

文章编号:1671-6833(2013)06-0048-04

六氟环氧丙烷合成研究及催化剂失活原因分析

秦建昭¹, 陈耀卿², 王曙光³

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 研究生院, 河南 郑州 450001; 3. 河南省豫西轴承股份有限公司, 河南 三门峡 472500)

摘 要:以六氟丙烯(HFP)为原料, 分子氧为氧化剂, 于固定床反应装置上研究了六氟环氧丙烷(HFPO)合成反应. 在浸渍法制备的质量分数为 10% 的 $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上获得六氟环氧丙烷 42% 的选择性, 考查了第一主族金属盐对催化剂进行改性后的结果, 使 HFP 转化率和 HFPO 选择性均得到提高, 并对催化剂失活原因进行了检测和分析.

关键词:六氟环氧丙烷; 六氟丙烯; 环氧化

中图分类号: O643.36; TQ231

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.06.012

0 引言

六氟环氧丙烷(简称 HFPO)是重要的全氟含氧化合物, 是许多重要含氟精细化学品、功能性有机氟材料的中间体^[1-4]. 例如, 用于合成全氟磺酰氟基乙烯基醚(PSVE), 由 PSVE 单体生产的全氟磺酸离子交换树脂及其离子膜为高性能含氟材料, 具有超常稳定性和耐化学介质性能, 广泛用于许多领域, 被称为含氟高分子材料皇冠上的明珠; 用于生产全氟聚醚(氟醚油)、含氟表面活性剂及六氟丙酮(HFA). 在 HFPO 结构中, 氟原子的取代降低了三元环的稳定性, 使其制备产生困难^[2]. 现有工艺是以六氟丙烯(简称 HFP)为起始原料, 采用不同氧化方法制备. 有实用价值的合成方法是过氧化氢氧化法、分子氧氧化法^[3-4]、电化学法^[5]、超临界流体中的合成法^[6]等, 但存在工艺复杂、成本高、污染环境或需大量溶剂等问题. 相比之下, 以分子氧为氧源、六氟丙烯(简称 HFP)为原料直接进行气相环氧化反应, 是制备 HFPO 最直接合理的工艺路线, 但 HFP 转化率及 HFPO 选择性均不高.

本实验就此工艺路线进行了深入研究, 得到了较文献[4]更高的 HFPO 选择性. 因催化剂活性降低, 对失活催化剂进行了检测, 并对其失活原因进行了初步分析.

1 实验部分

1.1 试剂及反应原料

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\Phi 1 \sim 2.5$ mm, 比表面积 $170 \sim 280$ m^2/g , 温州精晶氧化铝有限公司; AgNO_3 , 分析纯, 焦作鑫安科技股份有限公司; N_2 (质量分数为 99.999%), 郑州科益工业气体有限公司; 氧气, SGK-2LB 型洁净空气源发生; 六氟丙烯(质量分数为 99.97%), 山东东岳高分子材料有限公司.

1.2 催化剂表征

XRD 测定采用丹东奥龙 Y-2000 Automated X-ray Diffractometer System, 催化剂形貌由日本电子株式会社 JSM-7500F 冷场发射扫描电子显微镜观察, EDX (energy-dispersion X-ray analysis) 由 Quanta 200 测定, IR 由 WQF-510 傅里叶变换红外光谱仪测定.

1.3 催化剂制备

称取催化剂质量分数 10% 的分析纯 AgNO_3 , 并加入去离子水后与等体积乙醇混合, 然后加入载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浸渍 2 h, 然后在烘箱中 80°C 烘 4 h、 100°C 烘 12 h 至干, 马弗炉中 700°C 煅烧 3 h, 得到质量分数为 10% 的 $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂^[4].

盐改性催化剂: 配置一定浓度的 RCl (R 为 Na, K, Cs, Rb) 溶液, 将前述 AgNO_3 浸渍、烘干、焙烧后的催化剂倒入, 浸渍 30 min, 烘干、焙烧条件

收稿日期: 2013-06-23; 修订日期: 2013-08-07

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAE08B00)

作者简介: 秦建昭(1957-), 女, 河南清丰人, 郑州大学副教授, 主要从事催化研究, E-mail: qinjz@zzu.edu.cn.

同上.

1.4 六氟环氧丙烷合成反应

管式炉常压固定床反应器上进行六氟丙烯与空气中的氧气直接氧化反应. 铁质反应管 10 mm × 600 mm (除特别说明) 中装入 10 g 在空气中煅烧过的催化剂后, 于惰性气体保护下降温至反应温度 135 ℃. 原料气与空气按 2:1 体积比通过装有催化剂的反应管 (已做空白试验), 流速 150 mL/h, 产物由科创 GC9800 型气相色谱仪在线检测, 热导池检测器, GDX-105 填充柱 (3 mm × 6 m). 采用归一化法计算六氟丙烯转化率和六氟环氧丙烷选择性^[4].

2 反应结果与讨论

2.1 Ag/γ-Al₂O₃ 催化剂上反应结果

在浸渍法制备的质量分数为 10% 的 Ag/γ-Al₂O₃ 催化剂上进行六氟丙烯直接环氧化反应, 结果表明: 原料 HFP 的转化率为 5% 时, 得到产物六氟环氧丙烷的选择性为 42%, 同时检测到产物中有二氧化碳生成, 表明存在原料的完全氧化发生.

2.2 盐改性 Ag/γ-Al₂O₃ 上合成反应结果

为改进催化剂性能使目的产物选择性提高, 查文献[7]知, 苯乙烯环氧化制备环氧苯乙烷反应中, NaCl 对催化剂 Ag/SiO₂ 上的环氧化反应影响很大. 未经 NaCl 修饰的催化剂对环氧化反应无催化活性, 而加入质量分数为 1% 的 NaCl 后, 产物环氧苯乙烷的选择性达 68%. 文献[8]中制备了一系列 NaCl 修饰的 Cu/SiO₂ 催化剂用于丙烯环氧化反应, 但未经 NaCl 修饰的 Cu/SiO₂ 对环氧化反应同样无活性, 而当 NaCl 修饰量到 2% 时, 可使环氧丙烷选择性达 17.7%. 同为环氧化反应, 为寻找提高 HFPO 选择性的途径, 笔者尝试了添加第一主族碱金属氯化物盐 RCl (R 为 Na, K, Cs, Rb) 于质量分数为 10% 的 Ag/γ-Al₂O₃ 催化剂上, 并考察了其不同添加量对 HFP 环氧化反应的影响. 盐添加量分别为催化剂质量的 1%、2%、3% 和 4%. 银催化剂 10% Ag/γ-Al₂O₃ 及 2% CsCl-10% Ag/γ-Al₂O₃ 催化剂的 SEM 图如图 1、图 2 所示. 由图可见, 盐在 Ag/γ-Al₂O₃ 表面的分散, 确实使催化剂晶貌发生了相应变化.

不同氯化物盐及不同载盐量的催化剂上环氧化反应结果如图 3、图 4 所示. 由图可知, 催化剂经盐修饰后, 使得 HFP 转化率和 HFPO 选择性

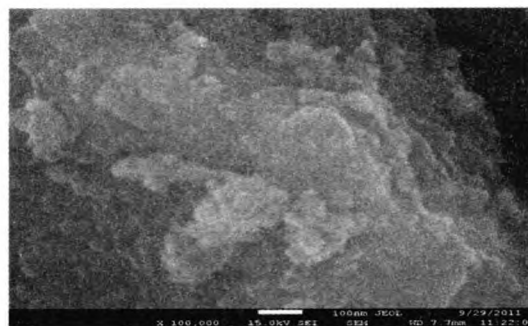


图1 10% Ag/γ-Al₂O₃ 的 SEM

Fig. 1 SEM of 10% Ag/γ-Al₂O₃

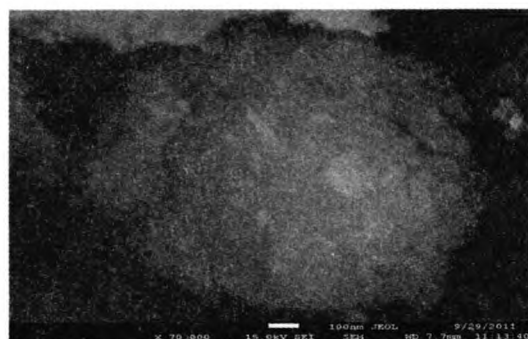


图2 2% CsCl-10% Ag/γ-Al₂O₃ 的 SEM

Fig. 2 SEM of 2% CsCl-10% Ag/γ-Al₂O₃

均得到提高. 尤其是质量分数为 2% 铯盐的添加, 使 HFP 转化率为 8.4% 时, HFPO 的选择性达到 51.2%, 这比只用 Ag/γ-Al₂O₃ 催化剂的选择性提高近 10%, 并且与美国文献[4]相比, HFPO 的选择性也高出 3.4%. 文献[4]中 Cs 的添加量较少, 当 HFP 转化率为 16.5% 时, 得到 HFPO 的选择性 47.8%. 对于铯盐添加后对原催化剂活性及选择性明显改善的原因, 参考乙烯在银催化剂上的环氧化反应后推测: 可能少量加盐后对载体表面碱性有一定的调节作用^[9]. 另外, 此放热反应可使银微晶变大 (见后面失活讨论), Cs 可使银在载体表面分布的均匀性有改进; 其与催化剂表面的吸附态氧物种生成复杂化合物, 不利于 HFPO 完全氧化反应的进行; 再者, O₂ 不易在干净的银单晶表面吸附, 而铯的加入可使银催化剂表面氧覆盖度增加, 有利于弱吸附氧的形成, 从而有利于环氧化反应的进行^[10].

3 催化剂失活原因分析

实验发现, 在环氧化反应过程中, 不论是否载盐, 较短反应时间内催化剂的活性均明显逐渐降低, 如图 5 所示. 因此, 对失活催化剂进行了以下检测, 并对检测结果进行了分析.

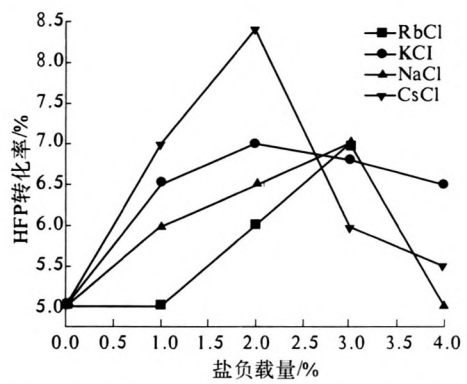


图3 不同种类盐负载量对HFP转化率的影响
Fig.3 The impact on HFP converting ratio by loading quantity of different salt

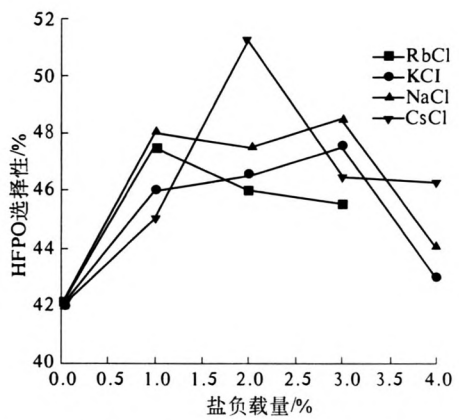


图4 不同种类盐负载量对HFPO选择性的影响
Fig.4 The impact on HFPO selectivity ratio by loading quantity of different salt

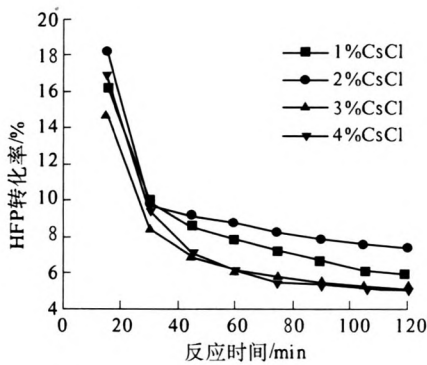


图5 催化剂活性随时间的变化
Fig.5 Catalyst activity against time

3.1 失活催化剂外观变化

观察失活催化剂外观,新鲜 $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂为灰白色颗粒,反应后铁质反应管中催化剂变为棕色,质地变硬,金属银析出不明显;石英管中催化剂变为灰白色,一段时间后表面明显可观察到有金属银析出.上述现象与反应管的材质直接有关,可能还与材质的散热快慢有关,石英玻璃较

铁管散热慢,会使银晶粒变大现象比铁管中明显.

3.2 失活催化剂的XRD

图6为新催化剂及失活催化剂的XRD图.银粒子大小由Scherrer方程依峰宽计算.新鲜催化剂上银粒子平均直径为19.2 nm.而失活催化剂在铁质反应管及石英反应管中银粒子的粒径计算分别为28.8 nm及38.4 nm.推测这可能与催化剂表面进行的放热反应直接相关.实验结果表明,银晶粒变大对原料转化率有不利影响.

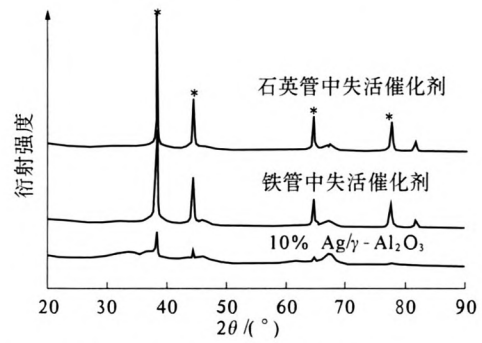


图6 催化剂及失活催化剂XRD图(*为Ag峰)
Fig.6 XRD of new catalyst and deactivated catalyst

3.3 失活催化剂的EDX

对失活催化剂进行的EDX检测结果见图7.图中可见新鲜催化剂上原来并没有的氟元素的出现,推测这应与非气态的氟化物的生成有关.而生成的氟化物可能掩盖催化剂的活性中心,导致催化剂活性下降.

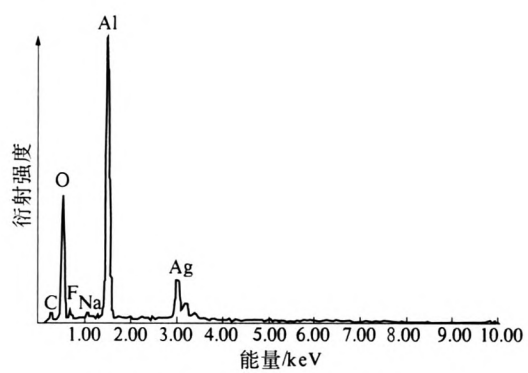


图7 铁质反应管中失活催化剂的EDX
Fig.7 EDX of deactivated catalyst in iron reaction tube

3.4 失活催化剂的IR

图8为135℃条件下铁质反应管及石英反应管中失活催化剂的IR图.波数在1100~1000 cm^{-1} 的为单一C—F的吸收,其倍频在2600~2100 cm^{-1} .而1250~1050 cm^{-1} 为 CF_2 的吸收带,且经常在此范围内显示二条吸收带.对照图8可知,确有沉积在催化剂表面的碳氟化物存在,且

在石英管中比在铁质反应管中生成的此类物质多。这些物质对催化剂活性中心的掩盖,应是导致催化剂活性降低的重要因素。

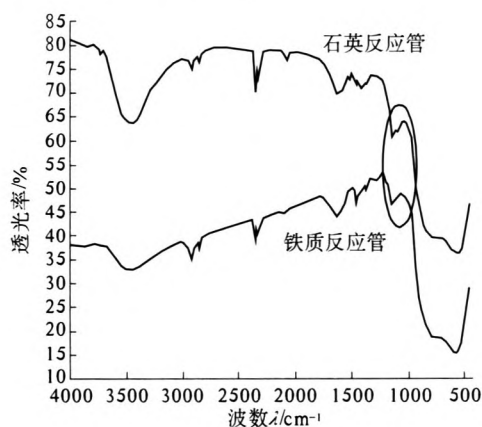


图8 135℃条件下铁质反应管及石英中失活催化剂的IR

Fig.8 IR of deactivated catalyst in iron reaction tube, and in silica tube

4 结论

(1)六氟丙烯与空气中氧气直接进行环氧化制备六氟环氧丙烷反应中,原料六氟丙烯在质量分数为10%的Ag/ γ - Al_2O_3 催化剂上的转化率为5%时,得到产物六氟环氧丙烷的选择性为42%。

(2)10%Ag/ γ - Al_2O_3 催化剂上添加第一主族碱金属氯化物盐后,HFP转化率和HFPO选择性均有提高;尤其是铯盐的加入,可使HFPO的选择性提高到51.2%。

(3)对失活催化剂的检测表明,银晶粒的变

大及催化剂表面生成的碳氟化物对催化活性中心的掩盖,可能是造成催化剂活性降低及催化剂失活的原因。

参考文献:

- [1] 徐宇威,张建君,徐卫国.六氟环氧丙烷的合成[J].浙江化工,2004(35):22-23.
- [2] 陈新康.六氟环氧丙烷的制备[J].含氟材料,1988(2):9-15.
- [3] 黄忠喜,张永明,张恒,等.六氟环氧丙烷的制备研究进展[J].化学通报,2004,67(2):36-38.
- [4] HUANG Zhong-xin, ZHANG Yong-ming, ZHAO Cheng-xue, et al. Direct gas-phase epoxidation of hexafluoropropylene with molecular oxygen using Ag catalyst[J]. Appl Catal, 2006,303:18-22.
- [5] 陈新志,蔡振云.全氟环氧丙烷的电化法合成研究[J].化学反应工程与工艺,2000(16):26-29.
- [6] 徐宇威,张建君,徐卫国,等.超临界流体中六氟环氧丙烷的合成研究[J].有机氟工业,2007(4):3-5.
- [7] 曾若生,詹拥共,杨莹莹,等.以NaCl改性的Ag/ SiO_2 催化苯乙烯环氧化反应的研究[J].应用化工,2006,35(2):139-141.
- [8] 鲁继青,罗孟飞,李灿. Cu/ SiO_2 催化剂上丙烯在空气中直接环氧化反应[J].催化学报,2004,25(1):5-9.
- [9] 顾伯祺.银催化剂中铯助催化作用的探讨[J].上海化工,1984,9(1):41-44.
- [10] 张志祥,李金兵.铯对银催化剂的助催化作用[J].石化技术,2004,11(2):59-61.

Research of Synthesis of hexafluoropropylene and Analysis of the Reasons of Catalyst Deactivation

QIN Jian-zhao¹, CHEN Yao-qing², WANG Shu-guang³

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Graduate School, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 3. Henan Yuxi Bearing Co. Ltd, Sanmenxia 472500, China)

Abstract: The synthesis of hexafluoropropylene oxide which uses HFP as raw materials and molecular oxygen as oxidant is studied in packed bed reactor. The selectivity of HFPO in the mass fraction 10% Ag/ γ - Al_2O_3 catalyst prepared by impregnation is 42%. We examined the effect of the 10% Ag/ γ - Al_2O_3 catalyst modified by the first main group metal salts on the synthesis reaction, and both the conversion of HFP and HFPO selectivity were improved, and the reasons for catalyst deactivation was analyzed.

Key words: hexafluoropropylene oxide (HFPO); hexafluoropropylene (HFP); epoxidation