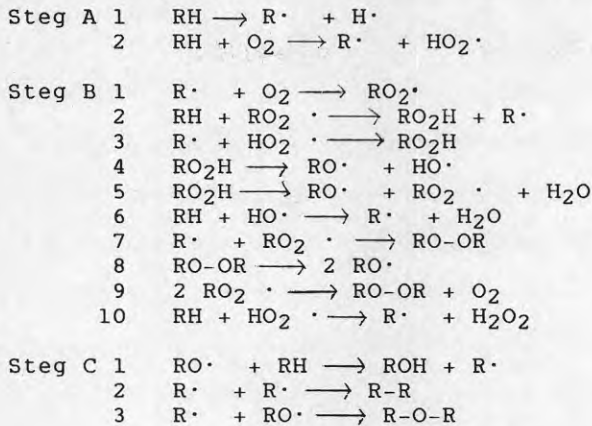
4.2.1 Oxidation med hjälp av luftsyre

Den oxidativa nedbrytningen av organiska molekyler med hjälp av luftsyre sker under bildning av radikaler som intermediärer. Mekanismen för denna typ av nedbrytning för bl a polymera material (Hummel/Scholl, 1973, Gächter, 1979) har undersökts av Holmström och Sörvik, (1978). Vid litteraturundersökningen har inte framkommit någon detaljerad mekanism för glykolers oxidation eller nedbrytning med hjälp av luftsyre.

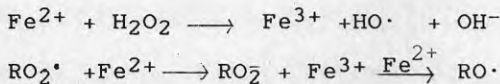
I litteraturen finns däremot rapporter om bildade oxidationsprodukter (Rossiter, 1983). I den föreslagna allmänna mekanismen reagerar de bildade radikalerna med luftsyre till instabila föreningar som sönderfaller och reagerar vidare till mer stabila föreningar av typen aldehyder, syror etc. Allmänt gäller (Breslow, 1966) för fria radikalreaktioner att tre mekanistiska steg kan särskiljas.

- Steg A Initiering under vilket radikaler bildas, vilka är en förutsättning för att reaktionerna ska starta
- Steg B Propagering (tillväxt) under vilket reaktioner mellan syre och de bildade radikalerna inträffar. De bildade produkterna eller intermediärerna efter steg B är nya radikaler eller instabila föreningar t ex peroxider.
- Steg C Terminering (avslutning) under vilket kombinerings av radikaler till stabila föreningar inträffar.

Följande reaktionssteg finns bl a redovisade (Holmström, 1978)

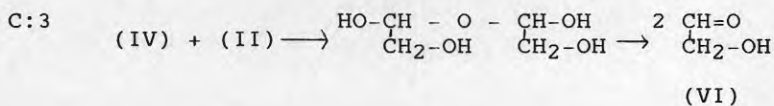
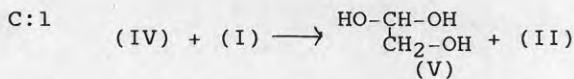
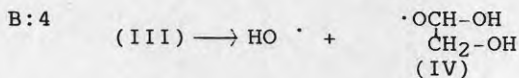
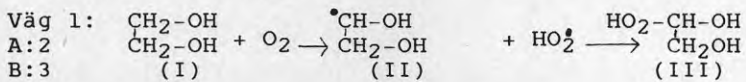


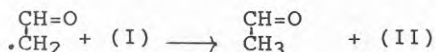
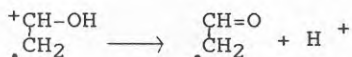
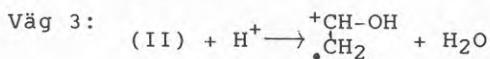
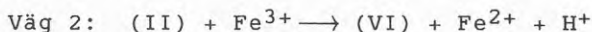
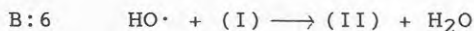
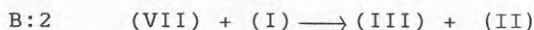
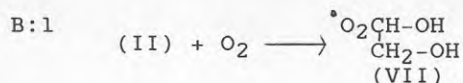
Vid korrosion frigörs metalljoner till lösningen t ex koppar- och järnjoner. Dessa metalljoner accelererar nedbrytningen av glykol genom att bl a bryta ned intermediära peroxider. Vid nedbrytningen bildas också nya reaktiva radikaler, som attackerar glykolen och en kedjereaktion startar. Följande mekanism finns föreslagen (Ingles, 1972 a,b)



Reaktionen är känd som Fentons reaktion (Walling, 1975, Fenton, 1893 och 1894).

För att åskådliggöra den komplicerade mekanism som är inblandad visas nedan det första steget vid oxidation av etylenglykol. Produkten vid denna oxidation är hydroxyacetaldehyd och följande intermediära steg anges:





Radikalen II ($\text{HO}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{OH}$), som bildas enligt steg A:2 (sid 11), kan reagera efter ett flertal vägar, varav tre väljes. Detta görs för att dels få någon överskådlighet och dels för att belysa att olika mekanismer verkar vid olika tidpunkter beroende på hur långt nedbrytningen har skett.

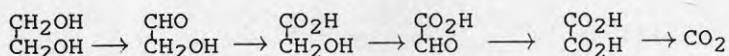
Väg 1, vilket motsvarar steg B:3, utgör det inledande steget i mekanismen vid oxidation av glykol som finns föreslagen. Den inledningsvis bildade peroxiden III ($\text{HO}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$) sönderfaller till två nya radikaler (B:4). De bildade radikalerna reagerar vidare och kan bli de produkterna hydroxyacetaldehydhydrat V och halvacetalen ($(\text{HOCH}_2\text{CHOH})_2\text{O}$). Båda dessa produkter ger hydroxyacetaldehyd.

Väg 2 inträffar då korrosionen har börjat så att metalljoner finns i lösningen. Nedbrytningen har inte gått så långt att pH har ändrats från basiskt till surt. Metalljonerna med hög valens t ex Fe^{3+} eller Cu^{2+} reagerar med radikaler och hydroxyacetaldehyden bildas av radikalen tillsammans med metalljonen av lägre valens t ex Fe^{2+} eller Cu^+ och en proton.

Väg 3 kan teoretisk inträffa då en kraftig nedbrytning redan har ägt rum och då pH har ändrats från basiskt till surt (Walling, 1975). Den primärt bildade acetaldehyden oxideras sedan till ättiksyra.

På samma sätt kan en oxidationsmekanism sättas upp för oxidation av aldehyden till karboxylsyra. I allmänhet oxideras aldehyder lättare än motsvarande alkoholer (Bonner, 1965 b). Glykolaldehyden bör därför oxideras till glykolsyra snarare än till glyoxal.

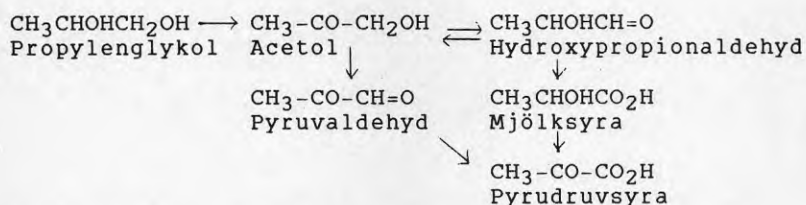
Följande oxidationsprodukter bör bildas utgående från etylenglykol



Etylenglykol Glykolsyra Oxalsyra
Glykolaldehyd Glyoxalsyra Koldioxid

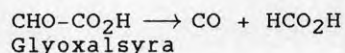
Etylenglykol oxideras först till hydroxyacetaldehyd (glykolaldehyd) och sedan vidare till glykolsyra, glyoxalsyra, oxalsyra och slutligen till koldioxid.

Motsvarande oxidationsschema för propylenglykol ser ut så här



Av propylenglykol bildas primärt acetol (hydroxyaceton), som står i jämvikt med hydroxypropionaldehyd. I vattenlösning är jämvikten starkt förskjuten åt acetol (NMR undersökning utförda vid Statens Provningsanstalt). Vid oxidationen bildas mjölksyra ur hydroxypropionaldehyd och pyruvaldehyd ur acetol. Praktiska försök (Rossiter, 1983) har visat att mjölksyra kan isoleras från oxidation av propylenglykol.

Alla dessa produkter är inte termiskt stabila (Bonner, 1965 a) utan sönderfaller. Således sönderfaller α -ketosyror under avgivande av kolmonoxid. Glyoxalsyra sönderfaller således till myrsyra och kolmonoxid. Oxalsyra sönderfaller till myrsyra och kolmonoxid medan oxalatjonen är termiskt stabil (Roberts, 1965 b).

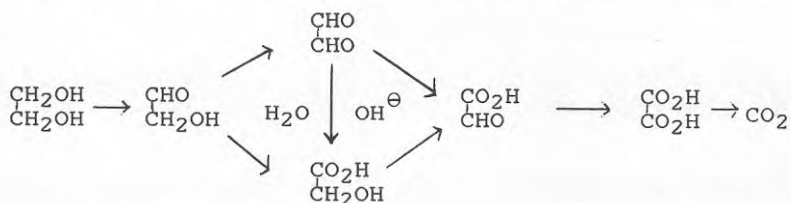


På motsvarande sätt bildas ättiksyra ur pyrudravsyra och acetaldehyd ur pyruvaldehyd. Acetaldehyd är lättoxiderbar och ger vid oxidationen ättiksyra. Om ättiksyra oxideras vidare bildas glykolsyra (glyoxalsyra, och oxalsyra) eller till slut formaldehyd och myrsyra.

4.2.2 Elektrokemisk oxidation

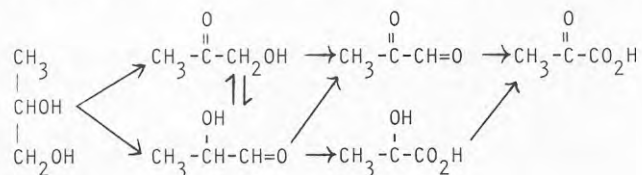
Förutsättningarna för att en elektrokemisk oxidation skall kunna inträffa är uppfyllda i solfångarsystem och värmepumpar. För att förhindra korrosion på grund av elektrokemisk oxidation tillsätts inhibitorer eller passivatorer (Thorén, 1980). Om dessa inte räcker till eller förbrukas kan elektrokemiska celler bildas med åtföljande korrosionsproblem.

Den elektrokemiska oxidationen av glykoler har undersökts av bl a Hauffe and Heitbaum, (1978). Deras undersökning är baserad på att oxidationen sker på inert anodmaterial som platina samt att en extern spänningskälla används. Andra undersökningar också utförda på samma eller snarlikt sätt verifierar deras resultat (Kardigan, 1982, Beden, 1982, Inzelt, 1979). Om dessa resultat kan överföras till solfångare- och värmepumpar kan följande schema anges:



Den initialt bildade hydroxyacetaldehyden kan oxideras på två olika vägar till glyoxal och till glykolsyra. Glyoxal omlagras till glykolsyra i basiskt medium (Roberts 1965). Den fortsatta oxidationen ger glyoxalsyra och oxalsyra, som oxideras till koldioxid. Ytterligare en komplikation är att salter till karboxylsyror kan oxideras via en s k Kolbe reaktion (Fry, 1972). Produkterna från denna oxidation skulle bli formaldehyd, myrsyra eller koldioxid.

Inga litteraturuppgifter har hittats om den elektrokemiska oxidationen av propylenglykol. I analogi med ovan bör följande reaktioner kunna ske:



4.3 Sammanfattning av troliga oxidationsprodukter

Vid oxidation av glykolerna kan det i tabell 3 uppräknade produkterna bildas. Då aldehyder är lättare att oxidera än glykoler förväntas endast minimala halter av dessa.

Tabell 3 Oxidationsprodukter från etylen- resp propylenglykol

Etylenglykol		Propylenglykol	
Hydroxyacetaldehyd	HOCH_2CHO	Acetol	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$
Glyoxal	OCHCHO	Mjölksyra	$\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$
Glykolsyra	$\text{HOCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Pyruvaldehyd	CH_3COCHO
Glyoxalsyra	OCHCO_2H	Pyruvinsyra	$\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$
Oxalsyra	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	Ättiksyra	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
Formaldehyd	CHO_2	Oxalsyra	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$
Myrsyra	HCO_2H	Myrsyra	HCO_2H

5 ANALYS AV NEDBRYTNINGSPRODUKTER FRÅN GLYKOLER

5.1 Inledning

Det finns ett stort antal olika metoder, som kan användas för analys av aldehyder, ketoner och karboxylsyror. De vanligaste teknikerna innebär separation samt efterföljande bestämning av enskilda ämnen. Analysen utförs antingen på föreningen som sådan eller på derivat av denna. De vanligaste teknikerna för analys av låga halter av dessa substanser är tunnskiktskromatografi (TLC), gaskromatografi (GLC) och vätskekromatografi (HPLC). Under de senaste åren har jonkromatografi (IC) och jonexklusion kromatografi (ICE) tekniken utvecklats starkt och har fått en stor betydelse vid analys av joner.

Aldehyder och ketoner kan separeras som derivat av hydraziner (Blau, 1978). Ett av de vanligaste derivaten utgörs av 2,4-dinitrofenylhydrazonen (DNFH) av ketonen eller aldehyden, men även andra derivat som 3-metyl-2-benzothiazolinonhydrazonen (MBTH) eller fenylhydrazon-4-sulfonsyran används. Vid derivatisering av hydroxyaldehyder med t ex 2,4-dinitrofenylhydrazin kan ozasoner bildas dvs, hydroxygruppen oxideras av hydrazinet och blir en ny aldehyd eller keton som kan derivatiseras av en ny hydrazinmolekyl. Detta undviks om MBTH-reagens användes i stället för DNFH (Sonnenschein, 1974).

Enkelheten i att dels göra derivaten av DNFH och dels att analysera dem gör att denna teknik undersöktes. Derivaten av fenylhydrazinsulfonsyra öppnar en intressant område. Genom att använda detta reagens skulle aldehyder direkt kunna analyseras med IC-teknik. Det visade sig dock att eftersom derivatiseringen fordrade starka saltlösningar blev IC tekniken mindre lämplig på grund av problem med mätning av kolonnen.

Karboxylsyror analyseras vanligen med GLC-teknik. Detta förutsätter ofta någon form av derivatisering som metylesterderivat (Blau, 1978) eller silylering (Pierce, 1977). Innan derivatisering kan ske måste emellertid någon form av upparbetning och koncentrerings göras (Iwase, 1975). Andra metoder för analys av karboxylsyror innebär komplexbindning med lämpligt reagens och mätning av färgintensiteten med spektrofotometer (Dima, 1977). Dessa metoder har nackdelen att flera ämnen kan störa analysen samt att matrisen måste ha ungefär samma sammansättning från analys till analys. Vid analys av glykoler från olika solfångarsystem kan man ej förutsätta att lösningarna är likadana varför de störande ämnena kan

variera från solfångare till solfångare. Den enklaste metoden är direktanalys med IC-teknik eller ICE-teknik. Ingen derivatisering är då nödvändig. Metoden kan användas på de i sammanfattningen tabell 3 angivna föreningarna. (Rossiter, 1983 och Zolotov 1983).

5.2 Utförande

5.2.1 Kemikalier

Analysrena kemikalier från Janssen (pyrudruvaldehyd, glykolaldehyd dimer, acetol), Merck (myrsyra, oxalsyra, glyoxylsyra, glykolsyra och pyrudruvsyra), BDH (mjölksyra) och Kebo-Grave (övriga kemikalier).

5.2.2 Utrustning

Jonkromatografi: Dionex ion Chromatograph (modell 2110i) med konduktivitetsdetektor och med intergratortor. Kolonner för IC-analys: förkolonn AG4, separationskolonn HPIC AS4 och suppressorkolonn ASF fiber suppressorkolonn. Motsvarande för HPICE är separationskolonn HPICE AS1 och suppressorkolonn ISC (se bilaga 1 för utförligare beskrivning).

Vätskekromatografi: Waters vätskekromatograf med UV-detektor (254 nm) (Modell 440) och skrivare. Kolonn: C-18 kolonn.

Tunnskiktsanalys: Tunnskiktsplattor från Merck, Kieselgel 60 F₂₅₄ mit Konzentrierungszone

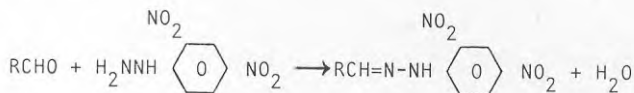
5.2.3 Försökens genomförande

Försök att med IC identifiera och analysera oxidationsprodukter från etylenglykol och propylenglykol utfördes enligt metod föreslagen av Rossiter (1983) och Zolotov (1983). De sura oxidationsprodukterna från etylenglykol (myrsyra, oxalsyra, glykolsyra och glyoxalsyra) löstes i etylenglykol/vatten (40/60). De sura oxidationsprodukterna från propylenglykol (myrsyra, mjölksyra, pyrudruvsyra och ättiksyra) löstes i propylenglykol/vatten (40/60). Halten av varje syra i bådalösningarna var ca 10 mg/l. Som eluent användes en blandning av 0.003 M Na₂CO₃ och 0.005 M NaOH med ett flöde av 2,0 ml/min. Försök gjordes även med eluenten spädd 2:1.

ICE analysen utfördes enligt metod föreslagen av Rossiter (1983). Lösningarna av syror som tillverkades för IC analysen användes även här. Som eluent användes 0,001 M HCl med ett flöde av 1,0 ml/min. Försök gjordes att använda både starkare (0,0025 M HCl) och svagare (0,0005 M HCl) eluent för att utröna om separationen kunde förbättras.

TLC-analysen utfördes på derivat av aldehyderna och ketonerna innan HPLC analysen utfördes för att bekräfta användbarheten hos 2,4-dinitrofenylhydrazin-reagenset. Metoden finns beskriven av Palamand (1970).

Reaktion:



2,4-dinitrofenylhydrazinderivatet:

Stamlösning A: 2,4-dinitrofenylhydrazin (0.4 %) i 2 N saltsyra.

Stamlösning B: Etylenglykol/vatten (40/60).

Stamlösning C: Propylenglykol/vatten (40/60)

Substrat etylenglykol: Hydroxyacetaldehyd, glyoxal, glyoxalsyra och formaldehyd.

Substrat propylenglykol: acetol, pyruvaldehyd och pyruvinsyra.

Till 25 ml av stamlösning B eller av stamlösning C sattes 0,01 g av aldehyderna eller ketonerna i substrat etylenglykol resp. substrat propylenglykol. Till detta sattes ca 10 ml av stamlösning A. En omedelbar utfällning av hydrazonerna inträffade. Lösningarna extraherades därefter med 3 x 30 ml etylacetat. De sammanslagna etylacetatfaserna indunstades till torrhet och återstoden användes som referensmaterial både i TLC och i HPLC analyserna. Som nollprov användes de rena stamlösningarna B och C samt aceton, som behandlades enligt ovan.

Som elueringslösning vid TLC analysen användes en blandning av toluen (75 ml) och etylacetat (25 ml). Silikagelplattan aktiverades i värmeskåp vid 125°C i 1 h.

HPLC analysen utfördes på referensmaterialet tillverkat under TLC analysen. För kontrollens skull analyserades både hydrazone av aceton samt nollproven. Proven löstes i elueringslösningen som bestod av en blandning av metanol (78) och vatten (22).

5.2.4 Försök med glykoler från solfångare

Efter identifiering av de olika syrorna analyserades glykolblandningar från solfångaranläggningar i drift enligt följande metodik

1. Oxalsyra analyserades med IC-teknik.
 2. Samtliga övriga syror analyserades med ICE-teknik
- Glykolerna kom från solfångaranläggningar i Stommen (etylenglykol) samt i Mölnlycke, Vårgårda och Ytterby (propylenglykol)

5.3 Resultat och kommentarer

5.3.1 TLC-undersökningen

Undersökningen utfördes i två delar. Oxidationsprodukterna från etylenglykol resp. från propylenglykol undersöktes. I tabell 4 nedan finns resultaten av undersökningen tillsammans med resultaten från HPLC undersökningen.

Tabell 4: Resultat av tunnskikts- och vätskekromatografiska undersökningar av aldehyder resp ketoner som kan bildade ur etylen- resp propylenglykol genom oxidation.

Substans, Hydrazon av aldehyd el keton*	Etylen-glykol R _f	Propylen-glykol R _f	Vätske-kromatograf s	Nr
Nollprov hydrazin	28	34	110	1
Nollprov etylenglykol	28	-	109	2
Nollprov propylenglykol	-	32	109	3
Pyruvaldehyd**	-	87 o 69	155	4
Formaldehyd	75	81	159	5
Hydroxyacetaldehyd	32 o 21	-	112	6
Acetol	32 o 25	40 o 28	129	7
Pyrudruvsyra	0	0	58	8
Glyoxalsyra	0	0	50	9
Glyoxal**	71	71	119	10
Aceton	79	87	279	11

* Där annat ej anges.

** Dihydrazonföreningen

- Värde saknas.

Som påpekades i 5.1 Inledningen bör det undersökas om reagenset MBTH under de angivna betingelserna oxiderar hydroxyaldehyder resp. hydroxyketoner. Av resultaten framgår att med den föreslagna metodiken för analys med MBTH äger ej någon oxidation av hydroxyaldehyder resp hydroxyketoner rum. Jämför retentionstiderna för derivaten från acetol (7) med retentionstiderna för derivaten från pyruvaldehyd (4) och retentionstiderna för derivaten från hydroxyacetaldehyd (6) med retentionstiderna för derivaten från glyoxal (10). Om en oxidation hade ägt rum så hade R_f-värdena parvis sammanfallit för dessa ämnen. Påpekas kan också att retentionstiderna för nollprov från etylen-(2) resp propylenglykol(3) sammanfaller med retentionstiden för nollprov av

hydrazin(1). Ingen oxidation av glykolerna kan upptäckas under analysbetingelserna. Då nollprovsvärden skiljer sig från övriga värden bekräftas härmed att en reaktion mellan aldehyderna resp ketonerna har ägt rum. Vidare framgår att syror (8,9) ej kan analyseras med den föreslagna TLC elueringsmedlet, men att analyserna kan utföras med HPLC-teknik.

5.3.2 HPLC-undersökningen

Resultaten från HPLC-undersökningen, som redovisats i tabell 4 ovan, visar att metoden kan användas för analys av dels syror med aldehyd resp ketogrupp i kedjan och dels för nedbrytningsprodukter från glykolerna. Retentionstiden (s) för nollproven visar att dessa kommer ut före aldehydernas och ketonernas hydrazoner. Enda störningen tycks vara hydroxyacetalddehyd, vars hydrazon kommer ut ungefär med samma retentionstid som nollproven.

Om nollproven behandlas med aceton och saltsyra (1 droppe av vardera) samt skakas så överförs överskottet av 2,4-dinitrofenylhydrazinet till acetonets hydrazon och detta hydrazon har en retentionstid av 279 (s). Analysen störs således ej av derivatiseringsreagenset. Anmärkningsvärt är också de verkligt korta retentionstiderna för hydrazonen av glyoxalsyra resp pyruvinsyra. Dessa substanser kommer ut mycket tidigare än de övriga inklusive nollproven. HPLC-analysmetodiken kan användas som komplement till IC och ICE metodiken.

5.3.3 IC-undersökningen

Vid IC analysen av oxidationsprodukterna (syror) från etylenglykol kunde endast oxalsyran separeras från de övriga. Övriga syror detekterades direkt efter den negativa vattentoppen, vilken uppkommer på grund av att elueringsmedlet ej har samma ledningsförmåga som provet. Försök gjordes även med svagare eluent, men separationen var fortfarande lika dålig. Resultaten strider mot de i litt. rapporterade värdena (Rossiter, 1983 och Zolotov, 1983). Det är tveksamt vad som egentligen detekteras efter vattentoppen. Eventuell närvaro av fluorid och klorid kommer dessutom att störa analysen. De organiska syroras dåliga affinitet medför att ingen separation av praktisk betydelse sker varför det inte är möjligt att på detta sätt analysera dessa organiska syror med undantag för oxalsyra. Samma erfarenhet gjordes för oxidationsprodukterna från propylenglykol.

5.3.4. ICE-undersökningen

Resultaten från ICE-analyserna av oxidationsprodukterna (syror) från etylenglykol resp. propylenglykol redovisas i bilaga 2. Som framgår av bilagan är separationen acceptabel. Genom att använda svagare eluent försämrades separationen och genom att använda starkare eluent förbättrades den något. Förbättringen är dock marginell. Observera hur retentionstiden ändras beroende på eluenten t ex retentionstiden för myrsyra i bilaga 2:1 och 2:2.

5.3.5 Analys av glykoler från solfångare i drift

Resultaten från ICE- och IC-analyserna av glykoler från solfångare i drift redovisas i bilaga 3 (ICE-analysen) och i bilaga 4 (IC-analysen). Sammanställning av analysresultaten av de sura nedbrytningsprodukterna från anläggningar i Vårgårda, Ytterby, Mölnlycke och Stommen finns i tabell 5.

Tabell 5: Sammanställning av analysdata av de sura nedbrytningsprodukterna från anläggningar i drift.

Installation	Vårgårda	Ytterby	Mölnlycke	Stommen 2
	Vint. 82 mg/l	Sep. 81 mg/l	Vår 81 mg/l	Vår 80 mg/l
Ättiksyra	4,5	0,4	8,1	-
Mjölksyra	4,1	3,1	8,6	-
Myrsyra	5,9	1,0	3,7	3,0
Glykolsyra	-	-	-	3,4
Glyoxylsyra	-	-	-	0,4
Oxalsyra	4,5	1,1	2,5	11,9
Pyruvinsyra	-	-	-	-
Summa produkt	19,0	5,6	22,9	18,7

Den stora skillnaden i resultaten mellan Stommen och de övriga är att acetatjoner (ättiksyra) saknas i kromatogrammet från Stommen medan den finns närvarande i de övriga. Skillnaden förklaras av att i Stommen används etylenglykol, som enligt teorin, ej skall ge ättiksyra som nedbrytningsprodukt. I de övriga används propylenglykol och följdriktigt kan acetatjoner finnas närvarande. Om nedbrytningen hade gått så långt att pH hade radikalt ändrats, vilket kan ske lokalt, kan även acetatjoner bildas från etylenglykol. I detta fallet har uppenbarligen inte detta skett.

Det finns vidare en markant skillnad i totala halten sura nedbrytningsprodukter. Ytterby har klart lägre värden medan de övriga ligger samlade kring en halt som är 3,3 - 4,0 gånger högre. Ett förväntat resultat är, att ju nyare en anläggning är desto mindre nedbrytningsprodukter kan förväntas. Detta samband råder uppenbarligen inte för de här undersökta anläggningarna.

Av resultaten framgår vidare att halter nedåt 0,5 - 1,0 mg /l av nedbrytningsprodukter kan detekteras och kvantifieras. Det måste också anses ointressant att bestämma lägre halter.

SECTION 2 SYSTEM DESCRIPTION

2.1 PRINCIPLES OF OPERATION

Figure 2-1 is a fluid schematic of the system. Liquid is pumped through the system by the Analytical Pump. Eluent from the pump enters the Advanced Chromatography Module through the front panel. Injections are made through the Advanced Chromatography Module Sample Port. The internal valves are plumbed to minimize the system void volume and to permit easy regeneration of suppressor columns.

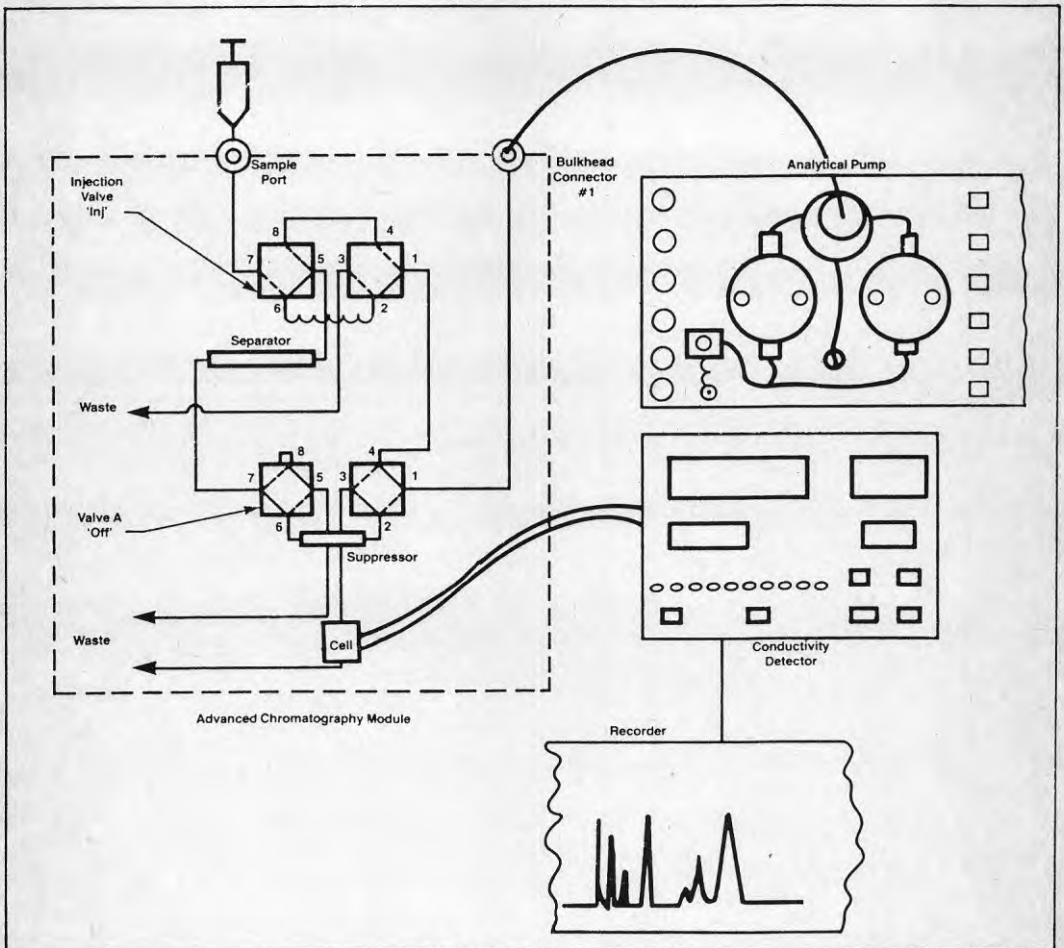
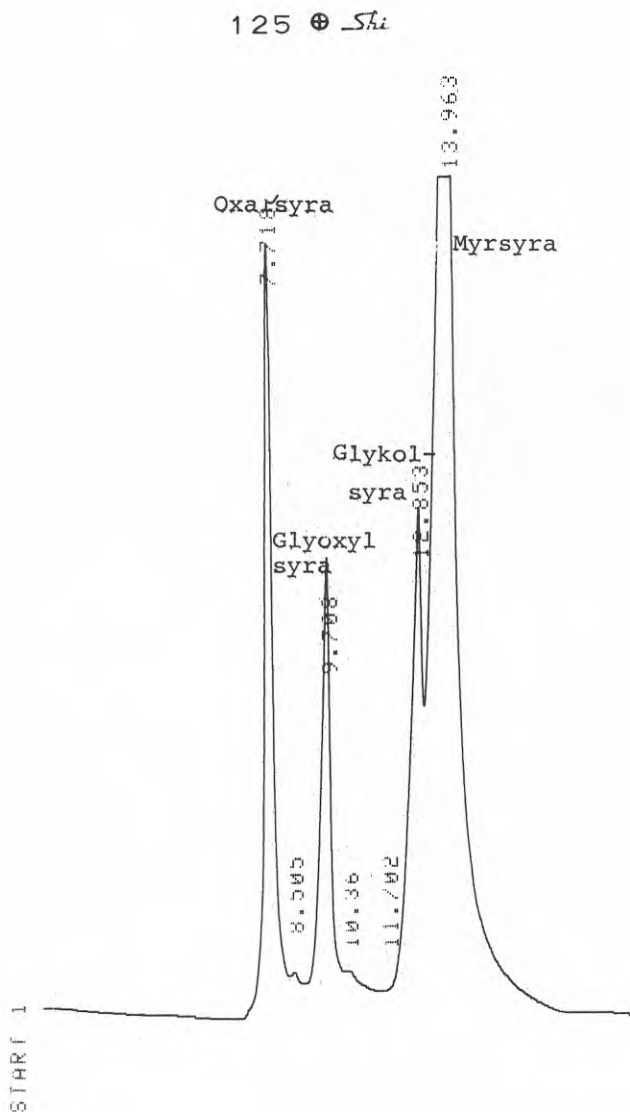
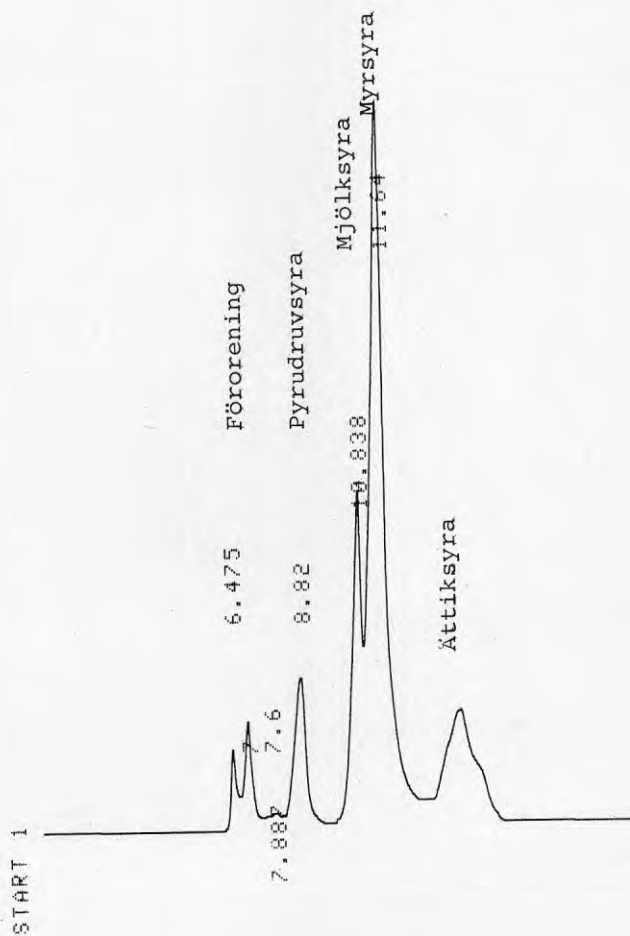


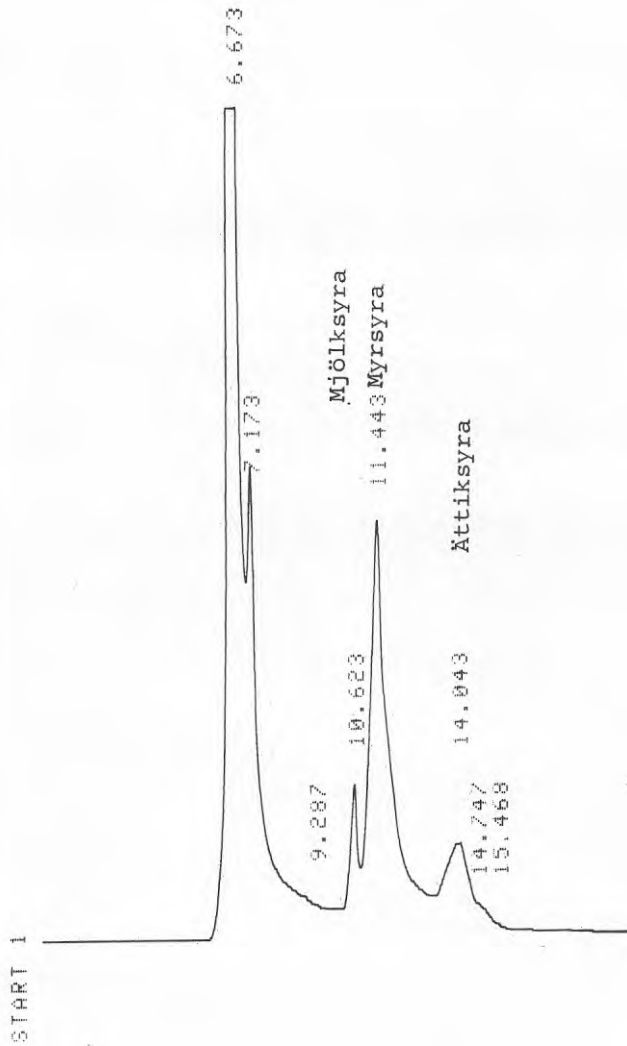
FIGURE 2-1.
Schematic of the Analytical System
(single channel shown)

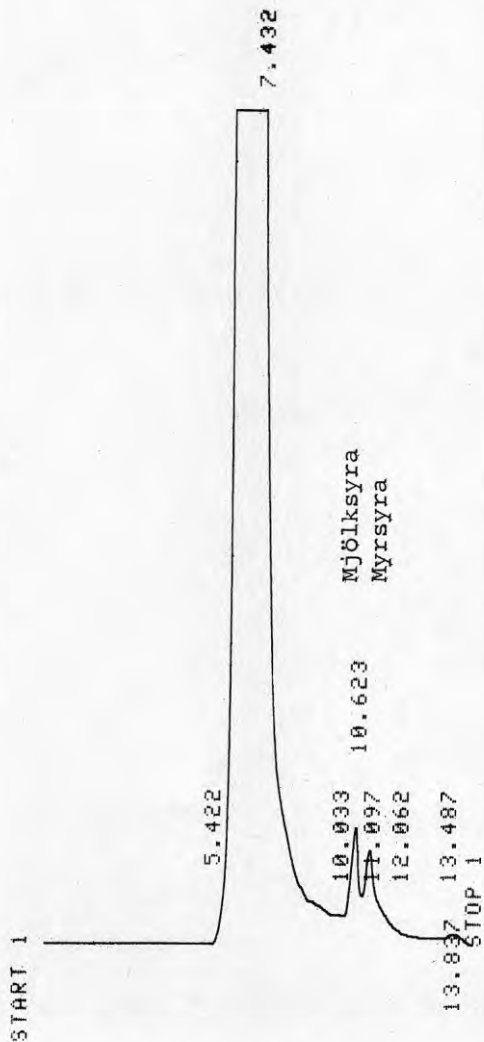
Bilaga 2:1
Oxidationsprodukter från
etylenglykol, oxalsyra,
glyoxalsyra, glykolsyra
och myrsyra.
ICE-analys

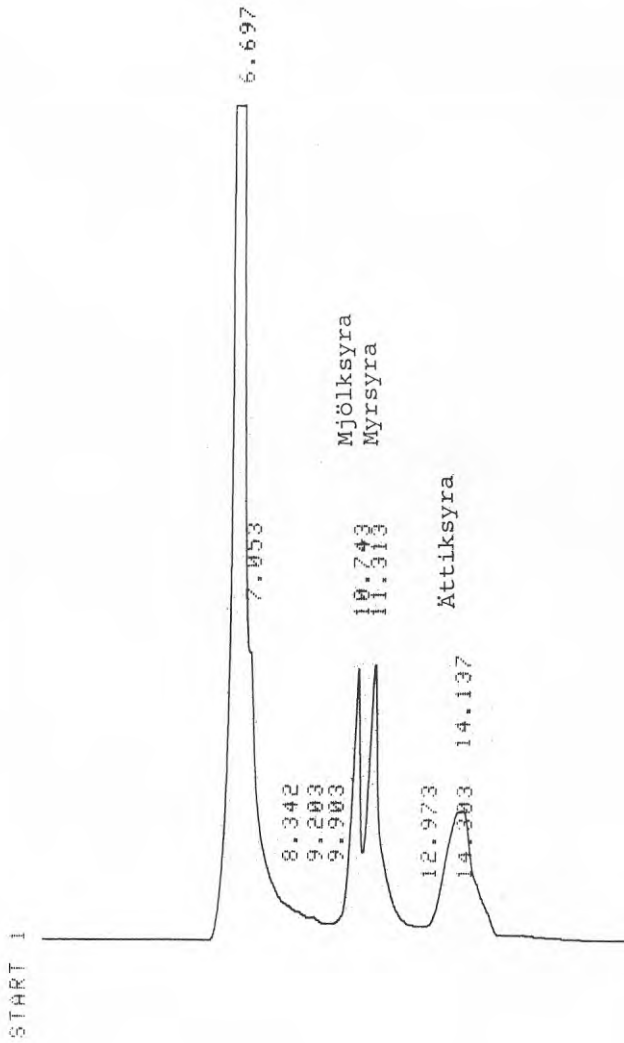


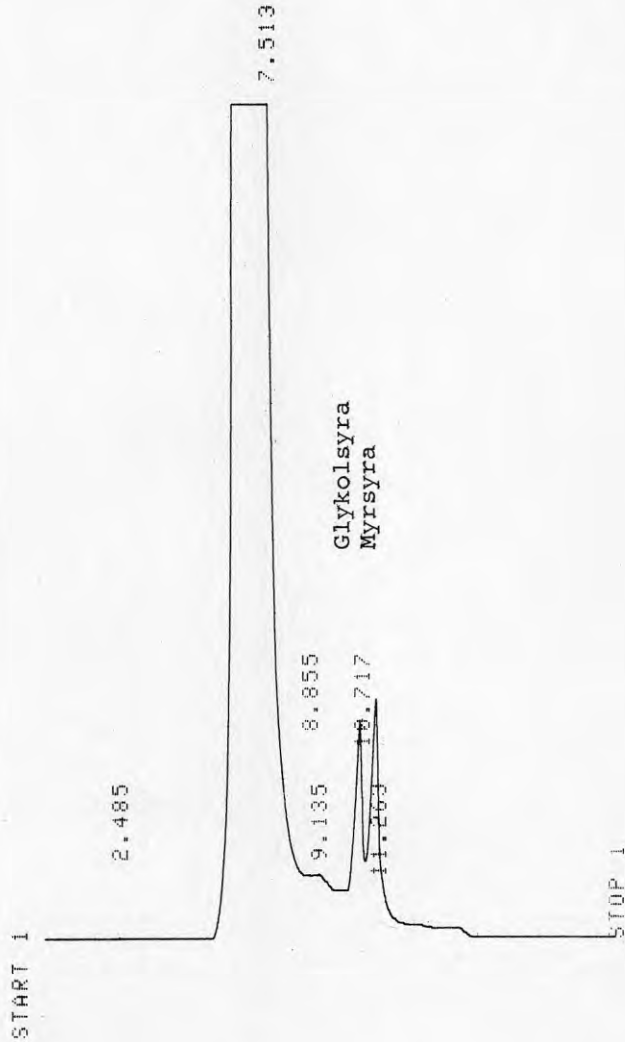
Bilaga 2:2
Oxidationsprodukter från
propylenglykol, pyruvinsyra,
mjölksyra, myrsyra
och ättiksyra
ICE-analys





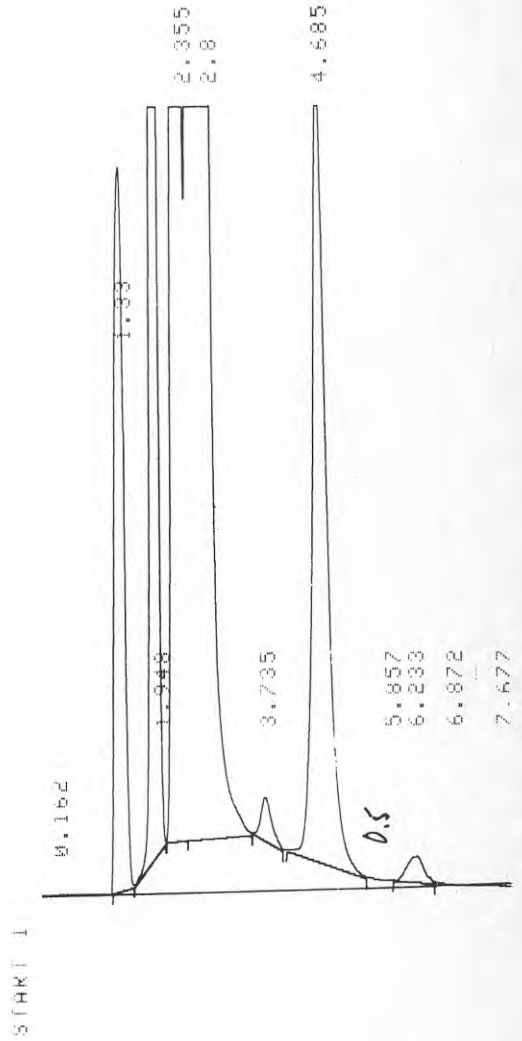
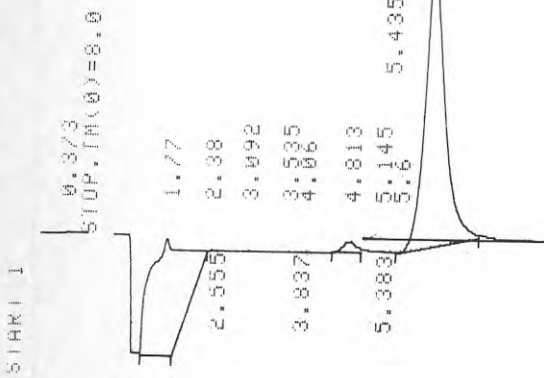




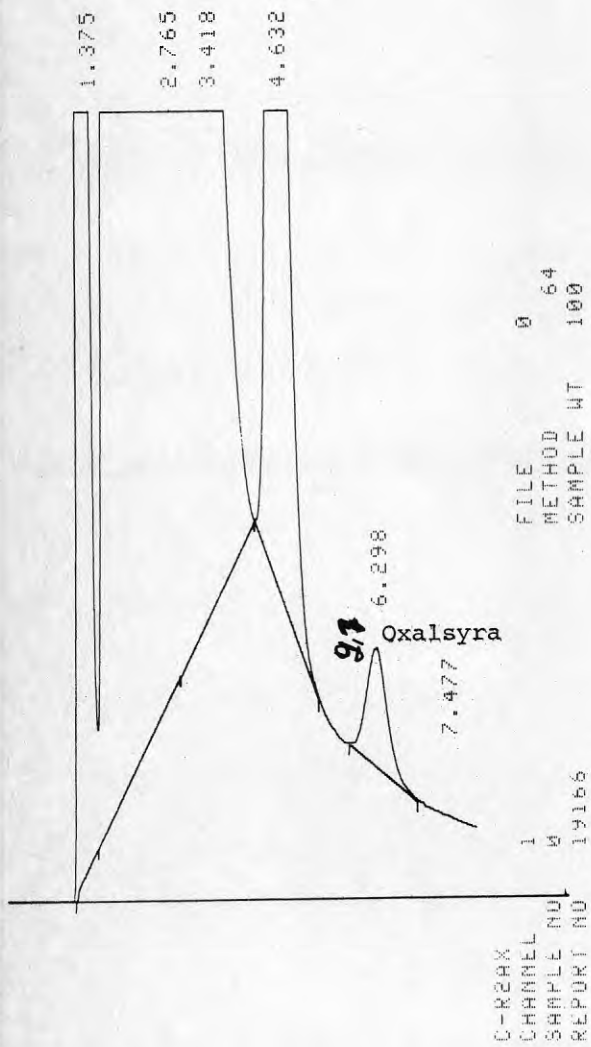


Referens: Oxalsyra
10 ppm

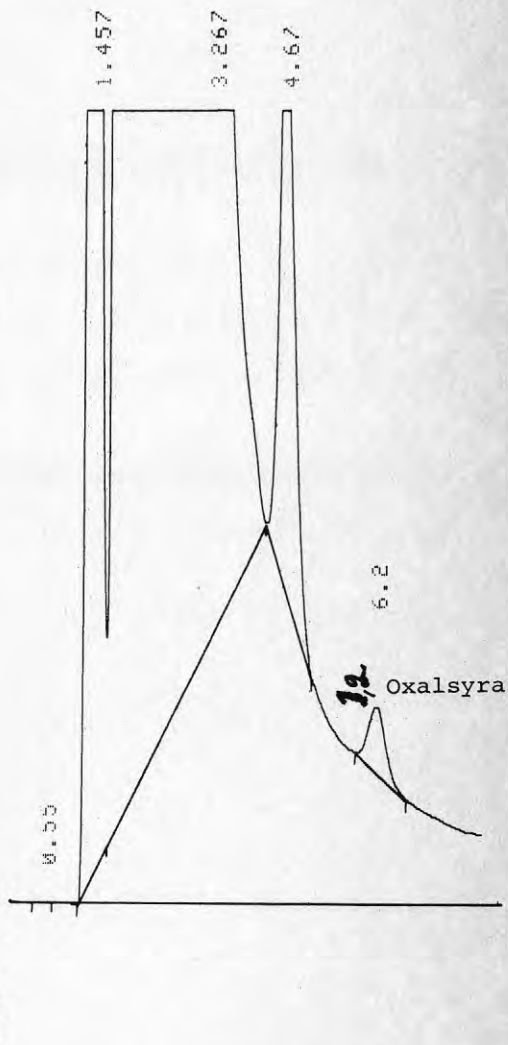
Ytterby

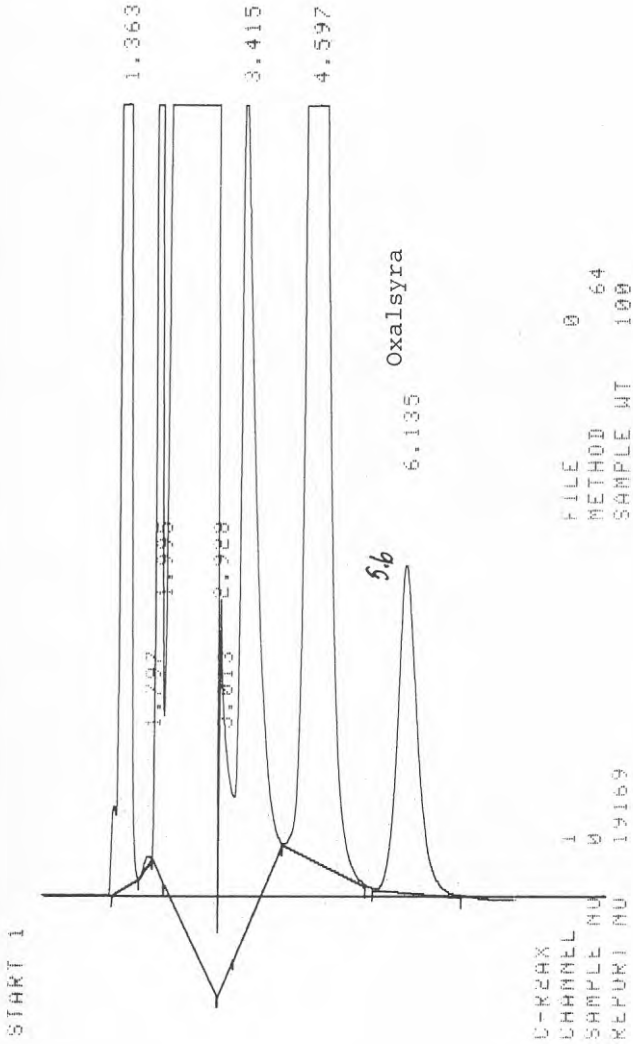


Vårgårda



Mölnlycke





LITTERATUR

- Arnold Jr, C, and Trujillo, R, E, 1979 Composition stability and degradation products of selected materials for solar heating and cooling (Tech. Rep. Sand 78-0681, Sandia Laboratories Albuquerque, New Mexico)
- Beden, B, Kardigan, F, Kahyaoglu, A, and Lamu, C, 1982, Electroanalytic oxidation of ethylene glycol in alkaline medium on platinum - gold alloy electrodes modified by underpotential deposition of lead adatoms. (J. Electroanal. Chem.) vol 135 p 329-334
- Blau, K, and King, G, S, 1978, Handbook of derivatives for Chromatography (Heyden) London
- Bonner, W, A, and Castro, A, J, 1965, Essentials of modern Organic Chemistry. (Reinhold Publishing Corporation) a. p 382 and b. p 267, New York
- Bresle, Å, 1982, Vatten-Glykolblandningar för solfångarsystem (Tekniska Högskolornas Energiarbetsgrupp Rapport nr 11)
- Breslow, R, 1966, Organic Reaction Mechanism (W. A. Benjamin, Inc) p 206-07, New York
- Dima, Florica and Ghimicescu, G, 1977, Meta-vanadate as reagent for colorimetric determination of acids. (Talanta) no 24(5) p 333
- Fenton, H, J, H, 1893, (Proc. Chem. Soc.) No 9 p 113
- Fenton, H, J, H, 1894, (J. Chem. Soc.) No 65 p 899
- Fry, A, J, 1972, Synthetic organic electrochemistry. (Harper & Row) p 273 New York.
- Gächter, R, und Müller, H, 1979, Taschenbuch der Kunststoff - Additive. (Carl Hanser Verlag). p 4-5, Wien
- Hauffe, W, and Heitbaum, J, 1978, The electro-oxidation of ethylene glycol at platinum in potassiumhydroxide. (Electrochimica Acta) vol 23 p 299-304
- Hendersson, T, R, Clark, C, R, Marshall, T, C, Hanson, R, L, and Hobbs, C, H, 1981, Heat Degradation studies of solar heat transfer fluids (Solar Energy), vol 27 No 2, p 121-128, Great Britain

Hendersson, T, R, Marshall, T, C, Clark, C, R, Hanson, R, L, Harris, C, E and Hobbs, C, H, 1978, Heat degradation studies of solar heat transfer fluids (Inhalation toxicology research inst. Annual report).p 456-69

Holmström, A, and Sörvik, E, 1978, Thermooxidative degradation of polyethylene. (J. Polym. SC.) vol 16, 2564

Hummel/Scholl, 1973, Atlas der Kunststoff - Analyse. (Carl Hanser Verlag). p121, München

Hygieniska gränsvärden, 1984, (Arbetarskyddsstyrelsens författningssamling AFS) 1984:5

Ingles, D, L, 1972, Studies of oxidation by Fenton's reagent using Redox titration, Oxidation of some organic compounds. (Aust. J. Chem.) No 25, p 87-95

Ingles, D, L, 1972, Studies of oxidation by Fenton's reagent using Redox titration, Effect of oxygen (Aust. J. Chem.) No 25, p 97-104

Inzelt, G and Horányi, G, 1979, Electrochemical behaviour of ethylene glycol and its oxidation derivatives on a platinum electrode VI. (Acta Chim. Acad. Sci. Hung) vol 101 p 229-239

Iwase, Hiroshi and Sugiyama, T, 1975, Gas-chromatographic determination of organic acids. Extraction conditions of the acids in aqueous solution. (Japan Analyst) no 24(10) p 668

Kardigan, F, Beden, B, and Lamy, C, 1982, Electroanalytic oxidation of ethylene glycol. (J. Electroanal. Chem.) vol 136 p 119-138

Mellan, I, 1977, Industrial Solvents Handbook, sec ed. (Noyes Data Corporation New Jersey, sid 235-252)

Palamand, S, R, Nelson, G, D and Hardwick, W, A, 1970, Glyoxal and methylglyoxal (pyruvaldehyde) in beer. (Proc. Am. Soc. Brew. Chem.) p 186-91.

Pierce, A, E, 1977, Silylation of organic compounds. (Pierce Chemical Company). Rockford Illinois.

Roberts, J, D and Caserio, M, C, 1965, Basic Principles of Organic Chemistry (W, A, Benjamin inc) p 495, New York

Rossiter Jr, W. J, Brown, P, W and Mc Godette, 1983, The determination of acidic degradation products in aqueous ethylene glycol and propylene glycol solutions using ion chromatography. (Solar Energy Materials 9,267-79)

Solfångare, 1980, Underlag för BFR's programplan 1981-1984, (Byggeforskningsrådet) G 32:1980

Sonnenschein, W., 1974, Bestimmung des freien Glykolaldehydgehaltes in Äthylenglykol (Z. Anal. Chem) band 272 p 284

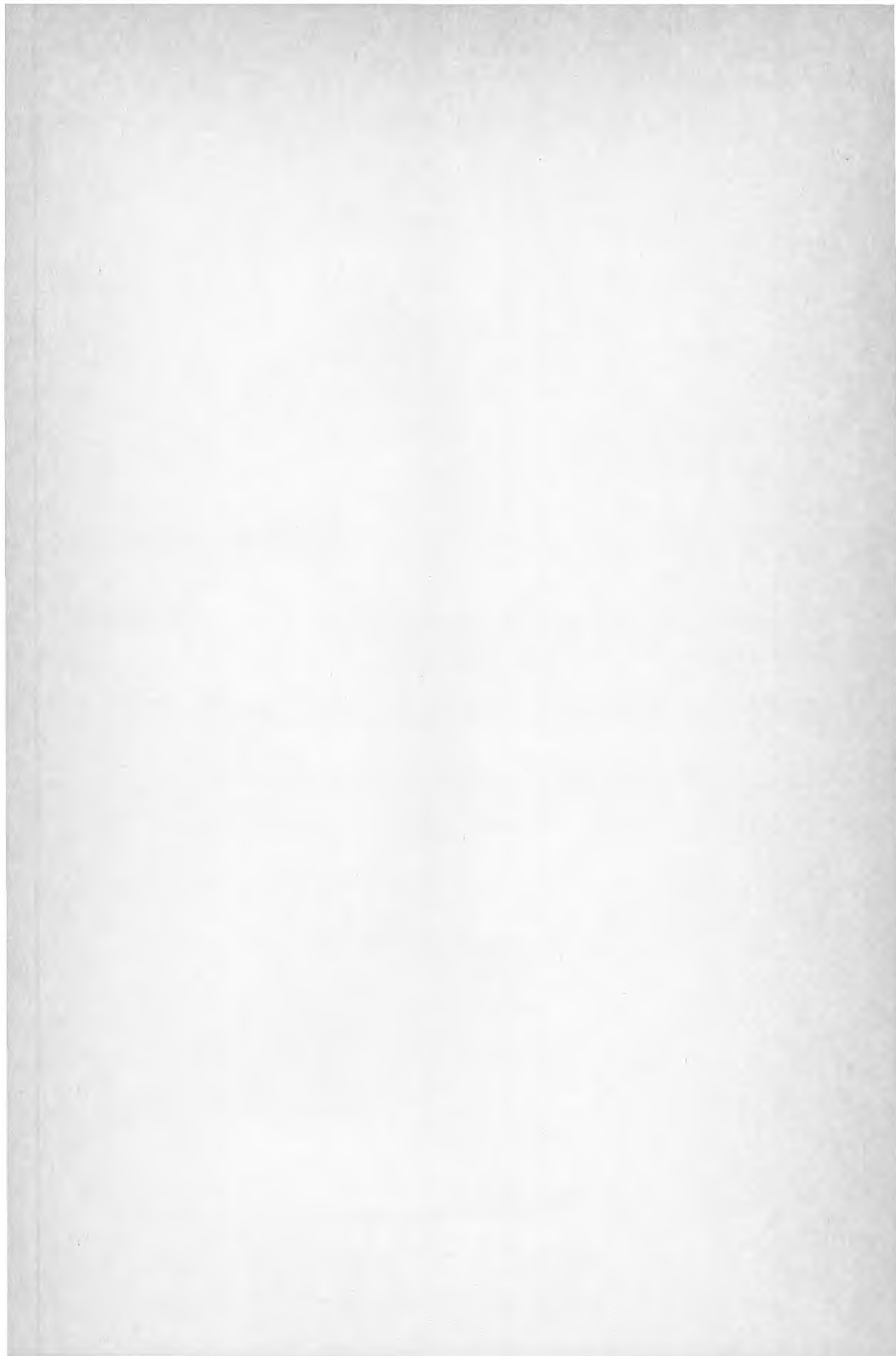
Thorén, A, 1980, Korrosionsinhibitorer för kylsystem - en litteraturstudie och marknadsinventering. (STU - rapport 76-3898)

Tragert, T, J, 1979, Heat transfer fluids. Making a "fluid" choice. (Solar Heat Cool,4,30-31)

Walling, C and Johnsson, R, A, 1975, Fenton's reagent VI. Rearrangements during glycol oxidations. (J. Am. Chem. Soc.) p 2405.

Wennerholm, H, 1985, Private communication

Zolotov, Yu, A, Ivanov, A, A and Shpigun, O, A, 1983, Determination of organic acids by ion chromatography. (Zh. Anal. Khim .) vol 38 p 1479, Moskau [SU].



**Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 840562-8
från Statens råd för byggnadsforskning till Statens
Provningsanstalt, Enheten för kemi och brandteknik,
Borås.**

R4: 1986

ISBN 91-540-4506-1

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Art.nr: 6706004

**Abonnemangsgrupp:
Ingår ej i abonnemang**

**Distribution:
Svensk Byggtjänst, Box 7853
103 99 Stockholm**

Cirka pris: 30 kr exkl moms