氟化镁基催化剂催化 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷气相脱卤化氢反应性能研究

贾兆华[1,2],毛 伟[1,2],白彦波[1,2],吕 剑[1,2*]
(1.西安近代化学研究所,陕西 西安 710065;
2.氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室,陕西 西安 710065)

摘要:采用等体积浸渍法制备了不同金属离子(M^{n+})改性的系列氟化镁基催化剂(M/MgF_2),考察了其在高温气相条件下催化转化 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-244bb)合成新一代环保制冷剂 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)的反应性能。实验结果表明,单一氟化镁上同时存在脱 HF、脱 HCl 2 种反应过程,但前者为主反应,脱 HF 生成副产物 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf)的选择性达 87.7%,目标脱 HCl 产物 HFO-1234yf 选择性不足 10%。Al^{3+}改性后,催化剂活性显著增加,但脱 HF 选择性也随之增大(约 90%)。3% Fe/MgF_2、3% Zr/MgF_2 催化剂上 HFO-1234yf 选择性有所提高,但不足 20%。碱金属 K^+、Cs^+的添加可大幅提高催化剂的脱 HCl 选择性,分别为 76.4%和 86.6%,但催化剂活性低于未改性 MgF_2 催化剂。采用 N_2 物理吸附、NH_3-TPD 等表征手段对催化剂结构、表面酸性进行表征,并将其与催化反应性能进行关联,结果表明,催化剂表面酸性的减弱有利于反应向选择性脱 HCl 方向移动。

关键词:2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷;2,3,3,3-四氟丙烯;脱卤化氢;镁基催化剂
中图分类号:O623.2 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2018)03-0105-05
DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.03.023

Gas-phase dehydrohalogenation of 2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoropropene over magnesium fluoride-based catalysts

JIA Zhao-hua[1,2], *MAO Wei*[1,2], *BAI Yan-bo*[1,2], *LV Jian*[1,2*]
(1.Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2.State Key Laboratory for Efficient Development and Utilization of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: A series of magnesium fluoride-based catalysts (M/MgF_2) modified by different metal ions (M^{n+}) are prepared by equal volume impregnation method and their catalytic performances are investigated in the gas-phase catalytic dehydrochlorination of 1, 1, 1, 2-tetrafluoro-2-chloropropane (HCFC-244bb) to make 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropylene (HFO-1234yf), a new generation of environment-friendly refrigerant. It is found that both dehydrofluorination and dehydrochlorination reactions occur on the pure MgF_2 catalyst, with dehydrofluorination as the main reaction. More importantly, the dehydrochlorination selectivity to HFO-1234yf is only 8.8%, and the selectivity to 2-chloro-3,3,3-trifluropropylene (HCFO-1233xf) is as high as 87.7%. The catalyst modified by Al^{3+} exhibits higher activity, however, the un-expected dehydrofluorination selectivity to HCFO-1233xf increases to around 90% over the catalyst modified by Al^{3+}, although. The dehydrochlorination selectivity to HFO-1234yf over 3% Fe/MgF_2 or 3% Zr/MgF_2 catalysts increases, but still less than 20%. High dehydrochlorination selectivity can be achieved over the MgF_2 catalysts modified by K or Cs halides, reaching 76.4% and 86.6% respectively, however, the activities of these catalysts are lower than the pure MgF_2 catalyst. The structure and surface acidity of prepared catalysts are characterized by means of XRD, NH_3-TPD and N_2 physical adsorption measurements, which are then correlated with catalytic performance. The results show that decreasing the surface acidity of catalyst can benefit the dehydrochlorination of HCFC-244bb.

Key words: 2-chloro-1, 1, 1, 2-tetrafluoropropene; 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropylene; dehydrohalogenation; magnesium fluoride-based catalysts

1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)是目前用量最大的车载空调制冷剂,大气升温潜值(GWP)高达 1430,易泄露引起全球变暖,美国、欧盟等已相继开始限制其使用[1-2],寻找 GWP 值低、大气停留时间短的新型环保制冷剂迫在眉睫。目前,2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)因优良的环保性能(臭氧消耗潜值(ODP)为 0,GWP 值为 4),热物性与 HFC-134a 相近,可直接用于现有制冷系统,被视为新一代环保制冷剂[3-4]。因此,有关 HFO-1234yf 的合成成为当下氟化工界关注的热点,其中最具工业化潜力的合成路线是以 1,1,2,3-四氯丙烯为原料三步法合成。

$$CCl_2{=}CClCH_2Cl \xrightarrow[(1)]{+3HF} \underset{\text{HCFO-1233xf}}{CF_3CCl{=}CH_2}$$

$$\xrightarrow[(2)]{+HF} \underset{\text{HCFC-244bb}}{CF_3CFClCH_3} \xrightarrow[(3)]{-HCl} \underset{\text{HFO-1234yf}}{CF_3CF{=}CH_2}$$

收稿日期:2017-10-21
基金项目:国家自然科学基金(21503161)
作者简介:贾兆华(1992-),男,硕士生,研究方向为含氟化学品合成,1542320290@qq.com;吕剑(1963-),男,博士,研究员,博士生导师,研究方向为催化合成技术,通讯联系人,lujian204@gmail.com。

其中,第 3 步 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷(HCFC-244bb)气相脱 HCl 合成 HFO-1234yf 是该路线的核心步骤[5]。除脱 HCl 反应外,HCFC-244bb 还可发生脱 HF 反应过程。结果表明,2 种反应过程的活化能非常接近(分别为 61.3 kJ/mol 与 58.5 kJ/mol),热力学上难以实现高选择脱 HCl 合成 HFO-1234yf[6]。另外,气相脱卤化氢反应为吸热反应,需要较高的反应温度才能实现原料的转化,因此发展合适的催化剂使 HCFC-244bb 高效向脱 HCl 产物 HFO-1234yf 转化是该合成路线中亟待解决的重点问题。

本课题组前期研究了 MgO 负载型催化剂在上述反应中的催化行为发现,载体 MgO 在反应中不稳定,会部分转变为 MgF_2[6],使得催化剂结构、织构发生改变,导致反应活性下降。基于此,笔者选择可在上述反应中稳定存在的 MgF_2 为载体,研究不同酸、碱性金属离子(Al^{3+}、Fe^{3+}、Zr^{4+}、K^+、Cs^+)改性对 MgF_2 催化剂在该反应中催化性能的影响规律。通过制备高比表面积氟化物的新方法—多元醇氟化法,成功制备出高温下结构稳定、比表面积达 100 m^2/g 的氟化镁[3],被用作本反应的催化载体。同时,利用 XRD、SEM-EDS、BET、NH_3-TPD 等手段对所制催化剂进行表征,并对其催化 HCFC-244bb 气相脱卤化氢反应行为进行了关联。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 氟化镁载体的制备

采用多元醇氟化法制备氟化镁载体[3]:将 12.82 g $Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$(0.05 mol)和 5.5 g 聚乙二醇 2000 溶解于 50 mL 乙二醇中形成无色透明溶液,然后在水浴温度 60℃及磁力搅拌下,将 10 g 氢氟酸水溶液(0.2 mol,质量分数为 40%)滴加至上述溶液中,继续搅拌 6 h 后于空气中老化过夜。样品于 90℃真空烘箱中干燥得到湿凝胶,再于 150℃继续干燥 12 h 获得白色或淡黄色氟化镁粉体。

1.1.2 负载型氟化镁基催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备负载型氟化镁基催化剂,具体步骤为:分别称量 0.28 g $KF\cdot 2H_2O$、0.46 g CsF、0.97 g $ZrOCl_2\cdot 8H_2O$、1.12 g $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$,室温下用适量纯净水溶解,将 0.1 mol 氟化镁粉末倒入上述溶液中,搅拌均匀后于室温下浸渍过夜,再于 90℃干燥 8 h,最后经 400℃焙烧 5 h 获得催化剂。催化剂标记为:MgF_2(未浸渍其他组分)、3% Al/MgF_2、3% Fe/MgF_2、3% Zr/MgF_2、3% K/MgF_2、3% Ba/MgF_2、3% Cs/MgF_2。以上催化剂均经过压片、破碎、筛分后得到 40~60 目的试样,以备使用。

(上接第 104 页)

电流密度(3.162×10^{-8} A/cm^2)最低,电荷转移电阻(9 143 $\Omega\cdot cm^2$)最大,耐蚀性最好。

参考文献

[1] 宋振兴,马树元,姚素薇,等.电镀镍-锡合金耐腐蚀性能研究[J].电镀与精饰,2013,35(10):1-4.

[2] Refaey S A M,Taha F A,Hasanin T H.Passivation and pitting corrosion of nanostructured Sn-Ni alloy in NaCl solutions[J].Electrochimica Acta,2006,51:2942-2948.

[3] Anicaia L,Peticab A,Costovicic S,*et al*.Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using cholinechloride based ionic liquids—Evaluation of corrosion behavior[J].Electrochimica Acta,2013,114:868-877.

[4] Liu Jun,Yang Shuai,Xia Weisheng,*et al*.Microstructure and wear resistance performance of Cu-Ni-Mn alloy based hardfacing coatings reinforced by WC particles[J].Journal of Alloys and Compounds,2016,654:63-70.

[5] 章志铖,郭嘉成,徐文彬,等.室温离子液体中电沉积高耐蚀性 Ni-Mn 薄膜[J].表面技术,2017,46(3):66-71.

[6] 张杰,王清,王英敏,等.含 Fe 和 Mn 的 Ni30Cu70 固溶体团簇模型与耐蚀性研究[J].金属学报,2009,45(11):1390-1395.

[7] 张利衡.添加 Mn 和 Cr 对 Cu-9Ni-6Sn 合金组织与性能的影响[J].上海有色金属,2003,24(3):112-119.

[8] 王琳,路金林,刘坤,等.电沉积方式对 Ni-SiC 纳米复合镀层性能的影响[J].表面技术,2017,46(6):180-184.

[9] 常立民,刘伟,段小月.超声波对 Ni-Al_2O_3 复合镀层耐蚀性的影响[J].腐蚀科学与防护技术,2010,22(6):526-529.

[10] 丁志敏,冯秋元,宋建敏,等.电流密度对熔盐电镀铝晶粒形貌的影响[J].材料热处理学报,2012,33(9):129-133.

[11] 赵广宏,何业东.脉冲参数对等离子电沉积镍镀层结构和性能的影响[J].材料热处理学报,2012,33(8):115-120.

[12] 侯婷,周海红,郭志猛,等.电流密度对电镀铁-钨非晶合金镀层的影响[J].表面技术,2010,39(5):15-18.

[13] Ambat R,Zhou W.Electroless Nickel-plating on AZ91D magnesium alloy:Effect of substrate microstructure and plating parameters[J].Surface Coating Technology,2004,179:124-128.

[14] Qin Luo,Zhong Wu,Zhenbo Qin,*et al*.Surface modification of nickel-aluminum bronze alloy with gradient Ni-Cu solid solution coating via thermal diffusion[J].Surface and Coatings Technology,2017,309:106-113.

[15] 林绿波,戴品强,林兰芳,等.纳米晶 Co-Ni-Fe 合金镀层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀特性[J].稀有金属材料工程,2012,41(5):851-856.■

1.2　催化剂表征

X 射线粉末衍射(XRD)测试在 Empyrean 型 X 射线衍射仪上进行,Cu 靶,Kα 辐射源,X 射线波长 $\lambda=0.154\ 18$ nm,扫描范围为 2~90°,步长为 0.02°。在美国 Micrometeristics ASAP 2020 型物理吸附仪上进行等温 N_2 等吸脱附实验,采用 BET 方程计算样品比表面积,测试前在 250℃真空下预处理 8 h。采用荷兰 Quanta 600FEG 型场发射扫描电镜(SEM)对催化剂表面形貌进行测定,同时配备的能谱附件(EDX)对样品组成进行定性及半定量分析。利用美国 AutoChem Ⅱ 2920 型化学吸附进行 NH_3 程序升温脱附(NH_3-TPD)测试,用于表征所制催化剂的酸强度分布及总酸量。

1.3　催化剂的评价

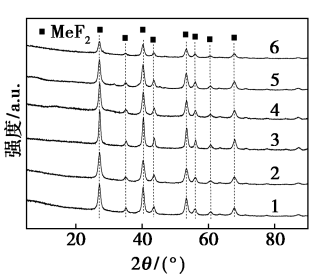
将 5 mL 催化剂装入内径为 10 mm 的不锈钢微型反应管中,待催化剂床层温度达 380℃并稳定 0.5 h 后,利用计量泵将原料 HCFC-244bb 输入反应系统,并经汽化炉 300℃气化后进入反应管中进行反应,原料与催化剂的接触时间为 55 s。HCFC-244b(92% HCFC-244bb、6.25% HCFO-1233xf 以及少量其他组分)为西安近代化学研究所提供。

反应产物经水洗后进入气相色谱仪(9790 Ⅱ型,浙江福立分析仪器有限公司生产)进行分析。色谱条件:gaspro 毛细色谱柱(60 m,内径 0.32 mm),汽化室温度为 200℃,柱箱温度为 140℃,FID 检测器温度为 230℃。

2　结果与讨论

2.1　催化剂的表征结果

不同氟化镁基催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。



1—MgF_2;2—3% Al/MgF_2;3—3% Fe/MgF_2;
4—3% Zr/MgF_2;5—3% K/MgF_2;6—3% Cs/MgF_2

图 1　氟化镁基催化剂的 XRD 图

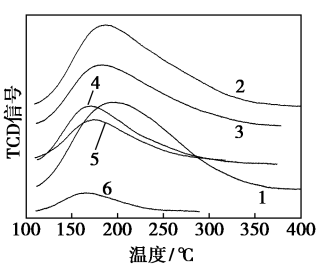
由图 1 可以看出,采用多元醇氟化法所制 MgF_2 的衍射峰可归属为金红石结构(JCPDS-41-1443),且未观测到其他晶型氟化镁、氧化镁的特征衍射峰,表明所制备的为高纯金红石相的 MgF_2。引入 Al^{3+}、Cs^+后,氟化镁的衍射峰强度减小。氟化镁基催化剂的物化数据如表 1 所示。由表 1 可以看出,晶粒尺寸显著减小,表明上述离子的添加可抑制焙烧过程中 MgF_2 的晶化,使改性后的催化剂比表面积大幅提升。Fe、Zr 的引入使 MgF_2 的晶粒尺寸大幅增加,导致催化剂比表面积下降,而添加 K 对 MgF_2 的结构、织构无太大影响。此外,观察 XRD 图谱均未发现改性离子的特征衍射峰,表明在实验设定的负载量下其在 MgF_2 表面可能呈单分散形态。

表 1　氟化镁基催化剂的物化数据

催化剂	化学组成/%①	晶粒尺寸/nm②	比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$)③	酸量/(mmol·g^{-1})④
MgF_2	Mg(31.3)-F(61.8)-O(3.5)-C(3.4)	9.2	96	0.147
3% Al/MgF_2	Al(1.1)-Mg(28.9)-F(66.0)-O(4.5)-N(2.1)	8.7	120	0.128
3% Fe/MgF_2	Fe(9.3)-Mg(33.9)-F(68.4)-O(1.3)	12.3	86	0.091
3% Zr/MgF_2	Zr(3.4)-Mg(26.4)-F(62.4)-Cl(0.2)-O(2.9)-C(4.7)	9.7	83	0.071
3% K/MgF_2	K(0.7)-Mg(25.5)-F(69.6)-O(2.8)-C(1.4)	9.3	95	0.046
3% Cs/MgF_2	Cs(4.6)-Mg(30.7)-F(66.8)-O(2.0)	8.3	115	0.019

注:①采用 EDX 分析催化剂组成;②利用谢乐公式基于 $MgF_2$111 晶面半峰宽计算;③采用 BET 法计算获得;④对 NH_3-TPD 脱附峰积分获得。

不同催化剂的 NH_3-TPD 图如图 2 所示。由图 2 可以看出,未改性 MgF_2 的 NH_3 脱附曲线在 110~350℃范围内均有明显的脱附信号,表明多元醇法所制 MgF_2 上存在多种强度的酸性位。然而,唯一的中心脱附峰位于 200℃左右,意味着其表面以弱酸中心为主。



1—MgF_2;2—3% Al/MgF_2;3—3% Fe/MgF_2;
4—3% Zr/MgF_2;5—3% K/MgF_2;6—3% Cs/MgF_2

图 2　不同催化剂的 NH_3-TPD 图

结合表 1 发现,引入 Al^{3+}、Fe^{3+}后,催化剂表面酸强度及酸量均呈下降趋势,但 NH_3 脱附峰中心仍

位于 180~185℃左右,意味着酸强度没有大幅降低。3% Zr/MgF_2、3% K/MgF_2 上 NH_3 脱附峰中心进一步向低温区移动(170~175℃),表明催化剂酸性明显减弱,同时酸量也急剧下降。相比之下,Cs^+改性后 MgF_2 催化剂表面仅有微量的酸性位存在(酸量为 0.019 mmol/g),酸性位基本消失。

2.2 氟化镁基催化剂催化 HCFC-244bb 脱卤化氢反应结果

对反应产物进行分析发现,反应主产物为 HFO-1234yf 与 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233xf),此外还包括少量其他副产物,如 1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf 异构化产物)、1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFO-1234yf 加成 HF 产物)、1-氯-2,3,3,3-四氟丙烷(HFO-1234yf 加成 HCl 产物)以及微量炔烃。

不同氟化镁基催化剂下 HCFC-244bb 气相脱卤化氢反应结果如表 2 所示。单一 MgF_2 催化剂上原料 HCFC-244bb 转化率为 12.5%,反应速率为 0.46 mmol/h/g,脱 HF 产物 HCFO-1233xf 为主要产物(选择性达 87.7%)。添加 Al^{3+}、Fe^{3+}后,催化剂活性有显著提高,但是目标产物 HFO-1234yf 选择性未得到明显改善,均不足 15%。Zr^{4+}、K^+、Cs^+改性后催化剂活性都出现大幅下降,但 HFO-1234yf 选择性均不同程度增高,特别是碱金属 K^+、Cs^+改性后目标产物选择性分别达到 76.4%和 86.6%。上述结果表明,在 MgF_2 载体上引入碱金属离子可实现 HCFC-244bb 高选择性脱 HCl 反应过程,同时抑制脱 HF 产物的生成。

表 2 气相催化 HCFC-244bb 脱卤化氢反应结果

催化剂	反应速率/(mmol·h^{-1}·g^{-1})	HCFC-244bb 转化率/%	HFO-1234yf 选择性/%	HCFO-1233xf 选择性/%	HFO-1234yf 产率/%
MgF_2	0.46	12.5	8.8	87.7	1.1
3% Al/MgF_2	0.70	19.5	5.4	92.3	1.0
3% Fe/MgF_2	1.38	38.8	13.8	85.6	4.1
3% Zr/MgF_2	0.23	6.6	17.5	74.6	1.1
3% K/MgF_2	0.13	3.6	76.4	0	2.7
3% Cs/MgF_2	0.22	5.8	86.6	3.3	5.4

鉴于 Cs 改性可有效提高 MgF_2 催化剂的脱 HCl 选择性,进一步考察了其负载量对催化剂性能的影响,如图 3 所示。由图 3 可以看出,催化剂活性及 HFO-1234yf 选择性、产率均随 Cs 摩尔分数的增加而增大,但当 Cs 的摩尔分数超过 9%时,催化性能变化较小。最佳 Cs 摩尔分数为 9%,此时,HCFC-244bb 转化率可达 15.70%,HFO-1234yf 选择性高达 96.3%,HFO-1234yf 产率达 15.1%。

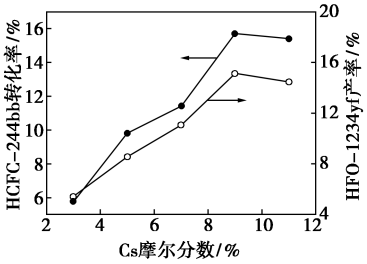


图 3 不同 Cs 摩尔分数对 Cs/MgF_2 催化剂反应性能的影响

2.3 反应结果与讨论

2.3.1 催化剂反应活性的讨论

由表 2 可以看出,引入 Al^{3+}、Fe^{3+}后催化剂比表面积分别呈现增大和降低,但二者在催化 HCFC-244bb 反应中活性较单一 MgF_2 均显著升高,表明催化剂比表面积并不是决定其活性的主要因素。此外,3% Al/MgF_2、3% Fe/MgF_2 上酸量及酸强度也都弱于 MgF_2,这一结果暗示由 NH_3-TPD 测试所得催化剂酸性数据与其反应性能同样不存在清晰的关联。然而,3% Zr/MgF_2、3% K/MgF_2、3% $CsMgF_2$ 的酸性及酸量较 MgF_2 均大幅下降,与之对应的是他们的催化活性也显著下降。鉴于催化剂表面存在 Lewis 和 Brønsted 2 种酸性位,以及 Lewis 酸性位是通常认为的脱卤化氢催化中心[7],因此,引入 Al^{3+}、Fe^{3+}尽管导致催化剂总酸量及酸强度下降,但促进更多 Lewis 酸性位形成,从而使催化剂活性提高。基于此,推断 Lewis 酸量是决定催化剂活性的关键因素。

3% $AlMgF_2$、3% Fe/MgF_2 上主要产物为 HCFO-1233xf,而目标产物 HFO-1234yf 的选择性较空白 MgF_2 未有改善。相反,酸性更弱的 3% Zr/MgF_2、3% K/MgF_2、3% $CsMgF_2$ 上 HFO-1234yf 选择性有明显的增加,基本随酸性的降低而增加。说明催化剂上酸性位的增大仅仅提高了原料 HCFC-244bb 向脱 HF 反应路径转化的活性,而对转化生成脱 HCl 产物没有影响。这表明在本反应中酸性位是脱 HF 反应的活性中心,降低催化剂表面酸性位有利于 HFO-1234yf 的形成。进一步推测催化剂表面的碱性位是脱 HF 反应的活性中心。调变 Cs 负载量的实验结果也证实了这一点,增大碱金属 Cs 的质量分数可提高催化剂的脱 HCl 反应活性。

2.3.2 催化剂选择性脱卤化氢的讨论

脱卤化氢反应的关键步骤为碳卤键(C—X)的断裂,而 Lewis 酸中心被认为是活化碳卤键的活性

位[7]。从热力学角度上看,碳氯键(C—Cl)比碳氟键(C—F)更易被活化(C—Cl:340 kJ/mol;C—F:490 kJ/mol)[7]。因此,为实现脱 HF 反应,需强 Lewis 酸性的催化剂,而脱 HCl 反应则能够被更多的 Lewis 酸催化剂催化,如图 4 所示。根据图 2 中不同催化剂 NH_3 脱附峰的位置判断,催化剂酸强度按照 3% Al/MgF_2、3% Fe/MgF_2 > 3% Zr/MgF_2、3% K/MgF_2 > 3% Cs/MgF_2 的顺序递减,且 3% Cs/MgF_2 的酸量基本为 0。按照上述理论,以 3% Al/MgF_2、3% Fe/MgF_2 为催化剂时,脱 HF、脱 HCl 反应可能会同时发生,而 3% Zr/MgF_2、3% K/MgF_2 为弱酸性催化剂,仅能催化所需能量相对较低的脱 HCl 反应,脱 HF 反应因活化能高而难于发生;3% Cs/MgF_2 基本无酸性,因而难于发生脱 HF、脱 HCl 反应。实际上,在 3% Al/MgF_2、3% Fe/MgF_2、3% Zr/MgF_2 上主产物均为 HCFO-1233xf,而酸性较弱的 3% Cs/MgF_2、3% K/MgF_2 上主产物为 HFO-1234yf。显然,上述理论不能解释本实验中不同催化剂上产物分布的差异,决定碳卤键断裂优先次序的不是其键能的高低。同样地,作为 C3 饱和烷烃,HCFC-244bb 中不论是 C—Cl 或 C—F 键在催化剂表面被活化时其空间位阻差异不大,推测也不是决定其断裂次序的主因。基于此,Cl、F 原子与不同催化剂表面亲核力的差异、催化剂表面酸碱性差异的协同作用是决定碳卤键断裂优先次序的核心原因。

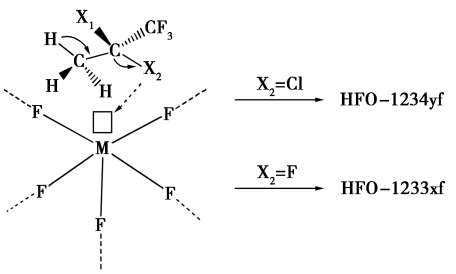


图 4　HCFC-244bb 脱卤化氢催化反应的机理假设

皮尔逊提出的“软硬酸碱理论”对解释本反应中催化剂选择性脱卤化氢行为起到很好的补充。某些离子的绝对酸碱度如表 3 所示[8-9]。根据“硬亲硬,软亲软”规则,F^-(η = 7.0 eV)更倾向于与硬酸 Al^{3+}、Zr^{4+} 等结合,实现高选择性脱 HF 反应;而 MgF_2 载体引入硬度较低的 K^+、Cs^+ 后,与 Cl^-(η = 4.7 eV)结合能力更强。需要说明的是,软硬酸碱理论只是一条经验性的定性规律,金属离子绝对硬度对该反应的影响仍有待进一步深入研究。

表 3　路易斯酸的绝对硬度

	Al^{3+}	Fe^{3+}	Zr^{4+}	Mg^{2+}	Cs^+	K^+
η/eV	45.8	13.1	17.4	32.6	10.6	13.6

3　结论

(1)采用等体积浸渍法制备了不同金属改性的系列氟化镁基催化剂,表征结果表明,金属离子在载体表面呈单分散分布,所制均为高比表面积(S_{BET} > 80 m^2/g)、介孔结构(8 ~ 15 nm)催化剂。3% Al/MgF_2、3% Fe/MgF_2 表面酸量相对较高,3% Zr/MgF_2 具有中等强度的酸量,而 3% Cs/MgF_2 表面酸量接近于 0。

(2)考察系列 M/MgF_2 催化剂催化 HCFC-244bb 气相脱卤化氢反应的性能。结果表明,强酸性催化剂如 3% Al/MgF_2、3% Fe/MgF_2 催化活性高,但主产物为脱 HF 副产物 HCFO-1233xf;而弱酸性催化剂如 3% Cs/MgF_2、3% K/MgF_2 反应活性较低,但主产物为目标产物 HFO-1234yf。Cs 改性可有效提高 MgF_2 催化剂的脱 HCl 选择性,最佳 Cs 摩尔分数为 9%,HCFC-244bb 转化率可达 15.7%,HFO-1234yf 选择性高达 96.3%。

参考文献

[1] Velders G J M, Reimann S. Preserving montreal protocol climate benefits by limiting HFCs[J]. Science, 2012, 335(6071): 922-923.

[2] Tsai W T. An overview of environmental hazards and exposure risk of hydrofluorocarbons (HFCs)[J]. Chemosphere, 2005, 61(11): 1539-1547.

[3] Mao W, Bai Y, Wang B, *et al*. A facile sol-gel synthesis of highly active nano α-aluminum fluoride catalyst for dehydrofluorination of hydrofluorocarbons[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2017, 206: 65-73.

[4] Lu M C, Tong J R, Wang C C. Investigation of the two-phase convective boiling of HFO-1234yf in a 3.9 mm diameter tube[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2013, 65(7): 545-551.

[5] Nappa M J, Lousenberg R D, Jackson A. Synthesis of 1234YF by selective dehydrochlorination of 244BB: US, 8263817[P]. 2012-09-11.

[6] Mao W, Wang B, Ma Y, *et al*. Selective gas-phase catalytic fluorination of 1,1,2,3-tetrachloropropene to 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene[J]. Catalysis Communications, 2014, 49(5): 73-77.

[7] Teinz K, Wuttke S, Börno F, *et al*. Highly selective metal fluoride catalysts for the dehydrohalogenation of 3-chloro-1,1,1,3-tetrafluorobutane[J]. Journal of Catalysis, 2011, 282(1): 175-182.

[8] Parr R G, Pearson R G. ChemInform abstract: Absolute hardness: Companion parameter to absolute electronegativity[J]. Chemischer Informationsdienst, 1984, 15(13): 7512-7516.

[9] Koch E. Acid-base interactions in energetic materials: Ⅰ. The hard and soft acids and bases (HSAB) principle-insights to reactivity and sensitivity of energetic materials[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2010, 30(1): 5-16.■