

过氧化氢存在下 HCFC-22 光解特性*

钟晋贤 杨文襄 牟玉静 刘 晔

陈大舟

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085) (中国标准物质研究中心, 北京 100013)

摘要 模拟大气条件研究了 HCFC-22+H₂O₂ 在有氧或无氧存在下用低压汞灯进行辐照, 在 20 m 的长光程池中用富里叶红外光谱仪测量其化学产物, 结果表明在没有氧情况下产物为 COF₂、CO₂、HF 和 HCl; 有氧存在时产物为 CO₂、H₂O、HF 和 HCl。从这些产物推出其可能的的光解机理。

关键词 光氧化, HCFC-22, H₂O₂, 光解机理。

HCFC-22 是 CFC-12 的代用品, 广泛用在致冷剂、喷雾剂和发泡剂上。由于 CFC-12 在大气中较为稳定, 其半寿命为 120 a^[1], 它能传输到平流层, 在平流层受短波长的紫外光作用产生氯原子, 氯原子将引发臭氧反应, 发生破坏臭氧层的作用。只要有一个氯原子, 就能破坏 10 万个臭氧分子^[2]。作为 CFC-12 的代用品 HCFC-22, 它能否象 CFC-12 一样进入平流层而破坏臭氧层是人们关注的一个问题。另外, 这些新的代用品, 在复杂的大气条件下经紫外光的作用, 会发生什么反应, 其产物是什么, 这是人们关心的另一个重要问题。关于第一个问题, 国内外已做了不少工作, 从 HCFC-22 与 OH 自由基反应速率常数的测定, 估算它在对流层的寿命约为 10 a^[3,4], 所以它能在对流层被消融。为此人们已将注意力放在第二个问题。本工作目的是模拟大气条件, 研究在有 H₂O₂ 存在时加氧和不加氧下 HCFC-22 的光解, 其产物在 20 m 的长光程池中用富里叶红外光谱仪测量, 从产物推出可能发生的化学反应。

1 实验部分

1.1 化学试剂

HCFC-22, 纯度 > 99.5%, 美国 Dupont 公司生产。H₂O₂, 分析纯, 浓度 30%, 天津东方化工厂生产。氧气, 纯度 > 99.9%, 北京气体厂生产。

1.2 气体配制和光照实验

实验中所采用的气体配制方法参看文献 [5]。光照实验的光源是低压汞灯, 功率为 125 W, 灯长为 6 cm, 辐射波长有 90% 为 253.7 nm, 辐射光强度为 5.4 mW/cm², 反应池为两端有石英窗口的玻璃管, 长为 20 cm, 内径 4.2 mm, 辐照是在暗箱中进行。

1.3 光解产物的富里叶红外光谱仪测定

20 m 长光程池经抽空后, 将辐照后的样品移入其中, 然后用 Nicolet 60 S α β 富里叶红外光谱仪测定样品的红外光谱。检测器是 MCT-B 型, 波数范围 6000—400 cm⁻¹, 分辨率为 2 cm⁻¹, 每次记录的图谱是 64 次扫描累加而成的。

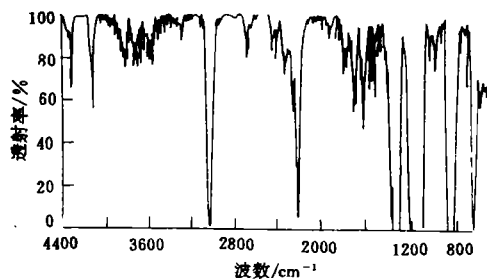
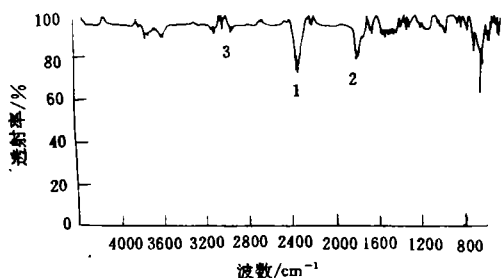
2 结果和讨论

2.1 HCFC-22 加 H₂O₂ 体系

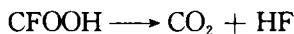
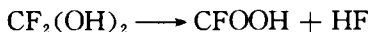
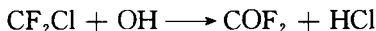
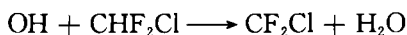
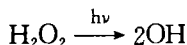
图 1 是 3000 Pa HCFC-22+50 μl H₂O₂ 光照 5 h 用富里叶红外光谱仪测的红外光谱。图 2 是图 1 的红外光谱减去未经紫外光照射相同体系的红外光谱。对图 2 分析表明, 在辐照后产生的峰 1774—1850 cm⁻¹ 是 COF₂ 的峰, 2300—2390, 1343 和 667 cm⁻¹ 是 CO₂ 的峰, 2900—3000 cm⁻¹ 锯齿形的峰是 HCl 的峰。因此该体系

* 国家自然科学基金重大项目

收稿日期: 1995-04-24

图1 HCFC-22+H₂O₂光照5 h 红外光谱图2 HCFC-22+H₂O₂光照5 h 产物的红外光谱
1. CO₂ 2. COF₂ 3. HCl

经紫外光照射后形成的化合物有 COF₂, CO₂ 和 HCl, 从这些产物, 笔者推出可能发生的反应为:

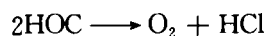
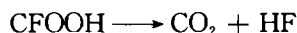
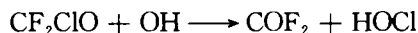
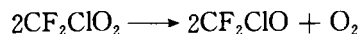
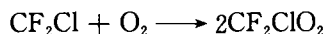
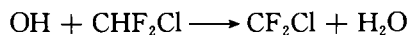
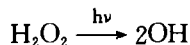


从这些化合物分析, 其反应首先是 H₂O₂ 在紫外光下生成具有活性的 OH 自由基^[6], 而这 OH 自由基抽取 CHF₂Cl 中的氢, 生成 H₂O 和 CF₂Cl, 这是快速反应^[4]. CF₂Cl 游离基再与 OH 自由基反应, 生成 COF₂ 和 HCl, 而 COF₂ 是比较稳定的化合物, 如果在体系中没有 H₂O, COF₂ 是最终产物. 由于反应中生成水, 而且在体系中也含有少量的水, 所以 H₂O 也参与水解反应. 根据 Francisco^[7]从分子轨道计算, COF₂ 的水解分 3 步进行, 首先是 COF₂ 与 H₂O 的加合, 水中的 OH 基与 COF₂ 中的 C=O 结合成

CF₂(OH)₂, 而 CF₂(OH)₂ 在紫外光的作用下分解成 CFOOH 和 HF, 而 CFOOH 在紫外光的作用下分解成 CO₂ 和 HF, 所以体系中由于有 H₂O 存在及生成, 测出 CO₂ 是合理的.

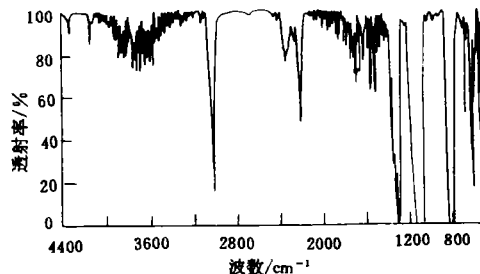
2.2 HCFC-22 加 H₂O₂ 加 O₂ 体系

图 3 是 3000 Pa HCFC-22 + 80 μl H₂O₂ + 100 Pa O₂ 光照 3.5 h 用富里叶红外光谱仪测的红外光谱. 图 4 是图 3 的红外光谱减去未经光照相同体系的红外光谱. 对图 4 分析表明, 吸收峰 2300—2390, 1343 和 667 cm⁻¹ 是 CO₂ 的吸收峰, 2900—3000 cm⁻¹ 是 HCl 的吸收峰, 1400—1800 和 3600—3800 cm⁻¹ 锯齿形的峰是 H₂O 的峰, 其余的峰是未能去掉反应物的峰. 因此光照后生成的化合物有 CO₂, HCl 和 H₂O, 从这些产物的分析, 可能有如下的反应发生:



在这些反应中, 首先是 OH 自由基抽取 CHF₂Cl 中的氢, 生成 CF₂Cl 基, 这基能与 O₂ 起反应生成 CF₂ClO, 而 CF₂ClO 再进一步与 OH 基起反应, 生成 COF₂ 和 HOCl, CF₂O 的水解最后生成 CO₂ 和 HF.

2 个体系产物, 在有氧存在时, 并未发现 COF₂, 而有较多的 H₂O 存在. 这可能是因为

图3 HCFC-22+H₂O₂+O₂光照3.5 h 红外光谱

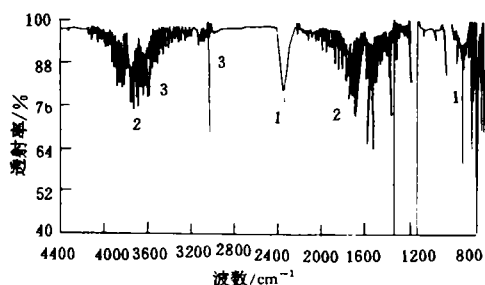


图4 HCFC-22+H₂O₂+O₂光照3.5 h产物的红外光谱
1. CO₂ 2. COF₂ 3. HCl

HCFC-22+H₂O₂+O₂体系中,加入的H₂O₂是80 μl,而在HCFC-22+H₂O₂体系中仅有50 μl的H₂O₂,由于H₂O₂中含有70%的H₂O,过量的H₂O能将COF₂水解完全。

从反应机理可以看出,产物中应有HF,但在4141 cm⁻¹的HF吸收位置上没有明显的吸收峰,这是因为光解反应池是玻璃做的,生成的HF很快与SiO₂起反应,所以并没有明显的HF吸收峰。但在整个大气中,由于HCFC-22放出,将引起HF增加,根据Francisco的看法,COF₂+H₂O₂的反应是慢反应^[7],并不是HF主

要源,不致于对HCFC-22的使用有较大的影响。

3 结论

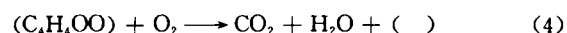
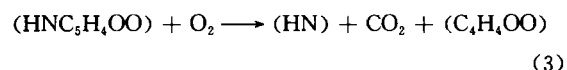
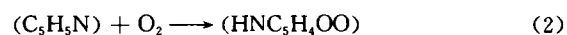
H₂O₂在253.7 nm波长的紫外线作用下产生OH自由基,这OH自由基能抽取CHF₂Cl中的氢,发生氧化反应。对HCFC-22+H₂O₂体系,其反应产物为COF₂、CO₂、HF和HCl;对HCFC-22+H₂O₂+O₂体系,其反应产物为CO₂、H₂O、HF和HCl。氧存在能加速HCFC-22与OH自由基的反应。

用OH自由基引发光氧化HCFC-22生成COF₂,若体系中有H₂O存在或生成,这个COF₂能水解成CO₂和HF。

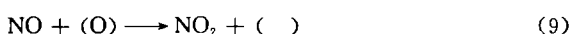
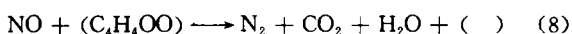
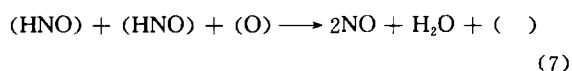
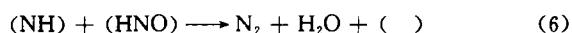
参 考 文 献

- 1 John J O, James B B et al. J. Geophysical Res., 1991, 96 (D3): 5013
- 2 Rowland F S. AMRIO. 1990, 19(6-7): 281
- 3 Renzhang Liu, Hui Re Kurylo. J. Phys. Chem., 1990(94): 3247
- 4 Mu Yujing, Yang Wenxiang et al. J. Environ. Sci., 1993, 5(4): 481
- 5 钟晋贤, 杨文襄等. 环境科学, 1994, 15(5): 27
- 6 Volman D H. In Advances in Photochemistry, Vol. 1 New York: Interscience, 1963: 43
- 7 Francisco J S. J. Atmos. Chem., 1993, 13: 285

(上接第53页) N₂^[2]. 在氧化物催化剂上吡啶氧化可能按如下机理进行^[2]:



吸附在催化剂表面的(NH)进一步氧化生成N₂和NO_x



这里括号代表催化剂表面吸附位。笔者认为吡啶氧化过程NO_x生成率大小主要取决于反应

(6)、(7)、(8)的相对速率。随着反应温度升高,由于反应(7)相对速率的提高使得NO_x生成率提高,反应(8)的相对速率提高可能是NO_x出现最大值的原因。

4 结论

(1) 吡啶氧化过程产物中NO_x随反应温度升高呈现极大值,催化剂的氧化活性与NO_x控制能力大小顺序均为: Ag/Al₂O₃>Cu/Al₂O₃>Mn/Al₂O₃>Cr/Al₂O₃>Fe/Al₂O₃≈Co/Al₂O₃>Ni/Al₂O₃>V/Al₂O₃>Ce/Al₂O₃。

(2) 双组分Ag-Mn/Al₂O₃(4:1)和Ag-Co/Al₂O₃(4:1)催化剂的氧化活性和NO_x控制能力均高于单组分Ag/Al₂O₃催化剂。

参 考 文 献

- 1 袁贤鑫, 罗孟飞, 陈 敏等. 环境科学, 1992, 13(1): 58
- 2 Ismagiov Z R, Kerzhentsev M A. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1990, 32: 51

their composition and concentration. The experimental results showed that the concentration of volatile organic acids increased after the thermophilic digestion of the mixed substrates and decreased greatly after their further digestion in the second mesophilic digester, which were averagely 3346—5529 mg/L and 43—433 mg/L, respectively. Acetic acid, propionic acid, butyric acid and valeric acid are the main acids in the mixed substrates and in the effluent of thermophilic digester.

Key words: thermophilic/mesophilic, anaerobic digestion, organic acids.

Study on the Effect of Tourism on the Ecological Environment of Mountain Emei and Protective Strategies. Jiang Wenju et al. (Dept. of Environ. Sci. and Eng., Sichuan Union Univ., Chendu 610065); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17** (3), 1996, pp. 48—51

With development of tourism and increase of visitors, the ecological environment of Mt. Emei has been seriously damaged. SO_2 concentrations in the atmosphere in some places have exceeded the national standard and NO_x concentrations are increasing gradually. The acidization of rain, fog and soil are getting more serious. *Abies fabri*, main scenic forest at high altitudes, have also been on the way to decline. The damaged extent at tourist spots is obviously higher than that in other places. In this paper, the policy of protection prior to development was proposed, with strategies of increasing capacity of tourism, rationally dispersing tourists, advocating electricity in replacement of coal, concentratedly disposing sewage and solid wastes, devoting major efforts to plant vegetation, controlling residential population and emphasizing consciousness of environmental protection.

Key words: Mountain Emei, tourism, ecological environment, protective strategy.

Catalytic Combustion of Pyridine Over Metal Oxides Catalysts. Luo Mengfei et al. (Institute of Catalysis, Hangzhou University, Hangzhou 310028); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(3), 1996, pp. 52—53

The Oxidation activity of pyridine and NO_x control in pyridine oxidation over metal oxides catalyst were studied. As the temperature increased, the content of nitrogen oxide generated by pyridine oxidation went through a maximum value.

Oxidation activity of catalysts was found to be in direct proportion to their NO_x control ability. Ag-Mn and Ag-Co bi-metal oxides catalysts exhibit higher activity and NO_x control ability than the individual composition catalyst. The oxidation mechanism of pyridine was discussed.

Key words: pyridine catalytic oxidation, metal oxide catalyst, NO_x control.

The Photolysis Character of HCFC-22 in Presence of Hydrogen Peroxide. Zhong Jinxian et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085), Chen Dazhou (Chinese Center for Certified Reference Materials, Beijing 100013); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(3), 1996, pp. 54—56

Under simulated atmospheric condition, the HCFC-22 + H_2O_2 in the presence or absence of oxygen was irradiated by low pressure mercury lamp and the products of photolysis were determined by a Fourier Transform Infrared Spectroscopy with a 20 m long path cell. The products are COF_2 , CO_2 , HF and HCl for HCFC-22 + H_2O_2 system, CO_2 , H_2O , HF and HCl for HCFC-22 + $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ system. Based on these results, the mechanisms of photolysis were suggested.

Key words: photooxidation, HCFC-22, H_2O_2 .

Study on the Catalytic Removal of Phenols from Aqueous Solution by Immobilized Enzyme. Hu Longxing (Dept. of Chem. & Chem. Eng., Shanghai University, Shanghai 200072); *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(3), 1996, pp. 57—60

The removal of phenols from aqueous solution by immobilized enzyme catalytic oxidation was studied. The immobilized enzyme was prepared by containing horseradish peroxidase with calcium alginate gel, and hydrogen peroxide was used as oxidizing agent. For 100 ml phenol or o-aminophenol aqueous solution containing 100 mg/L phenol, under the following appropriate conditions: 3% sodium alginate solution 30 ml, gel particle diameter 1 mm, immobilization time 1 h, containing amount of enzyme 50 u, reaction time 1h, pH 6 and hydrogen peroxide dose 2 mmol, the removal rates of phenol and o-aminophenol exceeded 80% and 70% respectively. There was synergistic effect between various phenols in the treatment of mixed phenol aqueous solution. The treatment result after mixing dif-