

氯氟烃替代物的过去、现在和未来

张呈平, 郭 勤, 权恒道*

(北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081)

摘要: 该文对氯氟烃 (CFCs) 替代物的开发方法、发展现状进行了介绍。目前, 开发出的 CFCs 替代物包括氢氯氟碳 (HCFCs)、氢氟烃 (HFCs) 和氢氟烯烃 (HFOs)。其中, HFOs 环境性能优异, 可在制冷和发泡领域实现对 HFCs 的替代。总结了 HFOs 的主要合成路线, 并指出最佳的产业化路线。展望了 CFCs 替代物的未来发展趋势, 由于 HFOs 的核心专利被国外发达国家所垄断, 而且 HFOs 存在二次污染和易燃的风险, 同时 HFOs 类物质的性能难以满足精密清洗、高端芯片先进制造、高压电器绝缘等领域的使用要求, 因此, 今后的研究重点在于, 开发满足国家重大战略需求的新一代替代物, 实现诸多领域 CFCs 的精准替代。

关键词: 氯氟烃; 杂原子氟化物; 含氟炔烃; 氢氟烯烃; 五元环氟化物; 氢氟烃; 氢氯氟烃; 制冷; 发泡

中图分类号: TQ207+.1; TQ 213; TQ203.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 05-0941-12

Past, present and future of chlorofluorocarbons substitutes

ZHANG Chengping, GUO Qin, QUAN Hengdao*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The development methods and status quo of substitutes for chlorofluorocarbons (CFCs) were introduced in this review. Hydrochlorofluorocarbons (HCFCs), hydrofluorocarbons (HFCs) and hydrofluoroolefins (HFOs) are main CFCs substitutes currently developed, of which HFOs show excellent environmental friendliness and can replace HFCs in the fields of refrigeration and foaming. Herein, the main synthetic routes as well as the optimal industrialization route of HFOs were summarized. Moreover, it was proposed that the future development directions of CFCs substitutes should focus on developing a new generation of alternatives to meet our nations's major strategic needs and achieve precise replacement of CFCs in many fields based on the existing problems of intellectual monopoly of core components by foreign developed countries, the risk of secondary pollution and flammability and inadequate performance in meeting the application requirements in the fields of precision cleaning, high-end chip manufacturing process and high-voltage electrical insulation.

Key words: chlorofluorocarbons; heteroatom fluorides; fluoroalkynes; hydrofluoroolefins; five-membered ring fluorides; hydrofluorocarbons; hydrochlorofluorocarbons; refrigeration; foaming

1931 年, 杜邦公司成功实现了二氯二氟甲烷 (CFC-12) 的产业化, 因其具有化学性质稳定、传输性能优异、无毒、不燃、易液化等优势, 迅速替代传统的家用电器制冷剂 (NH_3 、 SO_2 、 C_3H_8 等), 实现了氯氟烃 (CFCs) 的大规模应用。随后, 系列 CFCs 物质相继问世, 如: 三氯一氟甲烷 (CFC-11)、1,2-二氯四氟乙烷 (CFC-114)、1,1,2-三氯三氟乙烷 (CFC-113) 等, 不仅大量用于汽车、冰箱、冷冻

空调等机器设备中的制冷剂, 而且在用作发泡剂、高效清洗剂、气雾剂、溶剂、绝缘介质等均具有独特的优势。到 20 世纪 70 年代, 全球 CFCs 产量已达到 100 万吨左右, 是 20 世纪最重要的化工产品之一。

随着 CFCs 的广泛应用, 其稳定的化学性质导致所排放的 CFCs 物质可以长时间存在于大气环境中。1971 年, 英国科学家 LOVELOCK^[1]通过痕量检测手段, 首次在大气中检测到 CFCs 物质的残留。

收稿日期: 2022-09-01; 定用日期: 2022-11-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220818

作者简介: 张呈平 (1979—), 男, 教授级高级工程师, E-mail: zhangcp@yujigroup.com。联系人: 权恒道 (1963—), 男, 教授, E-mail: quanhengdao@bit.edu.cn。

1973 年, 科学家集中报道了在大气环境中检测到 CFC-12 和 CFC-11 等主要 CFCs 物质的分布, 引起了极大的轰动^[2-3]。在这一背景下, 1974 年, 加州大学的 MOLINA 等^[4]以 CFC-11 和 CFC-12 为研究对象, 对氯氟烷烃在大气中的降解路径进行了探索。研究指出, 氯氟烷烃在大气中的平流层发生光分解, 其产生的 Cl 原子可与 O₃ 发生反应, 其中 Cl/CIO 自由基通过彼此之间的循环转化, 消耗大气中的臭氧分子, 导致臭氧消耗^[5]。1985 年, 根据臭氧总量卫星监测器观测结果, 首次报道了南极上空的臭氧空洞。FARMAN 等^[6]指出, ClO_x 和 NO_x 之间相互作用可形成 ClONO₂, 极地平流层云(PSC)可捕捉 ClONO₂ 和 HCl 后产生富集, 两者反应生成 Cl₂。当太阳光照射后, Cl₂ 快速光分解生成大量的 Cl 原子, 为 Cl/CIO 自由基循环提供了充足的原动力, 从而导致了南极上空明显的臭氧消耗。根据 1988 年美国宇航局在南极的监测数据, 其平流层臭氧洞中的 ClO 自由基浓度要高于其他地方数百倍, 这也导致了相比于 20 世纪 60 年代, 南极上空的臭氧总量减少了超过 40%。

作为地球大气中的微量气体之一, 臭氧主要分布在平流层, 对于地球生物生态平衡维持具有重要的作用。一方面, 臭氧层可以吸收对生物有害的紫外线, 起到滤波器的作用; 另一方面, 臭氧层可以吸收来自太阳的热能, 从而使平流层增温并维持。因此, 臭氧空洞的发现引发了全世界范围对于环境问题的关注。根据 MOLINA 等^[4]和 FRAMAN 等^[6]的研究, 臭氧浓度的减少与 ClO 自由基的含量增加有强烈的相关性, 而 ClO 自由基的直接来源为氯原子与 O₃ 的反应。因此, 全球范围内的臭氧总量减少以及南极上空臭氧空洞的“罪魁祸首”被认为是人为排放的 CFCs 物质。

CFCs 的大规模使用除了导致臭氧空洞, 还加剧了全球变暖。早在 20 世纪 70 年代, RAMANATHAN^[7]和 WANG 等^[8]在各自的研究工作中报道了 CFCs 物质对于红外辐射具有强烈的吸收作用, 可能会对气温产生一定的影响。随后, RAMANATHAN 等^[9-10]和 HANSEN 等^[11]将研究对象进一步扩展到氢氯氟烃(HCFCs)、氢氟烃(HFCs)和全氟烃(PFCs)等氟碳化合物, 并再次强调 CFCs 等物质作为红外强吸收体对于气温的影响。在他们的研究工作中曾指出, 在过去十年间, 大气环境中增加的 CFCs 物质导致的辐射力(RF)增加约占到二氧化碳排放总量的 30%~40%。

研究表明, RF 可以直接反映全球表面平均温度的变化^[12-13]。某一物质所具有的 RF 决定于其对地面长波辐射的吸收能力。CFCs 物质的红外吸收普遍集中在 500~1500 cm⁻¹, 这一范围几乎与地面的辐射光谱重叠。更为关键的是, CFCs 分子中 C—F 键的

红外吸收主要集中在 800~1200 cm⁻¹ 的大气窗口区, 即地球大气层本身对这一波数范围的红外辐射几乎没有吸收^[14]。双重作用下, 大气中 CFCs 物质所导致的地面长波辐射吸收的增加显得尤为明显。因此, CFCs 物质虽然相较于二氧化碳的排放量很小, 但是它们具有很强的温室效应, 对全球变暖有着不可忽视的作用。

在臭氧空洞和全球变暖两大环境问题驱动下, 一系列环保公约签订, 旨在避免臭氧层消耗物质(ODSs)的使用和减少温室气体的排放。在这一背景下, CFCs 替代物的开发成为世界各国关注的焦点, 也成为化工领域, 尤其是氟化工领域的研究热点之一。

在含氟的制冷剂、发泡剂、清洗剂等领域, 先后开发出 CFCs、HCFCs、HFCs 和氢氟烯烃(HFOs)共四代产品, 后三者均为 CFCs 的替代物。作为第四代产品——HFOs 的制备专利、应用专利等核心知识产权基本上都控制在美国霍尼韦尔公司、科慕公司等巨鳄手中。与发达国家相比, 中国由于科技投入、历史积累等原因原始创新能力落后, 没有形成良好的新产品开发全流程、完备的分析检测能力、上下游合作评价体系, 造成了 CFCs 替代物的核心专利均被国外公司掌握, 已对中国新一代 CFCs 替代品的开发和应用带来了严重的制约。

因此, 开发环境友好型 CFCs 替代物, 特别是布局新一代 CFCs 替代物的设计与开发, 实现 CFCs 的彻底淘汰, 对于突破国外对 HFOs 的专利保护壁垒, 实现中国“碳中和、碳达峰”的国家战略具有重要的意义。

1 CFCs 替代物的开发方法

CFCs 替代物的开发方法包括替代物的设计与确认、合成、产业化等。

CFCs 替代物的分子设计在于建立分子结构与环境、应用性能之间的构效关系。环境性能的主要评测指标〔臭氧层消耗潜能值(ODP)、全球暖化潜能值(GWP)、二次污染评估等〕, 其核心问题在于降低物质在大气中的寿命。因此, 需要建立完备可靠的测试系统平台, 研究 C≡N、C=O 及具有不同基团的分子的大气降解速率、红外吸收特性、降解路径及产物, 基于大量可靠的实验数据, 建立分子结构与环境性能的构效关系, 从而指导新一代 CFCs 替代物的开发。此外, 需同时与应用性能相结合, 在提高环境性能的同时, 保证其满足制冷、清洗、刻蚀、绝缘等领域的应用要求(见图 1)。

CFCs 替代物的合成关键是如何在分子中引入氟元素, 其面临两大难题(见图 1): 首先, 氟源是来自于氟气、HF、金属氟化物, 还是含氟砌块, 这

需要进行合成路线的科学设计; 其次, 过程催化剂的活性物种对高温、强腐蚀应用环境的耐受性, 在苛刻的反应条件下发挥其稳定的高活性, 是氟化工过程催化剂的一大挑战。

CFCs 替代物的产业化面临强放热、高腐蚀、中间产物多等问题, 通过耐腐蚀材料选型、气相连续独立循环技术、干法分离等涉及材料科学、工程科学、分离科学等领域的技术实现绿色生产工艺 (见图 1)。

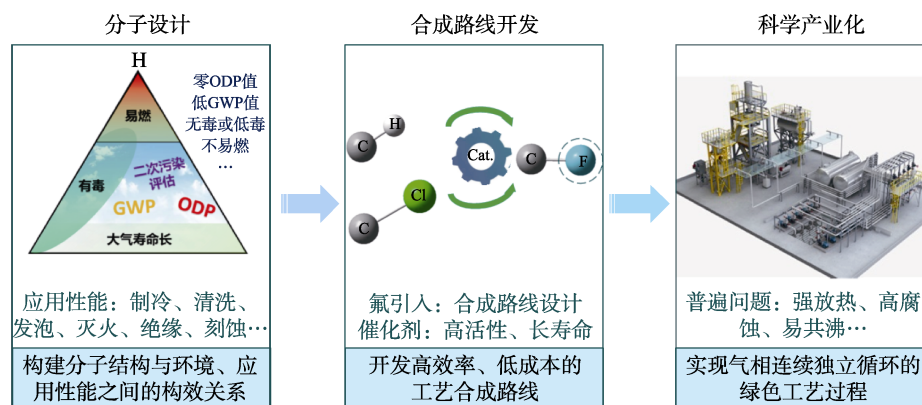


图 1 CFCs 替代物的分子设计、合成和产业化

Fig. 1 Molecular design, synthesis and industrialization of CFCs alternatives

2 CFCs 替代物的发展历程

在 CFCs 替代物的开发过程中, 必须充分考虑替代物的 ODP、GWP、易燃性、毒性、稳定性、腐蚀性等性能。在已开发的 CFCs 替代物中, 往往会含有氢、氯或氟原子。氯原子会增加替代物的脂溶性, 但同时可能会增加 ODP 和 GWP, 分子也会表现出一定的毒性; 氟原子有利于增强物质的流动性、传热性能和稳定性, 同时也会增加 GWP; 氢原子会增加替代物的蒸发潜热, 同时也会使结构不稳定, 成为易燃工质。基于此, 先后开发出的 CFCs 替代物包括 HCFCs、HFCs 和 HFOs。

2.1 CFCs

CFCs 的代表性产品主要包括 CFC-11、CFC-12、CFC-113 和 CFC-114 等 (见表 1)。其中, CFC-12 无毒、不燃, 具有良好的热稳定性和化学稳定性, 主要用作制冷剂和灭火剂, 曾广泛用于冰箱、冰柜、中央空调冷水机组等制冷领域。由表 1 可知, CFCs 的辐射能效较高, 大气寿命较长, 因此, 100 年时间尺度的全球暖化潜能值 (GWP_{100} , 其意义是: 在 100 年时间框架内, 向大气排放单位质量的温室气体所引起的温室效应, 相当于向大气排放相同温室效应的二氧化碳的质量的倍数) 较高, 一般大于 5000, 其温室效应特别显著; 而且 CFCs 对臭氧层的破坏最大, 全球已经淘汰使用。

表 1 部分 CFCs 和 HCFCs 的环境性能参数^[15]

Table 1 Environmental performance parameters of some CFCs and HCFCs^[15]

名称	化学式	大气寿命/年	ODP	辐射能效 $[W/(m^2 \cdot ppb)]$	GWP_{100}
CFC-11	$CFCl_3$	52	1	0.26	5160
CFC-12	CF_2Cl_2	102	0.73~0.81	0.32	10300
CFC-113	$CFCl_2CF_2Cl$	93	0.81~0.82	0.30	6080
CFC-114	CF_2ClCF_2Cl	189	0.50	0.31	8580
HCFC-22	CHF_2Cl	11.9	0.024~0.034	0.21	1780
HCFC-123	CF_3CHCl_2	1.3	0.01	0.15	80
HCFC-124	CF_3CHFCl	5.9	0.022	0.20	530
HCFC-141b	$CFCl_2CH_3$	9.4	0.069~0.102	0.16	800
HCFC-142b	CF_2ClCH_3	18	0.023~0.057	0.19	2070

注: 辐射能效 (Radiative Efficiency, RE) $[W/(m^2 \cdot ppb)]$ 定义为大气中单位混合比的某种物质所造成的全球单位面积的能量收支变化。在政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 和世界气象组织 (WMO) 的报告中, 通常采用 RE 作为反映某物质影响大气能量收支变化能力的指标。

2.2 HCFCs

根据 MOLINA 等^[4]的研究, CFCs 物质只有在

大气平流层才会发生紫外光照分解生成活性 Cl 原子, 进而破坏臭氧层。因此, 通过在 CFCs 分子中

引入氢原子,使其在对流层可发生降解,以减少到达平流层的数量实现降低臭氧破坏能力,这一思路指导了 HCFCs 的开发。HCFCs 的代表性产品有二氟一氯甲烷 (HCFC-22)、1,1,1-三氟二氯乙烷 (HCFC-123)、1,1,1,2-四氟一氯乙烷 (HCFC-124)、1-氟-1,1-二氯乙烷 (HCFC-141b) 和 1,1-二氟-1-氯乙烷 (HCFC-142b) 等。与 CFCs 相比,HCFCs 的 ODP 和 GWP₁₀₀ 均有很大降低^[15] (见表 1)。

在一段时间内,HCFCs 作为 CFCs 的替代物被广泛应用于制冷、发泡、清洗等领域,在一定程度上缓解了 CFCs 对臭氧层的破坏。然而,HCFCs 仍然含有 Cl 原子,无法从根本上杜绝其对臭氧层的破坏。在 2007 年前后,HCFCs 作为过渡替代品开始逐步减少使用,要求发达国家于 2020 年前,发展中国家于 2040 年前必须停止 HCFCs 的生产和使用。不过,随着环保力度的不断加强,发达国家和地区已于 2010 年前对绝大部分的 HCFCs 实现了淘汰,与此同时,发展中国家也在逐步加快 HCFCs 的淘汰进程^[16]。

2.3 HFCs

2007 年前后,随着 HCFCs 生产和使用的控制,HFCs 的应用迅速增加。由于 HFCs 与 HCFCs 在大气对流层中与 OH 自由基的反应机理大致相同,因此,它们的大气寿命并没有明显的差别^[17]。但是,HFCs 中不含 Cl 原子,不具备破坏臭氧的能力,即 ODP 为零,是目前应用最为广泛的 CFCs 替代物。

HFCs 的代表物质主要包括三氟甲烷 (HFC-23)、1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)、1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)、1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa) 等^[18]。其中,HFC-23 被广泛用作灭火剂,具有安全、清洁、低毒的特点,被认为是哈龙 1301 的理想替代品,此外,其也可用作制冷剂;HFC-134a 是国际公认的第三代制冷剂之一,是用量最大的 HFCs 制冷剂,广泛应用于车用空调、商业及工业制冷领域,同时也可用作硬塑料保温材料生产过程中的发泡剂;HFC-152a 可用作制冷剂、发泡剂、气雾剂和清洗剂,在 HFCs 中用量仅次于 HFC-134a;HFC-245fa 主要用于替代 HCFC-141b 应用于聚氨酯发泡领域,被国际社会认为是第三代环保型发泡剂。

如表 2 所示,由于 HFCs 分子中不含 Cl 原子,因此它们的 ODP 均为零。与此同时,HFCs 与 HCFCs 相比,其大气寿命、辐射能效并无明显的区别,因此,两者的 GWP₁₀₀ 并没有明显差别,大部分 HFCs 仍然具有较强的温室效应能力。与 HFCs 同一时期,氢氟醚 (HFEs) 也被开发作为与 HFCs 同一级别的 CFCs 替代物,但是 HFEs 相比于 HFCs,对于提高与 OH 自由基反应性、缩短大气寿命并无明显作用。

自 HFCs 开始,CFCs 替代物已经实现了零臭氧消耗,完成了臭氧层消耗物质 (ODSs) 的完全取代。自此,CFCs 替代物的开发思路主要针对于 GWP 的降低。

表 2 部分 HFCs 和 HFEs 的环境性能参数^[15]
Table 2 Environmental performance parameters of some HFCs and HFEs^[15]

名称	化学式	大气 寿命/年	ODP	辐射能效/ [W/(m ² ·ppb)]	GWP ₁₀₀
HFC-23	CHF ₃	228	0	0.18	12690
HFC-134a	CH ₂ FCF ₃	14	0	0.16	1360
HFC-152a	CH ₃ CHF ₂	1.6	0	0.10	148
HFC-245fa	CF ₃ CH ₂ CHF ₂	7.9	0	0.24	880
HFC-245eb	CF ₃ CHFCH ₂ F	3.2	0	0.20	290
HFE-134	CHF ₂ OCHF ₂	25.4	0	0.44	5965
HFE-236fa	CF ₃ CH ₂ OCF ₃	7.5	0	0.36	980

2.4 HFOs

随着全球变暖问题的日趋严重,世界各国对于温室气体排放的管控越来越严格。HFCs 虽然消除了其对臭氧层的破坏,但是仍存在 GWP 高,温室效应能力强的问题。研究表明^[17],HCFCs 和 HFCs 与 OH 自由基的反应方式均为夺氢反应,且其反应速率受到诱导效应的影响,即分子中氟原子越多,其反应速率越慢,导致大气寿命越长,GWP 相应越高^[19]。与此同时,氟原子数目的多少又直接影响分子的沸点、燃烧性、表面张力等理化性质,直接决定其是否能满足应用需求^[20]。因此,综合考虑应用性能和环境性能,HFCs 中氢氟原子的数目存在一个平衡点,这就意味着很难通过增加分子中氢原子数目达到增强其与 OH 自由基反应性的目的。在此背景下,碳碳双键被引入分子中,形成了氢氟烯烃 (HFOs)。ATKINSON 等^[21-22]指出,OH 自由基可与 C=C 键发生加成反应,并且其反应性明显高于 OH 自由基的夺氢反应,因此含有碳碳双键的 HFOs 的大气寿命相比 HFCs 有了明显的缩短,从而进一步降低其温室效应能力。其代表性产品包括 E-1,3,3,3-四氟丙烯 [HFO-1234ze(E)]、2,3,3,3-四氟丙烯 [HFO-1234yf] 和 E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 [HFO-1336mzz(E)] 等。

根据 WMO 的报告和现有报道数据,表 3 列出了几种代表性 HFOs 的环境性能参数。可以看出,HFOs 的大气寿命通常为几十天甚至几天。因此,其 GWP₁₀₀ 仅为 CO₂ 的几倍甚至更小。

2.4.1 HFO-1234yf

目前,HFO-1234yf 的主要合成路线见图 2。

表 3 部分 HFOs 的环境性能参数^[15,23-25]
Table 3 Environmental performance parameters of some HFOs^[15,23-25]

名称	化学式	大气寿命/天	ODP	辐射能效/[W/(m ² ·ppb)]	GWP ₁₀₀
HFO-1123	CHF=CF ₂	1.4	0	0.0019	<1
HFO-1234ze(E)	(E)-CF ₃ CH=CHF	16.4	0	0.04	7
HFO-1234ze(Z)	(Z)-CF ₃ CH=CHF	10	0	0.02	3
HFO-1234yf	CF ₃ CF=CH ₂	12	0	0.02	<1
HFO-1336mzz(E)	(E)-CF ₃ CH=CHCF ₃	67	0	0.113	7
HFO-1336mzz(Z)	(Z)-CF ₃ CH=CHCF ₃	27	0	0.069	2

注: HFO-1123 为 1,1,2-三氟乙烯。

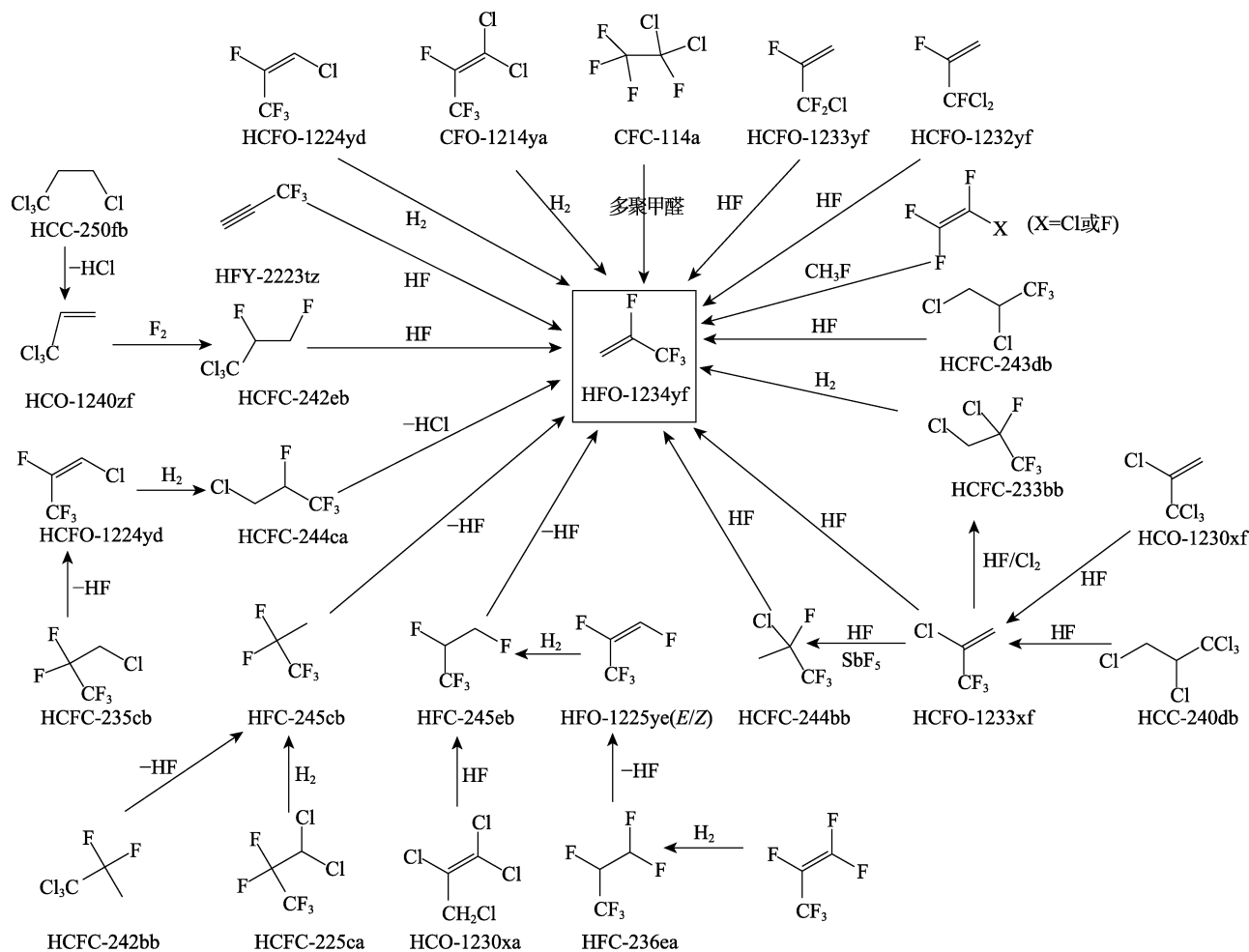


图 2 HFO-1234yf 的合成路线
Fig. 2 Synthetic routes of HFO-1234yf

其中: (1) 以 1,1,1-三氯-2,2-二氟丙烷 (HCFC-242bb) 为原料经气相氟-氯交换、脱 HF 反应的路线^[26-27], 1-氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷 (HCFC-235cb) 经脱 HF、加氢反应、脱 HCl 反应的合成路线^[27], 1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷 (HCFC-225ca) 为原料经加氢脱氯、脱 HF 反应的合成路线^[28], 1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯 (HCFO-1224yd)^[29]或 1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯 (CFO-1214ya)^[30]为原料的加氢脱氯合成路线, 1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (CFC-114a) 与多聚甲醛的偶联反应路线^[31], 以及 3-氯-2,3,3-三氟丙烯 (HCFO-1233yf)^[32]或 3,3-二氯

-2,3-二氟丙烯 (HCFO-1232yf)^[33]为原料的气相氟化反应路线, 均存在原料难以获得的缺陷; (2) 1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烷 (HCFC-243db)^[33]或 3,3,3-三氟丙炔 (HFY-2223tz)^[34]为原料的气相氟化路线, 均存在原料难以获得、产率低的不足; (3) 在五氟化锑引发剂存在下, 以四氟乙烯或三氟氯乙烯^[35-36]为原料, 与一氟甲烷 (HFC-41) 发生调聚-脱氟化氢反应的合成路线, 存在 HFO-1234yf 收率低的缺陷。(4) 以 1,1,1,3-四氯丙烷 (HCC-250fb) 为原料, 经脱氯化氢、F₂ 加成、氟-氯交换反应的合成路线^[37], 中间体依次为 3,3,3-三氯丙烯 (HCO-1240zf) 和 1,1,1-

三氯-2,3-二氟丙烷 (HCFC-242eb), 该路线存在以下缺陷: 第一步反应中采用锌粉作为脱氯化氢试剂, 锌粉是消耗型试剂, 属于间歇法工艺, 容易产生大量固废; 第二反应采用氟气直接加成, 而且是 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温, 这样不但高能耗, 而且氟气的使用存在很大的安全隐患。因此, 上述路线均不是理想的工业化路线。

(5) 以 1,1,1,2,3-五氯丙烷 (HCC-240db) 为原料, 经两步气相氟-氯交换反应, 经中间体 2-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCFO-1233xf) 合成得到 HFO-1234yf^[38]。原料 HCC-240db 可以乙烯与四氯化碳为原料经调聚反应、脱氯化氢合成得到^[39]。该路线具有原料 HCC-240db 容易制备得到、容易实现气相连续化大规模生产 HFO-1234yf 的技术优势。因此, 该路线是较理想的合成 HFO-1234yf 的路线。

在 HCFO-1233xf 的气相氟化反应中, 氟气或氧气氧化处理过的铬基催化剂比未处理过的催化剂具有更高的催化活性和更稳定的使用寿命^[40]。

(6) 以六氟丙烯为原料, 经历加氢、脱氟化氢、加氢、脱氟化氢四步气相反应, 依次经中间体 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷 (HFC-236ea)、*E/Z*-1,2,3,3,3-五氟丙烯 [(HFO-1225ye(*E/Z*))] 和 1,1,1,2,3-五氟丙烷 (HFC-245eb) 的合成路线^[41-42], 该路线存在以下优点: (a) HFO-1234yf 收率高; (b) 每一步都是气相催化反应, 容易实现连续化大规模生产; (c) 原料六氟丙烯容易获得。因此, 该路线具有工业化价值。

HFC-245eb 的脱氟化氢反应可在气相中进行, 催化剂为氟氧化铬, 其催化活性可以通过调节氟元素的含量来进行调控^[43], 结果表明, 氟元素含量越低, 其催化活性不活跃, 当催化剂中 F/Cr=0.83 (物质的量比) 时, 具有优良的催化活性。

HFC-245eb 也可在液相很温和的条件下发生反应, 可以在氘代己烷溶剂中, 氟化铝催化作用下, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生反应, HFO-1234yf 收率为 98%^[44]。

(7) 以 1,1,2,3-四氯丙烯 (HCO-1230xa) 为原料, 经气相氟化得到 1,1,1,2,3-五氟丙烷 (HFC-245eb), 然后 HFC-245eb 脱氟化氢得到 HFO-1234yf^[45]。原料 HCO-1230xa 可通过偏氯乙烯与三氯化碳的调聚反应^[46], 或者氯甲烷与四氯乙烯的调聚反应^[47] 得到。该合成路线存在原料容易获得、容易实现连续化大规模生产的优势, 是一种比较理想的工业化路线。

(8) 以 2,3,3,3-四氯丙烯 (HCO-1230xf) 为起始原料, 经气相氟-氯交换反应得到 HCFO-1233xf, HCFO-1233xf 在铬基催化剂存在下发生气相氟-氯交换反应合成 HFO-1234yf^[48-49], 该路线中第二步反应容易生成副产物 HFC-245cb, 导致目标产物 HFO-1234yf 的选择性较低、且分离困难。在此基础上开发了以下两种路线:

(8a) HCFO-1233xf 在 SbF_5 催化剂作用下,

HCFO-1233xf 与氟化氢发生液相氟化加成反应得到 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷 (HCFC-244bb); 最后, 在催化剂存在下, HCFC-244bb 发生脱氯化氢反应, 得到 HFO-1234yf^[50-51]。该合成工艺具有目标产物选择性高的优势。

高比表面积的氟化铝催化 HCFC-244bb 在很温和的液相条件下 (如 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) 发生脱氯化氢反应, HFO-1234yf 收率高达 78%^[52]; 而用于催化 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的气相反应时, HCFC-244bb 则主要发生脱 HF 反应得到 HCFO-1233xf, HCFC-244bb 转化率为 100%, HCFO-1233xf 选择性为 99%, HFO-1234yf 的选择性仅为 0.1%, 当氟化铈或氟化钡作为催化剂时, HCFC-244bb 的转化率为 50% 左右, 而 HFO-1234yf 的选择性则大于 95%^[53]。当催化剂为磷化镍时, 需要添加 H_2 辅助 HCFC-244bb 脱氯化氢^[54], 在反应过程中, H_2 吸附到磷化镍表面的活性位形成活性氢物种, 从而促进 HCFC-244bb 中 C—Cl 键断裂生成 HCl, 而活性氢物种继续进攻 HCFC-244bb 中 C—H 键断裂生成 H_2 , 因此, H_2 充当了催化剂的角色。

(8b) HCFO-1233xf 在无催化剂条件下, 与 HF、 Cl_2 发生氟氯化反应得到 2,3-二氯-1,1,1,2-四氟丙烷 (HCFC-233bb); 最后, 在 Cu/C 催化剂存在下, HCFC-233bb 与氢气发生加氢脱氯反应合成 HFO-1234yf^[55]。该工艺具有目标产物选择性高、容易分离的优势。

原料 HCO-1230xf 可以通过 1,1,1,2,3-五氯丙烷 (HCC-240db) 脱氯化氢得到^[49]。因此, 以 HCO-1230xf 为原料的氟化路线具有原料容易制备得到、容易实现连续化大规模生产的技术优势, 是一种比较理想的工业化路线。

2.4.2 HFO-1234ze(*E*)和 HFO-1234ze(*Z*)

目前, HFO-1234ze(*E*) 的主要合成路线见图 3, 其中:

(1) 以 1-氟乙烯 (HFO-1141) 与三氟碘甲烷或三氟溴甲烷调聚, 然后中间体经脱卤化氢反应得到 HFO-1234ze(*E*) 和 HFO-1234ze(*Z*)^[52]。该路线存在以下缺陷: (a) 原料三氟碘甲烷或三氟溴甲烷价格昂贵, 且难以获得; (b) 使用大量溶剂, 产生大量废液, 将严重污染环境。

(2) 1,1-二氟乙烯 (HFO-1132a) 为起始原料, 先与二碘一氟甲烷或二溴一氟甲烷发生调聚反应, 再经氟化反应、脱卤化氢反应的合成路线^[56] 存在原料二碘一氟甲烷和二溴一氟甲烷难以获得的缺陷。

(3) 3,3,3-三氟丙烯 (HFO-1243zf) 为原料的气相氟氯化路线^[57], 存在 HFO-1234ze 选择性较差的缺陷; HFO-1243zf 为起始原料先溴氟化反应、再脱溴化氢的路线^[58] 则存在第一步反应的反应温度较低 ($-30\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$)、能耗大, 而且是间歇性工艺的缺点, 难以实现连续性大规模生产。

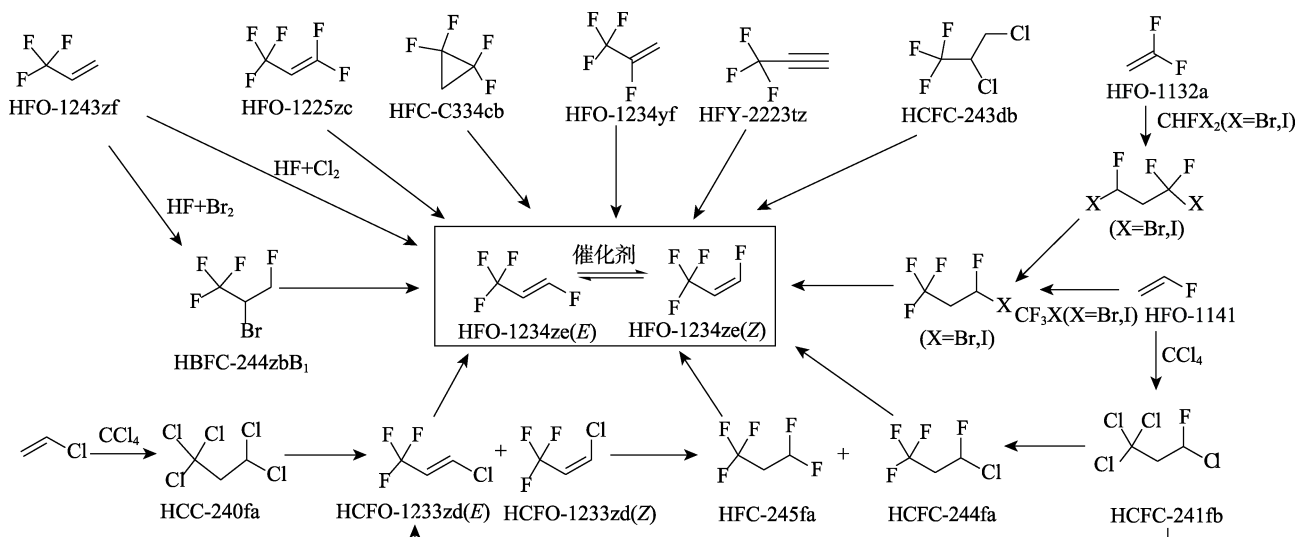


图 3 HFO-1234ze(E)和 HFO-1234ze(Z)的合成路线

Fig. 3 Synthetic routes of HFO-1234ze(E) and HFO-1234ze(Z)

(4) 以 HFY-2223tz 为原料的气相 HF 加成路线^[59-60]存在原料难以获得的不足。

(5) 以 HFO-1234yf^[61]、1,1,2,2-四氯环丙烷^[56]为原料的异构化路线存在原料难以获得的不足。

(6) 以 1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烷 (HCFC-243db) 为原料的氟-氯交换反应路线^[57]存在原料难以获得的不足。

(7) 1,1,3,3,3-五氟丙烯 (HFO-1225zc) 为原料的液相加氢脱氟路线^[62-65]存在以下不足: (a) HFO-1225zc 价格昂贵、难以获得; (b) 使用了二苯基硅烷、二异丁基氢化铝、二异丁基氢化镓等强还原剂, 操作比较苛刻, 甚至要求无水无氧的操作条件; (c) 液相工艺, 采用大量溶剂, 容易产生大量废液, 严重污染环境。

(8) 以 HFO-1141 与四氯化碳为起始原料, 经调聚反应、氟-氯交换反应 (低温 65~70 °C)、脱氯化氢反应的合成路线, 中间体依次为 1,1,1,3-四氯-3-氟丙烷 (HCFC-241fb) 和 1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷 (HCFC-244fa)^[66], 该路线具有原料易得, 容易实现大规模生产的技术优势。

(9) 以 HFO-1141 与四氯化碳为起始原料, 经调聚反应、氟-氯交换反应 (高温 281 °C)、氟-氯交换反应的合成路线, 中间体依次为 HCFC-241fb 和 E/Z-1-氯-3,3,3-三氟丙烯 [HCFO-1233zd(E/Z)]^[67], 该路线具有原料易得, 容易实现大规模生产的技术优势。

(10) 以一氯乙烯 (HCO-1140) 与四氯化碳为起始原料, 经调聚反应、两步氟-氯交换反应的合成路线^[66-69], 中间体依次为 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (HCC-240fa) 和 HCFO-1233zd(E/Z), 该路线具有原料易得, 容易实现大规模生产的技术优势。

在 HCC-240fa 或 HCFO-1233zd(E/Z) 氟-氯交换

反应中, 催化剂可以为铬基催化剂, 也可以是铈基嵌段型催化剂。SbF₅/多孔性氟化铬催化剂于 305 °C 催化 HCC-240fa 与 HF 的气相反应, HCFO-1233zd(E) 和 HCFO-1233zd(Z) 的单程收率依次为 89.8% 和 9.0%, HFC-245fa 选择性为 27.8%; SbF₅/多孔性氟化铝催化剂于 350 °C 催化 HCFO-1233zd(E/Z) 的气相氟-氯交换反应, HCFO-1233zd(E/Z) 转化率为 76.6%, HFO-1234ze(E) 的选择性为 62.2%, HFC-245fa 选择性为 27.8%^[70-71]。在该路线中, HFC-245fa 为重要的副产物, 可以进行脱氟化氢反应, 继续向 HFO-1234ze(E) 转化^[72]。研究发现, 氟化铝催化剂表面的强路易斯酸性位容易结焦导致催化剂快速失活, 通过溶胶-凝胶法制备在制备催化剂过程中形成预沉积的含碳物质, 阻塞 AlF₃ 中的强酸性位点, 从而保持催化剂的稳定性和活性^[73]。V₂O₅/MgF₂ 催化剂催化 HFC-245fa 发生脱氟化氢反应, 其反应机制包括了 MgF₂ 载体表面的缓慢脱氟化氢反应, 以及氟氧化钒表面的快速脱氟化氢反应, 其中氟氧化钒源自于脱氟化氢过程中产生的 HF 对 V₂O₅ 发生氟化反应得到。与 MgF₂ 相比, V₂O₅/MgF₂ 的催化活性增加到 5 倍 (转化率由 19.2% 上升至 95.2%)^[74]。

在上述合成 HFO-1234ze(E) 的所有路线中, 总是伴随同分异构体 HFO-1234ze(Z) 的产生。由于 HFO-1234ze(E) 热稳定性比 HFO-1234ze(Z) 更好, 在反应中生成 HFO-1234ze(E) 的速率常数比 HFO-1234ze(Z) 更大^[75]。因此, 在上述合成路线中, HFO-1234ze(E) 的选择性往往高于 HFO-1234ze(Z)。目前, HFO-1234ze(Z) 主要通过 HFO-1234ze(E) 的异构化反应合成得到 (见图 3), 催化剂可以是铈基嵌段催化剂^[76]、氧化铝^[77]等。当催化剂为氧化铝时, 在 200 h 内, HFO-1234ze(Z) 的选择性维持在 97%~99%^[77]。该路线具有选择性高、易于实现连续化大规模生产的优势。

2.4.3 HFO-1336mzz(E)和 HFO-1336mzz(Z)

目前, HFO-1336mzz(E)的主要合成路线见图 4, 其中:

(1)以以 1,1,1-三氯-2,2,2-三氟乙烷(CFC-113a)为起始原料经氢气氛围下的气相偶联、气相选择性加氢脱氯反应合成 HFO-1336mzz(E)的路线^[78], 其中间体制为 2,3-二氯六氟-2-丁烯, 两步反应的催化剂依次为 Ru/SiC、Pd/Cu/C, 具有副产物太多、目标产物选择性较差(50%左右)的缺陷。采用氮磷修饰的双金属催化剂可将两步反应的选择性提升至 95%以上^[79]。然而, CFC-113a 在内的三氟三氯乙烷同分异构体进入《中国受控消耗臭氧层物质清单》, 从 2024 年起将严禁使用。

(2)以四氟丁三烯或四氯丁三烯为起始原料, 经气相氟化反应合成 HFO-1336mzz(E)的路线^[80], 具有路线简短、合成效率高的特点, 存在原料不易得的不足。

(3)以三氯乙烯(HCO-1120)为起始原料, 经液相调聚、液相氟化、液相脱氯化氢反应合成 HFO-1336mzz(E)的路线^[81], 其中间体依次是 1,1,2,4,4-五氯-1,3-丁二烯(HCO-2320az)、2-氯

-1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(HCFC-346mdf)。第一步反应的引发剂为铁或三氯化铁, 助剂为五氯乙烷, 转化率约 30%, HCO-2320az 选择性约 85%; 后两步反应相对应的转化率和选择性均接近 100%。该路线的主要缺点在于中间体 HCO-2320az 的收率太低。

(4)以乙烯和四氯化碳为起始原料, 经调聚、脱氯化氢、调聚、气相氟-氯交换反应合成 HFO-1336mzz(E)的路线^[82], 其中间体依次为 HCC-250fb、HCO-1240zf、1,1,1,2,4,4,4-七氯丁烷(HCC-340jdf)。该路线具有原料易得、合成效率较高的优势。

(5)以 HFO-1243zf 和四氯化碳为原料, 经调聚、气相氟-氯交换反应合成 HFO-1336mzz(E)的路线^[83], 其中间体为 1,1,1,3-四氯-4,4,4-三氟丁烷(HCFC-343jfd)。该路线具有原料易得、路线简短、合成效率高的优势。

(6)以 HFO-1336mzz(Z)为原料的气相异构化反应路线^[84], 该路线不但原料容易制备、转化率高, 而且反应过程容易控制, 易实现 HFO-1336mzz(E)的连续化大规模生产。

另外, HFO-1336mzz(Z)的主要合成路线见图 4, 其中:

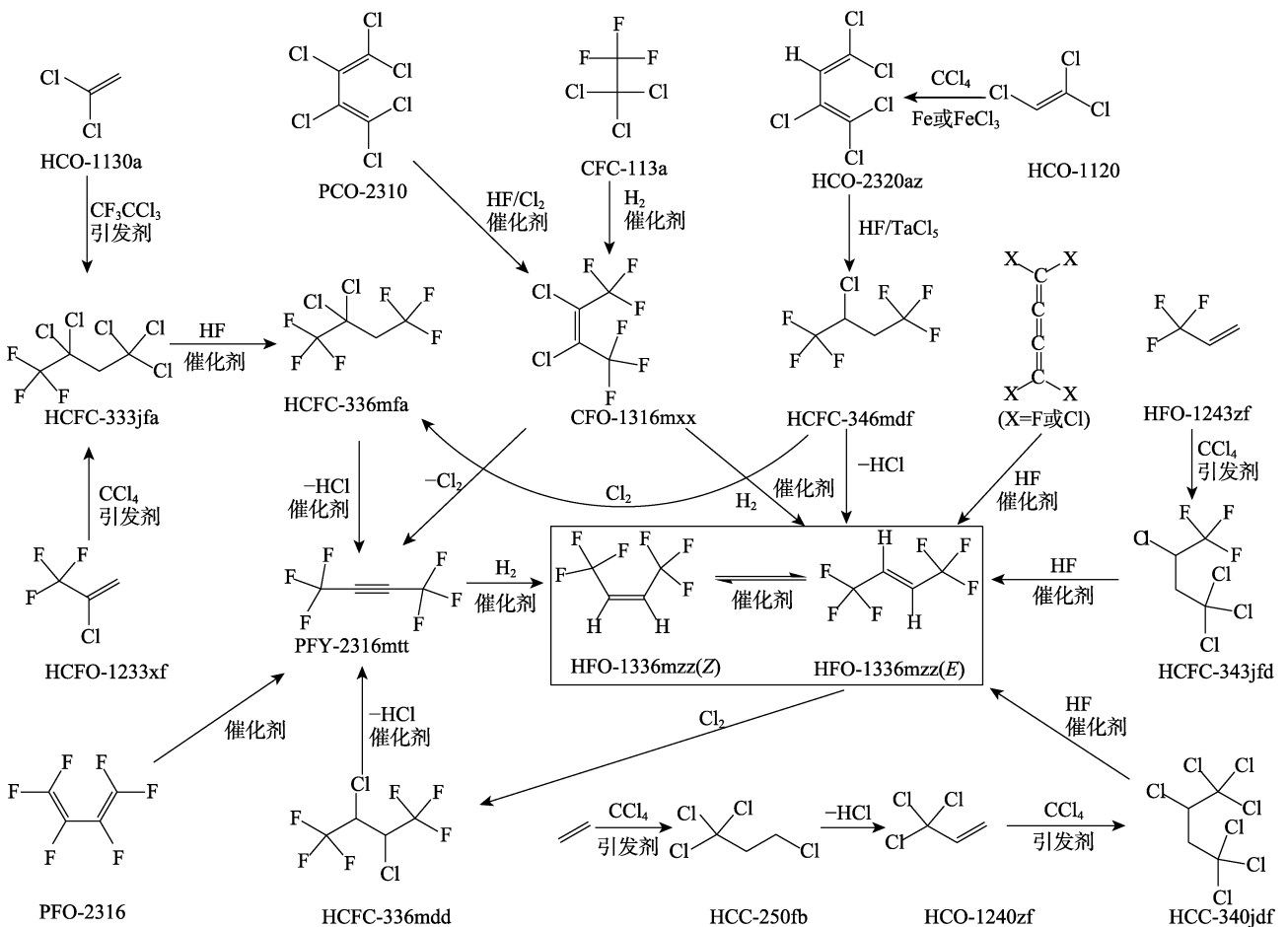


图 4 HFO-1336mzz(E)和 HFO-1336mzz(Z)的合成路线
Fig. 4 Synthetic routes of HFO-1336mzz(E) and HFO-1336mzz(Z)

(1) 以六氟丁二烯 (PFO-2316) 为起始原料, 经气相异构化、气相选择性加氢反应合成 HFO-1336mzz(Z) 的路线^[85], 其中间体为六氟-2-丁炔 (PFY-2316mtt)。该路线存在原料 PFO-2316 价格昂贵、难以获得的缺陷。

(2) 以 HCO-1120 为起始原料, 经液相调聚、液相氟化得到中间体 HCFC-346mdf, HCFC-346mdf 可通过以下两种途径合成得到 HFO-1336mzz(Z):

(2a) HCFC-346mdf 经气相氯化、液相脱氯化氢、气相选择性加氢反应合成 HFO-1336mzz(Z)^[86], 其中间体依次是 2,2-二氯-1,1,1,4,4,4-六氟丁烷 (HCFC-336mfa) 和 PFY-2316mtt。该路线由于 HCO-2320az 的合成效率很低、多步的液相反应容易带来大量液废的环境难题, 因此不是合成 HFO-1336mzz(Z) 的理想路线。

(2b) HCFC-346mdf 经液相脱氯化氢反应、氯化反应、脱氯化氢反应、气相选择性加氢反应合成 HFO-1336mzz(Z)^[81], 其中间体依次是 HFO-1336mzz(E)、2,3-二氯-1,1,1,4,4,4-六氟丁烷 (HCFC-336mdd) 和 PFY-2316mtt。该路线的主要缺点在于中间体 HCO-2320az 的收率太低。

(3) 以六氯丁二烯 (PCO-2310) 为起始原料, 经气相氟氯化反应、脱双氯反应、气相选择性加氢反应合成 HFO-1336mzz(Z) 的路线^[87], 其中间体依次为 2,3-二氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (CFO-1316mxx) 和 PFY-2316mtt。该路线具有合成效率高、目标产物选择性高、易于实现连续化大规模生产的优势。

(4) 以 HCFO-1233xf 为起始原料, 经液相调聚反应、气相氟-氯交换反应、液相脱氯化氢、气相选择性加氢反应合成 HFO-1336mzz(Z) 的路线^[88], 其中间体依次为 1,1,1,3,3-五氯-4,4,4-三氟丁烷 (HCFC-333jfa)、HCFC-336mfa 和 PFY-2316mtt, HCFC-333jfa 还可以通过 1,1-二氯乙烯 (HCO-1130a) 与 CFC-113a 的液相调聚反应合成得到。该路线具有合成效率高、目标产物选择性高、易于实现连续化大规模生产的优势。

其中, HCFC-336mfa 的脱氯化氢反应主要是以四丁基硫酸氢铵、三辛基甲基氯化铵或者四丁基溴化铵作为相转移催化剂^[89], 在氢氧化钠水溶液中进行, 在温和的反应条件下实现 HCFC-336mfa 向 PFY-2316mtt 的高效转化。

(5) 以 HFO-1336mzz(E) 为原料的异构化路线, 氟氧化铬为催化剂, 反应温度 250 °C, 接触时间为 44 s, HFO-1336mzz(E) 转化率为 62.0%, HFO-1336mzz(Z) 选择性为 98.4%^[82,90-91]。催化剂为氟氯化铝时, 反应温度 250 °C, 接触时间为 30 s, HFO-1336mzz(E) 转化率为 67.4%, HFO-1336mzz(Z) 选择性为 99.9%^[92]。

该异构化路线具有原料易于合成得到、目标产物产率高、易于实现气相连续化生产的优势。

3 CFCs 替代物的未来发展趋势

CFCs 替代物发展至今, 主要存在以下问题:

(1) HFOs 在某些特殊领域还不能完全满足行业使用的性能需求。

HFOs 在制冷、发泡领域已展现出优异的应用性能, 然而 HFOs 在清洗领域的应用仍然存在着明显的制约; 此外, HFOs 大多具有一定的可燃性^[93], 其阻燃效果欠佳, 难以满足灭火剂的技术要求; HFOs 容易发生闪络, 不能满足电力绝缘的要求^[94]; HFOs 的介电常数比较大, 绝缘性能较差, 不能满足数据中心用的浸没式冷却液的技术指标要求^[95]。

(2) HFOs 存在二次污染的风险。

随着对 CFCs 替代物环境性能研究的不断深入, 发现具有三氟甲基基团的 HFOs 在降解过程中时常伴随着三氟乙酸 (TFA) 等环境有害的产物生成, 当大规模应用后, 由于其极短的大气寿命, 在局部地区存在造成二次污染的可能性^[17]。

(3) HFOs 的核心专利主要被发达国家所控制。

以 HFO-1234yf 为例, 美国霍尼韦尔、杜邦和法国阿科玛三家专利占到了全球 HFO-1234yf 应用专利的 70%。其中, 霍尼韦尔的应用专利覆盖了制冷剂、发泡剂、气雾剂、推进剂、溶剂和灭火剂等领域^[96], 而阿科玛的应用专利则主要集中在汽车空调系统的应用^[97]。总之, 以 HFO-1234yf 为代表的 HFOs 核心专利被发达国家所控制, 国内则很少触及到核心专利而沦为国外 HFOs 的代工厂。

基于上述问题, CFCs 替代物的未来发展有如下特点:

(1) 应用开发精细化、精确化, 满足特殊领域不同的使用需求。

目前, 开发出清洗剂 HCFC-141b 的替代物为 1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷和 HCFO-1233zd(Z); 灭火剂 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea) 的替代物为三氟碘甲烷和五氟乙基全氟异丙基酮; 开发出绝缘介质 SF₆ 的替代物为七氟异丁腈和三氟甲基全氟异丙基酮; 浸没式冷却液全氟胺和全氟聚醚的替代物为全氟烯烃; 刻蚀剂四氟甲烷、六氟乙烷、全氟环丁烷等的替代物为三氟碘甲烷、PFO-2316 和八氟环戊烯。上述替代物均不属于 HFOs, 但很好地满足了 CFCs 替代物在清洗、灭火、刻蚀、电力绝缘、浸没式冷却液等领域的使用需求。

(2) 开展新一代 CFCs 替代物的设计与开发。

研究表明, 1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷等系列五元环氟化物在大气中的主要降解产物为碳酰氟、乙二酰氟、

六氟戊二酰氟、CO、CO₂ 和 H₂O，其中，COF₂、F(O)CC(O)F 和 F(O)CCF₂CF₂CF₂C(O)F 在大气中均可快速降解除去，不会造成明显的二次污染^[98]。五元环氟化物被认为是与 HFOs 同一层级的 CFCs 替代物^[99]。上述研究为下一代 CFCs 替代物的开发提供了很好的借鉴作用。

杂原子氟化物（杂原子可以是 N、S、O、I 等）和含氟炔烃的 ODP 为零，GWP 很低，大多属于高附加值的精细氟化工品，如七氟异丁腈、碳酰氟、三氟碘甲烷、三氟甲基全氟异丙基酮、全氟磺酰氟、HFY-2223tz 等，被认为是新一代 CFCs 替代物^[97,100]。其中，七氟异丁腈降解产物不会对环境造成显著的二次污染^[98]。

以制冷剂分子设计与开发为例，首先，基于以下因素考虑：（a）碳原子数量一般≤4；（b）氟元素有利于增加制冷剂的导热系数、流动性能、热稳定性等性能；（c）引入 N、S、O、I 等杂原子可以提高分子与大气中 OH 自由基的反应活性，增加制冷剂候选物的环境友好性能。综合上述因素，设计出 N≡SF₃、CF₃I、FN=SF₄、CF₂=N—CF₃、CF₂=NF、(CF₃)₂CFC≡N 等杂原子氟化物作为新一代 CFCs 替代物的候选物。其次，将上述候选物进行 GWP 评价、燃烧特性研究和毒理特性研究，从而为该含氟材料是否可以研制提供判断依据。最后，对上述候选物的制冷性能进行综合评价，例如：临界温度、临界压力、泡点温度、滑移温度、能效比（COP）、容积制冷量（VCC）等，从而筛选和确立新一代 CFCs 替代物。

（3）开发绿色、高效合成路线和安全、环保的过程催化剂。

设计安全、绿色、环保、连续的合成新型 CFCs 替代物的合成路线是一项极为困难的挑战。例如，N≡SF₃ 被认为是电力绝缘用 SF₆ 的替代物之一，但其合成路线难以突破^[94]，成为其应用进程中的关键阻碍。

CFCs 替代物的合成制备方法主要包括直接卤化、氟-氯交换、氯氟化反应、氯-氟交换、氟化氢加成反应、卤加成反应、氢加成反应、加氢脱卤、调聚反应、脱卤化氢、脱卤反应和异构化反应等数十种基本的制备方法。这些方法是设计和选择 CFCs 替代物的合成路线的基础。其最终合成路线往往是上述基本制备方法的组合。

对某个具体的 CFCs 替代物的合成路线进行设计和选择，往往需要考虑以下几点：

（a）设计的合成路线必须具备一定的创新性和新颖性，具有申请独立知识产权保护的可能；

（b）原料必须廉价、安全且容易获得；

（c）合成条件的安全性必须在实验者的掌控能力之内；

（d）CFCs 替代物开发的可能科研经费必须在自己团队的承受范围之内；

（e）工艺过程中的分离纯化必须容易获得纯品；

（f）从环保、产能、成本等角度，综合评估设计的合成路线需满足以下条件：不仅仅适合于实验室制备，也适合于大规模工业化生产；

（g）评估产品的现在市场需求或者潜在的市场需求。

总之，开发具有独立知识产权、原料易得、工艺过程安全、且适合于大规模工业化生产的 CFCs 替代物合成路线，是氟化学、氟化工研究与应用领域的科研工作者的一个重要目标之一。

（4）开展 CFCs 替代物的应用研究。

首先，开展新一代 CFCs 替代物之间混合工质的配方研究，从而在新型 CFCs 替代物的开发和应用上独占鳌头。

其次，全面开展杂原子氟化物的用途，例如：制冷、清洗、发泡、传热、绝缘、灭火、电子刻蚀等领域的应用研究。

4 结束语与展望

通过研究 CFCs 替代物的开发方法、发展现状，鉴于 HFOs 存在二次污染和易燃的风险，以及 HFOs 难以满足清洗、灭火、刻蚀、电力绝缘、浸没式冷却液等领域的使用需求，同时考虑到 HFOs 的核心专利被国外发达国家所掌控，因此有必要开发新一代 CFCs 替代物，从分子设计、替代物筛选合成到产业化的每一个细节，坚持绿色、环保、高效的原则，同时坚持具体领域具体分析，有效突破国外对 HFOs 的专利保护壁垒，实现诸多领域 CFCs 的精准替代，为实现 CFCs 的全面替代提供技术基础，这是今后 CFCs 替代物领域的研究热点和重点。

CFCs 替代物的提前布局 and 开发，将推动氟化工形成新的历史跨越，对促进中国氟化工及相关产业的转型、带动诸多相关传统产业和新兴产业的发展，具有重要的战略意义。

参考文献：

- [1] LOVELOCK J E. Atmospheric fluorine compounds as indicators of air movements[J]. Nature, 1971, 230: 379-379.
- [2] LOVELOCK J E, MAGGS R J, WADE R J. Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic[J]. Nature, 1973, 241: 194-196.
- [3] SU C W, GOLDBERG E D. Chlorofluorocarbons in the atmosphere[J]. Nature, 1973, 245: 27.
- [4] MOLINA M J, ROWLAND F S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone[J]. Nature, 1974, 249: 810-812.

- [5] MCELROY M B, WOFYSY S C, PENNER J E, *et al.* Atmospheric ozone: Possible impact of stratospheric aviation[J]. *Journal of Atmospheric Science*, 1974, 31(1): 287-304.
- [6] FARMAN J C, GARDINER B G, SHANKLIN J D. Large losses of ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction[J]. *Nature*, 1985, 315: 207-210.
- [7] RAMANATHAN V. Greenhouse effect due to chlorofluorocarbons-Climatic implications[J]. *Science*, 1975, 190(4209): 50-51.
- [8] WANG W C, YUNG Y L, LACIS A A, *et al.* Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace gases[J]. *Science*, 1976, 194(4266): 685-690.
- [9] RAMANATHAN V, CICERONE R J, SINGH H B, *et al.* Trace gas trends and their potential role in climate change[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1985, 90: 5547-5566.
- [10] RAMANATHAN V. Climate-chemical interactions and effects of changing atmospheric trace gases[J]. *Reviews of Geophysics*, 1987, 25(7): 1441-1482.
- [11] HANSEN J, LACIS A, PRATHER M. Greenhouse effect of chlorofluorocarbons and other trace gases[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1989, 94(D13): 16417-16421.
- [12] HANSEN J, SATO M, RUEDY R, *et al.* Efficacy of climate forcing[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110: D18104.
- [13] FUGLESTVEDT J S, SHINE K P, BERNTSEN T, *et al.* Transport impacts on atmosphere and climate: Metrics[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(37): 4648-4677.
- [14] PINNOCK S, HURLEY M D, SHINE K P, *et al.* Radiative forcing of climate by hydrochlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100(D11): 23227-23238.
- [15] ENGLE A, RIGBY M, BURKHOLDER J B, *et al.* WMO (World Meteorological Organization), scientific assessment of ozone depletion: 2018, global ozone research and monitoring project-report No.58, 588 pp[R]. Geneva, Switzerland, 2018.
- [16] WANG D F (王大枋). Present status and development of ODS substitutes at home and abroad[J]. *Chemical Production and Technology (化工生产与技术)*, 2006, 13(4): 1-3.
- [17] BURKHOLDER J B, COX R A, RAVISHANKARA A R. Atmospheric degradation of ozone depletion substances, their substitutes, and related species [J]. *Chemical Review*, 2015, 115: 3704-3759.
- [18] YAMABE (山边正显), MATSUO H (松尾仁). Research and development of fluorine-containing materials[M]. WEN J X (闻建勋), WEN Y Q (闻宇清). 译. Shanghai: East China University of Science and Technology Press (华东理工大学出版社), 2003: 6-54.
- [19] CALVER J G, DERWENT R G, ORLANDO J J, *et al.* Mechanisms of atmospheric oxidation of the alkanes[M]. New York: Oxford University Press, 2008:15-62.
- [20] HU W (胡伟). Fluorine chemical production technology[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2009: 225-254.
- [21] ATKINSON R. Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1997, 26: 215-290.
- [22] ATKINSON R, AREY J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds[J]. *Chemical Review*, 2003, 103: 4605-4638.
- [23] KONSTANTINOS K. HFO-133fmzz-Z: High temperature chemical stability and use as a working fluid in organic rankine cycles[R]. Wilmington: DuPont Fluorochemicals R&D, 2014.
- [24] ZHANG N, CHEN L, MIZUKADO J, *et al.* Rate constants for the gas-phase reactions of (Z)- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ and (E)- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ with OH radicals at 253-328 K[J]. *Chemical Physics Letters*, 2015, 621: 78-84.
- [25] ØSTERSTRØM F F, ANDERSON S T, SØLLING T I, *et al.* Atmospheric chemistry of Z- and E- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19: 735-750.
- [26] RAUSCH D A. Preparation of 2,3,3,3-tetrafluoropropene: US2996555A[P]. 1961-08-15.
- [27] NAPPA M J, RAO M V N, SIEVERT A C. Process for producing and compositions comprising 2,3,3,3-tetrafluoropropene and/or 1,2,3,3-tetrafluoropropene: WO2008054780A2[P]. 2008-05-08.
- [28] RAO M V N, SIEVERT A C. Process for producing 2,3,3,3-tetrafluoropropene: WO2008060614A2[P]. 2008-05-22.
- [29] ISHIKAWA T, TERADA J. Process for producing 2,3,3,3-tetrafluoropropene: WO200935130A2[P]. 2009-03-19.
- [30] KANDA M, KAWAGUCHI S, TERAZONO S. Process for producing hydrofluoroolefin: US2017158587A1[P]. 2017-06-08.
- [31] BOIKO V N, FILATO V A A, NAPPA M J, *et al.* Synthesis of hydrofluoroalkanol and hydrofluoroalkenes: US2009143604A1[P]. 2009-06-04.
- [32] NOSE M, SUGIYAMA A, SUZUKI A. Process for preparing fluorine-containing propene by gas phase: WO2010013577A1[P]. 2010-02-04.
- [33] MCGUINNESS C, SHARRATT A P, SMITH J W. Process: WO2009125201A2[P]. 2009-10-15.
- [34] KOMATSU Y, NOSE M, SHIBANUMA T. Process for preparing 2,3,3,3-tetrafluoropropene: WO2010050373A2[P]. 2010-05-06.
- [35] KOMATSU Y, SHIBANUMA T, SUGIYAMA A. Process for producing fluorine-containing propene compounds: WO2010001768A1[P]. 2010-01-07.
- [36] VAN D P M. Process for preparation of 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf): US2009253946A1[P]. 2009-10-08.
- [37] GENG W L (耿为利), WANG Z L (王宗令), WU Q (吴庆), *et al.* A method of synthesizing 2,3,3,3-tetrafluoropropene: CN106380369[P]. 2017-02-08.
- [38] CHAKI T, KARUBE D. Method for producing 2,3,3,3-tetrafluoropropene: US2017233315A1[P]. 2017-08-17.
- [39] HU R Z (胡儒柱). Research and development of a next generation environment-friendly refrigerant 2,3,3,3-tetrafluoropropene with zero ODP value and low GWP value[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology (北京理工大学), 2016.
- [40] HU R Z, ZHANG C P, QING F Y, *et al.* Synthesis of 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene via vapor-phase catalytic fluorination in the presence of Cr-based catalyst[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2016, 185: 187-190.
- [41] CERRI G, CHIU Y, COTTRELL S A. Process for the manufacture of fluorinated olefins: US2009234165A1[P]. 2009-09-17.
- [42] NAPPA M J, RAO M V N, SIEVERT A C. Process to manufacture 2,3,3,3-tetrafluoropropene: WO2008030440A2[P]. 2008-03-13.
- [43] LIM S, KIM M S, CHOI J W, *et al.* Catalytic dehydrofluorination of 1,1,1,2,3-pentafluoropropane (HFC-245eb) to 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf) using *in-situ* fluorinated chromium oxyfluoride catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2017, 293-294: 42-48.
- [44] KERVAREC M C, BRAUN T, AHRENS M, *et al.* Activation of pentafluoropropane isomers at a nanoscopic aluminum chlorofluoride: Hydrodefluorination versus dehydrofluorination[J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2020, 16: 2623-2635.
- [45] BORTZ C, CANTLON C L, JOHNSON R C, *et al.* Process for synthesis of fluorinated olefins: US2009099396A1[P]. 2009-04-16.
- [46] GRANDBOIS M L, MURDOCH B, MEYER M M. Process for the production of chlorinated propenes: US2016009615A1[P]. 2016-01-14.
- [47] KRUPER J W, TIRTOWIDJOJO M M, HIRSEKORN K F, *et al.* Process for the production of chlorinated and/or fluorinated propenes: US2011178343A1[P]. 2011-07-21.
- [48] NOSE M, SUZUKI A, YAMASHITA T. Process for preparation of 2,3,3,3-tetrafluoropropene: WO2010123154 A2[P]. 2010-10-28.
- [49] NOSE M, SUZUKI A, YAMASHITA T, *et al.* Process for preparing 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene: US2012022303A1[P]. 2012-01-26.
- [50] JOHNSON R C, MERKEL D C, TUNG H S. Method for producing fluorinated organic compounds: US2009030247A1[P]. 2009-01-29.
- [51] BEKTESEVIC S, JOHNSON R C, MERKEL D C, *et al.* Integrated process to produce 2,3,3,3-tetrafluoropropene: EP2103587A2[P]. 2009-09-23.
- [52] KERVARECA M C, MARSHALL C P, BRAUN T. Selective dehydrofluorination of 2-chloro-1,1,1,2-tetrafluoropropane (HCFC-244bb) to 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene (HFO-1233xf) using nanoscopic aluminum fluoride catalysts at mild conditions[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019, 221: 61-65.
- [53] TEINZ K, MANUEL S R, CHEN B B, *et al.* Catalytic formation of 2,3,3,3-tetrafluoropropene from 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene at fluorinated chromia: A study of reaction pathways[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165: 200-208.

- [54] TIAN S, MAO W, SUN P F, *et al.* Breakthrough synthesis of 2,3,3,3-tetrafluoropropene *via* hydrogen-assisted selective dehydrochlorination of 1,1,1,2-tetrafluoro-2-chloropropane over nickel phosphides[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 391: 366-377.
- [55] SUN X H. Compositions and methods for synthesis of 2,3-dichloro-1,1,1,2-tetrafluoropropane and 2,3,3,3-tetrafluoropropene: WO2021003207A2[P]. 2021-01-07.
- [56] MUKHOPADHYAY S S M, NAIR H K, TUNG H S, *et al.* Processes for synthesis of 1,3,3,3-tetrafluoropropene: US2005245773A1[P]. 2005-11-03.
- [57] MAHLER B A, NAPPA M J. Compositions: EP2634165A2[P]. 2013-09-04.
- [58] MUKHOPADHYAY S S M, NAIR H K, TUNG H S, *et al.* Processes for synthesis of 1,3,3,3-tetrafluoropropene and 2,3,3,3-tetrafluoropropene: WO2005108334A1[P]. 2005-11-17.
- [59] KOMATSU Y, NOSE M, SHIBANUMA T, *et al.* Processes for preparing 2,3,3,3-Tetrafluoropropene and 1,3,3,3-tetrafluoropropene: WO2010016401A2[P]. 2010-02-11.
- [60] KOMATSU Y, NOSE M, SHIBANUMA T, *et al.* Processes for preparing 2,3,3,3-tetrafluoropropene: WO2010050373A2[P]. 2010-05-06.
- [61] NAPPA M J. Catalytic isomerization of 2,3,3,3-tetrafluoropropene: US2013253234A1[P]. 2013-09-26.
- [62] KUHNEL M F, LENTZ D. Titanium-catalyzed C—F activation of fluoroalkenes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49: 2933-2936.
- [63] JAEGER A D, EHM C, LENTZ D. Organocatalytic C—F bond activation with alanes[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2018, 24(26): 6769-6777.
- [64] JAEGER A D, LENTZ D. Rare earth metal catalyzed C—F bond activation[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2018, 644(21): 1229-1233.
- [65] JAEGER A D, WALTER R, EHM C, *et al.* Gallium hydrides and O/N-donors as tunable systems in C—F bond activation[J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2018, 13(19): 2908-2915.
- [66] NAIR H K, NALEWAJEK D, POSS A J, *et al.* Process for 1,3,3,3-Tetrafluoropropene: WO2013122822A1[P]. 2013-08-22.
- [67] NOSE M, SUGIYAMA A, YAMASHITA T. Process for preparing fluorine-containing propenes containing 2,3,3,3-tetrafluoropropene and 1,3,3,3-tetrafluoropropene: WO2010101198A1[P]. 2010-09-10.
- [68] NAKAMURA N, OKAMOTO S. Method for manufacturing (*E*)-1,3,3,3-Tetrafluoropropene: JP2015120669A[P]. 2015-07-02.
- [69] JIA X Q (贾晓卿), ZHANG N (张妮), DONG L (董利), *et al.* Preparation method of *E*-1-halogen-3,3,3-trifluoropropene: CN112723985B[P]. 2021-07-09.
- [70] YANG H E, QUAN H D, TAMURA M, *et al.* Investigation into antimony pentafluoride-based catalyst in preparing organo-fluorine compounds[P]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 233: 99-104.
- [71] QUAN H D, YANG H E, TAMURA M, *et al.* Preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) by using a SbF₅-attached catalyst[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2007, 128: 190-195.
- [72] BRADLEY D E, DEMMIN T R, HARIDASON N K. Process for producing fluoroolefins: WO03027051A1[P]. 2003-04-03.
- [73] FANG X X, WANG Y, JIA W Z, *et al.* Dehydrofluorination of 1, 1, 1, 3, 3-pentafluoropropane over C-AlF₃ composite catalysts: Improved catalyst stability by the presence of pre-deposited carbon[J]. *Applied Catalysis A, General*, 2019, 576: 39-46.
- [74] SONG J D, SONG T Y, ZHANG T T, *et al.* High performance V₂O₅/MgF₂ catalysts for gas-phase dehydrofluorination of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane: Support-induced evolution of new active sites[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 364: 271-281.
- [75] REN Y Y, LV F N, QING F Y, *et al.* A structural, mechanistic, and kinetic study of the dehydrofluorination of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane in the absence of catalyst[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2021, 249: 109722.
- [76] JIA X Q (贾晓卿), ZHANG N (张妮), DONG L (董利), *et al.* Preparation method of *Z*-1-halogen-3,3,3-trifluoropropene: CN112723983B[P]. 2021-07-16.
- [77] ZHANG D, ZHANG J J, SUN D N. Synthesis of *cis*-1,3,3,3-tetrafluoropropene by catalytic isomerization of *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropene over alumina catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 606: 117800.
- [78] BALDYCHEV I S, BRANDSTADTER S M, CHEUNG P, *et al.* Integrated process for the production of *Z*-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene: US9758452B2[P]. 2017-9-12.
- [79] LIU W C, LI L, MA C F, *et al.* Nitrogen-phosphorus-modified granular carbon-supported bimetallic catalyst, preparation method therefor and use thereof: WO2021104437A1[P]. 2021-06-03.
- [80] ZHANG C P (张呈平), ZHANG N (张妮), QING F Y (庆飞要), *et al.* Method for preparing *E*-1, 1, 1, 4, 4, 4-hexafluoro-2-butene by gas phase fluorination: CN112723981B[P]. 2021-07-16.
- [81] PENG S, SIEVERT A C. Processes for producing *Z*-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ene and intermediates for producing same: WO2020206335A1[P]. 2020-10-08.
- [82] TUNG H S, WANG H Y. Process for the manufacture of hexafluoro-2-butene: US08426655B2 [P]. 2013-4-23.
- [83] PENG S, PETROV V A. Process and intermediates for preparing 1,1,3-trichloro-4,4,4-trifluorobut-1-ene and (*E*)-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ene: WO2019113052A1[P]. 2019-6-13.
- [84] ZHANG C P (张呈平), DONG L (董利), ZHANG N (张妮), *et al.* The preparation method of *E*-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene: CN108727155B[P]. 2021-01-01.
- [85] QUAN H D, TAMURA M, MIZUKADO J, *et al.* Method for producing a fluorocompound: US20130158304A1[P]. 2013-6-20.
- [86] PENG S, SIEVERT A C. Processes for producing *Z*-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ene and intermediates for producing same: WO2020206322A1[P]. 2020-10-08.
- [87] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* The preparation method of *Z*-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene: CN106008147B[P]. 2018-11-02.
- [88] PENG S. Process to produce (*Z*)-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene and intermediates: WO2021178507A1[P]. 2021-09-10.
- [89] PENG S, NAPPA M J. Dehydrochlorination of chlorinated reactants to produce 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butyne: WO2014052695A1[P]. 2014-04-03.
- [90] MCGUINNESS C E, ANDREW P, SHARRATT A P. Process for the isomerisation of C3-7 (hydro)(halo)fluoroalkenes: US10179754B2 [P]. 2019-1-15.
- [91] HU Q X (胡淇翔), WANG X D (王晓东), XU Q R (徐庆瑞), *et al.* Gas-phase continuous synthesis method of *cis*-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene: CN110590496A[P]. 2019-12-20.
- [92] ZHANG C P (张呈平), GUO Q (郭勤), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Method for preparing *Z*-1-*R*-3,3,3-trifluoropropene by gas-phase isomerization using isomerization catalyst: CN112811975B[P]. 2021-07-30.
- [93] RUSSELL M H, HOOGEWEG G, WEBSTER E M, *et al.* TFA from HFO-1234yf: Accumulation and aquatic risk in terminal water bodies[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2012, 31(9): 1957-1965.
- [94] ZHANG C P (张呈平), GUO Q (郭勤), QUAN H D (权恒道). Past, present and future of SF₆ substitutes for power insulation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(5): 882-891.
- [95] ZHANG C P (张呈平), GUO Q (郭勤), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Research progress of immersion coolant for data centers[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2184-2195.
- [96] SINGH R R, PHAM H T, WILSON D P, *et al.* Compositions containing fluorine substituted olefins: WO2007002625A2[P]. 2007-01-04.
- [97] RACHED W. Method of heating and/or air conditioning of a vehicle: WO2010061084A1[P]. 2010-06-03.
- [98] GUO Q (郭勤). Study on atmospheric chemistry and development strategy of novel fluorine-containing substituents[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology (北京科技大学), 2021.
- [99] ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Synthesis and application of five-membered ring fluoride[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2020, 71(9): 3963-3978.
- [100] CHEN H Y (陈鸿应). The fifth substitute production line of Yuji chlorofluorocarbons settled in Quanzhou, Fujian[N]. *China Chemical Industry News (中国化工报)*, 2022/10/28.