

直接法合成五氟碘乙烷催化剂 RbNO₃-KF/C 失活

冒爱琴^{1,2}, 杨光成¹, 吴少驹¹, 潘仁明¹

1. 南京理工大学化工学院, 南京 210094
2. 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽马鞍山 243002

摘要 五氟碘乙烷(C₂F₅I)不仅可作为全氟烷基碘的初始调聚剂,还可用于生产含氟医药和农药中间体的原料。目前开发了一种新型绿色环保的连续气固相催化合成 C₂F₅I 的方法,该法以五氟乙烷和单质碘为原料,以碱金属或碱土金属盐/活性炭为催化剂。本文以活性炭为载体,等体积浸渍法制备了 RbNO₃-KF/C 催化剂。在以五氟乙烷(C₂F₅H)、碘(I₂)为原料,气固相催化合成 C₂F₅I 时发现,催化剂活性持续下降。采用 BET-BJH、TG-DTA、SEM、XRD、ICP 等分析手段对反应前后的催化剂进行分析。结果表明,对于活性组分 RbNO₃,真正起催化作用的是氧化铷和部分氟化铷;催化过程中积碳的生成导致催化剂的孔道堵塞,使部分活性中心被覆盖以及积碳与烧炭之间的不平衡导致活性组分的流失是催化剂失活的主要原因。

关键词 五氟碘乙烷;硝酸铷-氟化钾/活性炭;积碳;活性组分流失

中图分类号 TQ032.4

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)14-0021-05

Deactivation of RbNO₃-KF/C in the Pentafluoroethyl Iodide Reaction

MAO Aiqin^{1,2}, YANG Guangcheng¹, WU Shaoju¹, PAN Renming¹

1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China
2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, Anhui Province, China

Abstract Pentafluoroethyl iodide (C₂F₅I) is not only used as the telogens for the telomerization of tetrafluoroethylene to long-chain perfluoroalkyl iodides, but also used as the raw material of intermediate for medicines and agrochemicals. Currently a continuous vapor-phase process for the synthesis of C₂F₅I has been developed successfully by reacting C₂HF₅ with I₂ in the presence of an alkali or alkaline earth salt supported in activated carbon as catalyst which makes the green production become possible. In this paper, the synthesis of C₂F₅I via the new novel method was catalyzed by the RbNO₃-KF/C catalysts prepared by the equivalent-volume impregnation method. The results indicate that the activity of RbNO₃-KF/C catalysts varies continuously with time. By means of BET-BJH, TG-DTA, SEM, XRD, ICP, the deactivation of RbNO₃-KF/C catalysts for synthesis of pentafluoroethyl iodide was characterized and compared with the fresh RbNO₃-KF/C catalyst. The results indicate that the real active components are RbO and RbF of RbNO₃, and the deactivation of the catalytic active component RbNO₃-KF/C is mainly caused by the coke-formation on the catalysts during the reaction, and the loss of active components due to the imbalance between carbon deposition and carbon baking.

Keywords C₂F₅I; RbNO₃-KF/C; catalyst; coke-formation; lost of active components

0 引言

五氟碘乙烷(C₂F₅I)是一种重要的氟化工原料^[1],作为合成全氟烷基碘化物的初始调聚剂,日益成为国内外研究热点。国内外关于合成 C₂F₅I 的传统方法较多,一种方法是基于四氟乙烯(C₂F₄)为基本原料^[2-6],与 I₂ 和五氟化碘(IF₅)或氯化碘(ICl)和氟化氢(HF)的混合物反应,另一种方法是基于

1,2-二碘四氟乙烷(CF₂ICF₂I)为基本原料^[7-8],与 IF₅ 或 HF 的混合物反应。这些传统的方法存在一些缺点,如原料价格昂贵、易爆炸、有剧毒、对设备腐蚀性大、或收率不高等问题。为了改善上述缺点, Marc^[9]提出了一种高效、安全、绿色环保、工艺简单的“直接法”合成工艺,该工艺以五氟乙烷(C₂F₅H)和单质碘为原料,在催化剂作用下利用气固相法制备 C₂F₅I。南京

收稿日期: 2009-12-29

作者简介: 冒爱琴, 博士研究生, 研究方向为氟催化剂的设计和研发, 电子信箱: maaoiqinmaq@163.com; 潘仁明(通信作者), 教授, 研究方向为消防和氟化学, 电子信箱: panrenming@163.com

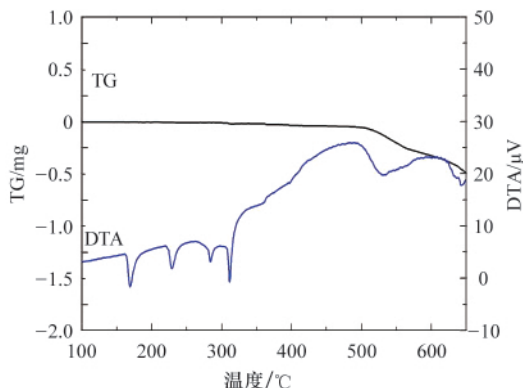


图 3 RbNO₃ 的 TG-DTA 分析
Fig. 3 TG-DTA curves of RbNO₃



Suzuki 等^[11]对与该工艺相类似的以 CF₃H 与 I₂ 制备 CF₃I 进行研究, 反应过程中生成的副产物 HF 使得活性组分转变成了相应的金属氟化物。马洋博等^[15]对以 C₂F₃H 和 I₂ 为原料制备 C₂F₃I 的研究表明: 反应过程中会生成副产物 HF (反应如式 (3) 和式 (4) 所示), HF 会与分解后的活性组分 Rb₂O 等反应生成相应的金属氟化物。为研究反应前后活性物 RbNO₃ 的存在形式, 对未通原料气 600 °C 处理后的催化剂和反应后的催化剂 RbNO₃/C 进行 EDS 分析, 结果如表 1 所示。



表 1 反应前后催化剂的 EDS 分析结果

Table 1 EDS of fresh and exhausted catalysts

RbNO ₃ /活性炭	元素含量/%					
	C	N	O	F	Rb	I
600 °C 活化后的催化剂	72.10	2.8	16.2	0	8.9	0
通 O ₂ 反应后的催化剂	77.30	1.2	6.6	6.2	6.2	2.5

600 °C 处理后的催化剂表面主要含有 C、O、Rb 和少量 N 元素, Rb 和 O 元素含量分别为 8.9% 和 16.2%, 原子个数比例接近 1:2, 表明在活化过程中硝酸铷分解产生了氧化铷, 这与 RbNO₃ 的 TG-DTA 分析结果吻合; 反应后, 催化剂表面检测到 F 元素, 可能是部分氧化铷与副产物 HF 生成相应的 RbF, 同时由于反应过程中催化剂在高温下与碘蒸气接触, 表面生成了一些含碘的基团。该结果与马洋博等的结果一致。该结果表明实际上在反应中起催化作用的物质为氧化铷和部分氟化铷。

而高温下这些反应的发生, 可能会导致活性组分晶粒的长大, 从而导致催化剂烧结失活。图 4 为失活前后催化剂的 XRD 分析。可以看出, 新鲜和失活的催化剂 RbNO₃-KF/C 的衍射图大体一致, 没有出现很强的特征衍射峰, 说明高温下的反应并没有使催化剂的活性组分烧结而晶粒增大, 即烧结

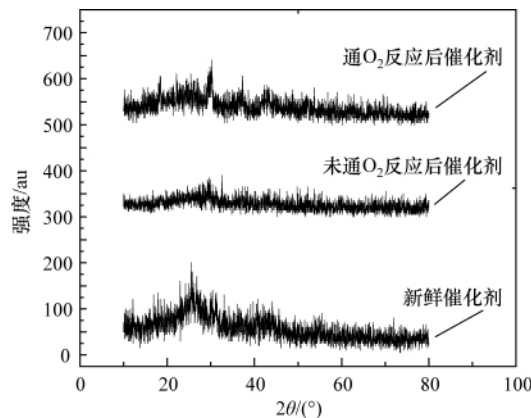


图 4 新鲜和失活催化剂的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of fresh and exhausted catalysts

不是造成催化剂活性下降的根本原因。

2.2.2 催化剂表面积碳和烧炭的研究

1) 催化剂比表面积和孔体积分布

活性炭载体的作用之一是提高活性组分的分散性及稳定性, 从而使催化剂提供较多的活性位, 因此与催化剂的生产和应用密切相关的因素是活性炭的比表面积、孔体积和孔分布。首先考查新鲜和失活 RbNO₃-KF/C 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径的变化, 如表 2 所示。

表 2 活性炭和催化剂使用前后的表面结构

Table 2 Surface structure of activated carbon, fresh and exhausted catalysts

样品	A _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V _T /(cm ³ ·g ⁻¹)
活性炭	749.2	0.080
新鲜催化剂	491.3	0.048
未通 O ₂ 反应后催化剂	263.1	0.041
通 O ₂ 反应后催化剂	306.8	0.042

从表 2 可知, 新鲜催化剂与载体活性炭相比, 比表面积 A_{BET} 减少 34.43%、孔体积 V_T 减少 40.27%, 表明活性组分主要负载在活性炭载体的孔结构及附近外表面, 因此使得比表面积和孔体积降低; 未通 O₂ 反应的失活催化剂与新鲜催化剂相比, 比表面积和孔体积分别降低了 46.44% 和 14.81%; 通 O₂ 反应失活催化剂与新鲜催化剂相比, 比表面积和孔体积分别降低了 37.55% 和 12.82%; 而未通 O₂ 反应的失活催化剂的比表面积和孔容比通 O₂ 反应失活催化剂降低更多。出现该现象的可能原因是: 催化剂表面和微孔中有积碳生成, 从而覆盖催化剂表面和堵塞催化剂孔道, 使得催化剂 RbNO₃-KF/C 的催化活性降低; 当反应过程中通入一定量的 O₂ 后, 能够消除一部分表面和微孔中的积碳, 从而减弱了比表面积和孔容的降低、孔径的增加。

2) 催化剂的 TG-DTA 分析

通过比表面积、孔径孔径的变化, 发现失活后的表面和

孔道被物质覆盖和堵塞。因此通过 TG-DTA 表征进一步分析失活催化剂中的积碳现象。图 5 是活性炭和使用前后催化剂在空气流中的 TG-DTA 曲线。

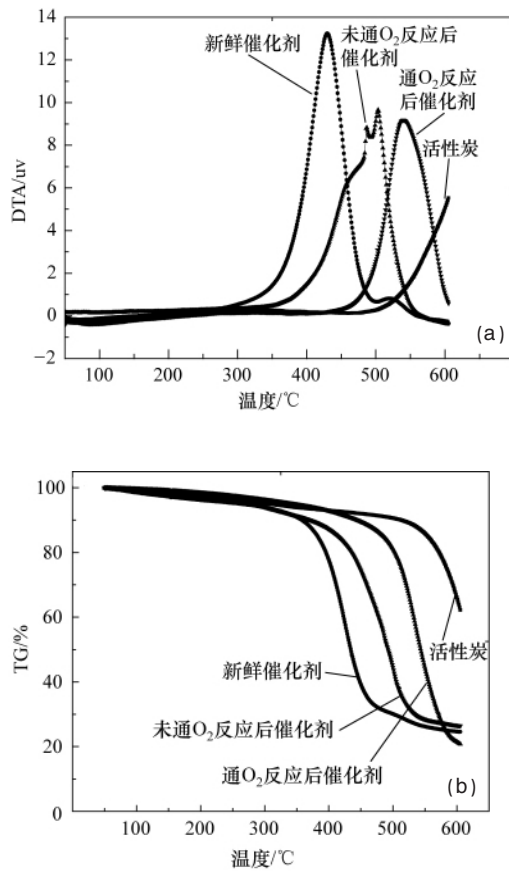


图 5 活性炭和催化剂使用前后的 TG-DTA 图
Fig. 5 TG-DTA curves of activated carbon, fresh and used catalysts

由图 5(a) 的 DTA 曲线可知,在试验温度下活性炭的放热峰未完全出现,即活性炭载体相对稳定;新鲜催化剂由于活性组分的负载和 RbNO_3 的部分分解导致放热峰提前至 442°C ;通 O_2 失活催化剂只有一个放热峰为 548°C ,而未通 O_2 失活催化剂有两个明显的放热峰,分别为 490°C 和 513°C 。可能的原因是:由于反应过程中生成大量的积碳,而反应过程中引入 O_2 大大减弱了积碳量,从而使得通 O_2 失活催化剂的积碳量降低, Magnoux 等^[16] 的研究表明,催化剂表面的积碳氧化温度范围在 $250\sim 500^\circ\text{C}$ 范围内,比活性炭更易氧化,使得通 O_2 失活催化剂只有 1 个放热峰而不通 O_2 失活催化剂有 2 个明显的放热峰。

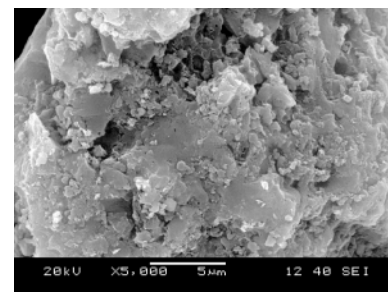
图 5(b) 的 TG 曲线可以看出,活性炭载体在 510°C 之前失重缓慢,主要是载体中灰分和水分的挥发; 510°C 以后由于碳的氧化,失重急剧增加;新鲜催化剂在 $350\sim 500^\circ\text{C}$ 出现失重现象,主要是部分活性组分的分解和载体活性炭的部分氧化;失活催化剂失重主要是因为部分载体活性炭和积碳的氧

化。比较图 5 中活性炭和失活催化剂的失重曲线,未通 O_2 失活催化剂的失重温度明显比活性炭和通 O_2 失活催化剂提前,原因是反应过程中生成了大量的积碳,导致失重温度提前,而反应过程中引入 O_2 减小了积碳量。

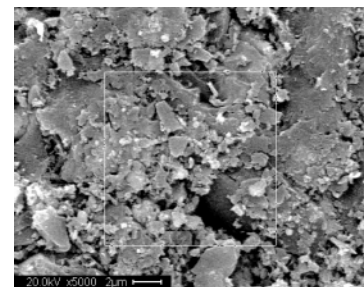
这与比表面测试结果相一致。但在实验中也发现催化剂上部明显存在烧炭的现象,如果 O_2 量过大,会导致载体活性炭烧蚀严重。

2.2.3 催化剂的 SEM 分析

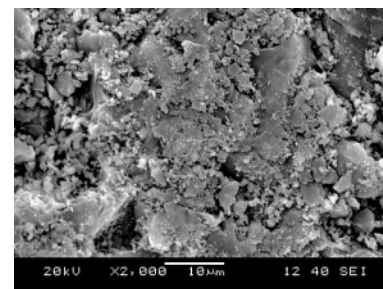
为了更直观地观察失活催化剂中碳的沉积现象^[17],对催化剂样品进行了扫描电镜表征,图 6 为新鲜和失活催化剂 $\text{RbNO}_3\text{-KF/C}$ 的 SEM 图谱。



(a) 新鲜催化剂
(a) Fresh catalyst



(b) 未通 O_2 反应后催化剂
(b) Used catalysts without O_2



(c) 通 O_2 反应后催化剂
(c) Used catalysts with O_2

图 6 新鲜和失活催化剂的 SEM 照片
Fig. 6 SEM analysis of the surface of fresh and exhausted catalysts

由图 6 可见,新鲜催化剂表面大量细微褶皱、空隙和凹凸,而失活后的催化剂表面平整化,有大块的剥落,更进一步表明有积碳覆盖在催化剂的表面,导致催化活性的降低。



2.3 活性组分流失研究

K 和 Rb 为催化剂 $RbNO_3-KF/C$ 的活性组分,其含量直接影响催化剂的活性。利用等离子电感耦合直读光谱(ICP)分析了失活前后催化剂中 K 和 Rb 的含量,结果见表 3。

表 3 反应前后 $RbNO_3-KF/C$ 催化剂中 K 和 Rb 的质量百分数
Table 3 K and Rb contents of quality in $RbNO_3-KF/C$ catalyst

样品	K/%	Rb/%
新鲜催化剂	4.45	10.12
通 O_2 反应后催化剂	3.65	8.38

从表 3 可以看出, 催化剂 $RbNO_3-KF/C$ 的实际负载量为 24.12%(活性组分 KF 为 6.62%, $RbNO_3$ 为 17.50%),失活催化剂 $RbNO_3-KF/C$ 中 K 和 Rb 的质量百分数比新鲜催化剂分别降低了 17.98%和 17.19%, 说明催化剂在试验过程中出现了明显的流失现象。原因:①可能由于操作中压力和温度的突变会导致催化剂破碎、活性组分流失;②反应过程中为了减弱积碳引入一定量的 O_2 , O_2 在消除部分积碳的同时也会将载体碳烧蚀而导致活性组分流失。

3 结论

通过研究催化剂 $RbNO_3-KF/C$ 直接催化合成五氟碘乙烷的催化活性和稳定性,发现催化剂活性持续下降。采用 BET-BJH、XRD、TG-DTA、ICP、SEM-EDS 等分析,得出催化剂失活的主要原因是:在直接催化合成五氟碘乙烷过程中,活性组分 $RbNO_3$ 真正起催化作用的是氧化铷和部分氟化铷;催化过程中积碳的生成,导致催化剂的孔道堵塞,表面平整化,使得部分活性中心被覆盖;为了消除积碳通入 O_2 , O_2 在消除部分积碳的同时也会将载体碳烧蚀而导致活性组分流失。在上述原因共同作用下导致催化剂失活。为了提高催化剂的使用寿命,可以选择抗氧化能力强的载体(如分子筛等),对活性炭载体进行抗氧化处理以及选择高温下更稳定的活性组分。

参考文献 (References)

[1] Kirsch P. 当代有机氟化学[M]. 朱士正, 吴永明, 译. 上海: 华东理工大学出版社, 2006.
Kirsch P. Contemporary organic fluorine chemistry[M]. Zhu Shizheng, Wu Yongming, trans. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2006.

[2] Massonne J, Hellberg K, Rudolph W. Production of pentafluoroethane: US, 3821321[P]. 1974.

[3] Kazuya O, Seisaku K. Production of pentafluoroethyl iodide: JP, 9309847 [P]. 1997.

[4] Viacheslav P A, Carl K G. Lewis acid catalyzed conjugated iodofluorination of fluoroolefins: US, 29032694A[P]. 1996.

[5] Viacheslav P A, Carl K G. Process for the preparation of perfluoroalkyl iodide: US, 9408072W[P]. 1995.

[6] Hans-Bodo R, Norbert P, Rudolf H. Continuous process for the preparation of pentafluoroethyl iodide: US, 6426439[P]. 2002.

[7] Susumu M, Tsutomu K, Masahito S. Preparation of perfluoroalkyl iodide: JP, 58192837[P]. 1983.

[8] Millauer H. Process for the manufacture of pentafluorethyl iodide: GB, 1369819[P]. 1974.

[9] Marc S J. Synthesis of trifluoromethyl iodide and/or pentafluoroethyl iodide by vapor phase reaction of e.g. pentafluoroethane and iodine in presence of alkali or alkaline earth salt catalyst: FR, 2794456[P]. 2000.

[10] 寇鸿飞. 五氟碘乙烷的气相催化合成技术研究[D]. 南京: 南京理工大学化工学院, 2009.
Kou Hongfei. Study on gas-phase catalytic reaction for CF_3I synthesis [D]. Nanjing: School of Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, 2009.

[11] Nagasaki N, Morikuni Y, Kawada K, et al. Study on a novel catalytic reaction and its mechanism for CF_3I synthesis[J]. *Catalysis Today*, 2004, 88(3-4):121-126.

[12] Yang G C, Lei S, Pan R M, et al. Investigation of CF_2 carbene on the surface of activated charcoal in the synthesis of trifluoroiodomethane via vapor-phase catalytic reaction [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, 130: 231-235.

[13] Yang G C, Lei S, Pan R M, et al. The disproportionation of CF_2 carbene in vapor-phase pyrolysis reaction over activated carbon and porous aluminum fluoride[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 309: 184-188.

[14] Charsley E L, Laye P G, Markham H M, et al. Determination of the equilibrium temperatures and enthalpies of the solid-solid transitions of rubidium nitrate by differential scanning calorimetry [J]. *Thermochimica Acta*, 2008, 469(1-2): 65-70.

[15] 马洋博, 吕剑. 三氟碘甲烷合成和应用研究进展[J]. 氟化工, 2007, 14 (4): 8-10.
Ma Yangbo, Lu Jian. *Fluorine Chemistry*, 2007, 14(4): 8-10.

[16] Magnoux P, Guisnet M. Coking, ageing and regeneration of zeolites[J]. *Applied Catalysis*, 1988, 38: 341-352.

[17] 陈小娟, 崔群, 王海燕, 等. MPB5 型 Pd/C 催化剂的失活表征[J]. 稀有金属, 2008, 32(4): 536-539.
Chen Xiaojuan, Cui Qun, Wang Haiyan, et al. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2008, 32(4): 536-539.

(责任编辑 岳臣)

本期完词填空答案

	南	非		笃		
		典		而		部
		型		论		江
		肺	肺	之	言	堰
世	志	炎	凉		师	泥
					采	石
			欧		药	流
		挂	冠	归	去	

