



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**

**R71:1988**

**Oskadliggörande av läckande  
CFC-köldmedier från värme-  
pump- och kylanläggningar**

**Förstudie**

**Sten Olle Jacobsson  
Karl-Erik Keck  
Lars Jacobson m fl**

INSTITUTET FÖR  
BYGGDOKUMENTATION

Accnr

Plac *Ser*

R  
Jull

**Bygghörskningsrådet**

R71:1988

OSKADLIGGÖRANDE AV LÄCKANDE CFC-KÖLDMEDIER FRÅN  
VÄRMEPUMP- OCH KYLANLÄGGNINGAR

Förstudie

Sten Olle Jacobson  
Bengt Kasemo  
Karl-Erik Keck  
Staffan Lundgren  
Peter Lööf  
Tord Olsson  
Tomas Rydberg

Koordinator har varit:

Lars Jacobson

Denna rapport hänför sig till forskningsanslag  
870022-9 från Statens råd för byggnadsforskning  
till Stiftelsen Chalmers Industriteknik, Göteborg.

VA NYTT

42579

## REFERAT

Förstudiens syfte har varit att undersöka olika möjligheter att ta hand om och oskadliggöra läckande klor-fluor-kol-baserade köldmedier från värmepumpar och kylanläggningar.

Sorbtion i aktivt kol och katalytisk förbränning har analyserats. Filtrering genom aktivt kol är en tekniskt tillgänglig men platskrävande teknik, som är under snabb kommersiell utveckling.

Katalytisk förbränning visar lovande möjligheter men fordrar ytterligare undersökningar och utveckling innan någon praktisk metod kan anges. FoU-kompetens och kapacitet finns i Sverige för vidare utveckling.

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

Denna skrift är tryckt på miljövänligt, oblekt papper.

R71:1988

ISBN 91-540-4932-6

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Svenskt Tryck Stockholm 1988

## INNEHÅLL

Syfte	4
Adsorption	4
Katalytisk förbränning	4
Övriga tillgängliga metoder	5
BILAGA 1 Sorbenter för CFC-köldmedier	6
BILAGA 2 Katalytisk förbränning av fren - en inledande studie	18
BILAGA 3 Exempel på företag med kompetens/produkter för omhändertagande av freon i apparater	25

## OMHÄNDERTAGANDE AV LÄCKANDE CFC-KÖLDMEDIER FRÅN VÄRMEPUMP- OCH KYLANLÄGGNINGAR. EN FÖRSTUDIE

### Syfte

Denna förstudie har syftat till att undersöka de praktiska möjligheterna att ta hand om ofrivilliga läckage av CFC-köldmedier, "freon", från värmepumpar och kylanläggningar.

Två huvudvägar har studerats, adsorption, katalytisk förbränning och grunddata för dimensionering och fortsatta studier framtagits.

### Adsorption

Freon kan samlas upp och adsorberas i filter innehållande t ex aktivt kol eller zeoliter. Genomförda försök (bilaga 1) visar att adsorption i kolfilter effektivt adsorberar freon intill kolets mättnadsgräns (15-25 % av kolets vikt beroende på kolsort). Kolet kan sedan i särskild anläggning regenereras varvid freonet kan omhändertas under kontrollerade förhållanden. Metodens praktiska användning begränsas, bortsett från kostnadsaspekter, av kolfiltrets volym i befintliga värmepump- och kylmaskinrum. En snabb utveckling av kommersiell teknik, baserad på adsorption i aktivt kol eller zeoliter, har just initierats av MITI i Japan. Entreprenörer för kompletta kolfilteranläggningar finns i Sverige.

### Katalytisk förbränning

Vid förbränning av freon vid hög temperatur bildas giftiga och aggressiva förbränningsprodukter. Genom katalytisk förbränning kan förbrännings-temperaturen hållas nere varvid slutprodukternas sammansättning blir annorlunda.

Preliminära försök (bilaga 2) pekar på att man vid katalytisk förbränning i temperaturintervallet 200-800 °C kan få slutprodukter som i ett enkelt behandlingssteg kan överföras till ofarliga mineral utan samtidig bildning av större mängder oönskade mellanprodukter.

Vid försöken användes Pt-Rh katalysator av bilavgastyp men sannolikt kan betydligt billigare katalysatorer användas. Närmare studier av lämplig katalysator, långtidsstabilitet och körvillkor med hänsyn till oönskade biprodukter erfordras innan någon praktisk metod för katalytisk förbränning av freoner kan anges. Industriell, teknisk och vetenskaplig utvecklingskompetens finns i Sverige.

#### Övriga tillgängliga metoder

Förutom direkt destruktion genom förbränning och uppsamling genom adsorption kan freon även uppsamlas och komprimeras i pumpanläggning. Denna senare metod är den mest använda vid tömning av freonbärande mindre apparater och system under kontrollerade förhållanden. Apparater med olika kapacitet finns på marknaden (bilaga 3). Dessa är dock ej användbara för att omhänderta freonluftblandningar som erhålls vid t ex läckage.

Sorbenter för CFC-köldmedia:

Kapacitetstest av adsorbenter  
Uppskattning av filterbehov vid VP-anläggningar

Sten-Olle Jacobson  
Tord Olsson  
Tomas Rydberg

Arbetsenheten för  
Kemisk Miljövetenskap  
Chalmers Tekniska Högskola

Göteborg 1987

Sammanfattning:

I en laboratorieanläggning har upptaget av CFC R12 hos olika adsorbenter bestämts med gaskromatografisk analys. En procent R12 i luft leddes genom en bädd med ca 15 g adsorbent. Halten R 12 mättes före och efter bädden. Det maximala upptaget av R 12 uppmättes till 25 % för en typ av aktivt kol.

Med mätningarna som underlag uppskattades storlek och kapacitet på ett kolfilter för upptag av R12 i frånluft från värmepumpsanläggningar vid två antagna utsläppsfall.



Sorbenter för CFC-köldmedia:  
kapacitetstest av fyra adsorbenter.

I en laboratorieanläggning har maximala upptaget av CFC R12 hos fyra adsorbenter bestämts med gaskromatografisk analys. R12 i luft leddes genom en bädd med ca 15 gramadsorbent. Halten R12 mättes före och efter adsorbenten. Vid 90 % infångningseffektivitet med 1 volym-% ingående halt R12 var maximalt kvarhållen mängd R12 25.3 % av adsorbentens vikt.

### Inledning

I denna rapport beskrivs försök som gjordes för att utvärdera en metod att minska emissionen av CFC-köldmedier (freoner) från t ex värmepumpar.

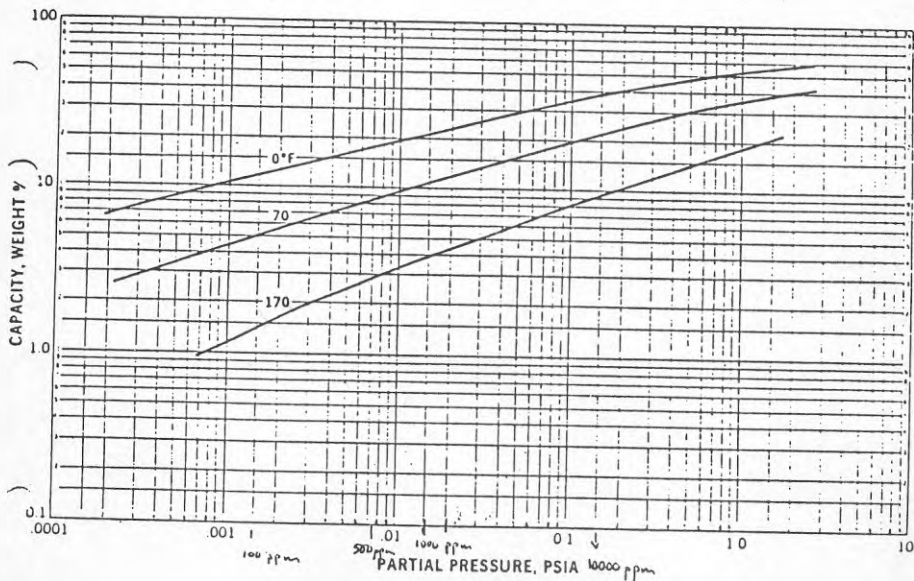
Klor-fluor-kol-föreningar kallas i dagligt tal freoner efter duPonts handelsnamn på dessa produkter. Andra producenter har andra namn, t ex frigen eller arcton. En mera neutral beteckning är den allt oftare använda förkortningen CFC (chloro-fluoro-carbons), följt av en siffra. Ibland ser man bokstaven "R" istället för "CFC" som då står för "refrigerant" (köldmedium). I denna rapport används i första hand namnet "freon" som allmän beteckning på klor-fluor-kol-föreningar.

### Bakgrund

Det finns flera skäl att minska utsläppen av freoner. Det sannolikt viktigaste skälet är att freoner misstänks skada stratosfärens ozonskikt.

I kylmaskiner och värmepumpar används främst R12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) och R22 ( $\text{CHClF}_2$ ). Användningen av den nyare R502 (en blandning av  $\text{CHClF}_2$  och  $\text{CClF}_2\text{CF}_3$ ) ökar dock. Av dessa anses R12 vara mest ozonförstörande och är dessutom vanligast i värmepumpar, varför försöken utfördes med denna förening.

En tänkbar metod att ta hand om freoner som kommit ut i luften i t ex ett kompressorum är att pumpa den förorenade luften genom en bädd av adsorberande material, t ex granulerat aktivt kol. Freon kommer då att adsorberas på ytan av kolet och luften renas. Den mängd som kan adsorberas varierar med temperatur, freonhalt och halten av andra gaser i luften (framför allt luftfuktighet). Jämvikt söker ständigt ställa in sig mellan adsorberad gas och fri gas i luften. Adsorptionsisotermen visar denna jämvikt (figur 1).



Av kurvan framgår att det krävs en större mängd adsorbent för att ta upp en viss mängd freon, vid en låg freonhalt i luften.

Regenerering av adsorbenten kan göras antingen genom att höja temperaturen eller genom att sänka partialtrycket av fri freon i luften, t ex genom att genomblåsa adsorbentbädden med ren luft. Den mest använda metoden för att regenerera adsorbent i andra sammanhang är att blåsa vattenånga genom bädden. Detta är vanligen mycket effektivt, då vattenångan har en dubbel funktion genom att samtidigt värma bädden och förtränga adsorbatet.

Irreversibel adsorption kan försämra den arbetande kapaciteten hos en adsorbent. R12 är så lätt-desorberad (har låg kokpunkt) att detta ej bör spela roll här.

Praktiskt kan ett filtersystem utföras med inbyggd regenerering eller med ett kassettsystem, där en hel kolkasset byts ut och kolet regenereras i en separat /extern/ anläggning. Valet styrs av utsläppets karaktär.

För att bestämma filtrets dimensioner måste vissa antaganden göras om tänkbara gashalter och totala utsläppsmängder mellan kassetbyte eller regenerering.

Freon-utsläppen från värmepumpar kan indelas i tre grupper:

- A utsläpp vid reparationer och service
- B små kontinuerliga utsläpp från otäta packningar etc
- C större utsläpp vid haverier (packningar, rörbrott etc)

A ger upphov till relativt höga halter under en känd begränsad tid; ett filtersystem kan startas och övervakas av reparatören.

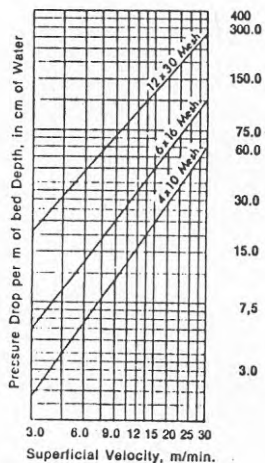
C orsakar också höga halter och gasmängden kan vara upp till hela systemets volym.

B medför låg halt under mycket lång tid (månader) vilket kräver en mycket stor adsorbentvolym eller regelbunden regenerering av adsorbenten.

För att hålla nere kostnader och höja driftsäkerheten eftersträvas enklast möjliga filtersystem. Ett enkelt utförande av systemet (adsorbentbädd + fläkt + reglerutrustning) fås om adsorbenten används som "engångsfilter" i kassetttutförande och fläkten styrs av två gasdetektorer; före resp. efter adsorbentbädden. Så länge ingående gashalt till en viss del överstiger utgående gashalt skall fläkten arbeta, annars ej.

Bäddvolymens storlek bestäms av såväl ventilationsflödet som föroreningshalten och avskiljningsgraden.

Tryckfallet över en packad bädd bestäms bland annat av kornstorlek, packningstäthet, bädddjup och flödes hastighet. Exempelvis ger en 10 cm djup bädd med BPL 6x16 vid den skenbara flödes hastigheten (volymflöde/tot tvärsnittsarea) 0.12 m/s tryckfallet (=försöksbetingelser vid denna undersökning) 2-3 cm vattenpelares tryckfall, BPL 4x10 ger knappt 1 cm vattenpelares tryckfall (se figur 2).



Figur 2. Tryckfallsdiagram för aktivt kol (Chemviron S.A./Calgon)

### Försöksuppläggning

Försök gjordes för att mäta effektiviteten hos adsorbenter i kassetfilter. Freonhalten i ingående luftström valdes till 1.0 % (volymprocent) med hänsyn till gällande hygieniska gränsvärde (0,05 vol%) och för att efterlikna tänkbara halter enligt utsläppstyp A och C med gällande ventilationsregler för maskinrum (Svensk standard SS 3503).

### Adsorbenter

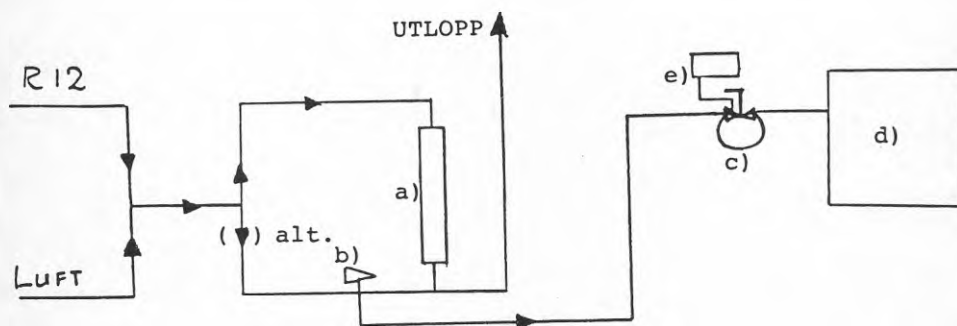
Aktivt kol, zeoliter och organisk polymer har i olika sammanhang använts som adsorbenter för organiska lösningsmedel. I denna undersökning har fem aktiva kol och två zeoliter undersökts. Någon organisk polymer, lämplig för freonadsorption, kunde inte införskaffas.

Från Ahlsell Mineral, Göteborg, erhöles granulerat aktivt kol av typ BPL från Chemviron, Belgien. Två storlekar tillhandahölls, 4\*10 och 6\*16. Från Flodins filter, Lysekil, erhöles tre kol som används i andningsfilter, varav två för organiska ämnen i allmänhet (filter typ A) och ett för halogener och sura ämnen (filter typ B).

De testade zeoliterna erhöles från Conteka, Surte, Sverige. Zeoliterna var av mordenit-typ, beteckningar USY 127 och USY BB 37 (hydrofoberad).

För att möjliggöra försök i den befintliga reaktorn måste zeolitpulvret granuleras. Detta åstadkoms genom att pulver slammades upp i ca 3 % vattenglaslösning till en pasta som extruderades och hackades till granuler, ca 3 mm stora. Efter torkning ett dygn vid 110 grader Celsius kunde granulerna packas i reaktorn.

## Apparatbeskrivning



Figur 3. Schematisk bild på försöksupställningen.

- a) Reaktor, Pyrexglas (200 mm x 16 mm i.d.)
- b) Trevägsventil
- c) Provtagningsventil med 250 mikroliters provslinga
- d) Gaskromatograf, Perkin-Elmer 3920 B med Poraplot Q kapillärkolonn (10 m x 0.32 mm) och värmeledningsdetektor.
- e) Söpin gasprovtagningspump, flöde 40 ml/min.

Samtliga ledningar i rostfritt stål

Komprimerad luft och R12 från tub leds via flödesmätare (rotametrar) till en blandningspunkt. För att möjliggöra analys av blandningen såväl före som efter reaktorn förgrenas ledningen så att en gren går till adsorbentbehållaren (reaktorn) och den andra till en trevägsventil, som också är ansluten till botten av reaktorn. Trevägsventilens sista gren är ansluten till en provtagningsventil på gaskromatografen.

Prov på gasen kan alltså tas före eller efter adsorbentbädden. Endast en liten del (ca 3 %) av totala gasflödet går till provtagningsventilen på gaskromatografen. Adsorptionsförloppet påverkas därför endast marginellt av provtagningen, och detta endast då prov tas före reaktorn.

### Försöksgenomförande

Försöken utfördes som genombrottsförsök. Vid konstanta flöden in till reaktorn, 1500 ml/min luft och 15 ml/min freon, mättes hur halten av freon i utgående luft ändrades med tiden.

Adsorbenterna konditionerades först genom att endast kompressorluft pumpades igenom adsorbentbädden i reaktorn tills vattenhalten i luften före och efter reaktorn var lika. Reaktorn med sitt adsorbent innehåll vägdes före och efter denna behandling för att få en uppfattning om vattenupptag. Därefter kopplades freonflödet på samtidigt som en klocka startades. Flödena justerades och kontrollerades för att få stabila förhållanden.

Gasflödet in till reaktorn analyserades i gaskromatografen före och efter försöket samt någon enstaka gång under försökets gång. Den utkommande gasen efter reaktorn analyserades med ca 5 minuters mellanrum från start tills utgående halt av freon var lika med ingående halt. Reaktorn vägdes då för att beräkna upptaget av freon vid jämvikt.

Volymflödena valdes med hänsyn till flödeshastigheten och uppehållstiden i reaktorn. Upphållstiden blir med de använda flödena ca 0.8 s. En i luftreningssammanhang ofta använd tumregel för dimensionering är en uppehållstid av ca 1 s. Flödeshastigheten i dessa försök uppgår till ca 0.12 m/s. Vid låg halt (8.5 ppm) användes en mindre reaktor (3.05 x 60 mm) med 0.16 g kol och flödet 60 ml/min, vilket medför uppehållstiden ca 0.4 s och flödeshastigheten 0.14 m/s.

## Resultat

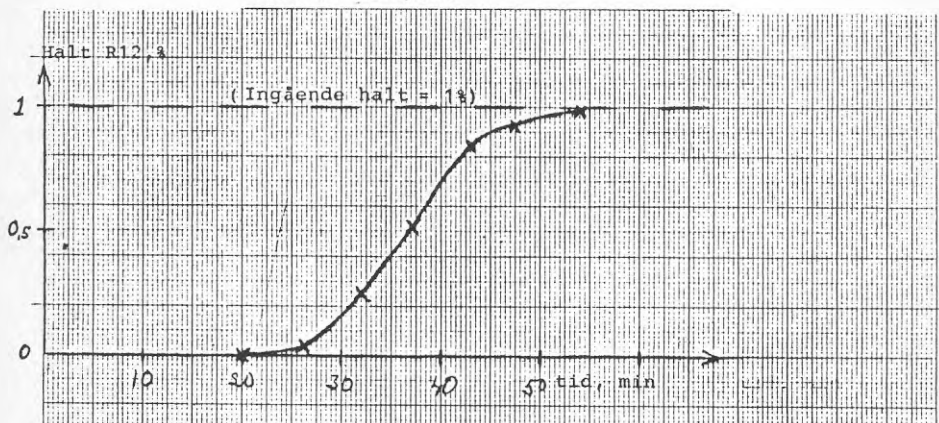
### Zeolit

Försöken att adsorbera freon på zeoliter, granulerade enligt tidigare beskrivning, lyckades dåligt. Adsorption kunde tydligt observeras, men den gick så långsamt att utgående freonhalt snabbt gick upp till mer än 50 % av ingående halt. Vidare arbete för att erhålla zeoliterna i en bättre (granulerad) form för adsorption behövs, men detta bedöms ej ligga inom ramen för projektet.

### Aktivt kol

Freonhalten efter reaktorn uppvisar ett typiskt genombrottsutseende: adsorbenten fångar praktiskt taget all inkommande freon under en viss tid, därefter stiger utgående freonhalten som en S-formad kurva upp till ingående freonhalt (figur 4).

Genombrottskurva, 1% R12 i luft.  
12 g aktivt kol typ 6X16 (BPL)  
1500 ml luft/min



Figur 4. Genombrottsförsök med aktivt kol BPL 6x16.

I tabell 1 redovisas de viktigaste resultaten. Kolbäddens djup och därmed uppehållstiderna var något olika i de gjorda testerna och de redovisade tiderna till genombrott (kolumn 1) är ej direkt jämförbara. Det integrerade värdet (kolumn 2) är bättre i det avseendet eftersom hänsyn där togs till utsläppt mängd freon.



Den högsta kapaciteten uppvisar "Typ A cylindrisk", medan det kol som har gynnsammast (brantast) genombrottskurva, "Typ B kol", har den lägsta kapaciteten. Förklaringen till detta kan vara att "Typ B"-kolet, som är behandlat för att selektivt adsorbera halogener och syror, tappar en del av sin kapacitet vid behandlingen till förmån för selektiviteten.

En tydligt märkbar förträngning av adsorberat vatten uppkommer på grund av adsorption av freon. Den avgångna massan har ej kunnat mätas men uppskattas för de testade kolen vara liten jämfört med upptagen mängd freon. Eventuella vidare försök kan göras för att mäta detta.

**Tabell 1:** Resultat av adsorptionsförsök med fem aktiva kol. I första kolumnen jämförs halter i in- och utgående luft. I andra kolumnen jämförs den upptagna mängden med den totalt utsläppta mängden. Slutligen ges den upptagna mängden freon i % av kolvikten då systemet har nått jämvikt.

kolsort	tid då uthalt är 10 % av innehåll (min)	tid då totalt genom- släppt mängd är 10 % (min)	upptagen mängd (%)
BPL 4x10 (försök 2)	32	44	20.2
BPL 6x16 (försök 4)	30	39	22.3
Typ A sfär	25.4	-	23.4
Typ A cyl.	29	-	25.3
Typ B	31.2	-	16.4
Låghaltstest (8.5 ppm = 43mg/m <sup>3</sup> , 160 mg kol, 60 ml luft/min.)			
Typ A cyl.	275min	405	beräknat: ca 0.7

#### Utvärdering

Den skillnad som de olika kolsorterna uppvisar i fråga om kurvornas stigning kan åtminstone delvis förklaras genom deras olika kornstorlek. Ju mindre korn, desto brantare lutning. Detta gäller serien "BPL 4x10", "BPL 6x16" och "typ A sfärisk", som alla har liknande kornform men skiljer sig storleksmässigt.

#### Uppskattning av erforderlig filterstorlek vid en VP-anläggning

Nedanstående räkneexempel gjordes för att grovt uppskatta storleken och drifttiden på ett kolfilter vid en medelstor värmepump för två tänkta utsläppsfall.

Värmepumpeffekt: 3.3 MW

Köldmediefyllning (G) : 8000 kg

Värmepumpen är placerad i en byggnad med måtten:

$$15 \text{ m} \cdot 9 \text{ m} \cdot 4.5 \text{ m} = 607.5 \text{ m}^3$$

Ventilationsbehov (Q) enligt SS 3503:

$$Q = 13.88 \cdot G^{2/3} \quad (\text{m}^3/\text{s})$$

$$13.88 \cdot 8000^{2/3} = 5.552 \text{ m}^3/\text{s}$$

Dessa parametrar är lika för de två beräknade fallen.

Ett filter kan dimensioneras med hänsyn till ventilationsflödet. Med en uppehållstid på ca 1 s krävs ett filter med en bäddvolym av ca  $5.5 \text{ m}^3$ , motsvarande ca 2800 kg kol.

#### Utsläppssituation 1.

Ett rörbrott eller dylikt orsakar en utströmning av freon 12 motsvarande 1 ton på 1 h ( $0.28 \text{ kg/s}$ ).

Halten av freon i kompressorummet uppskattas enklast till

$$1000 / (5.552 \cdot 3600) = 0.05 \text{ kg/m}^3$$

vilket motsvarar ca 10000 ppm, dvs 1.0 vol-%.

Med ledning av försöksresultaten bedöms ett kolfilter vid denna halt kunna ta upp freon till högst ca 20 % av sin egen vikt, här alltså högst 560 kg freon, vilket släpps ut inom loppet av strax över 30 min i detta fall (33.6 min).

#### Utsläppssituation 2.

På grund av läckage i kylkretsen uppstår ett utsläpp av freon 12 med en (konstant) hastighet av 1 ton på 24 h ( $11.6 \text{ g/s}$ ).

Den stationära halten av freon i kompressorummet blir då

$$11.6 / 5.552 = 2.1 \text{ g/m}^3$$

vilket motsvarar ca 420 ppm, alltså nära det hygieniska nivågränsvärdet 500 ppm.

De gjorda försöken visar god överensstämmelse med förväntade värden på kapaciteten, utgående från tillgängliga adsorptionsisotermer. För ovanstående halt av freon 12 ( $2.1 \text{ g/m}^3$ ), anges kapaciteten till ca 9 % av kolets vikt.

Den maximalt upptagna mängden freon blir  $0.09 \cdot 2800 = 250 \text{ kg}$ , vilket motsvarar utsläppen under 6 h. Därefter måste alltså kolet bytas eller läckan vara tätad.

## REFERENSER

- 5 VAST INFORMATION nr 84:22, 85:52 och 86:52.  
Kraftverksföreningens utvecklingsstiftelse VAST,  
Box 1704 111 87 STOCKHOLM

## KATALYTISK FÖRBRÄNNING AV FREON - EN INLEDANDE STUDIE.

av

K.-E. Keck, Staffan Lundgren, Peter Lööf och B. Kasemo  
Fysiska Institutionen, Chalmers Tekniska Högskola,  
412 96 GÖTEBORG

**Sammanfattning:** Möjligheten att katalytiskt förbränna/nedbryta freonet  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (R12) undersöktes i denna förstudie. Resultaten visar att  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  kan förbrännas/nedbrytas över en konventionell Pt/Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  bilavgas katalysator till  $\text{CO}_2$  och halogener, möjligen enligt reaktionen  $\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{F}_2$ . Mätbar reaktionshastighet detekteras vid ca 200°C. Aktiveringsenergin uppskattas till 36 kJ/mol. Studien är för kortfattad för att säkerställa ev. långtidseffekter t. ex. i form av förgiftning av katalysatorn och för att utesluta förekomsten av oönskade biprodukter. Optimering av val av katalysator och av reaktionsvillkor har ej heller skett. Ej heller har studerats hur ändrade reaktionsvillkor såsom ändrat freon/luftförhållande, ändrad fukthalt o dyl. påverkar förekomsten av oönskade sidoreaktioner.

**Avsikten** med studien var att undersöka möjligheterna att katalytiskt förbränna eller bryta ner freon samt att någorlunda väl bestämma reaktionsvillkoren för detta, om metoden visade sig intressant.

**Kort bakgrund till studien:** Freoner är kolväten där några eller alla väteatomerna utbytt mot halogener (klor, fluor, brom). De är mycket stabila och en stor del av världsproduktionen, ca. 1.000.000 ton/år, (i Sverige ca 5.000 ton/år) når förr eller senare (kan ta 10-tals år) ozonskiktet där reaktiva klor- och bromatomer, vilka avspjälkas från freoner-na av solljuset, förstör ozonskiktet.

Utsläppen av freoner kan minskas genom att de adsorberas i kol- eller zeolitfilter och därefter återvinnas. En annan tänkbar, men hittills i stort sett oprövad väg att minska utsläppen kan vara katalytisk förbränning av freonerna. Den senare möjligheten ter sig intressant mot bakgrund av den framgångsrika utvecklingen av katalytisk rening av bilavgaser och kolväteutsläpp från olika industrier.

**Katalytisk förbränning** av t.ex. ett kolväte innebär i korthet [1] att kolvätemolekyler adsorberas tillsammans med syremolekyler på kata-

lysatorn. Ev. dissocierar de på ytan till olika stora molekylfragment eller atomer. De adsorberade molekylerna/atomerna kan röra sig på katalysatorytan. Bränslemolekyler/atomer reagerar med syreatomer och reaktionsprodukten desorberar från ytan och ger därmed plats för nya bränsle/syre-molekyler att adsorbera.

*Experimentell teknik:* En befintlig flödesreaktor [2], som dagligen används för forskningsändamål (bl a katalytisk avgasrening), kunde tillfälligt disponeras för studien. Flödesreaktorn består av ett kvartsrör ( $\phi=25$  mm), ett gashanteringssystem, en uppvärmningsanordning samt anordningar för temperatur och tryckmätning. Gassammansättningen analyseras konternuerligt under körningarna m h a en "on line" masspektrometer. Detta möjliggörs av ett specialkonstruerat gasprovtagningssystem [3].

Som katalysator användes en liten bit s.k. monolitisk katalysator (diameter  $\sim 7$  mm, längd 5 mm vikt 0.16 g) utskuren ur en standardkatalysator avsedd för rening av bilavgaser från bensindrivna bilar (Engelhard). Katalysatorn är av s k buren typ med ett bärarmaterial av aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ). Som aktivt katalysatormaterial används en liten mängd (0.15 viktsprocent) platina och rodium (i vikts-förhållande 5:1) deponerat i form av mycket små öar på bärarmaterialet. Den använda katalysatorn hade också en tillsats av ca 3 viktsprocent nickel. Gastemperaturen strax efter katalysatorn mättes med ett termoelement och registrerades konternuerligt under körningarna.

*Undersökningens utförande:* Katalysatorn monterades och aktiverades (adsorberade kolväten m m oxiderades bort eller desorberade) genom uppvärmning till ca  $600^\circ C$  i varierande  $H_2/O_2$ -blandningar. Förblandad gas (tacksamt erhållen från S-O Jacobsson, Miljö kemi, CTH) bestående av ca 2 % freon R12 ( $CCl_2F_2$ ) i luft flödades med en flödes hastighet av ca 10 ml/min genom reaktionscellen och temperaturen hos reaktorn ökades sakta m h a en värme spiral runt kvarts cellen. Förändringar i gassammansättningen följdes genom att intensiteten av vissa masstal registrerades konternuerligt av masspektrometern och lagrades tillsammans med temperaturen på en diskett i en mikrodator. Med jämna intervall kontrollerades intensiteten av alla masstal mellan 1 och 130 amu för att kontrollera koncentrationen av eventuella nya reaktionsprodukter.

*Resultat:* Resultatet av en analys av gasblandningen före körningarna med reaktionscellen vid rumstemperatur (se tabell 1) visar att det här studerade freonet R12, som har den kemiska sammansättningen  $CCl_2F_2$ , ger upphov till en mängd olika molekylfragment genom att molekylerna skjutes sönder i masspektrometerns jonkälla. Detta är normalt i masspektrometri. I jonkällan joniseras gasen genom beskjutning med elektroner med en kinetisk energi av 90 eV. Detta medför då att molekylerna dessutom delas upp i olika fragment (s k krackningsmönster).  $CCl_2F_2$  består av kol (C) med masstal 12, fluor (F)

med masstal 19 och klor (Cl) med två masstal (isotoper) nämligen masstal 35 ( $\approx 76\%$ ) och 37 ( $24\%$ ). På grund av klorisotopen  $\text{Cl}_{37}$  dubblas topparna för alla molekyfragment som innehåller en kloratom. De fragment som innehåller två kloratomer ger upphov till tre toppar. Där "modermolekylen"  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , masstal 120, 122, 124, skulle påträffas kan ingen intensitet uppmätas. Detta betyder att inga stabila  $\text{CCl}_2\text{F}_2^+$ -joner bildas utan alla molekyler som joniseras också krackas. Krackningsmönstret påverkas av elektronernas energi.

**Tabell 1.** Masspektrum av 2 % freon 12 i luft vid rumstemperatur

molekyl	masstal	relativ intensitet
$\text{CCl}_2\text{F}_2$	124	0
-"-	122	0
-"-	120	0
$\text{CCl}_2\text{F}$	105	10
-"-	103	58
-"-	101	91
$\text{CCl}_2\text{O}$ (fosgen)	102	0
-"-	100	0
-"-	98	0
$\text{CCl}_2\text{F}_2$	87	375
-"-	85	1200
$\text{CCl}_2$	86	0
-"-	84	0
-"-	82	0
$\text{CClFO}$	84	0
-"-	82	0
$\text{Cl}_2$	74	$\approx 0$
-"-	72	$\approx 0.2$
-"-	70	$\approx 1.8$
$\text{CClF}$	68	23
-"- (+ $\text{CF}_2\text{O}$ )	66	55
$\text{CF}_2$	50	240
$\text{CCl}$	49	10
$\text{CCl}$	47	43
$\text{F}_2$	38	20
-"-	37	40
$\text{Cl}$	35	150
$\text{F}$	19	465

Resultatet av en oxidationskörning redovisas i diagram 1 där intensiteten av två av de registrerade massorna, M 44 ( $\text{CO}_2$ ) och M 101 ( $\text{CCl}_2\text{F}$ ) visas som funktion av temperaturen. Eftersom flödes hastigheten var konstant under försöket är koncentrationen av  $\text{CO}_2$  proportionell mot reaktionshastigheten för  $\text{CO}_2$  produktion från  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  och således ett bra mått på temperaturberoendet hos reaktionshastigheten. Ett mått på reaktionshastigheten är förstås också minskningen i koncentration av freonet. Detta mäts då t ex på masstal 101 eller 85. Reaktionshastigheten är mätbart stor från ca  $200^\circ\text{C}$  och den ökar till mer än 80 %-ig omsättning vid ca  $600^\circ\text{C}$ . (Den låga flödes hastigheten ger här gasen en medeluppehålltid i katalysatorn av ca 8 s. En större katalysatorbit eller lägre flödes hastighet ökar givetvis omsättningen vid i övrigt konstanta reaktionsvillkor. Dubbla katalysatorvolymen skulle t. ex. öka omsättningen vid  $600^\circ\text{C}$  från 80 % till 96 %).

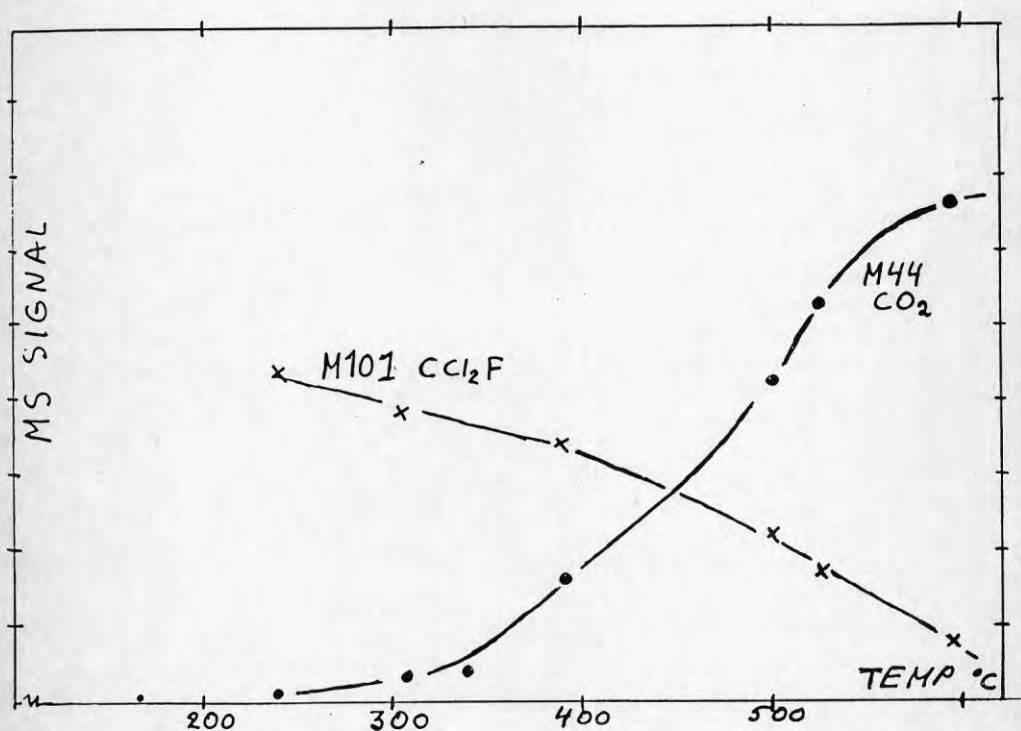


Fig. 1. Katalytisk förbränning av ca 2 % freon i luft. MS signal för  $\text{CCl}_2\text{F}$  och  $\text{CO}_2$  som funktion av gastemperatur.

Normalt brukar reaktionshastigheten hos en kemisk reaktion uttryckas som en "förfaktor"  $\times e^{-E_a/kT}$ , där  $E_a$  är den sk aktiveringsenergi för

reaktionen,  $k$  = Boltzmannkonstant och  $T$  = absoluta temperaturen. Aktiveringsenergin som kan beräknas ur diagram 1 blir ca 36 kJ/mol. Som reaktionsprodukter detekteras bara  $\text{CO}_2$  och små mängder  $\text{Cl}$  och  $\text{F}$  (möjligen från  $\text{Cl}_2$  och  $\text{F}_2$ ). Önskat, giftiga produkter såsom partiellt oxiderade klorerade kolväten typ fosgen ( $\text{CCl}_2\text{O}$ ) och fosgenanaloger ( $\text{CClFO}$ ,  $\text{CF}_2\text{O}$ ) kunde således ej detekteras (uppskattad detektionsgräns < 10 ppm). För varje producerad  $\text{CO}_2$  molekyl borde det frisläppas två kloratomer och två fluoratomer. De flesta av dessa "försvinner", dvs de kan ej detekteras med masspektrometern. (En bidragande orsak kan vara att jonisationssannolikheten för  $\text{Cl}$  och  $\text{F}$  kan vara låg). Närmast måste man misstänka att de reagerar med kvartsreaktorns innervägg eller med ytorna i gasprovtagningsystemet eller med själva katalysatorn. Detta måste självklart undersökas i detalj om denna studie skall fortsätta. En enkel och tänkbar modell för reaktionen kan sammanfattningsvis vara att syre och freon adsorberas på ytan.  $\text{CO}_2$  produceras och desorberar tillsammans med  $\text{Cl}_2$  och  $\text{F}_2$ , d.v.s.  $\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cl}_2 + \text{F}_2$ . Möjligen reagerar en del  $\text{F}$  och/eller  $\text{Cl}$ -atomer med katalysatorn ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Ni}$  eller  $\text{Al}$ ).

Eftersom s.k. haloner (=freoner) används för brandsläckningsändamål finns en hel del undersökningar rapporterade i litteraturen. Några exempel redovisas kortfattat här.

En studie finns t. ex. beskriven [4] där 100 ppm  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  (en närstående freon till  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) i luft flödades genom en kvartsreaktor fylld med kvartskulor. Mätbar homogen "termisk nedbrytning" rapporterades från ca 500°C och vid ca 700°C var nedbrytningen fullständig vid ca 2 sekunders uppehållstid i reaktorn. Här är det dock ej fråga om ren homogen termisk nedbrytning, utan om katalytisk då det är känt att kvarts har en viss katalytisk aktivitet. Kvartskulor verkar således vara en sämre katalysator än den vi använde, men ingen närmare jämförelse kan göras då kulornas ytarea, renhet m.m. ej anges.

Två andra liknande studier beskrivs mycket kortfattat i en litteraturstudie gjord av Lars Trogen, FOA [5]. I den första av dessa studier [6], snarlik den ovanstående beskrivna (kvartsrörsreaktor med kvartsull innuti, 1 % freon 113 ( $\text{CClF}_2 - \text{CCl}_2\text{F}$ ) i luft), rapporteras 1.6 vol-%  $\text{SiF}_4$  vid 900°C, 1.3 vol-%  $\text{COCl}_2$  vid 760°C, 0.8 vol-%  $\text{COF}_2$  vid 800°C samt 2.6 vol-%  $\text{COFCl}$  vid 790°C. Koncentrationen av  $\text{Cl}_2$  var vid 900°C 1.1 vol-%. Ingen  $\text{F}_2$  detekterades då allt reagerade till  $\text{SiF}_4$ . Stora överskott av syre lär enligt artikeln gynna uppkomsten av  $\text{Cl}_2$ . Det påpekades också att freon 12 har en högre "termisk stabilitet" än freon 113 då freon 12 bildas vid "termiskt sönderfall" av freon 113. I vår studie kunde inga av ovanstående föreningar, med undantag av  $\text{Cl}_2$ , påvisas. Sannolikt beror detta på vår använda katalysator men andra orsaker till detta kan inte uteslutas. Det bör också observeras att vi studerade en något annorlunda freon. En jämförande studie med enbart kvartskulor/kvartsull bör ev. utföras. En annan liknande studie [7] med freon 1211,  $\text{CF}_2\text{ClBr}$ , visar att vid 650°C återstod endast 14 vol-% av



utgångsmaterialet och att freon 12 bildats av resten. Vid temperaturer mellan 700°C och 775°C förelåg endast freon 12 och vid 850°C kunde inga organiska produkter detekteras.

**Kommentarer:** a) Att katalysatorn kan oxidera en viss mängd torr freon till  $\text{CO}_2$ ,  $\text{F}_2$  och  $\text{Cl}_2$  i temperaturintervallet 200-600°C innebär inte att katalysatorn är stabil under en längre tid eller att fuktig freon/luftblandning kan köras. En blå-grön-gul missfärgning av kvartsreaktorns innervägg, bestående troligtvis av någon klorid/fluorid, kan indikera att metaller löses ut från katalysatorn som klorider/fluorider och deponeras på reaktorväggarna. *Långtidseffekter* måste således undersökas.

b) På den höga giftigheten hos vissa möjliga biprodukter (halvoxiderade klorerade kolväten, dioxiner, klorerade bensener) måste man noggrant undersöka att icke dylika kan bildas under körvilkor som kan uppstå under praktiska förhållanden, dvs studien måste utvidgas till att omfatta effekterna av t ex olika blandningsförhållanden freon/luft, olika fuktighetshalter, tillskott av t ex  $\text{H}_2$  och höga temperaturer. En sådan studie kan bli relativt omfattande då många olika reaktionsvilkor måste undersökas, mätsystemet nogga uppkalibreras med kända gasblandningar osv.

c) I denna korta studie har endast en katalysator provats. Ädelmetallkatalysatorn som användes är visserligen en bra oxidationskatalysator för CO och  $\text{C}_n\text{H}_m$  men sannolikt inte den optimala för nedbrytning/förbränning av klorerade kolväten. Det är sannolikt att det går att finna en icke-ädelmetall katalysator för ändamålet.

d) En litteraturundersökning borde genomföras innan en ny och mer omfattande studie genomförs.

#### Referenser:

1. B. Kasemo och K.-E. Keck, "Katalytisk förbränning", Värmeforsks årsskrift, "Projekt och resultat 1986", Stiftelsen för värmeteknisk forskning, Stockholm 1987.
2. B. Kasemo, K.-E. Keck and T. Högberg, J. Catal. 66, 441 (1980).
3. B. Kasemo, Rev. Sci. Instrum. 50, 91 (1979).
4. R. Gann, "Halogenated Fire Suppressants" ACS Symposium Serie, 1975, sid. 322-325, (American Chemical Society).
5. L. Trogen, Forsvarets Forskningsanstalt, Huvudavdelning 4, Umeå.
6. N. Margassian et. al., Cah. Notes Doc. 80, 357-364, 1980.
7. Z. Bruszewski and R.A. Kolinski, Roczn. Chem. 51 (6) 1259-1263, 1977.



Exempel på företag med kompetens/ produkter för omhändertagande av freon i apparater.

---

AKA Ind produkter AB

-

Danfoss AB

-

ICI AB

Kan tillhandahålla tom-  
tuber för senare om-  
händertagande

Kylmaterial AB

Egen tillverkning o för-  
säljning av aggregat  
(pump och tombehållare)  
för tömning av freon-  
bärande system.

Noutox AB

Säljer som totalentreprenör  
kolfilteranläggningar

## LITTERATUR

Bruszewski, Kolinski, Roczn. Chem. 51 (6) 1259-1263, 1977.

Gann, "Halogenated Fire Suppressants" ACS Symposium Series, 1975, sid 322-325, (American Chemical Society).

Kasemo, Keck, "Katalytisk förbränning", Värmeforsks års-skrift, "Projekt och resultat 1986", Stiftelsen för värme-teknisk forskning, Stockholm 1987.

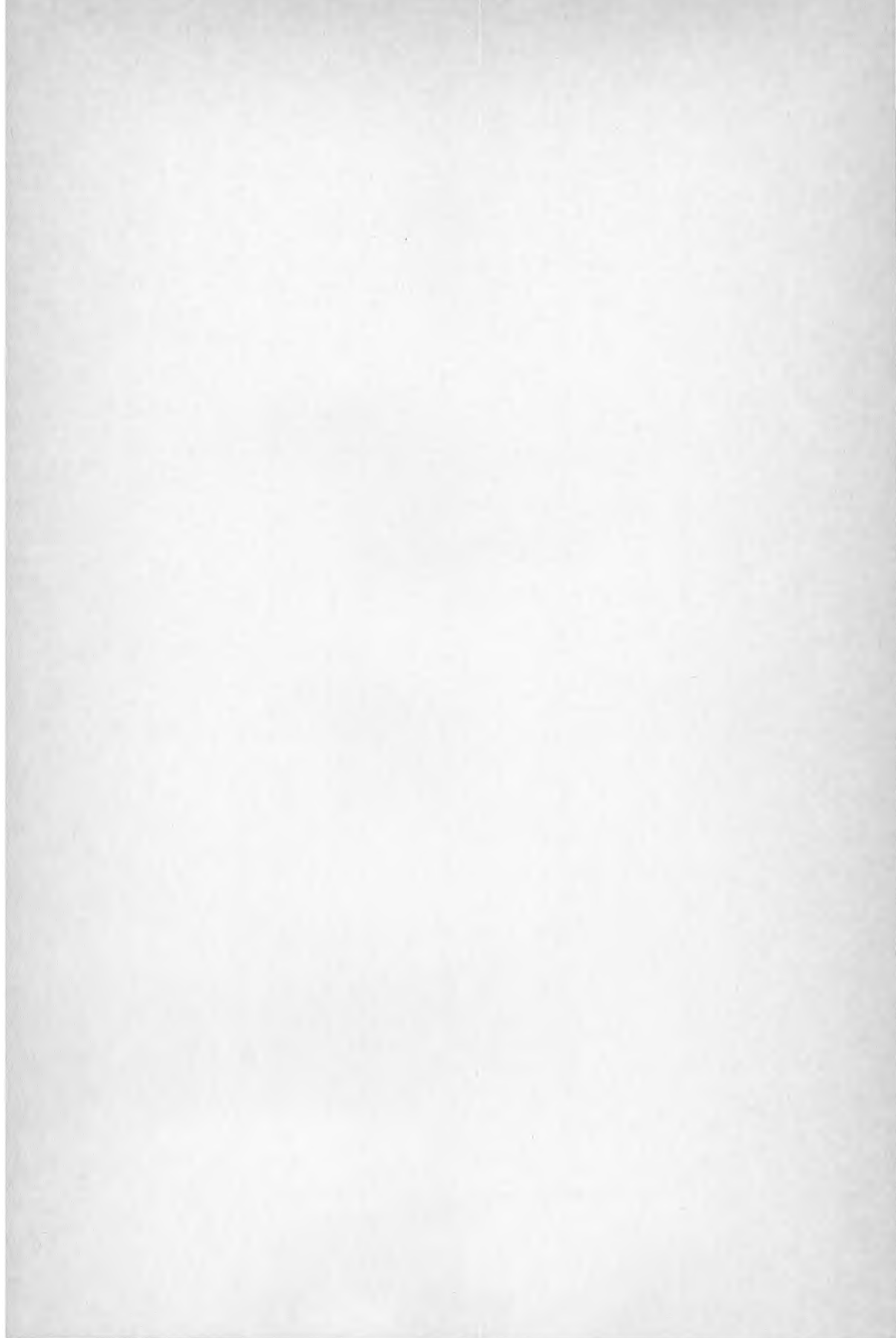
Kasemo, Keck, Högberg, J. Catal. 66, 441 (1980).

Kasemo, Rev. Sci. Instrum. 50, 91 (1979).

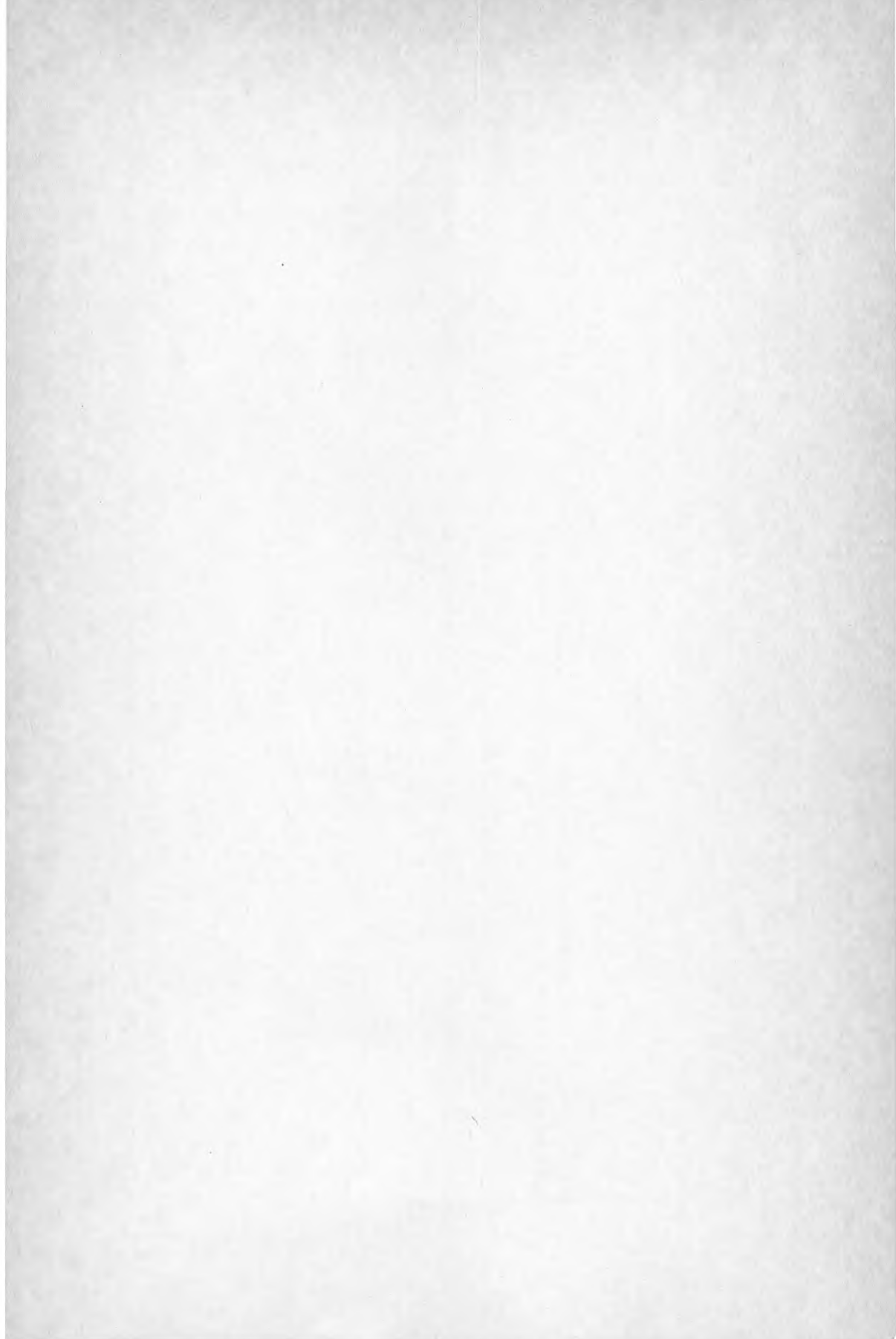
Margassian et. al., Cah. Notes Doc. 80, 357-364, 1980.

Trogen, Försvarets forskningsanstalt, Huvudavdelning.4, Umeå.

VAST INFORMATION nr 84:22, 85:52 och 86:52. Kraftverks-föreningens utvecklingsstiftelse VAST.

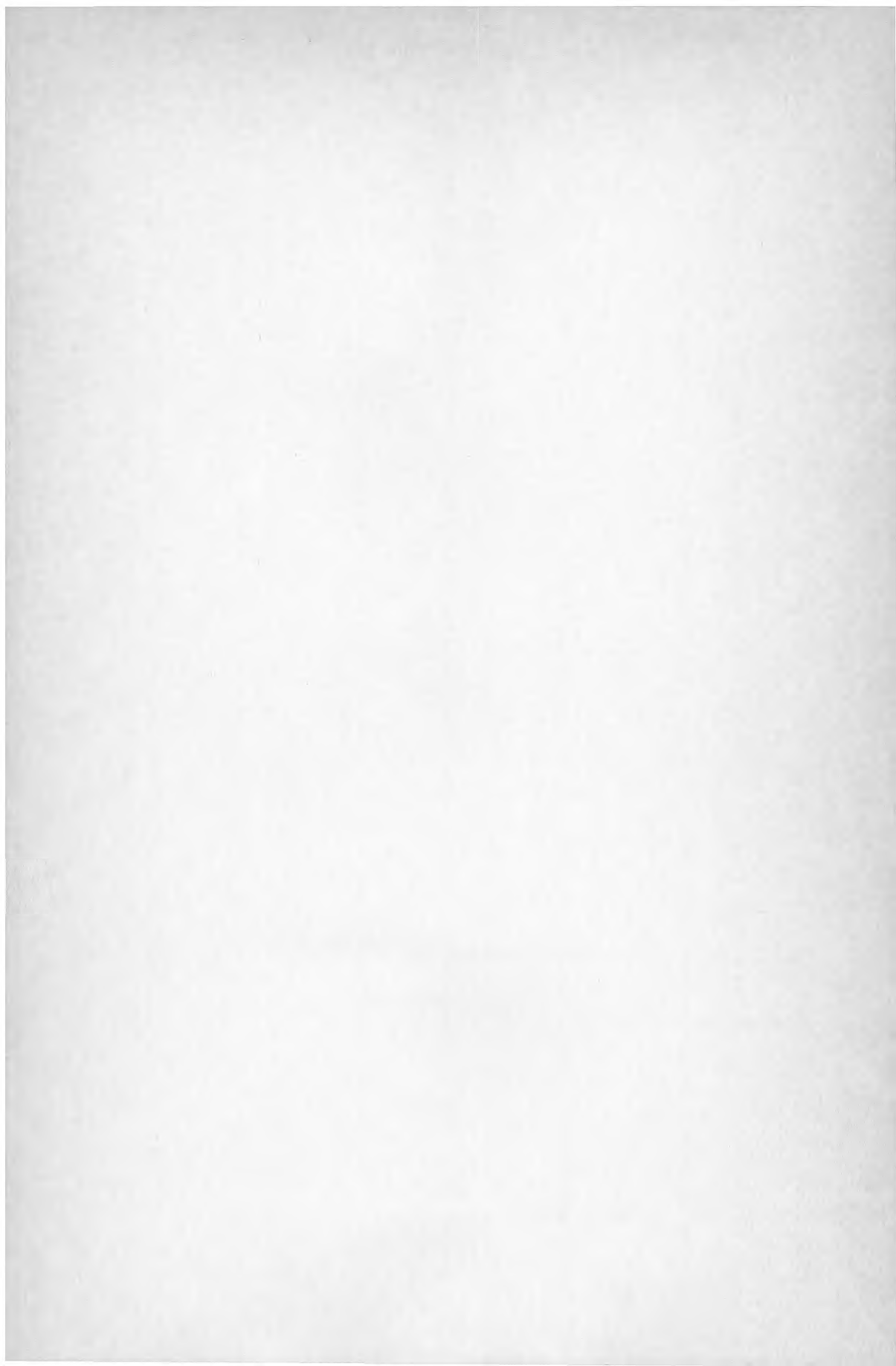














**Denna rapport hänför sig till forskningsanslag 870022-9  
från Statens råd för byggnadsforskning till  
Stiftelsen Chalmers Industriteknik, Göteborg.**

**R71: 1988**

**ISBN 91-540-4932-6**

**Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm**

**Art.nr: 6708071**

**Abonnemangsgrupp:  
Ingår ej i abonnemang**

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

**Cirka pris: 30 kr exkl moms**