

PEG 对 NO₂ 的吸收及其吸收产物的氧化性能*

张青枝 范学森 张深松 张新迎

(河南师范大学化学系, 新乡 453002)

摘要 利用有机物 PEG 作为吸收剂对 NO₂ 进行吸收处理. 结果表明, PEG 对 NO₂ 的三级吸收率高达 97% 以上, 该吸收具有操作温度低(室温), 装置简单的特点. 其吸收产物可作为温和的氧化剂, 高产率地将芳香醇氧化为相应的醛、酮, 反应具有较高的选择性. 氧化反应完成后, PEG 可以回收并加以循环使用.

关键词 聚乙二醇, 氮氧化物, 吸收, 氧化.

The Absorption of NO₂ by Polyethylene Glycol and the Oxidizing Properties of the Resulting Absorbent Product

Zhang Qingzhi Fen Xuesen Zhang Shensong Zhang Xinying
(Dept. of Chemistry, Henan Normal University, Xinxian 453002)

Abstract Polyethylene glycol(PEG, average molecular weight 300) was used as absorbent of NO₂. The absorbility was found to reach up to 97%. PEG · NO₂, the resulting absorbent product, proved to be a new selective and moderate oxidant. It can convert the aromatic alcohols into corresponding aldehydes or ketones in high yield. As a carrier of NO₂, PEG can be recovered and utilized recyclically after the process of oxidation.

Keywords polyethylene glycol, NO₂, absorption, oxidation.

目前有关 NO_x 的治理已有多种方案提出, 有的已用于工业实践, 如选择性催化还原和选择性催化还原法^[1], 固体吸附法^[2], 电子束照射法^[3], 酸、碱吸收法^[4]等. 这些方法尽管都有其可取之处, 但同时也还存在着不同的问题. 有机化合物用于 NO_x 的吸收和治理, 是一种新的思路. 笔者在前期工作中, 曾利用 TBP 作为 NO_x 的吸收剂^[5], 得到比较满意的结果, 在进一步寻找能消除 NO_x 废气的有机吸收剂的过程中, 发现聚乙二醇(Polyethylene Glycol, PEG, 平均分子量 300)可以有效地吸收 NO₂, 吸收产物稳定, 且可以作为一种优良的氧化剂加以利用, 应用前景十分广阔.

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

PEG-300, NaNO₂, H₂SO₄, 苯甲醇, 二苯甲

醇, 1-苯基乙醇, 糠醇, 肉桂醇等为分析纯试剂.

仪器: Lombdar-17 型分光光度计, Shimadzu-408 型红外光谱仪, KB-6 型大气采样器, Shimadzu-6A 型高效液相色谱仪, Shimadzu-9A 型气相色谱仪, 上海 103-气相色谱仪.

1.2 实验过程

(1) PEG 对 NO₂ 的吸收 将 69g(1mol) NaNO₂ 置于三口瓶中, 用恒压滴液漏斗向瓶中逐滴加入 98g 50% (0.5 mol) 的 H₂SO₄, 即有 NO_x (NO 和 NO₂ 的混合物) 不断产生, 利用大气采样器所产生的微弱负压, 将产生的 NO_x 气体以及抽入的空气(NO_x 中的 NO 一旦接触到空气, 很快转化为 NO₂) 一起依次引入塔 1、2、

* 国家自然科学基金资助项目(Project of Supported by National Natural Science Foundation of China) 批准号: 29477266

张青枝: 女, 32 岁, 硕士, 副教授

收稿日期: 1997-04-09

3、4, 塔 1 内装氧化砂(CrO_3 河砂= 1 20), 以保证 NO_x 中的 NO 全部转化为 NO_2 , 塔 2—4 均为吸收塔, 塔的内径为 24mm, 塔高为 0.9m, 塔内装 $3 \times 3\text{mm}$ Q 型不锈钢填料, 吸收塔的顶部有恒压漏斗, 从漏斗向吸收塔内逐滴滴入吸收剂 PEG-300(0.1mol), 吸收过程进行的同时, 采用盐酸萘乙二胺比色法^[6], 测定流过塔 2、3、4 前后的气体混合物中 NO_2 浓度, 进而可以计算出各级及总的吸收效率(图 1)。

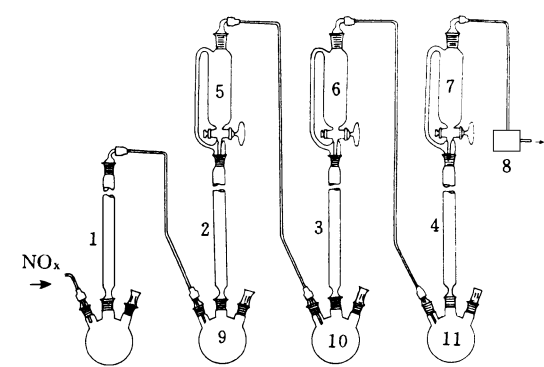


图 1 PEG 吸收 NO_2 的装置

吸收过程中从塔 1 中流下的吸收液(深绿色)为饱和吸收液, 从该饱和吸收液中准确称量 0.1—0.3g 样品, 置于 250ml 锥形瓶中, 再将 20ml 0.1207mol/L 的 NaOH 溶液注入该锥形瓶中, 振荡摇匀, 然后用 0.1077mol/L 的盐酸返滴定, 即可测得与 PEG 配合的 NO_2 的量。

(2) PEG · NO_2 对芳香醇的氧化 在带有回流、搅拌装置的 250ml 三口瓶中加入一定量的 PEG · NO_2 (内含 NO_2 0.055mol) 和 0.1mol 的苯甲醇, 在给定的时间及温度条件下反应, 反应结束后, 反应液进行水蒸汽蒸馏, 从蒸出的混

合物中分离出有机层, 水层用无水乙醚萃取 3 次, 每次用量为 30ml, 萃取液蒸出乙醚后, 与前面分出的有机层合并, 无水硫酸镁干燥, 过夜, 用 103 气相层析仪检测产物的含量。或者待反应结束后, 反应液不经分离, 直接在高效液相色谱仪上进行分析。

(3) 吸收剂 PEG 的循环利用 将 PEG · NO_2 与苯甲醇反应结束后的反应液进行水蒸汽蒸馏, 分出苯甲醛后, 残留液在减压条件下脱水, 即可得到原吸收剂 PEG 以及残存的苯甲醇和苯甲醛, 用该残液作吸收剂继续吸收 NO_2 , 然后再以此吸收产物为氧化剂对苯甲醇进行氧化, 如此循环。

2 结果与讨论

2.1 用盐酸萘乙二胺比色法测得的 PEG 对 NO_2 的各级吸收效率

表 1 列出了测定的结果, 表 1 中数据显示, 用 PEG-300 作为吸收剂吸收 NO_2 , 吸收效率很高。在表 1 中列出的流速范围内, PEG 对各起始浓度下的 NO_2 的三级总吸收效率均高达 97% 以上, 与传统的治理方法相比, 具有净化率高, 操作简便的独特优势。

2.2 PEG 对 NO_2 的饱和吸收度及可能的吸收机理

实验表明, PEG 对 NO_2 的饱和吸收度为 PEG · NO_2 = 1 6.7。该饱和吸收液呈深绿色, 室温下相当稳定, 当加热到 70 左右时略有分解, 当温度升到 140 左右时, 体系放出大量的 NO_2 , 温度急剧上升, 吸收液的颜色也由深绿色转变为棕黑色, 这可能是 NO_2 氧化 PEG 的端

表 1 PEG 对 NO_2 的吸收效率

气体流速 /L · min ⁻¹	NO ₂ 浓度/mg · m ⁻³						吸收率/%		
	I 级吸收塔		级吸收塔		级吸收塔		(+) (+ +)		
	入口	出口	入口	出口	入口	出口	级	级	级
1	213047	72653	72653	12977	12977	1420	65.9	93.9	99.3
2	140878	61144	61144	12814	12814	1743	57.0	90.9	98.7
3	151221	64756	64756	12655	12655	1823	57.2	91.6	98.8
4	117712	46910	46910	10496	10496	2943	60.2	91.1	97.5
5	138989	61789	61789	19575	19575	2902	56.5	85.9	97.9
6	91812	39315	39315	10311	10311	2429	57.2	88.8	97.3
7	128224	60491	60491	12519	12519	3556	52.8	90.2	97.2

羟基所致,但这并不影响饱和吸收液在 80 ℃ 以下的应用,也不影响其循环利用.PEG 及 PEG

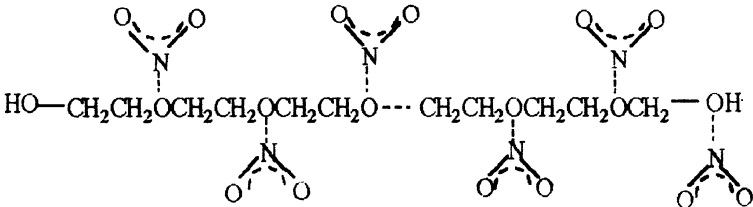
吸收 NO₂ 后的产物的红外光谱图的主要光谱数据列于表 2.

表 2 PEG 及 PEG · NO₂ 的红外光谱主要吸收峰($\bar{\nu}_{\max}$) / cm⁻¹

化合物	$\gamma_{\text{O-H}}$	$\gamma_{\text{C-H}}$	$\delta_{\text{C-H}_2}$	$\gamma_{\text{C-O-C}}$	$\gamma_{\text{O-N-O}}$
PEG	3430	2925, 2885	1451	1108	
PEG · NO ₂	3420	2920, 2890	1460	1083	1650, 1350, 825, 760

对比 PEG 及 PEG 吸收 NO₂ 后产物的红外光谱图(图 2),发现在吸收后其红外图谱发生了如下变化:1650cm⁻¹, 1350cm⁻¹处出现新的强峰;825cm⁻¹及 760cm⁻¹处也有新的吸收峰出现;原来的醚氧键的吸收峰明显红移(由 1108cm⁻¹移至 1083cm⁻¹),其中 1650cm⁻¹处的吸收峰处于硝酸酯的 NO₂ 不对称伸缩振动吸收区,1350cm⁻¹处的吸收峰处于硝酸酯的 NO₂

对称伸缩振动吸收区,760cm⁻¹的吸收峰处于硝酸酯的 NO 的变形振动吸收区,而 825cm⁻¹处的吸收峰则比硝酸酯中 N—O 键的伸缩振动吸收峰红移了 40—50 个波数.根据聚乙二醇在吸收 NO₂ 前后的红外光谱的这些变化,笔者认为 PEG 在吸收 NO₂ 后,与 NO₂ 结合形成了一种类似硝酸酯的新结构:



这种结合使原来的醚氧键有所削弱,因而导致醚氧键的特征吸收红移;825cm⁻¹处的吸收峰也说明新结构中 NO₂ 的 N 与 PEG 的 O 之间的结合力比起典型的硝酸酯结构中的 N—O 键要弱得多.

此外,PEG 吸收 NO₂ 后,在 1720cm⁻¹附近还出现了一个羰基吸收峰,这可能是由于 PEG 端羟基在吸收过程中被 NO₂ 氧化所致.但端羟基的部分氧化并不影响 PEG 的吸收效果和循环利用.

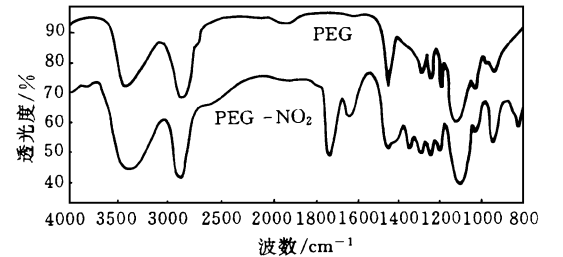


图 2 PEG 吸收 NO₂ 前后的红外光谱

2.3 PEG · NO₂ 对芳香醇的氧化

关于芳香醇的氧化,探讨了不同反应温度和反应时间对 PEG · NO₂ 氧化苯甲醇的影响以及给定条件下 PEG · NO₂ 对其它芳香醇的氧化,氧化结果见表 3.

表 3 PEG · NO₂ 对芳香醇的氧化结果

反应物	产物	反应时间 /h	反应温度 /	产率 /%
苯甲醇	苯甲醛	10	40	37.1
苯甲醇	苯甲醛	10	60	50.9
苯甲醇	苯甲醛	10	75	72.2
苯甲醇	苯甲醛	4	75	35.6
苯甲醇	苯甲醛	8	75	67.0
苯甲醇	苯甲醛	14	75	78.6
二苯甲醇	二苯甲酮	14	75	93.2 ¹⁾
1-苯基乙醇	苯乙酮	14	75	81.4 ¹⁾
肉桂醇	肉桂醛	14	75	78.6 ¹⁾
糠醇	糠醛	2	25	80.2 ¹⁾

1) 指高效液相色谱仪检测产率

从表 3 中的氧化产物可以看出,苯甲醇、二苯甲醇、1-苯基乙醇、肉桂醇等被 PEG · NO₂ 氧化后分别得到了相应的醛、酮,即氧化产物只停留在醛或酮阶段而不发生深度氧化,

肉桂醇中的双键也没有被氧化. 对于很活泼的糠醇, 如果氧化反应被控制在适当条件下进行, 则糠醇不发生氧化开环, 而只是醇羟基被氧化为相应的羰基. 可见, PEG · NO₂ 对芳香醇类化合物的氧化具有选择性, 是一种良好的选择性氧化剂.

据文献报道^[7], NO_x 直接氧化芳香醇制备相应的羰基化合物一般是在 0℃ 以下进行, 操作起来有相当难度, 且反应时间长达几十个 h. 因此, 应用有限. 而利用 PEG · NO₂ 氧化芳香醇时, 条件温和, 操作简便, 再加上 PEG 本身价廉易得, 所以 PEG · NO₂ 作为芳香醇类化合物的氧化试剂, 具有很强的实用意义.

2.4 尾气分析

收集 PEG · NO₂ 与苯甲醇反应时所放出的尾气, 在 GC-9A 型气相色谱仪上检测, 结果表明, 尾气中 N₂ 与 NO 的比例为 308 : 1, 即尾气中氮气占 99.6%, 这表明在氧化反应进行后, PEG · NO₂ 中的 NO₂ 绝大部分转化成了 N₂, 几乎没有二次污染.

2.5 吸收剂 PEG 的循环利用情况

本文研究了每次循环后 PEG 的回收率、对 NO₂ 的吸收率以及吸收产物氧化苯甲醇后

苯甲醛的收率. 结果表明, PEG 在循环 5 次以后, PEG 的回收率达 97.6%, 对 NO₂ 的吸收率达 95.4%. 另外, 由于回收的吸收剂中有残存的苯甲醇, 因此在重复使用时, 苯甲醛的收率也有明显的提高.

综上所述, PEG 作为 NO₂ 的吸收剂, 不仅吸收率高, 而且可循环使用, 因此具有广泛的应用前景.

参 考 文 献

- 1 马广利等. 大气污染控制工程. 北京: 中国环境科学出版社, 1985: 346
- 2 刘如利. 活性炭净化 NO_x 废气的讨论与研究. 电镀与环保, 1988, 8(3): 19
- 3 Kawamuro K et al. Electron beam treatment of stack gases. Radiat. Phys. Chem., 1985, 25(1-3): 35
- 4 Gary Selby W et al. Aqueous scrubbing of dilute nitrogen oxide gas mixture. Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27(10): 1917
- 5 Zhang Shensong et al. Studies of TBP-NO_x——A new oxidizing agent prepared from nitrogen oxides. Chinese Chem. Lett., 1992, 3(11): 877
- 6 中国环境保护法规汇编, 北京: 中国环境科学出版社, 1985: 297
- 7 Field B O, Grundy J. The preparation of aromatic aldehydes by means of the dinitrogen tetroxide reagent. J. Chem. Soc., 1955: 1110

(上接第 72 页)

所导致的短期轴向扩散因子(因而导致地表空气浓度、地面沉积浓度)的不确定范围与扩散参数的不确定范围具有相似的量级甚至更大, 例如 F 类, 扩散因子可达 4 个量级.

(4) 扩散参数的不确定度导致的扩散因子的不确定度与天气类型有关, 在本文中随天气类型由不稳定至稳定而显著增大.

(5) 目前在环境评价实践中所采用的各类天气条件下的扩散参数几乎都是文献或各级机构推荐的标称值. 据此估算得到的空气中的浓

度及相应的剂量值, 并不具有足够的偏保守程度, 即难以保证实际的浓度或剂量低于这些计算值的概率达 95%, 建议在今后的评价实践中, 逐步开展评价结果的不确定度估算.

参 考 文 献

- 1 Miller W et al. CONF-80327-4, 1980
- 2 Hu Erbang, Thomas P. KfK 4124, 1986
- 3 胡二邦, 李继开. 关于高斯烟羽模式在高架源、大粗糙度地形条件下有效性的研究. 环境科学, 1989, 10(6): 16
- 4 IAEA. Safety Series, 100, 1989
- 5 Thomas P et al. KfK 3090, 1981