

## 環境保護

# HCFC-141b特性、使用與管制

蔡文田\*

## 摘要

氫氟氯碳化物(hydrochlorofluorocarbons, HCFC)為取代氟氯碳化物(CFC)之現行替代品之一。HCFC-141b(1,1-dichloro-1-fluoroethane)為HCFC中目前產業界使用最多者，包括清洗溶劑及發泡劑；由於HCFC-141b為近年來才商業化之化學品，故有關其特性等資料甚少見諸於一般文獻。本文擬就其特性，包括物性、化性、毒性、安全等方面，加以描述，並針對國內目前使用現況及未來管制方面提出說明，以提供給有關產業界使用者參考之。

### 【關鍵字】

- 1.HCFC-141b
- 2.破壞臭氧層物質(ozone depletion substance)
- 3.特性(characteristics)
- 4.使用(use)
- 5.管制(regulation)

---

\*私立嘉南藥專環境工程衛生科專任副教授

## 一、前　　言

由於氟氯碳化物(chlorofluorocarbons, CFC)、海龍(halons)等破壞臭氧層物質(ozone depletion substances, ODS)在大氣中的存留時間(lifetime)大多長達數年至數十年以上之久，這些合成化學物會有機會由大氣中之對流層(troposphere)傳輸至平流層(stratosphere)中，並破壞其中之臭氧層，致使太陽輻射線中紫外線(尤其是波長280~315nm之UV-B)射入地球表面之強度和機率增加。其不僅影響全球之氣候變化，且可能會造成免疫系統受到破壞，皮膚癌及白內障罹患率增加、空氣污染更加嚴重、生態系統中之食物網受到干擾、加速合成聚合物材料的劣化等影響<sup>(1)</sup>。

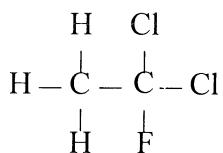
聯合國環境規劃署(United Nations Environment Programme, UNEP)為此特邀全球各主要國家於1987年簽署「蒙特婁議定書」，其後並經七次會議(最近一次為1995年12月5~7日於維也納召開)，以及倫敦修正案(1990年)和哥本哈根修正案(1992年)，將ODS管制擴大範圍<sup>(2,3)</sup>。氫氟氯碳化物(HCFC)為取代CFC現行替代品之一，雖然HCFC於大氣中存留時間僅數年，且其破壞臭氧潛勢值(ozone depletion potential, ODP)也僅為CFC-11(ODP=1.0)數十分之一<sup>(4)</sup>，但其管制也勢必不可避免。HCFC-141b為HCFC中目前國內產業界使用最多者之一，本文擬就其特性，包括物性、化性、毒性、製造等方面，加以描述，並針對國內目前使用現況與未來管制方向提出說明。

## 性　　性

### 2.1 辨識資料

HCFC-141b中之第一個號碼表示碳數減1，故此分子具有二個碳，第二個號碼表示氫數加1，故此分子具有三個氫，第三個號碼表示氟數，故此分子具有一個氟，因此其餘為二個氯，至於b則表示此分子之鹵素原子接於同一碳上

(註：HCFC-141共有三種同分異構物)，即英文全名為1,1-dichloro-1-fluoroethane，故其分子式為 $C_2H_3Cl_2F$ ，分子結構為



HCFC-141b有時也稱為R-141b，其化學摘要服務社(Chemical Abstract Services, CAS)編號為1717-00-6<sup>(5)</sup>，而國內財政部關稅總局之貨物編號(C.C Code)為2903400061-2<sup>(6)</sup>。

## 2.2 物性

由於HCFC-141b為近年來商業化之化學品，故其物性甚少見於一般書籍資料，故僅能由最新國外期刊文獻資料查詢得知，表1為HCFC-141b之一般物性資料，表中並列有其參考文獻資料。至於等溫可壓縮性(isothermal compressibility)、定壓膨脹性(isobaric expansivity)、定壓比熱等熱力學物性和氣體行為可參考相關文獻<sup>(14)</sup>。

## 2.3 化性

### 2.3.1 一般化性

HCFC-141b在化學結構上類似甲基氯仿(methyl chloroform or 1,1,1-trichloroethane,  $CH_3CCl_3$ )，故於高溫下熱穩定不高，可能發生熱裂解(pyrolysis)反應<sup>(15,16)</sup>，進行所謂的1,2—脫離(1,2-elimination)反應：



上述反應可能發生於吸附飽和HCFC-141粒狀活性碳水蒸氣再生時，因為活性碳表面存在有一些活性基，例如含Cu、Fe等金屬之位置，而起水解反應<sup>(17)</sup>。此外，在文獻<sup>(9)</sup>中也有描述HCFC-141b於接近其臨界溫度範圍(即477.3°K，參見表1)及接觸金、藍寶石、不銹鋼等材質時，會發生少許分解現象，即上述之脫離反應。

## 4 HCFC-141b特性、使用與管制

表1 HCFC-141b基本物性一覽表

物    性	數    值	參考文獻
分子量(g/mole)	116.95	
沸點(°C)	32.1	(7)
融點(°C)	-103.3	(7)
蒸氣壓(kPa), P(Antoine eq)		(8)
B		
$\ln \rho = A + \frac{B}{T+C}$		
(T : °C)	13.9044	
A	-2456.01	
B	232.414	
C	1232.0	(7)
蒸發潛熱(KJ/mole)	447.3	(9)
臨界溫度(K) , T <sub>c</sub>	4.46	(10)
臨界壓力(MPa) , P <sub>c</sub>	4.61	(9)
臨界密度(kg/m <sup>3</sup> ) , ρ <sub>c</sub>	2.104	(11)
偶極矩(D)		(10)
液體密度(kg/m <sup>3</sup> ) , ρ		
$\frac{\rho}{\rho_c} = 1 + A\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^a + B\left(1 + \frac{T}{T_c}\right)^b$		
A	0.5078	
B	0.38	
a	1.6	
b		(12)
黏度(mPa · s)	0.4299	
20°C	0.3853	
30°C	0.3472	
40°C	660	(7)
在水中溶解度(ppm , 25°C)	none	(7)
閃火點	9.4~15.5	(13)
爆炸上下限(LEL/UEL , %)		

### 2.3.2 大氣化學特性

HCFC-141b含有三個C-H鍵，故於對流層大氣環境中可受OH或HO<sub>2</sub>自由基或其它分子，例如NO、N<sub>2</sub>O等之攻擊，若加上日光之適當波長輻射線照射，更會加速HCFC-141b之光化學反應性，使其在大氣存留時間縮短，且分解之產物可為CFCl<sub>2</sub>CHO、C(O)FCl、CO、CO<sub>2</sub>等<sup>(18)</sup>。此外HCFC-141b屬於揮發性有機物(VOC)，故會吸收由地球表面所反射的長波輻射，而成爲一種溫室氣體(greenhouse gas)。表2所示爲HCFC-141b之破壞臭氧潛勢(ODP)、全球溫暖化潛勢(global warming potential, GWP)及大氣存留時間數值。表中尚比較其它代表性物質，如CFC-11及二氧化碳，故HCFC-141b在大氣存留時間、ODP值及GWP值雖遠低於CFC-11，但在GWP值方面仍遠大於二氧化碳。

表2 HCFC-141b大氣存留時間、ODP及GWP值

化學物	大氣存留時間(年)	ODP <sup>a</sup>	GWP <sup>b</sup>
HCFC-141b	7.1 <sup>c</sup>	0.085 <sup>c</sup>	0.092 <sup>c</sup>
CFC-11	60	1.0 <sup>d</sup>	1.0 <sup>d</sup>
CO <sub>2</sub>	—	—	0.00076 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>ODP : ozone depletion potential

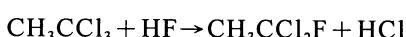
<sup>b</sup>GWP : global warming potential

<sup>c</sup>Ref(18)

<sup>d</sup>By definition

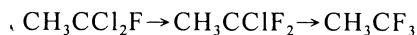
### 2.4 製造

HCFC-141b商業化製造程序至今乃爲高度機密性，故僅能從專利中查知部分資料，且其know-how多集中於一些原製造CFCs之大廠家，如Du Pont公司、ICI公司等。就僅有的文獻資料得知<sup>(19)</sup>，HCFC-141b可經由下列兩個觸媒合成反應得到：



## 6 HCFC-141b特性、使用與管制

其中觸媒系統例子之一為氟化鋁(aluminum fluoride)。此外，在某些催化反應過程中，如觸媒為氧化鉻(chromium oxide)， $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 易進行鹵元素交換反應，即



國內產業界目前所使用的HCFC-141b除來自進口外，部分則由國內唯一製造HCFC之台塑公司供應，其目前設計產能為HCFC-141b/HCFC-142b 25公噸／日，且已於1994年正式推出<sup>(20)</sup>。

### 2.5 毒性

HCFC-141b毒性測試結果資料至今乃相當少，這項研究工作除了少數由毒物學或藥理學系學者從事外，主要係由始於1987年的一個國際性計畫(Program for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing, PAFT)，來執行此一冗長測試研究<sup>(21)</sup>，目前仍在進行中。就動物試驗結果得知，HCFC-141b與甲基氯仿( $\text{CH}_3\text{Cl}_3$ )代謝機制相當類似，後者主要代謝產物為2,2,2-trichloroethanol，其次為trichloroacetic acid。因此預測HCFC-141b主要代謝產物為2,2-dichloro-2-fluoroethanol，其後進一步氧化為dichlorofluoroacetaldehyde及dichlorofluoracetic acid<sup>(22)</sup>。

有關2,2-dichloro-2-fluoroethanol之毒性影響尚未有報告，但其類似物質2,2,2-trifluoroethanol之毒性，已知為白血球數目降低、腸損壞、淋巴組織壞死等<sup>(23)</sup>。此外，依據六小時之暴露測試<sup>(7)</sup>，其吸入毒性小於CFC-11。

## 三、使　　用

HCFC-141b在國內產業使用領域主要係作為清洗溶劑及發泡劑。根據財政部關稅總局之統計資料，台灣地區1993年HCFC-141進口數量為531公噸，1994年則劇增至956公噸<sup>(6)</sup>，若再計入台塑公司已於1994年上市其自產HCFC-141b/HCFC-142b，預估1994年當至少超過1,000公噸之耗量。

### 3.1 清洗溶劑(cleaning solvent)

使用HCFC-141b作為清洗溶劑之產業主要為電子工業、精密機械工業及航太國防業。在這之前，產業大多使用CFC-113、甲基氯仿等有機溶劑，以清洗高附加價值或精密度高之零件。由於電子工業產品（例如，印刷電路板）大多用於外銷，且受限於部分開發國家（例如：美國）之“標示規定”，預期國內產業HCFC-141b於清洗溶劑使用上將轉向至精密機械表面處理應用上<sup>(20)</sup>。

### 3.2 發泡劑(blowing agent)

近年來，塑膠發泡劑的應用和用量日益廣泛而增加，例如汽車、電冰箱等，此乃因塑膠泡綿具有許多良好特性，包括緩衝性、安全性、隔熱性等，可作為吸音材料、隔熱材料及內裝材料。傳統上，許多發泡劑使用CFC<sub>s</sub>，其中CFC-11主要用於PU泡綿，而CFC-12主要用於保麗龍(PS)。禁用CFC<sub>s</sub>造成發泡產業等相關業界相當影響，然而在尋求CFC<sub>s</sub>替代性發泡劑之時，首先須考慮其應有之功能特性<sup>(24,25)</sup>，即

- 1.低毒性及環境污染性。
- 2.不燃燒性或爆炸下限值(lower explosive limit, LEL)高且爆炸上限(upper explosive limit, UEL)低。
- 3.有適當的蒸發潛熱。
- 4.無反應性，即不阻礙發泡(例如：PU)之反應。
- 5.適中的沸點，即沸點在常溫附近。
- 6.在塑膠發泡體中有低擴散性或低擴散速度。
- 7.在塑膠發泡體中有低溶解度。
- 8.氣體的熱導性小。
- 9.在化學原料中有高溶解性，即與原料有適度相溶性。
- 10.合理價格，即高經濟性。

HCFC-141b作為發泡劑，最主要用於PU發泡方面，其中又分為硬質(rigid)及軟質(flexible)之發泡。軟質發泡體具有連續氣泡構造，發泡時所使用的發泡劑，會隨時間經過而擴散至大氣中，故此股廢氣含有機污染物，須經吸

## 8 HCFC-141b特性、使用與管制

附技術予以分離處理，以避免操作人員吸入有毒氣體<sup>(26)</sup>，此點對於國內自成皮PU泡綿之生產，皆使用HCFC-141b而言<sup>(27)</sup>，相當重要。硬質發泡體具有獨立氣泡構造，發泡劑氣體是殘留於發泡體氣泡中，故獲有優良的絕熱性能目前發泡劑正改用HCFC-141b，但亦遭到若干困難點<sup>(27)</sup>，例如侵蝕ABS內襯材，惟這些問題已大致獲得解決。

### 四、管 制

根據「蒙特婁議定書」哥本哈根修正案，自1996年1月1日起全面禁產CFC，故在這之前，經濟部工業局特制訂「管制蒙特婁議定書列管化學品作業要點」，利用配額制定進行CFC生產及進口數量等來源之管制，同時徵收空氣污染防治費，即每ODP公斤CFC徵收69元<sup>(28)</sup>，此即對HCFC課稅。至於HCFC-141b(HCFC類)管制，則依原議定書之消減時程為<sup>(29)</sup>。

1996年1月：100%以下

2004年1月：65%以下

2010年1月：35%以下

2015年1月：10%以下

2020年1月：0.5%以下

2030年1月：0

其中我國1996年HCFC之消費量意旨應凍結在667 ODP公噸，即1989年CFC消費量的3.1%加上1989年HCFC消費量(以1993年試算)<sup>(30)</sup>；對此，經濟部工業局為防止我國有限的HCFC配額遭到壟斷或居中炒作，預定於1995年12月公告HCFC配額核配作業要點。

除上述法令及行政措施外，也採取一些誘因措施；例如ODS回收設備享有加速折舊、投資抵減及低利貸款等優惠措施<sup>(28)</sup>。

## 五、結語

CFC之管制行動雖已近尾聲，但其替代及回收再利用技術卻需持續開發，其原因是HCFC亦將面臨管制。國內目前在HCFC使用上，除HCFC-22外，就屬HCFC-141b最多<sup>(31)</sup>；根據調查，一些HCFC-141b進口代理商相當重視回收再利用技術（例如吸附）之應用，以提供其下游用戶在環境保護和勞工安全衛生方面之建議性服務。

雖然HCFC之管制可能提早至2020年<sup>(3)</sup>，且其替代品未來會朝向全氟碳化物(perfluorocarbons, PFC)、氫氟碳化物(hydrofluorocarbons, HFC)等<sup>(32)</sup>不含氯、溴之碳氫化合物，然而這些物質又為溫室效應氣體，即GWP值較大之氣體，或者一些環境、安全等特性之考量，未來可能亦會遭到削減列管之命運。無論如何，基於保護大氣臭氧層及為下一代子孫謀求更美好環境之宗旨下，污染預防或清淨生產技術遂為人類唯一思考及採取之作法。

## 參考文獻

- 1.黃素清，「紫外線與我們」，氟氯碳化物(CFC)資訊速報，No.76，pp.10～13, 1995。
- 2.蘇宗粲，「蒙特婁議定書締約國第六次會議重點摘要」，氟氯碳化物(CFC)資訊速報，No.64，pp.4～14, 1994。
- 3.『臭氧層的殺子，停產有新時間表：窮國富國打破僵局，通過甲基溴等禁用期限』，聯合報，Dec.9, 1995。
- 4.Fisher, D.A., et al., "Model Calculations of the Relative Effects of CFCs and Their Replacements on Stratospheric Ozone", Nature, Vol.334, pp.508～512, Apr. 5, 1990.
- 5.Lide, D.R. (Editor-in-Chief), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed., CRC Presss, Boca Raton, Florida, U.S.A., 1994.

## 10 HCFC-141b特性、使用與管制

6. 「中華民國台灣地區進口貿易統計月報」，財政部關稅總局統計室，台北，Dec., 1994。
7. Sukornick, B., "Potentially Acceptable Substitutes for the Chlorfluorocarbons: Properties and Performance Features of HCFC-134a, HCFC-123, and HCFC-141b", Int. J. Thermophys., Vol.10, No.3, pp.553~561, 1989.
8. Weber, L.A., "Ebulliometric Measurement of the Vapor Pressure of R123 and R141b", Fluid Phase Equilibria, Vol. 80, pp.141~148, 1992.
9. Chae, H.B., J.W. Schmidt, and M.R. Moldover, "Alternative Refrigerants R123a, R134, R141b, and R152a: Critical Temperature, Refractive Index, Surface Tension, and Estimates of Liquid, Vapor, and Critical Densities", J. Phys. Chem., Vol.94, pp.8840-8845, 1990.
10. Maezawa, Y., H. Sato, and K. Watanabe, "Liquid Density and Vapor Pressures of 1,1,2,2-tetrafluorothane(HFC-134) and 1,1-dichloror-1-fluoroethane (HCEC-141b)", J. Chem. Eng. Data, Vol.36, pp.151-155, 1991.
11. Meyer, C.W., and G. Morrlson, "Dipole Moments of Seven Refrigerants", J. Chem. Eng. Data, Vol.36, pp.409-413, 1991.
12. Kumagai, A., and S. Takahashi, "Saturated Liquid Viscosities and Densities of Environmentally Acceptable Hydrochlorofluorocarbons (HCFCs)", Int. J. Thermophys., Vol.14, No.2, pp.339-342, 1993.
13. Hironobu, K., I., Takuya, Y. Masatomo, and M. Tadashi, "Explosion Limits of HCFC-141b/Air and Dimethyl Ether/Air Mixtures under High Pressure", Nippon Reito Kyokai Ronbunshu (Japan), Vol.8, No.3, pp.207-212, 1991.
14. Malhotra, R., and L.A. Woolf, "Volumetric Measurements for 1,1-dichloror-fluoroethane (R141b) in the Temperature Range 278.15 to 338.15 K and Pressure Range from 0.1 to 380 Mpa.
15. Wu, Y.P., and J.W. Bozzelli, "Pyrolysis and Oxidation of 1,1,1-trichloroethane in Methane/Oxygen/Argon", Hazard, Waste & Hazard. Materials, Vol. 10, No.4, pp.381-395, 1993.

- 16.蔡文田、邱三和、張慶源，台南，「含1,1,1-三氯乙烷蒸氣之觸媒焚化處理」，第十二屆空氣污染控制技術研討會論文集，台南，第680～685頁，Nov.18-19, 1995。
- 17.Kenson, R.E., "Recovery and Reuse of Solvents from VOC Air Emissions", Environ. Progress, Vol.4, No.3, pp.161-164, 1985.
- 18.Wallington, T.J., W.F., Schneider, D.R. Worsnop, O.J. Nielsen, J. Sehested, W.J. Debruyn, and J.A. Shorter, "The Environmental Impact of CFC Replacements-HFCs and HCFCs", Environ. Sci. Technol., Vol.28, No.7, pp.320A-325A, 1994.
- 19.Manzer, L.E., and V.N.M. Rao, "Catalytic Synthesis of Chlorofluorocarbon Alternative", Advances in Catalysis, Vol.39, pp.329-350, 1993.
- 20.Chen, N.H., "Technical Program on Phaseout of CFC in Taiwan, R.O.C.", The 4th Taipei International Conference on Ozone Layer Protection, Sep.4-5, 1995, Taipei, Taiwan, R.O.C.
- 21.Trochimoxicz, H.J., "Industrial Research on Alternative Fluorocarbons", Toxicol. Lett., Vol.68, pp.25-30, 1993.
- 22.Anders, M.W., "Metabolism and Toxicity of Hydrochlorofluorocarbons: Current Knowledge and Needs for the Future", Environ. Health Perspect., Vol.96, pp.185-191, 1991.
- 23.Harris, J.W., and M.W. Anders, "In Vivo Metabolism of the Hydrochlorofluorocarbon: 1,1-Dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b)", Biochem. Pharmacol., Vol. 41, No.9, pp.R13-R16, 1991.
- 24.陳義融，「日本發泡體工業的CFC對策」，化學工業資訊月刊，pp.2-24，Oct, 1989.
- 25.Jeff, M., "CFC Phaseout in Foams", The 4th Taipei International Conference on Ozone Layer Protection, Sep.4-5, 1995, Taipei, Taiwan, R.O.C.
- 26.李吉祥，「UTECH Asia '95觀感」，氟氯碳化物(CFC)資訊速報，No.74, pp.8-12, 1995。

## 12 HCFC-141b特性、使用與管制

- 27.張本超，「我國CFC管制措施及替換現況」，工業簡訊，第二十五卷，第五期，pp.62-69, 1995。
- 28.Chen, H.W., "The Policy and Effect on Ozone Layer Protection in Taiwan, R.O.C.", The 4th Taipei International Conference on Ozone Layer Protection, Sep.4-5, 1995, Taipei, Taiwan, R.O.C.
- 29.楊之遠，「環保署保護臭氧層之因應措施」，1993年國際台北臭氧層保護國際研討會，台北，1993。
- 30.喻南華，「列管化學品HCFC配額核配方案」，氟氯碳化物(CFC)資訊速報，No.77, pp.7-9, 1995.
- 31.「我國向UNEP申報1993年列管化學物質之生量及進口量(上)」，氟氯碳化物(CFC)資訊速報，No.61, pp.6-12, 1994.
- 32.Bradner, F., "Use of Perfluorocarbons and Highly Fluorinated Ether as Replacements for Ozone-Depleting Chemicals", The 4th Taipei International Conference on Ozone Layer-Protection, Sep.4-5, 1995, Taipei, Taiwan, R.O.C.