

氟氯化碳(CFCs)代替品的最近發展

DR George, CA Phillips and PS Phillips 著

廖焜熙 譯

國立臺灣師範大學化學系

回應衆所關心矚目的臭氧層破洞問題，氟氯化碳(chlorofluorocarbons，縮寫爲 CFCs)的代替品正在研發及製造中。然而這些新取代產品的產銷與使用將會對生態環境造成什麼樣的影響與衝擊呢？本文將探討有關這方面的訊息。

氟氯化碳的最近發展概況

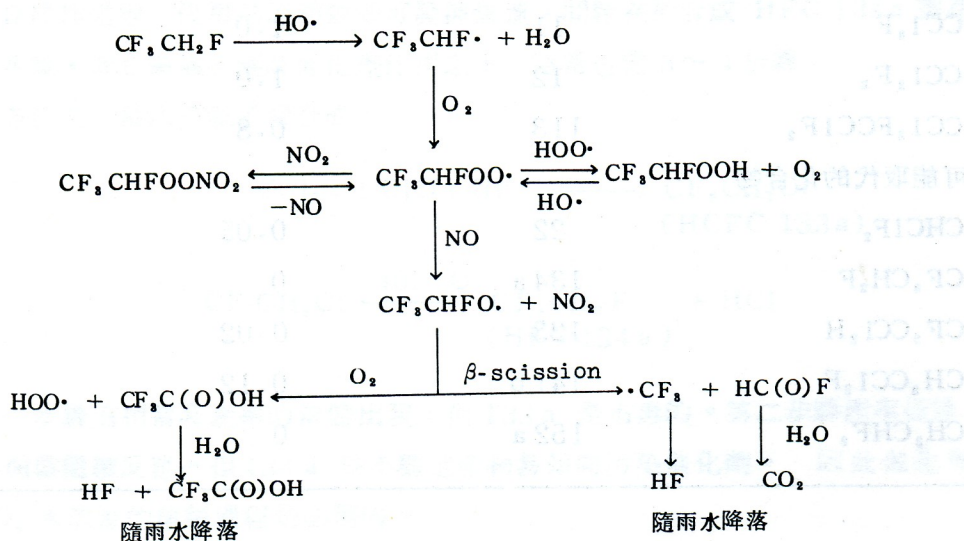
氟氯化碳(CFCs)的工業製造群，最近被一些國家所困擾著，這些國家早期曾在加拿大蒙特利爾市簽定一項「限量生產氟氯烷化合物」的協約。協約主要內容爲信守減少 50% 的 CFCs 產品生產。工商業界相信在這種限制生產的情況下，勢必會朝向發展一種新的代用品方面努力，在適當的時間內能完全取代氟氯烷類的功能。工業團體想到，某些國家正從事於控制所有會釋放氯氣的化合物（甚至四氯化碳）；同時產生破壞臭氧潛能(ozone-depletion potential，縮寫爲 O.D.P)較低的 CFCs，如此，將能逐漸減少 CFCs 的生產。工業製造者將朝向發展新的代替品而努力，這些新產品必需具有甚爲安定的化學性質。若這項目的無法達成，即代用品不能在商場應市使用，則減產 CFCs 甚至漸次停止生產，將會拖延更長時間。下面是一個良好的代用品例子：使用氫氟烷類(hydrofluoroalkanes)(HFAs)代替 CFCs 用在聚亞胺酯(polyurethane)的起泡作用上，預計至 1993 年，在這方面 CFCs 之使用量將減少爲 1986 年用量的 60%。欲達此目標，將增加二氧化碳的使用量。總之，要完全不使用 CFCs，新的起泡劑 - HFAs 勢必被使用之。但這些東西，在工業上將如何生產呢？歐洲異氰酸鹽製造協會 EIPA (European Isocyanates Producers Association)⁽¹⁾宣稱，除非能確實保證 HFAs 之化學性質非常安定，否則，一些不甚贊成使用 HFAs 的人士確信，CFCs 將被繼續延長使用。

爲了研究這些新產品對環境所造成的影響，花費昂貴的研究計劃在公司協會的支援引導下已經開始展開。這個計劃即著名的 AFEAS 11 (Alternative Fluorocarbon Environmental Acceptability Study)。

這項計劃之所以能受到歡迎，是因為最近多數關心人士聲稱環境破壞原因之一，可能是由於“臭氧親近物”——新氟化碳 (New fluorocarbons) 所造成⁽²⁾。CFCs 代替品的設計原理，是基於該化合物在低空中，即可迅速被分解，而不致於擴散至更高層大氣中進行光合作用，產生氯原子，因而破壞臭氧層。這種反應速率的增快，是由於每一分子中均含有一個「碳-氫」鍵，在進行氧化反應時此「碳-氫」鍵很容易被破壞。

ICI 公司已發展出一種 CFC 12 的代用產品，其商業名稱爲「KLEA 134 a」⁽³⁾。它被宣稱在冰箱及空調系統使用上的冷凍效果與 CFC 12 具有同樣好的果效。它的毒性甚低，已通過初步的毒性檢驗。

通常用來取代 CFCs 的二種化合物是 HFC 134 a 及 HCFC 123。這二種化合物的破壞臭氧潛能 (ozone-depletion potential) 分別爲 CFC11 的 0 倍及 0.02 倍，且其溫室潛能 (greenhouse potential) 亦甚低。然而這些化合物是否都沒有什麼缺點了嗎？這些化合物經分解之後，往往產生三氟乙醯氯 (trifluoroethanoyl-chloride)、三氟乙酸 (trifluoro-ethanoic acid) 及氫氟酸 (hydrofluoric acid) 等。(圖一及圖二)。而這些產物的毒性尚未被評估出來。雖然使用這些代用品會使臭氧層較爲安全些，但對環境又將會造成什麼樣的新影響呢？



圖一 HFC 134 a 在大氣中被破壞的流程圖

CFC術語

許多常被生產者用來描述產品的術語，現在已逐漸減少了。以前曾用 HCFCs 代表 氫氟氯化碳 (hydrochlorofluorocarbons)；以 HFCs 代表 氫氟化碳 (hydrofluorocarbons)，歐洲工廠現在已不再使用這些名稱，而代之以 氫氟烷類 (hydrofluoroalkanes) (HFAs)。在美國，這些相同的產品被稱為「代替性的氟化碳」(AFCs)。一些現在正使用的及一些可能代替的 CFCs 產品，其結構及名稱均列於表一供參考⁽⁴⁾。

CFC回收利用

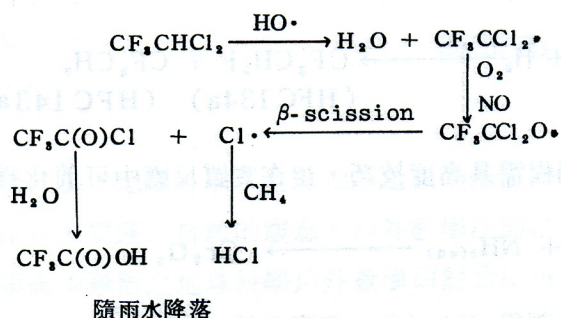
用過的 CFCs 回收再利用已成為工業界所關注的問題。工業上使用過的 CFCs，大部份沒有回收而任其釋放於空氣中。ICI 公司已發展出一種 Arklone CFC 113 產物回收工廠。CFC 為一種電子工業的清潔劑使用。一家廢棄物收集商將收集這些用過的溶劑並將其轉送到 ICI 處理工廠。這工廠將之處理並再製為成品使用或利用適當的環保途徑予以處理。

表一 有關CFCs現在正使用，及一些可能取代化合物的資訊

化學式	代 號	破壞臭氧潛能
現在使用的化合物		
CCl_3F	11	1.0
CCl_2F_2	12	1.0
$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$	113	0.8
可能取代的化合物		
CHClF_2	22	0.05
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	134 a	0
$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{H}$	123	0.02
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	141 b	0.12
CH_3CHF_2	152 a	0

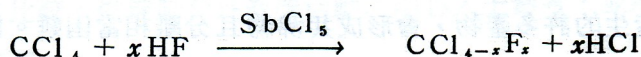
CFCs新產品的製造

這些 CFCs 的新取代品是如何製造出來的呢？有許多不同的製造方法嗎？製造技術有無困難？這些問題已在最近的報導中均被揭示出來⁽⁵⁾。



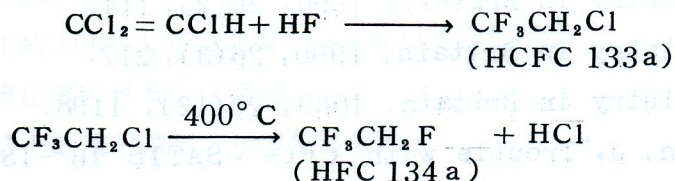
圖二 HCFC123 的大氣破壞流程圖

CFC12的製造方法於1892年為Swartz所發現，1930年為Midgeley改良發展。它僅為一簡單的單一合成步驟：



選擇用來代替 CFC 12 的化合物為 HFC 134 a。其特性與 CFC 12 極其相似，稍經改良操作處理，代用品的能效即可發揮無遺。問題在於合成 HFC 134 a 需花費相當多的步驟。即在循環反應及催化劑作用之下，通常也需 3~4 步驟。

(一) 方法之一藉由三氯乙烯合成：

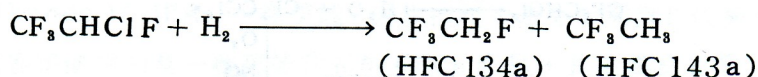


第一步驟有相當高產率的液體出現，但 133 a 是有毒的。第二步驟產率僅達 3%，卻可再循環繼續反應。但 134 a 為不穩定產物易傾向污染催化劑。因此催化劑經過 KMnO_4 水溶液的精製過程是必需的。

(二) 另有以 Cr_2O_3 爲催化劑的方法：



然而化合物 124 須經氫化反應：

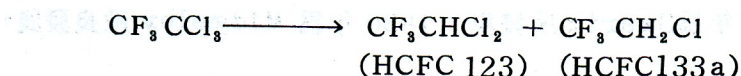


催化劑的製造過程需具高度技巧，但在實質反應中可簡化爲：



氫化反應的催化劑爲 Pd/C ，產率可達 95%。

HCFC 123 將取代 CFC 11。合成這化合物相當困難，但基本過程如下：



合成時所產生的許多產物，會形成共沸物且分離相當困難。因此示範性工廠是必須的，用以導引出一完美過程，此過程在經濟效益上能爲大量生產之工廠所接受。Du Pont 公司期盼 HCFCs 的出產將有 30~40 年商場壽命，且在十年後將能已擁有現在 CFC 市場的 30%。

參考資料

- (1) Chemistry in Britain, 1990, 26(2), 114.
- (2) Chemistry in Britain, 1990, 26(3), 217.
- (3) Chemistry in Britain, 1989, 25(12), 1198.
- (4) Homan, J, "Trouble with CFCs", SATIS 16~18, unit 12.
- (5) Chemistry in Britain, 1990, 26(5), 406.

Suggested Reading

- (6) Phillips, PS (1990). "Ozone in the atmosphere: 1 The upper atmosphere", SSR, 71(256), 15~22.
- (7) Crossman, S and R Stevenson (1988). What's happening to the ozone layer? Educ in Chem, 25, 6, 170~2.