

五氟氯乙烷的钯催化法加氢脱氯反应研究

湛雪辉¹, 黄艳¹, 湛含辉³, 姜涛¹, 胡岳华¹, 张晓琪³

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 岳阳师范学院, 湖南 岳阳 414401; 3. 株洲工学院, 湖南 株洲 412003)

摘要: 催化加氢脱氯是有选择性地去除氟里昂(CFCs)分子中对臭氧层有破坏作用的氯原子, 将其转化成可能的替代物氢氟烃(HFCs)。以活性炭为载体的负载型钯催化剂对五氟氯乙烷的选择性加氢脱氯反应具有良好的催化活性, 色谱分析表明, 其生成产物五氟乙烷的选择性高达 99%。活性炭载体经浓硝酸氧化处理后能明显提高负载型钯催化剂的催化活性和催化稳定性。这归因于载体表面生成了较多的表面含氧官能团, 有利于提高载体表面 Pd 的分散度, 影响了催化性能。进一步地动力学研究得出, 五氟氯乙烷选择性加氢脱氯反应对 H₂ 和五氟氯乙烷的表观反应级数分别为 1/4 和 1/2。

关键词: 钯催化剂; 五氟氯乙烷; 加氢脱氯; 五氟乙烷

中图分类号: X515 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-6929(2003)02-0061-04

The Research of Hydrodechlorination Reaction of Chloropentafluoroethane by Palladium Catalysts

ZHAN Xue-hui², HUANG Yan², ZHAN Han-hui³, JIANG Tao¹, HU Yue-hua¹, ZHANG Xiao-qi³

(1. School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Yueyang Normal College, Yueyang 414401, China; 3. Zhuzhou Institute of Engineering, Zhuzhou 412003, China)

Abstract: The method of hydrodechlorination by palladium catalyst is to remove chlorine atom in chlorofluorocarbon and turn it into the possible substitute pentafluoroethane. The supported palladium on activated carbons was effective catalyst for selective hydrodechlorination of chloropentafluoroethane. The selectiveness to pentafluoroethane reached 99% in hydrodechlorination of chloropentafluoroethane. The catalytic stability and activity of supported palladium in hydrodechlorination were improved when the activated carbon supports were pretreated with concentrated nitric acid. These improvements attributed to the formation of finely dispersed palladium particles. The apparent reaction orders of H₂ and chloropentafluoroethane for hydrodechlorination of chloropentafluoroethane were respectively 1/4 and 1/2.

Key words: palladium catalyst; chloropentafluoroethane; hydrodechlorination; pentafluoroethane

氟里昂(chlorofluorocarbons, CFCs)作为制冷剂具有高稳定性、低毒性、价格低廉等特点, 曾得到广泛应用。但氟里昂对大气温室效应和臭氧层破坏有着显著的作用, 因此对环境具有负面影响。统计表明, 臭氧层破坏性物质 95% 以上是 CFCs, 因而对 CFCs 的处理转化成为了热门的研究课题。销毁氟里昂的方法有焚烧、催化氧化、超临界水氧化、等离子体氧化、紫外线破坏、高能射线降解等^[1-4]。催化加氢脱氯是选择性地去除 CFCs 分子中对臭氧层层有破坏作用的氯原子, 把 CFCs 转化成其可能的替代物氢氟烃(HFCs), 该方法是 CFCs 处理的一种新策略^[5]。

在催化加氢脱氯反应中, CCl₂F₂ 是研究最广泛的模型化合物^[6-7], 但 CF₃CF₂Cl (CFC-115) 的选择性加氢脱氯研究鲜有报道。笔者试图通过催化方法将 CF₃CF₂Cl 选择转化成

CF₃CF₂H (HFC-125)。HFC-125 对臭氧层损耗潜势能为零, 被认为是制冷剂氟里昂最理想的替代物之一。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备负载型钯金属催化剂, 催化剂载体为金属氟化物如 AlF₃ 和 MgF₂, 两种不同类型的活性炭以及 γ-Al₂O₃, 催化活性组分的先驱体为 PdCl₂。为了消除内扩散对催化反应的影响, 催化剂的颗粒大小以 40~60 目为适宜, 同时为了方便比较, 各催化剂负载的金属钯的质量分数为 2.0%。

1.2 催化剂的性能测试

催化剂的性能测试在常压固定床微分反应系统上完成。反应前新制备的催化剂在 573 K 下还原 3.0 h, 然后降至要求的反应温度 523 K, 以一定的流速导入反应混合气 (V(H₂): V(CFC-115) = 4: 1) 进行加氢脱氯反应。在评价催化活性前, 通过实验排除了外扩散对催化反应速率的影响。反应空

速为 15 000 mL/(g·min)。反应产物采用在线气相色谱分析(岛津 GC-8A 气相色谱仪)。色谱柱为 HP-5 毛细管柱,检测器为 FID。

1.3 表观活化能和反应级数的确定方法

CFC-115 转化速率 r 用公式表示为:

$$r = A \exp(-E_a/RT) p_{H_2}^n p_{CFC}^m$$

式中, A 为指前因子; E_a 为活化能; p_{H_2} 为 H_2 的压强; p_{CFC} 为 CFC-115 的压强。

固定 H_2 和 CFC-115 的分压,在微分反应条件下,近似认为催化反应前后二者分压恒定,对上式两边取对数,将反应绝对温度的倒数对转化速率的对数作图,得到一条直线,由斜率可求得催化反应的表观活化能。采用类似的方法可得表观反应级数。

2 结果与讨论

2.1 载体对催化活性的影响

考察了不同催化剂载体对催化活性的影响。所用的载体可以分成两类,一类是常用的催化剂载体 γ - Al_2O_3 和活性炭(AC-I, AC-II),另一类是氟化物载体 AlF_3 和 MgF_2 。为了研究载体表面性质对催化剂活性的影响,分别对所选用的两种活性炭进一步进行浓硝酸氧化处理。催化剂的比表面积和催化活性结果列于表 1 中。

表 1 523 K,反应 5 h 后负载型钯催化剂的催化活性与选择性比较

Table 1 Comparison of catalytic activities and selectivities in hydrodechlorination of chloropentafluoroethane over supported palladium catalysts after 5 h reaction at 523 K

催化剂	比表面积/ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	CFC-115 转化速率/ ($mmol \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$)	CFC-125 选择性/ %
Pd/ γ - Al_2O_3	158	0.81	96.3
Pd/ AlF_3	59	1.47	99.4
Pd/ MgF_2	47	1.65	99.1
Pd/AC-I	870	4.24	99.9
Pd/AC-II	980	5.88	99.8
Pd/氧化 AC-I	750	5.72	99.7
Pd/氧化 AC-II	780	9.32	99.2

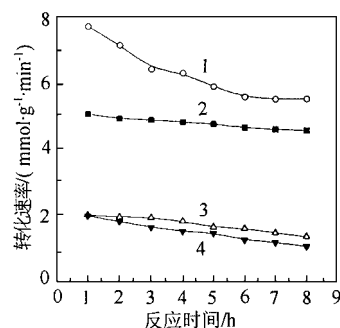
实验结果表明,用活性炭为载体时,催化剂的催化活性要比用其他载体时高。对活性炭进行浓硝酸氧化处理将进一步提高催化活性,具体原因将在 2.3 节中讨论。活性炭具有较大的 BET 表面积,在催化剂的制备过程中,催化剂的活性组分前体 $PdCl_2$ 将能得到更好地分散,有利于钯分散度的提高。对 CFC-12 的加氢脱氯研究表明,高的钯分散度有利于时空转化速率的提高^[7]。与其他催化剂载体相比,活性炭不含高电负性元素 O 和 F,具有较低的载体-金属相互作用,催化剂活性中心钯的电荷密度要高于以 γ - Al_2O_3 或氟化物为载体的催化剂。文献报道表明^[6,8],高电荷密度的钯

更易吸附活化反应物 H_2 和 CFCs,有利于催化活性提高。

表 1 结果表明,载体对 HFC-125 选择性并没有明显的影响。由此可见,载体的作用还不足以影响 CFC-115 向 HFC-125 的高选择性转化。HFC-125 几乎定量生成(选择性 99% 以上),主要是因为 CFC-115 中 C-Cl(键离解能 340.2 kJ/mol)和 C-F(键离解能 453.6 kJ/mol)具有很大的键离解能差值,是在催化剂的作用下 C-Cl 比 C-F 更容易断裂的缘故^[9]。

2.2 催化活性与选择性随反应时间的变化

不同载体上负载型钯催化剂对 CFC-115 加氢脱氯反应的催化活性随时间的变化关系见图 1。



催化剂: 1-Pd/AC-II; 2-Pd/AC-I; 3-Pd/ MgF_2 ; 4-Pd/ AlF_3

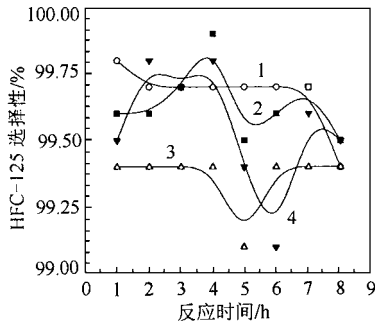
图 1 不同活性炭为载体的 Pd 催化剂上 CFC-115 转化速率随时间的变化

Fig. 1 Dependence of conversion rate of CFC-115 over activated carbon supported palladium catalysts on reaction time

从图 1 可看出,以氟化物为载体的催化剂催化活性较低,与表 1 结果一致。而以活性炭为载体的催化剂其活性要明显高于前者。从催化稳定性的角度来考察, Pd/ AlF_3 , Pd/ MgF_2 和 Pd/AC-I 的稳定性相对较好。而 Pd/AC-II 的催化稳定性稍差。但是 Pd/AC-II 催化活性在较短的时间内达到稳定,其稳态催化活性要高于前三者。上述研究结果表明,活性炭(特别是 AC-II)是制备负载型钯催化剂,用于 CFC-115 选择性加氢脱氯反应的良好载体。

不同催化剂上, HFC-125 选择性随时间的变化关系示于图 2。由图 2 可见,在所考察的催化剂上, HFC-125 的选择性都可保持在 99% 以上,尽管随时间增长,催化剂的催化活性均有不同程度的下降(见图 1),但 HFC-125 选择性则不受反应时间影响,呈现出良好的稳定性。

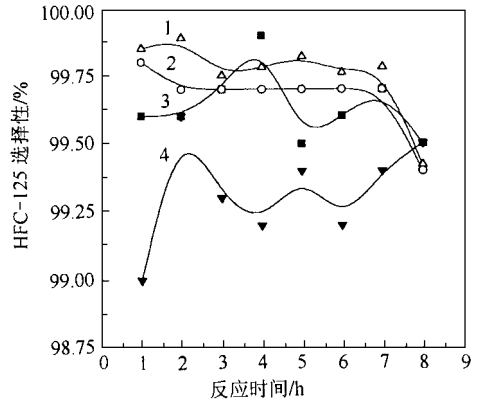
前已述及,高选择性生成 HFC-125 主要是由于 CFC-115 分子中 C-Cl 键和 C-F 键键离解能的较大差异所致。事实上,还有研究表明^[10],随着氯原子被氢原子的取代, HFCs 中 C-F 键的强度将得到进一步加强,那么 CFC-115 加氢脱氯反应对 HFC-125 的高选择性也在情理当中。



催化剂: 1 - Pd/ AC - II ; 2 - Pd/ AC - I ;
3 - Pd/ MgF₂ ; 4 - Pd/ AlF₃

图 2 不同活性炭为载体的 Pd 催化剂 HFC - 125 选择性随时间的变化

Fig.2 Dependence of selectivities of HFC - 125 formation over activated carbon supported palladium catalysts on reaction time



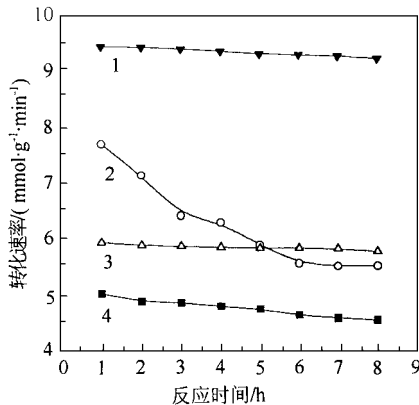
催化剂: 1 - Pd/ 氧化 AC - I ; 2 - Pd/ AC - II ;
3 - Pd/ AC - I ; 4 - Pd/ 氧化 AC - II

图 4 浓硝酸氧化处理对不同活性炭为载体的 Pd 催化剂上 CFC - 115 加氢脱氯 HFC - 125 选择性随时间变化的影响

Fig.4 Dependence of selectivities of HFC - 125 formation on reaction time over supported palladium catalysts with activated carbon supports which pretreated with concentrated nitric acid

2.3 浓硝酸处理载体对催化反应的影响

表 1 的研究结果初步表明,活性炭载体经浓硝酸氧化处理 0.5 h 后制得的催化剂具有更高的催化活性。图 3, 4 分别比较了活性炭载体经氧化处理前后催化活性和选择性随时间的变化。从图 3 可以看出,对载体进行氧化处理不仅有利于其催化活性的提高,而且有助于提高其催化稳定性。图 4 所示的结果表明,对活性炭载体的氧化处理并没有降低 HFC - 125 的选择性。



催化剂: 1 - Pd/ 氧化 AC - II ; 2 - Pd/ AC - II ;
3 - Pd/ 氧化 AC - I ; 4 - Pd/ AC - I

图 3 浓硝酸氧化处理对不同活性炭为载体的 Pd 催化剂上 CFC - 115 加氢脱氯转化速率随时间变化的影响

Fig.3 Dependence of conversion rate of CFC - 115 on reaction time over supported palladium catalysts with activated carbon supports which pretreated with concentrated nitric acid

经过浓硝酸氧化处理后的活性炭载体可能在载体表面形成许多表面含氧官能团或基团,如 -COOH 和 -OH^[11]。而这些含氧官能团能对催化剂的性能起到一定的修饰作用。这种修饰作用可分成两方面的作用:一方面,酸化处理将对活性炭载体表面起到一定的清洗作用,有利于去除活性炭表面的一些杂质元素或离子,减少这些物质对催化反应的负面影响(如污染催化活性组分钯),降低催化活性;这些物质还有可能催化其他副反应的发生^[12-13]。另一方面,酸化处理后催化剂载体表面可能生成的含氧官能团将有利于催化活性组分钯的前体 PdCl₂ 与载体表面产生较强的相互作用,增强活性中心与载体表面的键合程度,防止反应过程中钯粒子的聚集,从而防止大的钯晶粒的形成,有利于提高钯金属的分散度^[11]。文献研究结果表明^[6-7],钯晶粒的大小与催化剂的反应活性和催化稳定性都存在一定的相互联系,高钯分散度将有利于催化剂稳定性和催化反应时空转化率的提高。

2.4 表观活化能和反应级数

笔者对选用活性炭为载体的负载型钯催化剂进行了动力学研究,确定反应活化能和表观反应级数的条件为:温度 500 ~ 550 K,氢气流量 40 mL/min, CFC - 115 流量 10 mL/min。所得表观活化能的结果列于表 2 中。

由表 2 可知,载体经过表面酸处理以后的催化剂,催化反应的活化能得到了降低。在不同的催化剂上, CFC - 115 加氢脱氯反应对 H₂ 的表观动力学级数接近 1/4,而对 CFC - 115 的表观动力学级数则接近 1/2。

表 2 活性炭负载的 Pd 金属催化剂上
CFC - 115 加氢脱氯的动力学数据

Table 2 The kinetic data for hydrodechlorination of
chloropentafluoroethane over supported palladium
catalysts with activated carbon supports

催化剂	转化/(mmol· g ⁻¹ ·min ⁻¹)	HFC - 125 选择性/ %	E _a / (kJ·mol ⁻¹)	反应级数	
				CFC - 115	H ₂
Pd/AC - I	4.54	99.5	80.36	0.431	0.238
Pd/氧化 AC - I	5.76	99.4	73.58	0.512	0.253
Pd/AC - II	5.51	99.4	75.68	0.457	0.281
Pd/氧化 AC - II	9.18	99.5	66.81	0.441	0.266

3 结论

a. 活性炭是制备 CFC - 115 加氢脱氯催化剂的良好载体,以活性炭等为载体的负载型金属钯催化剂能够有效催化 CFC - 115 向 HFC - 125 的转化,活性炭负载的金属钯催化剂对 CFC - 115 加氢脱氯能够保持良好的催化活性与催化稳定性。

b. 活性炭载体经浓硝酸氧化处理后,催化活性和稳定性都得到了明显提高。可能的原因是载体表面生成大量的含氧官能团或基因,这有利于提高钯在载体表面的分散度。

c. 动力学研究表明,CFC - 115 加氢脱氯对反应物 H₂ 和 CFC - 115 的表观反应级数分别为 1/4 和 1/2。

参考文献:

- [1] Karmakar S, Greene H L. Oxidative destruction of chlorofluorocarbons by zeolite catalysts[J]. J Catal ,1992 ,138 :364 .
- [2] Kumaran S S, Lim K P, Michael J V, et al. Thermal decomposition of CF₂Cl₂[J]. J Phys Chem ,1995 ,99 :8673 .
- [3] Wang Y F, Lee W J, Chen C Y, et al. Decomposition of dichloro dif-

luoromethane by adding hydrogen in a cold plasma system[J]. Envir on Sci Technol ,1999 ,33 :2234 .

- [4] Imamura S, Imakubo K, Furuyoshi S. Decomposition of dichlorofluoromethane on BPO₄ catalysts[J]. Ind Eng Chem Res ,1991 ,30 :2355 .
- [5] Manzer L E. An overview of the commercial development of chlorofluorocarbon (CFC) alternatives[J]. Catalysis Today ,1992 ,13 :13 .
- [6] Coq B, Cognion J M, Figueras F, et al. Convesion of dichlorodifluoromethane under hydrogen over supported palladium catalysts[J]. J Catal ,1993 ,141 :21 .
- [7] Can Y C, Jiang X Z, Song W H, et al. Hydrodechlorination of CFC - 12 over novel supported palladium catalysts [J]. Catalysis Letters , 2001 ,76 :53 .
- [8] Coq B, Figueras F, Hub S, et al. Effect of the metal support interaction on the catalytic properties of palladium for the conversion of dichlorodifluoromethane with hydrogen: comparison of oxides and fluorides as supports[J]. J Phys Chem ,1995 ,99 :11159 .
- [9] Juszczyk W, Malinowski A, Karpinski Z. Hydrodechlorination of CCl₂F₂(CFC - 12) over γ - alumina supported palladium catalysts [J]. Appl Catal A ,1998 ,166 :311 .
- [10] Moulijn J A, Makkee M, Wiersma A, et al. Selective hydrogenolysis of CCl₂F₂ over palladium on activated carbon kinetic mechanism and process design[J]. Catalysis Today ,2000 ,59 :221 .
- [11] Reinoso F R. The role of carbon materials in the heterogeneous catalysts[J]. Carbon ,1998 ,36 :159 .
- [12] Van de Sandt E J A X, Wiersma A, Makkee M, et al. Catalyst development for the selective hydrodechlorination of CCl₂F₂(CFC - 12) into CH₂F₂(HFC - 32)[J]. Catalysis Today ,1997 ,35 :163 .
- [13] Wiersma A, Van de Sandt E J A X, Makkee M, et al. Process for the selective hydrogenolysis of CCl₂F₂(CFC - 12) into CH₂F₂(HFC - 32) [J]. Catalysis Today ,1996 ,27 :257 .