

氧化铜催化五氯苯生成二噁英的研究

杜永光, 张海军, 陈吉平*, 樊芸, 倪余文

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 研究在加热条件下, 五氯苯在 CuO 表面催化生成二噁英(PCDD/Fs)的过程. 结果表明, 在 200 ~ 350℃, PCDD/Fs 的生成量随温度的升高而增加; 在 350 ~ 450℃, PCDD/Fs 的生成量随温度的升高而减少. 温度较低时(200 ~ 250℃), 生成的 PCDD/Fs 以高氯取代同系物为主; 温度较高时(400 ~ 450℃), 则以低氯取代的同系物为主. 但温度的改变并没有引起同一氯取代度 PCDD/Fs 中的异构体分布模式发生规律性变化. 通过比较 400℃ 条件下 CuO 催化五氯苯生成 PCDD/Fs 与 CuO 催化 OCDD/F 的脱氯降解情况, 推测了五氯苯生成 PCDD/Fs 的途径. 低氯取代的 PCDDs 可能主要来源于五氯苯生成的高氯取代 PCDDs 的进一步脱氯降解. 而 PCDFs 则主要由五氯苯脱氯降解生成的低氯取代产物直接缩合生成.

关键词: 五氯苯; 氧化铜; 二噁英; 前体物

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)11-2774-06

PCDD/Fs Formation from Pentachlorobenzene Under the Catalysis of CuO

DU Yong-guang, ZHANG Hai-jun, CHEN Ji-ping, FAN Yun, NI Yu-wen

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: The formation processes of PCDD/Fs from pentachlorobenzene catalyzed by CuO under heating conditions were investigated. The results showed that, the amount of the formed PCDD/Fs increased with the temperature from 200℃ to 350℃, and then decreased with further increase of temperature from 350℃ to 450℃. PCDD/Fs homologue pattern varied significantly according to the reaction temperature. At the lower temperature (200-250℃), the major PCDD/Fs products were highly chlorinated ones; but at the higher temperature (400-450℃), the low chlorinated PCDD/Fs predominated in the PCDD/Fs products. The change of temperature did not cause a systematical variation in the isomer distributions in each PCDD/Fs homologue. By comparing the formation of PCDD/Fs from pentachlorobenzene with the dechlorination of OCDD/F both under the catalysis of CuO at 400℃, the precursor mechanism of PCDD/Fs formation from pentachlorobenzene was speculated. Low chlorinated PCDDs mainly came from the dechlorination of highly chlorinated PCDDs which were formed from the pentachlorobenzene, whereas PCDFs could be mainly formed by the direct condensation of dechlorination products of pentachlorobenzene.

Key words: pentachlorobenzene; CuO; PCDD/Fs; precursor

二噁英是多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃(PCDD/Fs)的简称, 是目前已知毒性最强的化合物, 对人体有致癌、致畸和致突变的作用. 环境中的 PCDD/Fs 主要来源于氯化工和有氯存在条件下的高温热过程. 垃圾焚烧是典型的有氯存在条件下的高温热过程, 其 PCDD/Fs 的生成和排放备受关注. 垃圾焚烧过程中, PCDD/Fs 主要生成在 450 ~ 200℃ 的烟气降温阶段^[1-3]. 主要生成途径为: 从头(de novo)生成^[4]和前体物生成^[5]. 垃圾焚烧飞灰中的过渡金属化合物扮演着催化剂的作用, 可催化 PCDD/Fs 的生成^[6]. 研究表明, CuO 是对 PCDD/Fs 催化生成作用很强的金属氧化物^[7].

PCDD/Fs 的从头生成机制已比较明确, 而对其前体物生成机制的研究仍有不足. PCDD/Fs 的前体物为氯酚、氯苯和多氯联苯等氯代芳烃类化合物. 目前关于 PCDD/Fs 前体物生成途径的研究主要集中在氯酚上^[8,9], 对氯苯关注较少. Alderman 等^[10]通

过 FT-IR 发现 2-氯酚和 1,2-二氯苯在 CuO 表面可以形成相同的吸附态, 虽然氯酚比氯苯的吸附速率快, 但是在垃圾焚烧炉的排出物中氯苯化合物的浓度更高, 所以在垃圾焚烧过程中由氯苯形成的 PCDD/Fs 前体物可能比氯酚多 10 倍. 而且在城市固体废物焚烧过程中, 氯苯化合物的浓度与 PCDD/Fs 的浓度之间存在较强的相关性^[11,12]. 因此, 在垃圾焚烧过程中, 氯苯对前体物生成 PCDD/Fs 的贡献不可忽视.

已有文献报道了低氯取代氯苯生成 PCDD/Fs 的情况^[13-15], 而对高氯取代氯苯催化生成 PCDD/Fs 的机理缺乏探讨. 高氯取代的氯苯必须要经历

收稿日期: 2009-12-08; 修订日期: 2010-03-19

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2009CB421606); 国家自然科学基金项目(20977091); 国家科技支撑计划项目(2008BAC32B03); 中国科学院知识创新工程领域前沿项目(K2007C1)

作者简介: 杜永光(1984~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境分析化学, E-mail: ygdu@dicp.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: chenjp@dicp.ac.cn

脱氯反应后才能继续生成 PCDD/Fs, 其催化生成 PCDD/Fs 的途径可能非常复杂. 本试验以五氯苯作为供试前体物, 研究不同温度下五氯苯在 CuO 表面催化生成 PCDD/Fs 的质量变化和异构体分布模式差异, 并与 OCDD、OCDF 在 400℃ 下的分解产物分布进行比较, 推测五氯苯生成 PCDD/Fs 的可能途径.

1 材料与方法

1.1 实验装置与研究方法

本实验在开放体系条件下研究五氯苯催化生成 PCDD/Fs 的过程, 实验装置如图 1 所示. 将 0.45 g 硅胶和 0.05 g CuO 混合均匀, 将其放入 Γ 炉 2 的石英管中 (石英管长 40 cm, 内径 6.0 mm), 两端用玻璃棉塞住. 将 2.0 mg 五氯苯加入 Γ 炉 1 的石英管中 (石英管长 10 cm, 内径 13.0 mm), 将该 Γ 炉的温度设定为 180℃, 使五氯苯逐渐挥发, 挥发后的五氯苯气体由载气带入 Γ 炉 2 中与 CuO 反应. 载气采用 10% O₂ 和 90% N₂ 的混合气, 气体流速采用减压阀和转子流量计来控制, 气体流速为 10 mL/min. Γ 炉 2 的温度分别选取 200、250、300、350、400 和 450℃. 反应时间均为 30 min. 尾气中的五氯苯和反应产物依次采用 XAD-2 树脂和甲苯吸收. 待反应结束冷却后, 取出 XAD-2 树脂以及 CuO-硅胶混合物, 放入滤纸筒, 用甲苯洗涤整个装置 10 次. 将淋洗液和尾气吸收液混合, 将合并后的甲苯溶液转移到烧瓶中, 加甲苯至 250 mL, 以此为提取液对 XAD-2 树脂以及硅胶和 CuO 混合物进行索氏提取 24 h, 提取前加入提取内标 ¹³C 标记的 2,3,7,8-PCDD/Fs. 在 OCDD 的脱氯降解实验中, 将 2.0 mg OCDD 加入 Γ 炉 1 中, 温度设为 210℃ 使其逐渐挥发, 其余步骤均同上. OCDF 的脱氯降解实验操作与 OCDD 相同. 经检验, 实验所用的五氯苯中不含 PCDD/Fs, 30 min 后 Γ 炉 1 中的五氯苯挥发完全.

1.2 试剂

实验所用的甲苯、正己烷、二氯甲烷购自 Tedia 公司 (美国), 均为农残级. 硅胶和氧化铝填料购自 ICN Biomedical 公司 (德国), ¹³C 同位素标记的 PCDD/Fs 标准化合物为剑桥同位素实验室 (CIL, 美国) 生产, 五氯苯 (98%) 购自美国 Sigma-Aldrich 公司.

1.3 样品的净化和 PCDD/Fs 仪器分析方法

样品经甲苯索氏提取后的溶液依次过酸化硅胶柱和氧化铝柱, 旋转蒸发浓缩至 2 mL 左右, 氮气吹

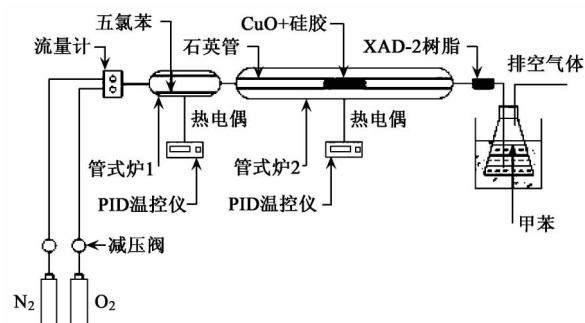


图1 实验反应装置示意

Fig. 1 Experimental apparatus

干后加入含 ¹³C 标记 1, 2, 3, 4-TCDD (回收率内标) 的壬烷溶液 10 μ L, 密封后待测定. PCDD/Fs 采用高分辨气相色谱 (Agilent, CA, USA)-高分辨质谱 (Micromass, UK) 联用仪测定, 色谱柱使用气相毛细管 Rtx-5 ms (60 m $\times$ 0.25 mm ID $\times$ 0.25 μ m df). 气相色谱条件为: 初始温度 120℃ (1 min), 以 43℃ $\cdot$ min⁻¹ 升到 220℃ (15 min), 以 2.3℃ $\cdot$ min⁻¹ 升到 250℃ (25 min), 再以 0.9℃ $\cdot$ min⁻¹ 升到 260℃, 再以 20℃ $\cdot$ min⁻¹ 升到 310℃ (20 min), 不分流进样, 传输线温度 250℃. 质谱条件为: EI 源, 加速电压为 8 000 eV, 离子源温度为 260℃. 检测 PCDD/Fs 所对应的 M⁺ 和 (M + 2)⁺ 或 (M + 2)⁺ 和 (M + 4)⁺ 的质量色谱峰及其对应的同位素质量色谱峰, 质谱分辨率 R $\geq$ 1 0000.

2 结果与分析

2.1 温度对 PCDD/Fs 生成总量及 I-TEQ 的影响

不同温度下 CuO 催化五氯苯生成的四氯至八氯取代 PCDD/Fs 的总量和 I-TEQ 的变化如表 1 所示. 在 200℃ 时, 四氯至八氯取代 PCDD/Fs 的生成总量较少, 随着反应温度的升高 PCDD/Fs 的生成量逐渐增加, 在 350℃ 时达到最大, 为 5 733.8 ng/g. 当温度达到 400℃ 时, 四氯至八氯取代 PCDD/Fs 的生成量开始减少, 450℃ 时仅为 127.7 ng/g. I-TEQ 的值和四氯至八氯取代 PCDD/Fs 的总量随温度的变化关系一致. 在实验的温度范围内, PCDDs/PCDFs 的值均 > 1. 随着温度升高, PCDDs/PCDFs 的值在不断变小.

2.2 温度对生成 PCDD/Fs 的同系物分布的影响

将每个温度下催化生成的四至八氯取代的 PCDDs 和四至八氯取代的 PCDFs 分别做归一化处理, 算出每种同系物的质量分数, 结果如图 2 所示. 在低温时 (200℃), PCDDs 产物中几乎只有 OCDD,

表 1 五氯苯在不同温度热处理中生成的 PCDD/Fs 总量

Table 1 Amount of PCDD/Fs formed from pentachlorobenzene under different temperature

指标	温度/℃					
	200	250	300	350	400	450
∑ PCDD/Fs/ng·g ⁻¹	481.7	1 133.3	2 259.4	5 733.8	2 177.5	127.7
PCDDs/PCDFs	11.6	4.6	3.1	1.8	1.2	1.1
I-TEQ/ng·g ⁻¹	2.0	9.6	38.4	114.7	48.1	1.9

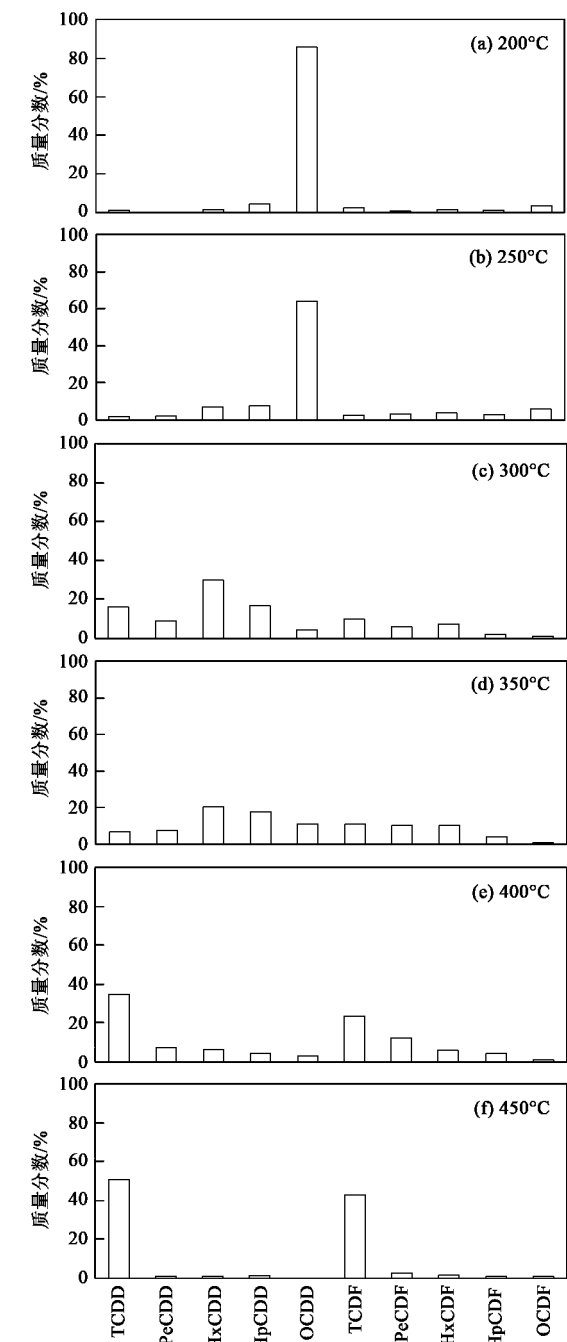


图 2 不同温度热处理中五氯苯在 CuO 催化下生成 PCDD/Fs 的同系物分布模式

Fig. 2 Homologue patterns of PCDD/Fs formed from pentachlorobenzene under the catalysis of CuO at different temperatures

OCDD 占生成的四氯至八氯取代 PCDD/Fs 总量的 84.9% ;此时,PCDFs 的含量很少,在 PCDFs 产物中 OCDF 的含量是最大的.当温度为 250℃ 时,PCDDs 产物中仍然以 OCDD 为主,但 OCDD 所占的质量分数(64.1%)有所下降,HxCDDs 和 HpCDDs 含量有明显的增加;此时,PCDFs 产物中 OCDF 的含量仍为最大.当温度升高到 300℃ 时,PCDDs 产物中 OCDD 的质量分数继续下降,HxCDDs 增加最多,其次为 HpCDDs 和 TeCDDs;此时,PCDFs 产物中最多的是 TCDFs 和 HxCDFs.在 350℃ 时,PCDDs 产物中最多的是仍为 HxCDDs,但它的质量分数较 300℃ 时有所下降,其次为 HpCDDs;此时,PCDFs 产物中最多的是 TCDFs,其次为 PeCDFs 和 HxCDFs.400℃ 时,产物中占优势的均为低氯取代的 PCDD/Fs,含量最大的为 TCDDs 以及 TCDFs.而在 450℃ 时,产物中几乎只有 TCDDs 以及 TCDFs. 来看,在低温(200℃ 和 250℃)时,CuO 催化五氯苯生成的 PCDDs 和 PCDFs 主要是高氯取代的 OCDD 和 OCDF;在中间的温度段(300℃ 和 350℃),生成的主要产物是 HxCDDs、HpCDDs、TCDFs、PeCDFs 和 HxCDFs;在较高温度(400℃ 和 450℃)阶段,生成的产物以低氯取代的 TCDDs 和 TCDFs 为主.

2.3 温度对生成 PCDD/Fs 的异构体分布的影响

图 3 显示四氯取代的 PCDDs 和 PCDFs 随温度的变化情况.可以看出不同温度下各同分异构体的分布模式差别不大,没有特别明显的变化规律.同时,催化生成的五、六、七氯取代的 PCDDs 和 PCDFs 的同分异构体分布模式也几乎不随温度变化而变化.

2.4 OCDD、OCDF 脱氯降解产物的分布

为了获得更多由五氯苯生成 PCDD/Fs 的信息,分别研究了 OCDD 和 OCDF 在 400℃ 下脱氯降解产物的分布.从图 4 可见,在 400℃ 条件下,OCDD 在 CuO 表面的催化脱氯降解产物从四氯到八氯取代依次降低.将图 4 中 OCDD 分解产物分布模式与图 2 中五氯苯在 400℃ 下生成 PCDDs 的模式对比,可以看出二者的分布模式相同.将 OCDF 脱氯降解产物

200 ~ 450℃ 内都更倾向于生成 PCDDs. 高氯取代的氯苯必须要经历脱氯反应后才能继续生成 PCDD/Fs, 其催化生成 PCDD/Fs 的途径可能非常复杂. 基于前人的研究结果^[10,20], 推测五氯苯在 CuO 表面的吸附机制为五氯苯与 CuO 表面的一OH相互作用, 通过脱掉 HCl 而吸附在 CuO 表面上. 吸附的氯苯可以转化为 Cu(Ⅱ) 的氯酚盐结构, 通过电子转移反应, Cu(Ⅱ) 被还原为 Cu(Ⅰ), 同时形成氯酚氧自由基. 该自由基在 CuO 的作用下可以直接缩合生成高氯代的 PCDD/Fs, 也可以发生脱氯降解, 脱氯产物和中间体通过缩合反应生成 PCDD/Fs.

在本实验中, 五氯苯在低温时主要生成高氯取代的 PCDDs, 表明高氯代的氯苯在低温时倾向于生成高氯代的 PCDDs; 随着温度的升高, 主要产物逐渐转变为低氯代的 PCDDs, 同时结合 OCDD 在 400℃ 下的分解实验, 发现五氯苯在 400℃ 时生成的 PCDDs 同系物分布与 OCDD 在 400℃ 下分解产物分布模式相同, 说明高温条件下生成的低氯取代 PCDDs 可能主要来源于五氯苯催化生成的高氯取代 PCDDs 的脱氯降解. 另一方面高温条件也可促进五氯苯的脱氯降解, 低氯代的 PCDDs 也可能来源于五氯苯降解产物的催化生成.

五氯苯在不同温度下催化生成的 PCDFs 同系物的分布模式, 也是随着温度的升高主产物由高氯代同系物逐渐转变为低氯代同系物. 但结合 OCDF 在 400℃ 下的分解实验, 发现五氯苯在 400℃ 时生成的 PCDFs 的同系物分布模式与 OCDF 在 400℃ 下分解产物分布模式不同. OCDF 在高温 (400℃) 时脱氯分解产物主要以 HxCDFs 和 HpCDFs 为主, 五氯苯在 400℃ 时催化生成的 PCDFs 中, TCDFs 的含量最大. 这可能是五氯苯脱氯产物直接合成 PCDFs 的结果, 而不是先合成高氯代的 PCDFs, 再由高氯代的 PCDFs 脱氯生成低氯代的 PCDFs.

4 结论

(1) 在 200 ~ 450℃ 加热处理过程中, CuO 催化五氯苯生成 PCDD/Fs 的情况明显取决于反应温度条件. 350℃ 最有利于 PCDD/Fs 的生成, 此时的 I-TEQ 也最大. 同时, 温度也会影响 PCDDs/PCDFs 的值, 随着温度的升高, 该值逐渐减小.

(2) 反应温度显著影响了生成 PCDD/Fs 的同系物的分布模式. 温度较低时 (200 ~ 250℃), 产物以高氯取代物质为主; 温度较高时 (400 ~ 450℃), 以低氯取代的同系物为主. 同分异构体的分布模式

对温度的依赖性很小, 表明温度没有改变反应路径.

(3) 高温条件下生成的低氯取代 PCDDs 可能主要来源于五氯苯催化生成的高氯取代 PCDDs 的脱氯降解. 另一方面高温条件也可促进五氯苯的脱氯降解, 低氯代的 PCDDs 也可能来源于五氯苯降解产物的催化生成. 而 PCDFs 则主要由五氯苯脱氯降解生成的低氯取代产物直接缩合生成.

参考文献:

- [1] Aurell J, Marklund S. Effects of varying combustion conditions on PCDD/F emissions and formation during MSW incineration [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**: 667-673.
- [2] Stanmore B R. The formation of dioxins in combustion systems [J]. *Combustion and Flame*, 2004, **136**: 398-427.
- [3] Babushok V I, Tsang W. Gas-phase mechanism for dioxin formation [J]. *Chemosphere*, 2003, **51**: 1023-1029.
- [4] Li H D, Zhang J, Yan J H, *et al.* Experimental and modeling study of de novo formation of PCDD/PCDF on MSW fly ash [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, **19**: 117-122.
- [5] Ryu J Y. Formation of chlorinated phenols, dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, benzenes, benzoquinones and perchloroethylenes from phenols in oxidative and copper (Ⅱ) chloride-catalyzed thermal process [J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(6): 1100-1109.
- [6] Altarawneh M, Dlugogorski B Z, Kennedy E M, *et al.* Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009, **35**: 245-274.
- [7] Qian Y, Zheng M H, Liu W B, *et al.* Influence of metal oxides on PCDD/Fs formation from pentachlorophenol [J]. *Chemosphere*, 2005, **60**: 951-958.
- [8] Tuppurainen K, Halonen I, Ruokojärvi P, *et al.* Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**: 1493-1511.
- [9] Tuppurainen K, Asikainen A, Ruokojärvi P, *et al.* Perspectives on the formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans during municipal solid waste (MSW) incineration and other combustion processes [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2003, **36**: 652-658.
- [10] Alderman S L, Farquar G R, Poliakov E D, *et al.* An infrared and X-ray spectroscopic study of the reactions of 2-chlorophenol, 1,2-dichlorobenzene, and chlorobenzene with model CuO/silica fly ash surfaces [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39** (19): 7396-7401.
- [11] Kaune A, Lenoir D, Nikolai U, *et al.* Estimating concentrations of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the stack gas of a hazardous waste incinerator from concentration of chlorinated benzenes and biphenyls [J]. *Chemosphere*, 1994, **29**: 2083-2096.
- [12] Öberg T, Bergström J G T. Hexachlorobenzene as an indicator of

- dioxin production from combustion[J]. *Chemosphere*, 1985, **14** (8): 1081-1086.
- [13] Sommeling P M, Mulder P, Louw R. Formation of PCDFs during chlorination and oxidation of chlorobenzene in chlorine/oxygen mixtures around 340°C [J]. *Chemosphere*, 1994, **29**: 2015-2018.
- [14] Ghorishi S B, Altwicker E R. Rapid formation of polychlorinated dioxins/furans during the heterogeneous combustion of 1, 2-dichlorobenzene and 2, 4-dichlorophenol [J]. *Chemosphere*, 1996, **32** (1): 133-144.
- [15] Liu W B, Zheng M H, Wang D S, *et al.* Formation of PCDD/Fs and PCBs in the process of production of 1, 4-dichlorobenzene [J]. *Chemosphere*, 2004, **57**: 1317-1323.
- [16] 陈彤, 谷月玲, 严建华, 等. 氯苯在飞灰表面低温生成二噁英的特性[J]. *燃烧科学与技术*, 2006, **12**(3): 253-256.
- [17] Weber R, Hagenmaier H. Mechanism of the formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans from chlorophenols in gas phase reactions[J]. *Chemosphere*, 1999, **38**: 529-549.
- [18] Gao X B, Wang W, Liu X. Dechlorination reaction of hexachlorobenzene with calcium oxide at 300-400°C [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **169**: 279-284.
- [19] Song G J, Kim S H, Seo Y C, *et al.* Dechlorination and destruction of PCDDs/PCDFs in fly ashes from municipal solid waste incinerators by low temperature thermal treatment [J]. *Chemosphere*, 2008, **71**: 248-257.
- [20] Lomnicki S, Dellinger B. A detailed mechanism of the surface-mediated formation of PCDD/F from the oxidation of 2-chlorophenol on a CuO/silica surface[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2003, **7**: 4387-4395.