2-氢七氟丙烷在不同温度下的热分解

胡永华,李疏芬*

中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室和化学物理系, 安徽 合肥 230026

摘 要 采用快速热解法以及傅里叶变换红外光谱(FTIR)和气相色谱/质谱(CC/MS)检测技术,研究了 2-氢七氟丙烷在驻留时间为 30 s,反应温度分别为 400,500,600,700 和 800 时的热分解过程。结果发现: 反应温度对 2-氢七氟丙烷的热分解有明显的影响,2-氢七氟丙烷在 400,500 和 600 时是稳定的,在 700 时明显地开始分解,800 时发生了强烈的分解。与此同时,在 800 时,在反应器的管壁上观察到了大 量的焦炭,并在热分解产物中发现了 1,2-二(三氟甲基)全氟茚满、全氟(1-亚乙基茚满)和八氟化萘等三种 环状化合物,这表明 2-氢七氟丙烷在高温热分解过程中并不只是发生了简单的分解,环化和聚合过程也是 会发生的。

关键词 2-氢七氟丙烷;热分解;傅里叶变换红外光谱;气相色谱/质谱
 中图分类号:O643.5 文献标识码:A 文章编号:1000-0593(2007)12-2413-04

引 言

7

含溴的氟氯烃类哈龙系列灭火剂以其灭火浓度低、灭火 效率高、对人员安全等优点,曾在各类灭火剂中占有重要的 地位,并在世界各地获得了广泛的应用。然而,由于哈龙系 列灭火剂中的溴原子和氯原子能够破坏大气中的臭氧层,而 威胁到人类赖以生存的地球环境。因此,哈龙的生产和使用 已经被一些国际条约所禁止^[1-3]。在过去的 10 年间,一些全 氟烃和氢氟烃类化合物作为哈龙的替代物被开发出来^[4]。其 中,2-氢七氟丙烷作为哈龙灭火剂的一种主要替代品正在世 界大多数国家得到了推广使用^[5]。

2-氢七氟丙烷,简称 HFC-227ea,商品名为 FM-200,分 子式为 CF₃CHFCF₃,常温常压下为无色无味气体,在一定 的压力下呈液态储存。为了提高这种新型灭火剂的灭火效 率,需要对其灭火机理进行深入系统的研究。迄今为止相关 的研究还很不充分。一般认为,2-氢七氟丙烷的灭火机理与 哈龙系列灭火剂相似,主要包括物理灭火机理和化学灭火机 理^[6,7]。2-氢七氟丙烷之所以具有物理的灭火效果主要是因 为它的吸热效应导致了火焰温度的降低和自由基链式反应的 减慢。其化学灭火机理是在火灾中该灭火剂通过热解产生含 氟的自由基,并与燃烧反应过程中产生链反应的活性自由基 发生气相作用,从而中断燃烧过程中化学链反应的传递。因 此,了解2-氢七氟丙烷的热分解特性是研究其化学灭火机理 的基础。目前,已有一些有关 2-氢七氟丙烷的热分解研究, 例如,Hynes 等^[8]采用单脉冲激波管技术研究了加热温度为 1 200~1 500 K,浓度分别为 0.5 和 3 mol %的氩气气氛中 2-氢七氟丙烷的热解动力学;Yamamoto 等^[9]将 5 %()的 2-氢 七氟丙烷与空气的混合气通入加热器中进行热解,所得的热 分解产物先通入 NaOH 溶液,然后采用聚四氟乙烯袋收集, 结果发现主要的分解产物是全氟异丁烷;Peterson^[7]等从理 论上研究了 2-氢七氟丙烷的热分解路径,提出了包括 12 个 反应的热分解动力学模型。

本文研究了纯 2-氢七氟丙烷的热分解过程,并用傅里叶 变换红外光谱(FTIR)和气相色谱/质谱(GC/MS)对热分解 产物进行分析,取得了一些对于深入研究 2-氢七氟丙烷的化 学灭火机理有意义的结果。

1 实验部分

1.1 热分解实验

2-氢七氟丙烷由南京消防器材厂提供,使用前未经纯化 处理。热分解实验装置如图 1 所示。这个热分解系统主要由 一个 36 cm 长的管状加热器、一个直径为 25 mm 的石英管反 应器、一个带 K型(Chromel/alumel)热电偶的温控装置和一 套产物的收集装置所组成。管状加热器能够提供大约 10 cm 长的均匀温度区(波动范围: ±5)。为了除去任何可能的 污染物,实验前石英管在 850 加热 1 h。然后,炉子的温度

收稿日期: 2006-07-26, 修订日期: 2006-10-28

基金项目:中国科技大学火灾科学国家重点实验室开放课题基金(HZ2005-KF06)资助 作者简介:胡永华,1971年生,中国科学技术大学化学物理系博士研究生 *通讯联系人 e-mail:lsf@ustc.edu.cn

分别设定为 400, 500, 600, 700 和 800 。当炉子的温度达 到设定的温度时, 2-氢七氟丙烷以 100 mL ·min⁻¹的流速通 过反应器,此时, 2-氢七氟丙烷在石英管反应器中均匀温度 区域的驻留时间为 30 s。热分解产物分别用剑桥滤片(德国 Borgwaldt 公司提供)和集气袋收集 10 min。热解过程结束 后,将集气袋中的气相产物直接用傅里叶变换红外光谱仪进 行分析; 剑桥滤片收集到的液相产物用二氯甲烷萃取,并在 KD 浓缩仪中于 60 下浓缩。



Fig 1 Scheme of the apparatus of the thermal degradation
1: 2-H-heptafluoropropane gas; 2: Flow meter; 3: Quartz tube;
4: Heater; 5: Thermocouple; 6: Temperature control device;
7: Cambridge pad; 8: Collection gas pocket

1.2 红外光谱测试

取适量 2-氢七氟丙烷或热解气体注入一光程为 10 cm 的 气体槽中,在 Nicolet MA GNA-IR750 型傅里叶变换红外光 谱仪上进行测试,扫描范围: 3 500 ~ 500 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描 32 次进行光谱累加,气氛为空气气氛并扣除空 气本底。

1.3 GC/MS分析

剑桥滤片收集到的液相产物用气相色谱/质谱(Agilent Techn, Inc.,6890 GC/5973MSD)进行分析。色谱条件:色谱柱为 HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m ×0.25 mm ×0.25 µm);进样口温度 250 , MSD 传输线温度 280 ;氦气作载气,流量为 1.5 mL ·min⁻¹;分流进样,分流比为 20 1,进样量 1.0 µL;采用程序升温,初始温度 30 ,然后以 4 ·min⁻¹的速率升至 150 ,保持 5 min。质谱条件:离子源(ED)温度 230 ;四极杆温度 150 ;电子倍增器电压(ED)70 eV;扫描范围为 35~500 m/z。

2 结果与讨论

2.1 2-氢七氟丙烷的 FTIR 光谱

图 2(a)和(b)分别给出了 2-氢七氟丙烷在 3 500 ~ 2 000 cm⁻¹和 2 000 ~ 500 cm⁻¹范围内的傅里叶变换红外光谱。 图 2(a)显示在 2 986.0 cm⁻¹处有一较强的吸收峰,这是由于 C—H键的伸缩振动引起的^[10,11];另外,许多属于泛频带的 弱吸收峰也被观察到^[11]。从图 2(b)中可以看到在 1 400 ~ 1 000 cm⁻¹范围内有强的谱带,这主要是由于 C—F 键的伸 缩振动引起的^[12];至于在 908.3 和 859.4 cm⁻¹处的吸收可 能是由于 C—H 键的弯曲振动所引起的^[13];而在 741.9 和 689.7 cm⁻¹处的吸收可能与 2-氢七氟丙烷中三个碳原子的骨 架振动有关。这与 McNaughton 等^[11]在同样的扫描范围内所 获得的傅里叶变换红外光谱图完全一致,表明实验用的 2-氢 七氟丙烷中没有杂质存在。



Fig. 2 FTIR spectrum of 2- H heptafluoropropane

2.2 2-氢七氟丙烷在不同温度下热分解气相产物的 FTIR光 谱分析结果

2-氢七氟丙烷在不同温度下热分解所产生气相产物的 FTIR 光谱分析结果如图 3 所示。从中可以看出,在400,500 和 600 时的谱图与图 2 完全一致,这表明,在这 3 个温度 下 2-氢七氟丙烷没有发生热分解。而当温度升到 700 时, 分别在 3 033.4,1 794.8,1 751.8,1 152.4,1 034.8 和 1 029.6 cm⁻¹ 处出现了新的较强的吸收;在 3 053.3, 3 012.9,1 336.4,1 196.2 和1 003.0 cm⁻¹处也出现了新的 较弱的吸收。这些新的吸收峰的出现表明 2-氢七氟丙烷在 700 时已经明显地发生了热分解,生成了新的碳氟化合物。在 800 时,除了能够观察到上述新的吸收峰外,在 3 115.0 cm⁻¹处又出现了新的吸收,而且泛频区内的吸收发 生了明显变化。另外,原来在 2 986.0,908.3,859.4,741.9 和 689.7 cm⁻¹处 5 个强的吸收基本消失,说明在 800 时 2-氢七氟丙烷进一步发生了强的热分解,导致了更多新产物 的生成。

通常, 烯烃中 C==C 的伸缩振动出现在 1 680 ~ 1 620 cm⁻¹的范围内, 当双键碳原子上的氢受到一个或多个氟原子 取代时, C==C 的伸缩频率明显增加, 例如, CH₂==CF₂ 和全氟烯烃中 C=C 吸收分别发生在 1 730 和 1 798 cm⁻¹ 处^[12]。另外 Barnes 等^[14]曾发现 =CF₂ 基团的特征吸收峰 可能在1 340及 1 200 cm⁻¹。据此,我们认为 700 和 800 时,在1 794.8,1 751.8,1 336.4 和 1 196.2 cm⁻¹处新增加 的吸收可能是由于在热分解产物中存在碳氟烯烃类物质引起 的。在2 986.0,908.3,859.4,741.9和 689.7 cm⁻¹处由于 C—H 键的振动和 3 个碳原子的骨架振动所引起的吸收峰的 基本消失可能预示着在 800 时 2-氢七氟丙烷已基本分解完 毕,而且一些氢氟烃产物在这一温度下可能也会发生次级分 解生成了氟化氢和一些不含氢的碳氟烃。





2.3 剑桥滤片收集的液相产物及 GC/ MS 分析结果

Hynes^[8]等在研究 2-氢七氟丙烷的热解动力学时发现热 解产物主要是一些气态物质,如六氟乙烷 (C_2F_6) 、三氟乙烯 (C₂ HF₃)、四氟乙烯(C₂ F₄)、六氟丙烯(C₃ F₆)、六氟环丙烷 $(C_3 F_6)$ 和六氟丙烷 $(C_3 H_2 F_6)$ 等,而一些更高分子量的产物 没有被发现。但是,在他们的研究中却观察到了随着热解温 度的升高,产物中碳的回收率明显下降的现象,为此,他们 曾预言在高温条件下,可能有更高分子量的产物生成或有聚 合反应发生。在我们的研究中,高分子量的产物采用剑桥滤 片进行收集,结果发现当实验温度在 700 及以下时剑桥滤 时剑桥滤片的颜色发生 片的颜色没有发生变化;而在800 了明显变化,大量的黄色油状液体被收集到。很明显,这些 黄色油状液体的存在,表明2-氢七氟丙烷在热分解的过程并 不只是发生了简单的分解而生成小分子的气态化合物,通过 环化和聚合作用生成较大分子的过程也是会发生的,这直接 证实了 Hynes 等人的猜测。

图 4 是 700 和 800 时剑桥滤片所收集到产物的 GC/ MS 总离子流图。从图中可知,在 700 时剑桥滤片基本没 有收集到产物,低于 700 的其他几个温度下也观察到了同 样的现象;而在 800 时谱图上出现了大量的峰。产物的定 性鉴定采用 NISTO2 谱库和 Wiley275. L 谱库对照进行,结果 在保留时间为 5.53,7.84 和 17.97 min 处分别鉴定出了 1,2-二(三氟甲基)全氟茚满、全氟(1-亚乙基茚满)和八氟化萘等 3 个双环的化合物,它们结构式分别如 Scheme 1(a),(b)和 (c) 所示。



许多研究已经表明小的多环化合物是一些更大的多环化 合物和焦炭的前驱体^[15],因此,这几个环化产物的发现预示 着 2-氢七氟丙烷在热分解过程可能会有焦炭的形成。实际 上,在 800 时,我们在反应器的管壁上已经观察到了大量 的焦炭^[16],焦炭能导致燃烧过程中含碳的燃烧产物在其表 面上的凝结,因而促进了可燃物的成碳作用和不完全燃烧。 而焦碳也可以在燃烧物表面形成绝缘结碳层,从而限制通过 相界面的传热传质过程,有利于灭火。因此,2-氢七氟丙烷 在热分解过程中形成的多环化合物和焦炭对于提高其灭火性 能是有利的。 在 700 时明显地开始分解,800 时已发生了强烈的分解。 (2)在 800 时,本文首次在热分解产物中发现了 1,2-二(三氟甲基)全氟茚满、全氟(1-亚乙基茚满)和八氟化萘等 三种环状化合物,并在反应器的管壁上观察到了大量的焦 炭,表明在该温度下 2-氢七氟丙烷并不只是发生了简单的热 解而生成小分子的气态化合物,通过环化和聚合作用生成较 大分子的过程也是会发生的,而这些环状化合物和焦炭的形 成对于灭火是有利的。

3 结 论

(1) 纯的 2-氢七氟丙烷在 400, 500, 600 时是稳定的,

- [1] Hynes R G, Mackie J C. Combustion and Flame, 1998, 113(4): 554.
- [2] Howe R F, Thomson S, Yang Y, et al. J. Mol. Catal. A Chem., 2002, 181: 63.
- [3] Li K, Oghanna F, Kennedy E, et al. Microporous Mesoporous Mater., 2000, 35: 219.
- [4] Yamamoto O, Takahashi K, Inomata T. J. Phys. Chem. A, 2004, 108: 1417.
- [5] Williams B A, L'Esperance D M, Fleming J W. Combustion and Flame, 2000, 120(1-2): 160.
- [6] Robin M L. Process Safety Progress, 2000, 19: 107.
- [7] Peterson S D, Francisco J S. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 3106.
- [8] Hynes R G, Mackie J C. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 54.
- [9] Yamamoto T, Yasuhara A, Shiraishi F, et al. Chemosphere, 1997, 35: 643.
- [10] DING Shi-jin, WANG Peng-fei, ZHANG Wei, et al (丁士进, 王鹏飞, 张卫, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱 分析), 2001, 21(6): 745.

文

献

老

- [11] McNaughton D, Evans CJ. Spectrochim. Acta Part A, 1999, 55: 1177.
- [12] Bellamy L J. The Infrared Spectra of Complex Molecules, John Wiley, 1958.
- [13] Appadoo D R T, Robertson E G, McNaughton D. J. Mol. Spectrosc., 2003, 217: 96.
- [14] Barnes R B, Gore R C, Stafford R W, et al. Anal. Chem., 1948, 20: 402.
- [15] Richter H, Howard J B. Prog. Progress in Energy and Combustion Science, 2000, 26: 565.
- [16] Durlak S K, Biswas P, Shi J, et al. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 2301.

Thermal Decomposition of 2- H Heptafluoropropane at Different Temperatures

HU Yong-hua, LI Shu-fen*

State Key Laboratory of Fire Science and Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract The thermal decomposition processes of 2-H-heptafluoropropane were investigated during a 30 second reaction time and at temperatures of 400, 500, 600, 700 and 800 using fast pyrolysis method and Fourier transform infrared spectra (FT-IR) and gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS) analytical techniques. The results indicate that the reaction temperatures have the obvious effects on the thermal decomposition of 2-H-heptafluoropropane. The 2-H-heptafluoropropane is steady at first three temperatures , whereas starts to obviously decompose at 700 and undergoes intense decomposition at 800 . At the same time , coke formation was observed on the surface of the reactor at 800 . Moreover , three cyclocompounds , 1 ,2-bis(trifluoromethyl) perfluoroindane , perfluoro (1-ethylideneindane) and octafluoronaphthalene , were for the first time discovered in the products of thermal decomposition at 800 . This demonstrates that 2-H-heptafluoropropane experiences not only simple decomposition , but also cyclization and the polymerization reactions under high temperature thermal decomposition conditions.

Keywords 2-H-heptafluoropropane; Thermal decomposition; FTIR; GC/MS

* Corresponding author