

全氟碘代烷调聚反应的机理与 工艺研究进展

席先锋,周晓红,吴周安,雷志刚,顾永红

(巨化集团国家氟材料工程技术研究中心,浙江衢州 324004)

摘要:介绍了全氟碘代烷调聚反应的机理,对气相调聚法、催化调聚法和自由基调聚法等全氟碘代烷调聚工艺进行了评价。指出调聚法制备全氟碘代烷的关键主要在以下2个方面:提高反应器单位产出率,降低生产成本;提高终产物的选择性,减少碳10以上的调聚物和其他副产物的生成。建议把反应器分成几个列管式反应单元和精馏塔,分段进行调聚。

关键词:全氟碘代烷;气相调聚;催化调聚;自由基调聚;反应机理;全氟烯烃

中图分类号:TQ316.33

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)06-0018-04

Advances in mechanism and processes of telomerization of perfluoroalkyl iodides

XI Xian-feng, ZHOU Xiao-hong, WU Zhou-an, LEI Zhi-gang, GU Yong-hong

(National Engineering Research and Development Center for Fluorine-containing Material Technology,
Juhua Group Corporation, Quzhou 324004, China)

Abstract: The mechanism of the telomerization of perfluoroalkyl iodides is illuminated. The processes of perfluoroalkyl iodides by gas phase, catalyst and radical telomerization are discussed. It is pointed out that two keys to perfluoroalkyl iodides produced by the telomerization processes are as follows: ①improving productivity of the unit, and reducing the cost; ②increasing the selectivity, and decreasing the telomer of by-products containing above 10 carbon numbers, or other by-products. It is suggested that the telomerization equipment should be made up of several tube bank reaction units and dephlegmators, and the telomerization be done step by step.

Key words: perfluoroalkyl iodides; gas phase telomerization; catalyst telomerization; radical telomerization; reaction mechanism; perfluoro alkylene

全氟碘代烷,俗称全氟烷基碘,是一种重要的氟精细化工原料。它主要由低级全氟碘代烷与全氟烯烃调聚反应制备^[1]。全氟碘代烷的调聚反应会产生一系列不同链长的产物,具有商业应用价值的主要是碳原子数为6~12的产物,其中碳原子数为8的全氟碘辛烷尤为重要,由它制备的表面活性剂的表面活性最高,堪称氟表面活性剂的精华^[2],是生产含氟整理剂、含氟表面活性剂及其他含氟精细化学品的关键中间体。

全氟碘代烷的下游产品,在轻水灭火剂^[3]、磁性记录材料^[4-5]、疏水疏油的织物整理剂^[6]、纸张整理剂^[7]、地毯防污剂^[8]、油田化学^[9]、感光材料^[10]、高档脱模剂^[11]、高档皮革防水加脂剂、防水涂饰剂、金属防锈剂、涂料流平剂和医用材料等^[11]方面,都有重要的用途。

国内不少科研院所、企业展开了全氟碘代烷下游产品的研发工作,但目前国内无工业化生产,严重制约了我国有机氟精细化工的发展。笔者介绍了全

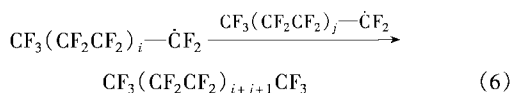
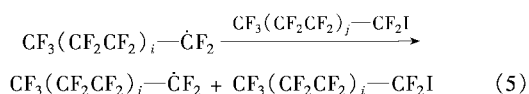
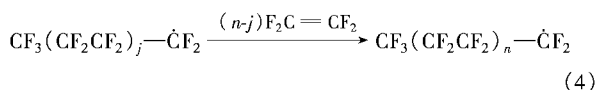
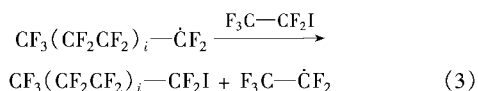
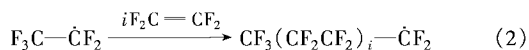
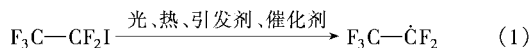
氟碘代烷调聚反应的反应机理,对调聚工艺的国外研究现状进行评述。

1 全氟碘代烷调聚反应的机理

全氟碘代烷调聚反应是指调聚剂在光、热、催化剂或者高温下产生活性的自由基,与调聚体(可聚合单体)发生单步或者多步加成反应,生成目标分子质量的全氟碘代烷最终产物^[12]。调聚剂主要有三氟碘代甲烷、五氟碘代乙烷、2-全氟碘代丙烷、全氟碘代丁烷、1,2-四氟二碘代乙烷、1,4-全氟二碘代丁烷等,其中五氟碘代乙烷和2-全氟碘代丙烷是工业上最重要的调聚剂,其中用于全氟碘代烷调聚反应的调聚体主要有四氟乙烯和六氟丙烯^[13]。

调聚反应是一种特殊的自由基聚合反应,体系中含有大量链转移系数很大的链转移剂。同时,这种链转移剂扮演引发剂的角色。按照全氟烷基自由基产生的方式,可以将全氟碘代烷调聚反应分为光催化调聚^[14]、自由基调聚、催化调聚和热调聚。式

(1)~(6)表示全氟碘代烷的调聚反应机理,其中 n 、 i 、 j 为正整数,表示全氟碘代烷自由基与四氟乙烯加成的次数。



自由基调聚是由过氧化物等自由基引发剂引发全氟碘代烷,生成全氟烷基自由基而进行的调聚反应,见式(7)和式(8)。自由基引发剂主要是特丁基过氧化物、环己基碳酸酯过氧化物、丙烯过氧化物、丙酮过氧化物等,可以通过加入不同类型过氧化物引发剂使碘代烷发生单步或多步加成反应^[15]。



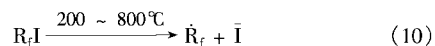
催化调聚是指在催化剂作用下,由全氟碘代烷产生全氟烷基自由基而进行的调聚反应。上海有机化学研究所的陈庆云等^[16-17]用铜作催化剂,研究了全氟碘代烷的单电子转移机理,并将其应用到全氟碘代烷的调聚工艺中。如式(9)所示,金属铜供给全氟碘代烷分子 1 个电子,使之生成全氟碘代烷自由基和碘负离子,此处形成的 R_f 自由基与铜自由形成自由基紧密对^[16]。



在 80~100℃、2.0~3.0 MPa 下,反应 5~8 h 就可以得到链长分布比较窄的全氟碘代烷。催化调聚的优点是反应温度低,副产物少,其缺点是需要一定的压力,在管式反应器中生产时催化剂容易堵管。通常是气-液两相反应,其中催化剂被溶解、悬浮在液相全氟碘代烷中。

热调聚是指全氟碘代烷在高温下分解产生全氟烷基自由基而引发的调聚反应,如式(10)所示。美国杜邦(Du Pont)公司和法国阿托菲纳(Elf Atochem)公司对热调聚进行了较多的研究。该类反应的温度通常比较高,达 200℃ 以上,其优点是无须加入引发

剂,无含氢化合物生成。然而四氟乙烯在高温下会发生环聚反应生成八氟环丁烷^[18](在反应器中积累)而降低装置生产能力。



2 调聚工艺研究进展

2.1 气相调聚法制备全氟碘代烷

气相调聚法,即热调聚法的反应温度通常比较高,达 200℃ 以上,通常在常压、管式反应器中进行。

杜邦公司^[19]报道了高温、高压下的热调聚工艺。它的主反应器为 U 型管或盘管,其保留时间分别为 5 s 和 15 s。在沙浴中保持 320~370℃,体系压力为 1.0~1.1 MPa,碘代烷添加量为 0.002 L/min,四氟乙烯为 0.12~0.18 L/min。主要调聚物为 $n=1$ 的加成物,随保留时间增加,调聚物分布变宽,碘代烷转化率提高。

德国 Thompson 公司^[20]报道了以 2-全氟碘丙烷为调聚剂,四氟乙烯为单体,在常压下制备带支链的全氟碘代烷的气相调聚工艺。在长 90 cm、直径 1.25 cm 的玻璃管外壁,缠绕发热功率为 2.14 W/cm 的电阻丝,间距为 2 cm,热电偶控制温度为 325~360℃。向反应器通入 65 mL/min 的 2-全氟碘丙烷和 24 mL/min 的四氟乙烯,保留时间稳定在 21 s,得到的产物中有质量分数为 71.1% 的未反应调聚剂 2-全氟碘丙烷,19% 的 $n=1$ 的调聚物,7.9% 的 $n=2$ 的调聚物。

阿托菲纳公司^[21]报道,在 340℃、管式反应器中进行热调聚时,从反应器的中部引入部分四氟乙烯,能显著降低高碳物质的含量。从中部引入的四氟乙烯量越多,其高碳组分越低,轻组分增加,碳 8 组分略有减少。当引入的部位离反应器头部越远,重组分越少。当 50% 的四氟乙烯从位于离反应器头部为 2/3 管长的引入口通入时,碳 10 组分仅占 4.4%,碳 12 组分仅 1.2%,碳 12 以上的高碳组分不到 0.7%。

该公司还研究了以五氟碘乙烷为调聚剂,四氟乙烯为调聚单体,常压下制备直链全氟碘代烷的气相调聚工艺^[22-24]。其主反应器为镍或者不锈钢材质的细长管,长 20 m,直径 4 mm。在顶部通入四氟乙烯和五氟碘乙烷,在离顶部约 7 m 的部位(上 1/3 处)通入全氟碘丁烷和全氟碘己烷。主反应器尾部与水冷凝器相连,不能液化的未反应物送到顶部,液态全氟碘丁烷和全氟碘己烷送到反应器上 1/3 处。

其余馏分导入产物收集器。主反应器的温度为 345 ~ 355℃。采用该工艺生成全氟碘辛烷的选择性为 7.7, 生产能力为 77.7 g/(L·h), 是一种比较优越的全氟碘代烷合成方法。

2.2 气液多相调聚法制备全氟碘代烷

催化调聚和自由基调聚多采用气液多相调聚法, 将引发剂和催化剂溶解、悬浮在液相(全氟碘代烷)中, 与四氟乙烯充分混合。与气相调聚相比, 气液多相调聚的反应活性中心——自由基在液相中产生。液相中调聚剂的浓度要远远大于四氟乙烯的浓度, 有利于得到窄分布的调聚物; 可以在较低温度下进行, 避免了高温下四氟乙烯环聚生成八氟环丁烷。

2.2.1 催化调聚

在过渡金属及其盐类的催化作用下, 全氟碘代烷可以发生单电子转移反应, 生成全氟烷基自由基, 引发调聚反应。瑞士汽巴-嘉基(Ciba-Geigy)公司^[25]开发了四氯化锆、四氯化钛、三氯化钇、三氯化铈、五氯化钽、三氯化钨、三氯化铬、三氯化镓、碘化铯、乙酰丙酮化铟等过渡金属与乙醇胺、乙二胺、三乙醇胺等胺类的复合催化体系。在这些过渡金属盐与胺类催化剂的作用下, 调聚反应可以在 120 ~ 140℃、2.5 ~ 5.0 MPa 下进行。

杜邦公司^[26]开发了以氟化银、氟化钴、氟化锰、氟化铟、氟化铯、氟化铬为催化剂, 氟化铝、氟化钙、氟化锌和氟化镁为催化剂载体, 采用全氟碘代乙烷、全氟碘代丁烷、全氟碘代己烷、2-全氟碘代丙烷在低温下调聚四氟乙烯的工艺。其中四氟乙烯的转化率为 100%, 调聚剂的转化率为 16% ~ 42%, 调聚物的相对分子质量分布窄。

德国 Kali-Chemie 公司^[27]报道了氯化锌、氯化铜和乙醇胺复合体系催化全氟碘代烷调聚的工艺。

除了金属盐类以外, 铜、锡、锌、钒、铈、铈、钨、银、铂的粉末都可以作为催化剂, 调聚全氟碘代烷。铁、钴、镍以及锡粉可以作为催化剂载体和助催化剂, 提高催化剂的活性。

德国赫司特(Hoechst)公司^[28]对不同过渡金属助催化剂对铜催化调聚反应的影响进行了比较。铁、镍、锌对全氟碘代烷调聚的催化能力都有限, 但是, 它们作为助催化剂, 与铜一起催化全氟碘代烷调聚反应时, 比单独使用铜时的效果好。将含铜质量分数为 10% 的铜镍合金负载于沸石、硅藻土等载体时, 催化能力强, 并且可以多次使用。

日本大金工业(Daikin Industries)株式会社^[29]开发了以铜粉、铜锡合金粉、烧结铜粉以及铜粉和锡粉

的混合物, 催化全氟碘代烷调聚的工艺。反应管内径为 9.5 mm, 长径比为 10 ~ 200, 在 120℃、1.9 ~ 3.0 MPa 下进行调聚反应, 得到的调聚物的相对分子质量分布窄, 杂质含量低。该工艺具有反应速率高, 催化剂廉价易得等优点。

全氟碘代烷调聚工艺中, 催化剂的循环利用也是一项很有意义的工作。日本大金工业株式会在调聚设备中加装分离装置^[30], 在得到产物的同时, 使大部分的催化剂能够回到反应器中继续使用。

2.2.2 自由基调聚

自由基调聚的特点是在体系中加入自由基引发剂, 引发剂分解产生自由基, 与全氟碘代烷反应, 生成全氟烷基自由基, 引发调聚反应。以叔烷基过氧化物、丙烯过氧化物、丙酮过氧化物等为引发剂, 在高温、高压下才能进行全氟碘代烷的调聚反应, 这种体系易爆, 能耗大, 杂质多。而以三氯丙烯酰过氧化物等为引发剂, 可以在较低温度和压力下进行全氟碘代烷的调聚, 但杂质较多, 难以除去。通过全氟过氧羧酸以及全氟重氮甲烷引发, 可以避免含氢杂质的生成, 但是催化剂过于昂贵。

赫司特公司^[31]以烷基取代的过氧化环己基甲酰为引发剂, 添加引发剂的质量分数为 0.005%, 70℃、1.1 MPa 下, 调聚剂转化率为 15% ~ 30%, 杂质含量低, 但是调聚物相对分子质量分布比较宽。

该公司^[32]还开发了一种产出率高、选择性好的全氟碘代烷自由基调聚工艺。该工艺采用管式反应器, 能够连续生产。其反应器长径比为 8 080, 主反应器和支管的管道截面积为 1 ~ 50 cm², 支管与主管构成一个内循环。支管上部与主管入口处相连, 支管下部与离出口为管长的 32.7% 处相连。主管出口与分馏器相连, 将低沸点碘代烷馏分送入搅拌槽, 与新添加的全氟碘代乙烷一起, 与引发剂混合均匀, 并通过计量泵打入主反应管入口。未反应的四氟乙烯送到主反应管入口, 而其他无法冷凝的低沸点物质排入大气。主管反应温度为 90℃, 压力为 1.75 MPa, 引发剂半衰期为 2.5 min, 添加引发剂的质量分数为 0.018%。反应物在管道中的保留时间为 10 ~ 30 min。分馏器釜底组分为: 碳 6 调聚物 21.7%, 碳 8 调聚物 50.0%, 碳 10 以上调聚物共计 28.3%。

Homoto 和 Tanaka^[6]开发了在釜式反应器中以特丁基过氧化物为引发剂引发的全氟碘代烷半连续法生产工艺。其实施例报道, 向反应釜(容积为 600 mL)中, 加入 430 g 五氟碘代乙烷、200 g 全氟碘代丁烷和 0.063 g 特丁基过氧化物引发剂, 在 150℃、1.2

MPa下不断补加四氟乙烯;将由分馏塔分离出的四氟乙烯、五氟碘代乙烷和全氟碘代丁烷送到大反应釜,而将全氟碘代己烷送到小反应釜(容积为200 mL),并向小反应釜加入适量的四氟乙烯,将体系末端精馏塔的馏出组分送到小反应釜;分馏塔和精馏塔的釜底组分引入产品接收装置。该装置的生产能力为44 g/(L·h),经计算,其选择性为4.1。

3 展望

采用调聚法制备全氟碘代烷的成本低,产品应用范围广。气相热调聚、催化调聚、自由基调聚各有优劣。气相热调聚工艺在常压下反应,对设备的要求低,但是温度高,副反应多;催化调聚工艺的副产物少,为气、液、固三相反应,必须把催化剂悬浮在液化的五氟碘代乙烷中,难以在管式反应器中连续生产(易堵管),而在釜式反应器中的生产能力较低;而自由基调聚工艺,可以将过氧化物溶解在液化的五氟碘代乙烷中,在管式反应器中进行连续生产,但同样存在副产物的问题。

调聚法制备全氟碘代烷的关键主要在以下两个方面:提高反应器单位产出率,降低生产成本;提高终产物的选择性,减少碳10以上的调聚物和其他副产物的生成。笔者建议把反应器分成几个列管式反应单元和精馏塔,分段进行调聚。这样,既可以继承管式反应器生产连续进行、产出率高的优点,又可以解决管式反应器单元长径比过大、堵管后难以处理的问题,此外还可以通过调节各反应单元中四氟乙烯和全氟碘代烷的比例,提高反应器单位产出率和选择性。

目前,含氟织物整理剂、氟表面活性剂等大宗高附加值氟精细化学品均由于全氟碘代烷被国外垄断而几乎全部进口。加快全氟碘代烷调聚工艺的研究步伐,使之尽快产业化,是有机氟精细化工的当务之急!

参考文献

- [1] 黄炳南.[J].有机化学,1981,(6):403-413.
- [2] 张建春.[J].化工中间体,2003,(14):21-22,29.
- [3] 穆焕文.[J].有机氟工业,1993,(1):47-53.
- [4] 日立マクセル株式会社,株式会社日立制作所.磁気记录媒体[P].JP特开昭57-150133,1982-09-16.
- [5] 株式会社トーキン.可とう性磁気记录媒体[P].JP特开平4-252419,1992-09-08.
- [6] Homoto Yukio, Tanaka Kunitada. Method for producing fluoroalkyl iodide telomer mixture and method for producing mixture fluorine-containing (meth) acrylate esters[P].US 2004/0049089A1,2004-03-11.
- [7] 袁世炬.[J].湖北造纸,2001,(3):29-31.
- [8] 曾毓华.氟碳表面活性剂[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [9] 麻金海.[J].油田化学,14(2):156-158.
- [10] 江晓莉.[J].影印技术,2003,(1):20-21.
- [11] 梁治齐.氟碳表面活性剂[M].北京:中国轻工业出版社,1998.
- [12] 张庆余.低聚物[M].北京:科学出版社,1994.
- [13] Balagué J, Améduri B, Boutevin B, et al. [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1995, 73(2):237-245; 1995, 74(1):49-58.
- [14] Zhang L, Zhang J, Yang W, et al. [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1998, 88(2):153-168.
- [15] Bauduin G, Boutevin B, Bertocchio R, et al. [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1998, 90(2):107-115.
- [16] Chen Qing-yun. [J]. Israel Journal of Chemistry, 1999, 39(2):179-192.
- [17] Chen Qing-yun, Su Deh-bao, Yang Zhen-yu, et al. [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1987, 36(4):483-489.
- [18] Tortelli V, Tonelli C. [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1990, 47(2):199-217.
- [19] E. I. Du Pont de Nemours and Company. Thermal process for the preparation of a telomeric alkyl iodide[P]. US 5908966, 1999-06-01.
- [20] W. P. Thompson & Co. Preparation of haloalkanes[P]. GB 1218528, 1971-01-06.
- [21] Elf Atochem SA. Synthesis of perfluoroalkyl iodides[P]. US 5268516, 1993-12-07.
- [22] Bertocchio R, Lambert P, Lacote G. [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1998, 87(1):125-126.
- [23] 埃勒夫阿托化学有限公司.全氟烷基碘的合成[P].CN 1099023A, 1995-02-22.
- [24] Elf Atochem SA. Synthesis of perfluoroalkyl iodides[P]. US 5650545, 1997-07-22.
- [25] Ciba-Geigy AG. Process for the manufacture of perfluoroalkyl iodides[P]. US 4067916, 1978-01-10.
- [26] E. I. Du Pont de Nemours and Company. Initiators for telomerization of polyfluoroalkyl iodides with fluoroolefins[P]. US 5574193, 1996-11-12.
- [27] Kali-Chemie AG. Process for preparing perfluoroalkyl iodide telomers[P]. US 3883604, 1975-05-13.
- [28] Hoechst AG. Metal-catalyzed preparation of perfluoroalkyl iodide telomers[P]. US 5639923, 1997-06-17.
- [29] 大金工业株式会社.连续生产全氟烷基碘化物调聚物的方法[P].CN 1535258A, 2004-10-06.
- [30] Daikin Industries, Ltd. Method and system for recovery of catalysts and process and unit for the production of perfluoroalkyl iodide telomers[P]. EP 1447133, 2004-08-18.
- [31] Hoechst AG. Process for the preparation of perfluoroalkyl iodide telomers[P]. GB 1535408, 1978-12-13.
- [32] Hoechst AG. Continuous telomerization process[P]. US 5068471, 1991-11-26. ■