

综述

环保型替代物：1-氯-3,3,3-三氟丙烯的合成与应用

权恒道¹, 冯仕为¹, 贾晓卿², 庆飞要², 张呈平^{2*}

(1. 北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081; 2. 北京宇极科技发展有限公司, 北京 100081)

摘要: 1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCFO-1233zd) 分子中含有的碳碳双键使其在大气中的生命周期极短, 全球变暖潜能值极低。此外, HCFO-1233zd 具有低毒性、不易燃等特点。因此, HCFO-1233zd 被确认为氯氟烃的环保型替代物, 在环保性能上与氢氟烯烃属于同一级别, 属于第四代产品。综述了 HCFO-1233zd 的合成路线和应用。在合成路线方面, 以 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (HCC-240fa) 为原料经气相氟-氯交换合成 HCFO-1233zd(E) 的路线具有原料易得、转化率高、选择性高等优点, 具有工业化价值; 以 HCFO-1233zd(E) 为原料经气相异构化合成 HCFO-1233zd(Z) 的路线具有催化剂使用寿命长、选择性高等优点, 易于实现工业化。在应用方面, HCFO-1233zd(E) 主要用作发泡剂和传热流体, HCFO-1233zd(Z) 主要用作清洗剂。最后, 提出了今后 HCFO-1233zd 领域的研究重点在于开发高活性非铬催化剂及 HCFO-1233zd 的新型应用技术。

关键词: 1-氯-3,3,3-三氟丙烯; 1,1,1,3,3-五氯丙烷; 发泡剂; 传热流体; 清洗剂

中图分类号: TQ222.424 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 04-0677-12

Environmentally friendly alternative: Synthesis and application of 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene

QUAN Hengdao¹, FENG Shiwei¹, JIA Xiaoqing², QING Feiyao², ZHANG Chengping^{2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Beijing Yuji Science & Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China)

Abstract: The carbon-carbon double bond in the molecule of 1-chloro-3,3,3-trifluoropropylene (HCFO-1233zd) gives it an extremely short life cycle in the atmosphere and an extremely low global warming potential. In addition, HCFO-1233zd has the characteristics of low toxicity and unflammability. As a result, HCFO-1233zd has been identified as an environmentally friendly alternative to chlorofluorocarbons, which is in the same class as hydrofluoroolefins in terms of environmental performance and belongs to the fourth-generation product. The synthetic routes and application of HCFO-1233zd are reviewed. In terms of the synthetic routes, the synthesis route of HCFO-1233zd(E) from 1,1,1,3,3-pentachloropropane (HCC-240fa) by gas phase fluorine-chlorine exchange has easy access to raw materials, high conversion rate, high selectivity and industrial value, while the synthesis route of HCFO-1233zd(Z) by gas phase isomerization using HCFO-1233zd(E) as raw material has the advantages of long catalyst life, high target product selectivity and easy to realize industrialization. In terms of application, HCFO-1233zd(E) is mainly used as foaming agent and heat transfer fluid, while HCFO-1233zd(Z) is mainly used as cleaning agent. Finally, the research priorities of HCFO-1233zd in the future are the development of high activity non-chromium catalysts and the new application technologies.

Key words: 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene; 1,1,1,3,3-pentachloropropane; foaming agents; heat transfer fluid; cleaning agents

氯氟烃 (CFCs) 具有极强的化学稳定性, 大气中不存在快速有效的降解途径, 能造成臭氧层破坏

和温室效应增强等问题。为应对全球环境问题, 国际社会制定了《蒙特利尔议定书》、《巴黎协定》、《基

收稿日期: 2021-10-09; 定用日期: 2021-12-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211018

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

加利修正案》等一系列环保公约,旨在逐步限制、削减、停止 CFCs 的生产与销售,加速 CFCs 替代品的升级换代。2021 年 9 月 15 日,《基加利修正案》正式在中国生效。零臭氧消耗潜值(ODP)和低的全球变暖潜能值(GWP)成为 CFCs 替代品的重要发展趋势与指标。中国作为发展中国家处于第三代产品氢氟烃(HFCs)对第二代产品氢氯氟烃(HCFCs)的更替期,海外发达国家走在前列,正处于最新一代——第四代产品氢氟烯烃(HFOs)对第三代的更替期。目前,第四代产品的主要市场集中在欧、美、日,随着中国政策的持续推进,尤其是在国家“碳达峰,碳中和”战略目标提出之后,第四代产品将迎来爆发期。

1-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233zd)包括(E)-1-氯-3,3,3-三氟丙烯[HCFO-1233zd(E)]和(Z)-1-氯-3,3,3-三氟丙烯[HCFO-1233zd(Z)]两种构型,分子中含有的碳碳双键使其在大气中的生命周期极短,GWP 极低。另外,HCFO-1233zd 中的氯原子位于碳碳双键上,在大气降解过程中,绝大部分降解得到酰氯和酰氟,仅有极少部分可以降解得到氯原子自由基,而氯原子自由基是破坏大气臭氧层的元凶,酰氯和酰氟不属于臭氧损耗物质(ODS),研究认为,HCFO-1233zd 的 ODP 几乎可忽略不计^[1]。此外,HCFO-1233zd 具有低毒性、不易燃等特点。因此,HCFO-1233zd 被确认为 CFCs 的环保型替代物,在环保性能上与 HFOs 属于同一级别,属于第四代产品。

HCFO-1233zd(E) (商品名为 Solstice@LBA) 是由美国霍尼韦尔公司首先推出的第四代含氟发泡剂和制冷剂,主要用于替代第二代发泡剂 1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b)和第三代发泡剂 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa),同时也用于替代第二代制冷剂 1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷(HCFC-123),适用于家电、建筑保温、冷链运输和工业保温等领域聚氨酯隔热材料的发泡,以及低压离心式冷水机组的制冷。2015 年 11 月,HCFO-1233zd(E)获得了美国化学理事会评选的 2015 年聚氨酯创新奖和日本产业省颁发的冷水机组替代 HCFC-123 的环保奖。在聚氨酯喷涂泡沫领域,预测 HCFO-1233zd(E)替代 HCFC-141b 的市场需求为 $(5.0\sim 6.0)\times 10^4$ t/a;在冷水机组领域,预测 HCFO-1233zd(E)替代 HCFC-123 的市场需求为 $(0.8\sim 1.0)\times 10^4$ t/a。

HCFO-1233zd(Z) (商品名为 CELEFIN 1233Z) 是由日本中央硝子株式会社首先推出的环境友好型清洗剂,该产品在切削油、主轴油、液压油等除油方面表现出卓越的性能和快速的除油效率,优于传统清洗剂。

目前,HCFO-1233zd 的生产主要掌握在日本中央硝子株式会社、美国霍尼韦尔公司、北京宇极科

技发展有限公司等极少数公司手中。日本中央硝子株式会社是世界上第一家 HCFO-1233zd(E)制造商,2012 年首先在 Kawasaki 工厂开始生产。2015 年 1 月,日本中央硝子株式会社在 Ube 工厂建设 HCFO-1233zd(E)生产装置,以扩大产能满足市场需求。美国霍尼韦尔公司在美国和中国拥有先进的 HCFO-1233zd(E)生产设施,每年交付数万吨 HCFO-1233zd(E)发泡剂,并于 2019 年 3 月与中国中化集团有限公司在中国启动了产能万吨/年 HCFO-1233zd(E)的生产工厂。北京宇极科技发展有限公司拥有 HCFO-1233zd(Z)的生产及纯化技术,纯度级别可达 3N,同时在清洗剂领域进行了专利布局。

从上述 HCFO-1233zd 的生产现状看,目前 HCFO-1233zd 的生产主要被国外的大公司,尤其是美国霍尼韦尔公司、日本中央硝子株式会社所垄断。国内仅有极少数本土化公司有资质进行独立生产,大多是代工厂,替国外的氟化工大鳄进行 HCFO-1233zd 的加工。本文通过 HCFO-1233zd 目前合成路线和应用研究进行综述,分析国内外 HCFO-1233zd 合成技术的特点以及当前应用研究的热点,以期 HCFO-1233zd 产业化发展提供一些技术支持。

1 HCFO-1233zd 的合成

1.1 HCFO-1233zd(E)的合成

目前,报道的 HCFO-1233zd(E)合成路径主要包括氟-氯交换、氯-氟交换、脱卤化氢、歧化、氯化氢加成、异构化、脱双卤和氯氟化反应等。

1.1.1 氟-氯交换反应

以 1,1,3,3-四氯丙烯(HCO-1230za)、1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa)、1,1,1,2,3-五氯丙烷(HCC-240db)、1,3,3,3-四氯丙烯(HCO-1230zd)、1,3,3-三氯-3-氟丙烯(HCFO-1231zd)和 1,3-二氯-3,3-二氟丙烯(HCFO-1232zd)为原料,在一定条件下,与 HF 经液相或气相氟-氯交换反应得到 HCFO-1233zd(E) (见图 1)。

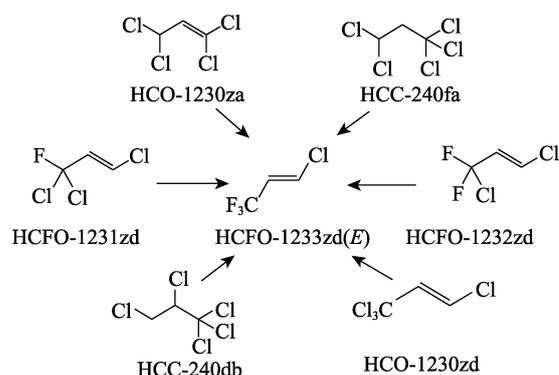


图 1 氟-氯交换反应合成 HCFO-1233zd(E)的路线
Fig. 1 Synthetic routes of HCFO-1233zd(E) by fluorine-chlorine exchange reaction

1.1.1.1 液相氟-氯交换反应

在有或无催化剂条件下, HCO-1230za、HCC-240fa、HCFO-1231zd 或 HCFO-1232zd, 与 HF 发生液相氟-氯交换反应得到 HCFO-1233zd(E), 其反应条件和结果见表 1。

由表 1 数据可知, 当以 HCO-1230za 为原料时, 在没有催化剂的条件下, 反应压力为 1 MPa, 反应时间足够长时, 原料的转化率可达 100%, HCFO-1233zd(E) 的选择性较好; 当以 HCC-240fa 为原料时,

在没有催化剂且反应压力较低条件下, 原料的转化率仅为 24.3%, 当压力升至 4.2 MPa 时, 仅需反应 5 h, 则 HCC-240fa 的转化率达 99.9%, HCFO-1233zd(E) 的选择性为 86.4%。上述结果表明, HCC-240fa 的反应条件比 HCO-1230za 更加苛刻, 随着反应压力的升高, HCC-240fa 的转化率和 HCFO-1233zd(E) 的选择性均显著提高。当在 HCC-240fa 反应体系中引入催化剂后, 可相对缓解严苛的反应条件, 其中, TiF_4 的催化活性最高。

表 1 不同原料经液相氟-氯交换反应合成 HCFO-1233zd(E)

Table 1 Synthesis of HCFO-1233zd(E) via liquid-phase fluorine-chlorine exchange reaction from different raw materials

原料	$n(\text{HF}) : n(\text{原料})$	催化剂	反应温度/°C	反应压力/MPa	反应时间/h	转化率/%	选择性/%	参考文献
HCO-1230za	10.3 : 1	无	85	1	24	100	94.9	[2]
	10 : 1	无	91	1	200	100	92.6	[3]
HCC-240fa	11.0 : 1	无	85	1	24	24.3	29.2	[2]
	12.4 : 1	无	110	1.7~2.2	9.5	96.5	47.6	[4]
	21.7 : 1	无	160	4.2	5	99.9	86.4	[5]
	12.4 : 1	甲基三辛基氯化铵	110	1.7~2.2	5	97.6	50.6	[6]
	9 : 1	TiF_4 (TiCl_4 氟化得到)	85	0.8	—	100	94	[7]
	13.5 : 1	TaF_5 (TaCl_5 氟化得到)	60~80	1.4~1.6	8.5	100	3.0	[8]
	13 : 1	$\text{EMIm}(\text{HF})_{2.3}\text{F}$	110	1.9~2.4	8	98.6	50.2	[9]
HCFO-1231zd	17.2 : 1	无	140	—	1	99.6	88.8	[11]
	16.2 : 1	无	130	—	3	99.7	87.5	
	17.6 : 1	无	130	—	1	99.6	90.0	
HCFO-1232zd	17.4 : 1	无	140	—	1	99.8	89.5	[12]
	15.8 : 1	无	130	—	3	99.9	94.3	
	12.9 : 1	无	130	—	1	100	93.6	

注: “—” 为文献未提及, 下同; $\text{EMIm}(\text{HF})_{2.3}\text{F}$ 为离子液体, 其中 EMIm 为 1-乙基-3-甲基咪唑鎓。

当以 HCO-1230za、HCC-240fa 和 HCO-1230zd 混合进料时, 混合原料 (HCC-240fa、HCO-1230za 和 HCO-1230zd 的质量分数分别为 70%、27% 和 3%) 和 HF 按照物质的量比为 1 : 9 通入装有催化剂前驱体 TiCl_4 的反应器中, 在 85 °C、压力 0.83 MPa 条件下进行液相氟-氯交换反应, 原料的转化率约 100%, HCFO-1233zd(E) 的选择性为 94%^[7]; 混合原料 (HCO-1230za 和 HCO-1230zd 的质量分数均为 50%) 与 HF 按照物质的量比为 1 : 15 的比例通入反应器中, 在 140 °C、反应压力 3.1~3.3 MPa 条件下反应 4.5 h, 原料的转化率为 95.82%, HCFO-1233zd(E) 的选择性为 96.65%^[10]。

以 HCFO-1231zd 和 HCFO-1232zd 为原料的液相氟-氯交换反应, 在没有催化剂的条件下, 原料的转化率均 >99%, 且 HCFO-1233zd(E) 的选择性较高。该类原料反应性虽好, 但却不易获得^[11-12]。

综上所述, 液相氟-氯交换反应具有以下特点:

(1) 以 HCO-1230za 为原料, 反应时间较长;

(2) 以 HCC-240fa 为原料, 当反应压力 ≤ 2.4 MPa 时, 产物 HCFO-1233zd(E) 的选择性约 50%, 甚至更小, 存在选择性过低的缺陷; 当反应压力 ≥ 4.2 MPa 时, 产物 HCFO-1233zd(E) 的选择性显著提高, 但存在反应压力过大、装置设备要求较高的缺陷;

(3) 以 HCFO-1231zd 和 HCFO-1232zd 为原料的合成方法, 原料不易得;

(4) 液相氟-氯交换反应属于间歇工艺, 难以实现 HCFO-1233zd(E) 的连续化大规模生产。

1.1.1.2 气相氟-氯交换反应

在活性炭、铬基催化剂或 Sb 基嵌段催化剂条件下, HCC-240fa 与 HF 发生气相氟-氯交换反应得到 HCFO-1233zd(E), 其反应条件和结果见表 2。

活性炭在较高反应压力 (0.8 MPa) 下用于催化 HCC-240fa 进行气相氟-氯交换反应^[13], 存在 HCFO-1233zd(E) 选择性较低的缺陷。特别是在实际使用中, 随着反应时间的推移, 活性炭的微孔结构容易被积炭堵塞, 从而快速失活。

表 2 HCC-240fa 经气相氟-氯交换反应合成 HCFO-1233zd(E)
Table 2 Synthesis of HCFO-1233zd(E) via gas-phase fluorine-chlorine exchange reaction from HCC-240fa

$n(\text{HF}) : n(\text{HCC-240fa})$	催化剂	反应温度/°C	反应压力/MPa	接触时间/s	转化率/%	选择性/%	参考文献
19.7 : 1	活性炭	250	0.8	10.2	99.8	84.8	[13]
9 : 1	氟氧化铬	328~332	0.014	9.2	100	83.0	[7]
15 : 1	3%Zn/Cr ₂ O ₃	200	0.5	12	100	81.4	[14]
15 : 1	SbF ₅ /氟氧化钨	250	0.1	30	100	95.4	[16]

铬基催化剂是目前氟化工大规模气相连续产业化应用中最广泛的氟化催化剂, 主要包括本体铬基催化剂和负载型铬基催化剂。氟氧化铬和 3%Zn/Cr₂O₃ (Zn 的质量分数为 3%) 等铬基催化剂分别用于 HCC-240fa 的气相氟-氯交换反应时, 存在 HCFO-1233zd(E) 选择性较低的缺陷^[7,14]。当以 HCC-240fa 和 HCC-240db 混合物为原料, 经两步气相氟-氯交换反应可得到 HCFO-1233zd(E), 方法如下: 在装填有铬基催化剂 Co+Ni/Cr₂O₃+Al₂O₃ (Co 和 Ni 的质量分数分别为 5% 和 10%) 的一反中, 通入物质的量比为 70 : 6 : 1 的 HF、HCC-240fa 和 HCC-240db, 反应温度 350 °C, 接触时间 7.2 s; 一反的出口物料不经分离, 直接进入装填有催化剂 Ga/Cr₂O₃ (Ga 的质量分数为 6%) 的二反, 二反的反应温度为 280 °C, 连续运行 40 h, 二反物料流的有机相中 HCFO-1233zd(E) 的 GC 峰面积百分数为 76.2%^[15]。尽管铬基催化剂作为气相氟-氯交换反应的主体催化剂已有大量的研究和应用, 但存在重大挑战。例如: 铬基催化剂中高价态铬物种的活性高却易流失, 导致催化剂的稳定性下降; 而低价态铬虽不易流失, 但活性较低。因此, 如何获得高活性、高稳定性的铬基催化剂, 成为氟化工行业中非常关注的问题。

Sb 基嵌段催化剂是将 SbCl₅ 负载于多孔性金属氟化物上, 如多孔性氟化铝 (PAF)、多孔性氟化铬 (PCrF)、多孔性氟化钙 (PCF) 等, 经 HF 活化将

SbCl₅ 转化为 SbF₅ 而得到。SbF₅/氟氧化钨用于 HCC-240fa 的气相氟-氯交换反应, 具有高转化率高选择性的优势^[16-17]。Sb 基嵌段催化剂的成功开发, 打破了传统 Sb 基催化剂仅用于液相氟-氯交换反应工艺的局限, 可高活性、高效率地用于气相氟-氯交换反应合成系列含氟化合物。

1.1.2 氯-氟交换反应

以 (Z)-1,3,3,3-四氟丙烯 [HFO-1234ze(Z)]、(E)-1,3,3,3-四氟丙烯 [HFO-1234ze(E)]、1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa) 和 1,1,1,2,3-五氟丙烷 (HFC-245eb) 为原料, 在一定条件下与 HCl 发生氯-氟交换反应可得到 HCFO-1233zd(E) (见图 2), 其具体反应条件和结果见表 3。

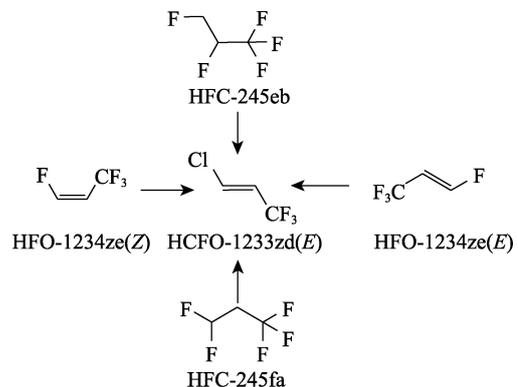


图 2 氯-氟交换反应合成 HCFO-1233zd(E) 的路线
Fig. 2 Synthetic routes of HCFO-1233zd(E) by chlorine-fluorine exchange reaction

表 3 不同原料经氯-氟交换反应合成 HCFO-1233zd(E)
Table 3 Synthesis of HCFO-1233zd(E) via chlorine-fluorine exchange reaction from different raw materials

原料	$n(\text{HCl}) : n(\text{原料})$	催化剂	反应温度/°C	转化率/%	选择性/%	参考文献
HFO-1234ze(Z)	6.5 : 1	氟氧化铝	300	99.7	88.0	[18]
HFO-1234ze(E)	6.0 : 1	氟氧化铝	360	98.4	87.5	
HFC-245fa	5.9 : 1	氟氧化铝	310	99.0	82.3	[19]
	5.9 : 1	Cr/C	280	98.2	86.9	
	5.9 : 1	Cr/氟氧化铝	350	99.2	85.2	
HFC-245eb	0.9 : 1	氧化铬	225	90.9	15.4	[20]

不难看出, HCFO-1234ze(Z)、HCFO-1234ze(E)、HFC-245fa 在铝基催化剂和铬基催化剂作用下的氯化反应活性较高, 原料的转化率均 >90%, HCFO-1233zd(E) 的选择性约为 85%。然而, HFC-245eb 在

氧化铬催化作用下, HCFO-1233zd(E) 的选择性仅为 15.4%, 原料大多被氯化为 1,1,1,2-四氟-3-氯丙烷 (HCFC-244eb)。

以 HCFO-1234ze(Z)、HCFO-1234ze(E)、HFC-

245fa 为原料的氯-氟交换路线, 虽然反应活性高, 目标产物选择性好, 但原料不易获取, 特别是将较昂贵的氟资源转化为较便宜的氯资源, 不符经济原则。

1.1.3 脱卤化氢反应

1,1,1-三氟-2,3-二氯丙烷 (HCFC-243db)、1,1,1,3-四氟-3-氯丙烷 (HCFC-244fa)、1,1,1-三氟-3,3-二氯丙烷 (HCFC-243fa)、1,1,1-三氟-3-氯-3-溴丙烷和 1,1,1-三氟-3-氯-3-碘丙烷可在金属卤氧化物、金属卤化物等催化剂, 或者在强碱等脱卤试剂作用下, 发生脱卤化氢反应得到 HCFO-1233zd(E) (见图 3), 其具体反应条件和结果见表 4。

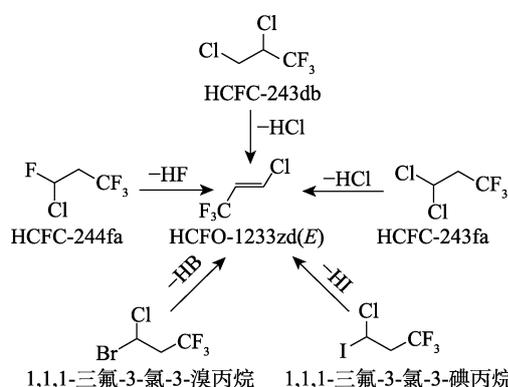


图 3 脱卤化氢反应合成 HCFO-1233zd(E)的路线

Fig. 3 Synthetic routes of HCFO-1233zd(E) by dehydrohalogenation reaction

表 4 不同原料经脱卤化氢反应合成 HCFO-1233zd(E)

Table 4 Synthesis of HCFO-1233zd(E) via dehydrohalogenation reaction from different raw materials

原料	催化剂	反应温度/°C	转化率/%	HCFO-1233zd(E)+HCFO-1233zd(Z)选择性/%	参考文献
HCFC-243db	2%Co/Cr	400	—	19.7	[21]
HCFC-244fa	氟氧化铬	350	100	74.6	[22]
	氟化铝	350	100	77.3	
	10%LiCl/C	350	96.2	4.4	
	10%KCl/C	350	97.9	4.9	
	10%MgCl ₂ /C	350	99.3	6.7	
	10%NiCl ₂ /C	350	89.3	5.4	
	10%CuCl ₂ /C	350	28.5	13.0	
	10%ZnCl ₂ /C	350	29.4	17.0	
	10%FeCl ₃ /C	350	66.8	61.4	
	HCFC-243fa	氟氧化铬	250	91.0	
AlF ₃		300	90.0	88.1*	
10%FeCl ₃ /C		325	85.0	85.2*	
0.5%Co/C		425	75.0	79.2*	

注: 催化剂中前面的百分数均为其后物质的质量分数, 下同; *仅为 HCFO-1233zd(E)的选择性。

对比可知, 以 HCFC-243db 为原料, 在铬基催

化剂作用下, 目标产物选择性过低; 以 HCFC-244fa 为原料时, 铬基催化剂的催化活性明显高于金属氯化物催化剂, 而在一价和二价金属氯化物催化作用下, HCFC-244fa 主要发生脱氯化氢反应, 得到 HFO-1234ze(E)和 HFO-1234ze(Z), 其选择性均 >80%; 而 FeCl₃ 催化 HCFC-244fa 主要发生脱氯化氢反应, 得到 HCFO-1233zd(E)和 HCFO-1233zd(Z), 其选择性之和为 61.4%。当以 HCFC-243fa 为原料时, 在氟氧化铬催化作用下, 原料的转化率和 HCFO-1233zd(E)的选择性均 >90%。除此之外, HCFC-244fa、1,1,1-三氟-3-氯-3-溴丙烷和 1,1,1-三氟-3-氯-3-碘丙烷在 KOH 水溶液中回流, 可得到少量 HCFO-1233zd(E)。例如: 含有杂质 1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCFO-1223xd) 的 HCFC-244fa (纯度 90%) 在 75~80 °C 下发生脱氯化氢反应, 反应时间 5 h, 则 HCFC-244fa 的转化率为 55.8%, HCFO-1233zd(E)的选择性为 23.1%。1,1,1-三氟-3-氯-3-溴丙烷在 KOH 水溶液中回流, 反应时间为 4 h, 仅得到 GC 峰面积百分数为 8% 的 HCFO-1233zd(E); 同样地, 当 1,1,1-三氟-3-氯-3-碘丙烷在 KOH 水溶液中回流 6 h 后, 得到 GC 峰面积百分数为 10% 的 HCFO-1233zd(E)^[24]。

由此可见, 以 HCFC-243fa 为原料的脱氯化氢反应, 虽然原料的转化率与 HCFO-1233zd(E)的选择性很高, 但原料不易得。因此, 该路线不利于产业化。而以其他 4 种为原料的脱卤化氢反应, 最大弊端是 HCFO-1233zd(E)的选择性太低, 并且原料不易获得。

1.1.4 异构化反应

在催化剂作用下, 以 2-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCFO-1233xf) 或 HCFO-1233zd(Z)为原料异构化为 HCFO-1233zd(E) (见图 4), 其具体反应条件和实验结果见表 5。

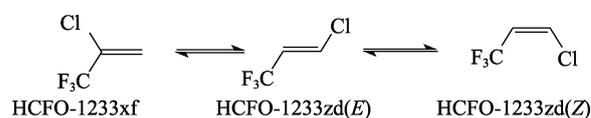


图 4 异构化反应合成 HCFO-1233zd(E)的路线

Fig. 4 Synthetic routes of HCFO-1233zd(E) by isomerization reaction

以 HCFO-1233xf 为原料, 在氟氧化铬催化作用下, 原料的转化率与 HCFO-1233zd(E)的选择性均较低。

以 HCFO-1233zd(Z)为原料, 在不引入自由基引发剂的条件下, HCFO-1233zd(Z)的转化率为 8.34%, 且几乎没有 HCFO-1233zd(E)生成; 而当引入少量自由基引发剂, 原料的转化率与 HCFO-1233zd(E)的选

择性得以显著提高；氟化铬催化 HCFO-1233zd(Z)异构化的活性最高，原料的转化率和 HCFO-1233zd(E)的选择性均>95%；当用含钠的铬基催化剂催化该反应时，低钠铬基催化剂（钠质量分数为 0.035%）的催化活性高于高钠铬基催化剂（钠质量分数为 0.217%）；当以 Cr+Mg/Al₂O₃（Cr 与 Mg 的质量分数分别为 7%和 3%）在 330 °C下经 HF 活化得到的负载型铬基催化剂用于该反应时，HCFO-

1233zd(E)的选择性接近 100%；γ-Al₂O₃在不同温度下经 HF 活化得到的氟化铝用于催化 HCFO-1233zd(Z)异构化反应，当活化温度为 320 °C时，所得氟化铝催化原料，转化率仅为 0.12%，当活化温度提高至 500 °C时，原料的转化率与目标产物的选择性均显著提高，说明 γ-Al₂O₃制备氟化铝的活化温度较高时，更有利于氟化铝在 HCFO-1233zd(Z)异构化反应中的催化活性。

表 5 HCFO-1233xf 和 HCFO-1233d(Z)经异构化反应合成 HCFO-1233zd(E)
Table 5 Synthesis of HCFO-1233zd(E) via isomerization reaction from HCFO-1233xf and HCFO-1233d(Z)

原料	催化剂	反应温度/°C	转化率/%	选择性/%	参考文献		
HCFO-1233xf	氟氧化铬	350	50.1	64.9	[25]		
HCFO-1233zd(Z)	自由基引发剂	四氯化碳	350	72.6	98.5	[26]	
		氯气	200	80.5	98.8		
		空气	300	72.0	99.8		
	铬基催化剂	氟化铬	100	95.2	96.0	[27]	
		氟氧化铬	175	92.7	94.6	[27]	
		低钠铬基催化剂	300	86.4	96.7	[28]	
		高钠铬基催化剂	300	65.1	97.7	[28]	
		负载型铬基催化剂	400	85.8	99.9	[29]	
		铝基催化剂	氟化铝（320 °C活化制备）	100	0.12	33.3	[30]
			氟化铝（500 °C活化制备）	100	80.8	99.2	

虽然以 HCFO-1233zd(Z)为原料，在一定条件下，可以高转化率、高选择性地生成 HCFO-1233zd(E)，但该原料昂贵，且不易获得，导致该路线同样难以产业化。

1.1.5 歧化反应

在催化剂存在下，1-氟-1,1,3,3-四氯丙烷（HCFC-241fa）或 1,1-二氟-1,3,3-三氯丙烷（HCFC-242fa）可发生歧化反应，得到 HCFO-1233zd(E)（见图 5）。

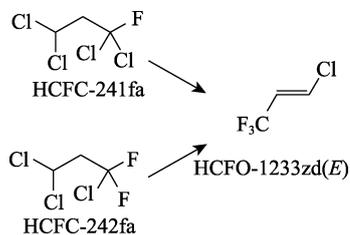


图 5 歧化反应合成 HCFO-1233zd(E)的路线

Fig. 5 Synthetic routes of HCFO-1233zd(E) by disproportionation reaction

当单独以 HCFC-241fa、HCFC-242fa 或者两者混合物进料时，在没有催化剂条件下，原料的转化率很高，但几乎没有 HCFO-1233zd(E)生成；当以 HCFC-241fa、HCFC-242fa 为单一原料时，在氟氧化铝催化作用下，HCFO-1233zd(E)的选择性可达 56.1%；当原料中引入 HFC-245fa 或 HFO-1234ze 时，

在催化剂条件下，HCFO-1233zd(E)的收率虽然得以提升，但原料的转化率降低。在铝元素改性的铬基催化剂作用下，HCFC-242fa 的转化率为 98.7%，HCFO-1233zd(E)的选择性为 73.0%^[31]。由此可见，该路线用于合成 HCFO-1233zd(E)时，目标产物的选择性较低，且 HCFC-241fa 与 HCFC-242fa 作为反应中间体难以获得。因此，该路线不适用于工业化生产。

1.1.6 氯化氢加成反应

当物质的量比为 1 : 1 的 3,3,3-三氟丙炔（TFPY）与 HCl，在室温下反应 2 h（见图 6），则 TFPY 可以 100%转化为 HCFO-1233zd(E)^[32]。除此之外，TFPY 与 HCl 可在 Ru(Ph₃)Cl₂催化作用下立体选择性加成得到 HCFO-1233zd(E)，在其他催化剂，如 CuCl₂/C、氟化 Cr₂O₃和 FeCl₃/C 等催化作用下，TFPY 与 HCl 均可发生加成反应，得到 HCFO-1233zd(E)^[33]。

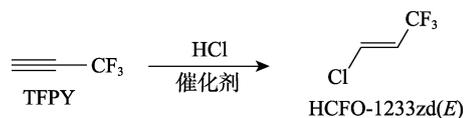


图 6 氯化氢加成反应合成 HCFO-1233zd(E)的路线^[32]

Fig. 6 Synthetic route of HCFO-1233zd(E) by hydrogen chloride addition reaction^[32]

该反应路线原料的转化率与目标产物的选择性

均较高, 但 TFPY 难以获得。因此, 该路线不适用于 HCFO-1233zd(E) 的工业化生产。

1.1.7 脱双卤反应

在搅拌条件下, 向体积分数为 1% 的稀盐酸中加入物质的量比为 1:2 的 1,1,1-三氟-2,3,3-三氯丙烷 (HCFC-233da) 与锌粉先于 55 °C 下反应 4~5 h, 再在 80~82 °C 下反应 30~45 min (见图 7), 则 HCFC-233da 的转化率为 95.7%, HCFO-1233zd(E) 的选择性为 54.1%^[34]。

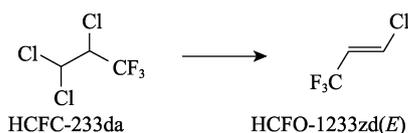


图 7 脱双卤反应合成 HCFO-1233zd(E) 的路线

Fig. 7 Synthetic route of HCFO-1233zd(E) by dehalogenation reaction

该路线涉及大量锌粉及稀盐酸的使用, 会产生大量废物, 不易处理, 且原料不易得。因此, 该路线不适用于 HCFO-1233zd(E) 的工业化生产。

1.1.8 氯氟化反应

Co/Cr (Co 的质量分数为 2%) 催化物质的量比为 1:10:1 的 3,3,3-三氟丙烯 (HFO-1243zf) 与 HF/Cl₂ 在反应温度 375 °C、接触时间 15 s 的条件下发生气相氯氟化反应 (见图 8), 则 HFO-1243zf 的转化率为 81.2%, HCFO-1233zd(E) 和 HCFO-1233zd(Z) 的选择性之和为 21.67%^[35]。该反应路线的 HCFO-1233zd(E) 选择性较低, 不适用于 HCFO-1233zd(E) 的工业化生产。

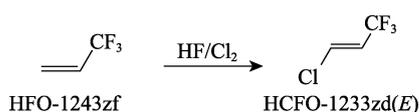


图 8 氯氟化反应合成 HCFO-1233zd(E) 的路线^[35]

Fig. 8 Synthetic route of HCFO-1233zd(E) by chlorofluorination reaction^[35]

在上述 HCFO-1233zd(E) 的诸多合成路线中, HCC-240fa 为原料的气相氟-氯交换路线是生产 HCFO-1233zd(E) 最具工业化价值的路线, 其知识产权主要掌握在日本中央硝子株式会社、北京宇极科技发展有限公司手中 (见表 6), 其区别如下: (1) 日本中央硝子株式会社采用 HCC-240fa 为原料在催化剂 SbF₅/C 作用下发生气相氟-氯交换得到 HCFO-1233zd(E)^[36]。目前, 证实 SbF₅/C 催化剂的稳定性较差, 在气相氟-氯交换反应中容易积炭失活, 且活性组分 SbF₅ 流失严重; (2) 国产化路线^[16,37]采用 HCC-240fa 为原料, 在多孔性金属氟化物催化 (PMF) 作用下经气相氟-氯交换得到 HCFO-

1233zd(E), 其中, PMF 为多孔性氟化铬, 或者是 SbF₅ 嵌于多孔性金属氟化物得到的 Sb 基嵌段催化剂, 均具有活性高, 稳定性好的特点, 在工业上使用寿命 >2.0×10⁴ h。因此, 上述国产化路线比日本中央硝子株式会社的更加优异, 其技术的先进性显而易见。

表 6 HCFO-1233zd(E) 的重要合成路线比较

Table 6 Comparison of important synthetic routes for HCFO-1233zd(E)

日本中央硝子株式会社 (气相法) ^[36]	
合成路线:	
国产化路线 (气相法) ^[16,37]	
合成路线:	

1.2 HCFO-1233zd(Z) 的合成

截至目前, 公开报道的 HCFO-1233zd(Z) 合成路线主要包括 HCFO-1233zd(E) 的异构化、1-氯-3,3,3-三氟丙炔的选择性加氢、TFPY 的选择性氯化氢加成反应。

1.2.1 异构化反应

以 HCFO-1233zd(E) 为原料, 可以在氯气 (自由基引发剂)、嵌段催化剂、金属卤氧化物、合金、金属卤化物催化作用下, 高选择性地异构化为 HCFO-1233zd(Z) (见图 9), 其具体反应条件见表 7。其中, 金属卤化物 AlCl_{0.1}F_{2.9} 由 1,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯活化 AlCl₃, 先在 50 °C 下活化 10 h, 再在 300 °C 下活化 10 h 而得到。对比可知, 当以氟氧化铬与合金作为催化剂时, 较高的反应温度有利于反应进行, 原料的转化率显著提高; 但当催化剂为氟氧化铬时, 反应温度由 150 °C 升至 300 °C, 目标产物的选择性也明显降低; 当催化剂为 316 不锈钢或 Monel 400 时, 反应温度由 400 °C 升至 450 °C 时, 目标产物的选择性略微降低。当以 Sb 嵌段催化剂 (SbF₅/氟氧化钨, SbF₅ 的质量分数为 20%) 催化 HCFO-1233zd(E) 异构化时, 反应活性最强。



图 9 异构化反应合成 HCFO-1233zd(Z) 的路线

Fig. 9 Synthetic route of HCFO-1233zd(Z) by isomerization reaction

表 7 HCFO-1233zd(E)在不同催化剂作用下的异构化
Table 7 Isomerization of HCFO-1233zd(E) under different catalysts

催化剂	反应温度/°C	转化率/%	选择性/%	参考文献	
氯气(自由基引发剂)	450	16.8	91.4	[26]	
合金 316 不锈钢	400	11.2	97.8	[38]	
	450	16.6	94.7		
	Inconel 625	400	3.5		96.9
	450	11.6	97.2		
	Monel 400	400	4.6		97.3
	450	11.6	96.6		
金属卤化物 AlCl _{0.1} F _{2.9}	200	15.3	99.9	[39]	
金属卤氧化物 氟氧化铬	150	5.6	97.2	[40]	
氟氧化物 氟氧化铬	300	12.1	81.1		
20%SbF ₅ /氟氧化钨	200	21.8	99.8	[41]	

1.2.2 选择性加氢反应

Lindlar 催化剂(铅中毒的 Pd/CaCO₃, Pd 的质量分数为 5%)催化物质的量比为 1:1 的 1-氯-3,3,3-三氟丙炔与 H₂ 在 5~15 °C 下发生选择性加氢反应(见图 10), 最终 HCFO-1233zd(Z) 的收率仅为 52%^[42]。因此, 该路线不适用于 HCFO-1233zd(Z) 的工业化生产。

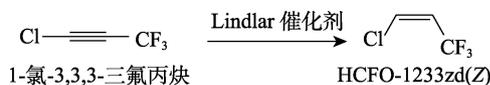


图 10 选择性加氢反应合成 HCFO-1233zd(Z) 的路线^[42]
Fig. 10 Synthetic route of HCFO-1233zd(Z) by selective hydrogenation reaction^[42]

1.2.3 选择性氯化氢加成反应

CuCl/C 催化物质的量比为 1:2.09 的 TFPY 与 HCl 在 300 °C 下发生选择性加成反应(见图 11), 则 TFPY 的转化率为 99.9%, HCFO-1233zd(Z) 的选择性为 66.1%^[33]。由此可见, 该反应过程同样存在目标产物选择性较低的缺陷, 不利于工业化生产。

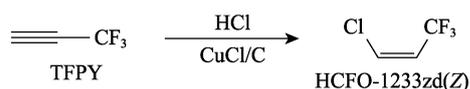


图 11 选择性氯化氢加成合成 HCFO-1233zd(Z) 的路线^[33]
Fig. 11 Synthetic route of HCFO-1233zd(Z) by selective hydrogen chloride addition reaction^[33]

在上述合成 HCFO-1233zd(Z) 的 3 种路线中, 以 HCFO-1233zd(E) 为原料的异构化路线是生产 HCFO-1233zd(Z) 最具工业化价值的路线, 其知识产权主要掌握在美国霍尼韦尔公司、日本中央硝子株式会社和北京宇极科技发展有限公司手中(见表 8),

其区别如下:(1) 美国霍尼韦尔公司报道了以不锈钢、氟化铝、氧化铬或氧氟化铬作为催化剂, HCFO-1233zd(E) 于 150~400 °C 下发生异构化反应得到 HCFO-1233zd(Z)^[43]; 另外, 美国霍尼韦尔公司还报道了氟氧化铬作为催化剂, HCFO-1233zd(E) 于 100~450 °C 下发生异构化和歧化反应, 得到产物 HCFO-1233zd(Z)、HFO-1234ze(E)、HFO-1234ze(Z)、1,1-二氟-3,3-二氯丙烯(HCFO-1232zc), HFO-1234ze(E/Z) 和 HCFO-1232zc 的存在大大降低了 HCFO-1233zd(Z) 的选择性^[44]; (2) 日本中央硝子株式会社报道了含摩尔分数 14% HF 的 HCFO-1233zd(E) 在氧化铝或 Zr/Al₂O₃ 催化剂存在下发生异构化反应, 得到 HCFO-1233zd(Z), 其中原料在不锈钢高压釜中温度 200 °C、压力约 10 MPa 条件下反应 5 h 后, 将高压釜在干冰-丙酮浴中冷却以吹扫 HCl, 然后转移剩余物料经蒸馏后得到沸点约为 20 °C 的馏分, 经滴定法分析, 该馏分是摩尔分数 14% HF 的 HCFO-1233zd(E)^[45]; 日本中央硝子株式会社还报道了 HCFO-1233zd(E) 在选自于氯气或空气等自由基引发剂存在下发生异构化反应, 反应温度为 150~800 °C, 得到 HCFO-1233zd(Z)^[26]; (3) 国产化路线报道了 HCFO-1233zd(E) 在催化剂为铬、钼、钨、铝、镓、铜、镁、钙、锶、钡、铁、钴、镍、锌的卤化物或卤氧化物存在下, 发生异构化反应得到 HCFO-1233zd(Z)^[40,46]。还报道了采用五氟化铋负载于氟氧化钨的嵌段催化剂催化 HCFO-1233zd(E) 合成得到 HCFO-1233zd(Z)^[41]。与国外技术相比, 国产化路线存在催化剂活性更高、HCFO-1233zd(Z) 的选择性更高的优点, 且催化剂配方具有独立知识产权。

2 HCFO-1233zd 的应用

2.1 HCFO-1233zd(E) 的应用

HCFO-1233zd(E) 的 GWP₁₀₀ (以 100 年为基准的 GWP) 为 7, 沸点为 19 °C, 多用作发泡剂、制冷剂等, 用于替代制冷剂 HCFC-123 和 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a), 以及替代物发泡剂 HFC-245fa, 同时也是合成 HFO-1234ze 和 HFC-245fa 的重要原料。

2.1.1 发泡剂

目前, 中国主要采用 HCFC-141b 作为生产聚氨酯硬质泡沫塑料的发泡剂。然而, HCFC-141b 具有较高的 GWP, 且 ODP 不为零, 大气寿命为 9.3 年, 其生产和应用在发达国家已被淘汰。中国作为《蒙特利尔议定书》的缔约方, 将在 2030 年完全停止生产和使用 HCFCs^[47]。HFC-245fa 和 1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc) 作为替代 HCFC-141b 的新型发泡剂, 具有零 ODP、较高的相对分子质量, 具有不

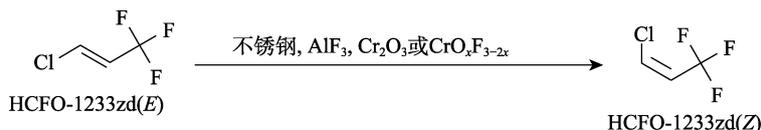
燃、低毒、气体热导率低、与多元醇相溶性较好等特点, 但两者 GWP_{100} 较高, HFC-245fa 的 GWP_{100} 为 1030, HFC-365mfc 的 GWP_{100} 为 890, 均属于高温室物质^[48]。因此, HFC-245fa 和 HFC-365mfc 并不是 ODS 发泡剂 HCFC-141b 的理想替代物。以

HCFO-1233zd(E)为代表的低 GWP 的氢氟烯烃被称为是第四代含氟发泡剂, 具有低毒性〔允许接触限值 (PEL) = 0.03%〕、无皮肤刺激性、无致突变性、无致染色体畸变性等特点, 同时其 GWP_{100} 极低, 见表 9, 表现出替代 HFCs 发泡剂的良好前景^[49]。

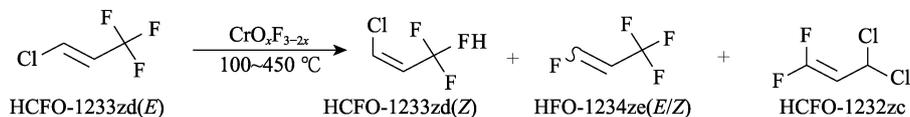
表 8 HCFO-1233zd(Z)的重要合成路线比较
Table 8 Comparison of important synthetic routes for HCFO-1233zd(Z)

美国霍尼韦尔公司(气相法)^[43-44]

合成路线 1:

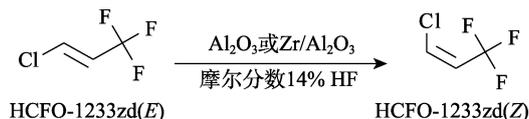


合成路线 2:

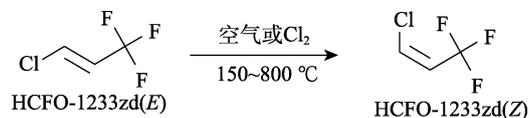


日本中央硝子株式会社(气相法)^[26,45]

合成路线 1:

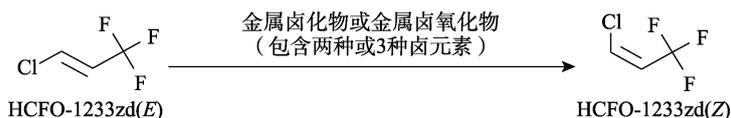


合成路线 2:



国产化路线(气相法)^[40-41,46]

合成路线 1:



合成路线 2:



表 9 各类发泡剂的物理性质及环境性能比较

Table 9 Comparison of physical properties and environmental properties of various foaming agents

发泡剂	HCFC-141b	HFC-245fa	HFC-365mfc	HCFO-1233zd(E)
沸点/ $^\circ\text{C}$	32	15.2	40.2	19
闪点/ $^\circ\text{C}$	无	无	-27	无
ODP	0.12	0	0	0
GWP_{100}	725	1030	890	7
大气寿命	9.3 年	7.6 年	10.8 年	26 d

HCFO-1233zd(E)与碳氢化合物构成的组合物与当前使用的 HFCs 发泡剂相比, 不仅具有更低的

GWP , 而且具有优异的绝热性能。例如: HCFO-1233zd(E)和正戊烷按质量分数 95%和 5%组成的混合物在室温下的初始热导率为 $0.01908\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[50]; 物质的量之比为 1:1 的 HCFO-1233zd(E)和环戊烷作为发泡剂, 与酚醛树脂共混得到酚醛树脂发泡体, 在 10 和 23 $^\circ\text{C}$ 下的初始热导率分别为 0.0174 和 $0.0184\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[51]。

HCFO-1233zd(E)在胺催化剂存在下比其他卤代烯烃发泡剂更稳定、安全性更高, 且随着时间的推移表现出较小的反应性劣化。因此, HCFO-1233zd(E)与多元醇、有机硅表面活性剂、含胺催化

剂等构成的组合物可用于制备具有精细的均匀孔隙结构、低密度、优异隔音性能、稳定性强、优异绝热性能等特点的闭孔聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫，应用于遮蔽系统、建筑板、建筑围护保温、喷施泡沫、单组分和双组分泡沫、冰箱和冷冻机的保温、汽车内装和外装材料等领域^[52-54]。

HCFO-1233zd 与 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz) 的发泡剂组合物，在较宽温度范围表现出优异的发泡性能，用于制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体，具有热导率低、稳定性好的特点^[55-57]。例如：HCFO-1233zd(E)、HFO-1336mzz(E) 和 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷(HFC-236ea) 组成的共沸或类共沸组合物，在(96.544±3.448) kPa 下的沸点为(8.5±0.5) °C，制备的泡沫体具有导热系数小、能耗低、化学稳定性好、压缩强度大、尺寸稳定性好、拉伸强度大等特点^[58]。

2.1.2 传热流体

目前仍大规模使用的制冷剂是二氟甲烷(HFC-32)、1,1,1,2,2-五氟乙烷(HFC-125) 和 HFC-134a 等第三代制冷剂，具有零 ODP、高 GWP 的特点，其环境性能见表 10。研究表明，HFCs 的大量使用和排放是加剧全球暖化的重要原因之一。目前，HFCs 处于逐步淘汰的阶段。以 HFO-1234ze、HFO-1234yf 和 HCFO-1233zd 为代表的 HFOs 和零 ODP 的 HCFOs 作为第四代制冷剂，被认为是替代 HFCs 制冷剂的理想替代物。其中，HCFO-1233zd(E) 具有传热性能优异、零 ODP、低 GWP、化学稳定性好、毒性低、与结构材料兼容等优点，可用作冷水机组制冷剂、发电系统的工作流体以及加热、通风和空调系统中提供润滑的制冷剂等^[59-60]。

表 10 各类制冷剂的环境性能

制冷剂	HFC-32	HFC-125	HFC-134a	HFO-1234ze	HFO-1234yf	HCFO-1233zd(E)
ODP	0	0	0	0	0	0
GWP ₁₀₀	675	3500	1430	<1	4	7
大气寿命	4.9 年	29 年	14 年	10 d	12 d	26 d

HCFO-1233zd(E) 可与 HFOs 混配使用。例如：由 HCFO-1233zd(E)、HFO-1234ze(E) 和三氟碘甲烷组成的总质量分数 ≥ 97% 的制冷剂，其制冷系数(COP) 是 HFC-134a 的 95%~105%，可替代 HFC-134a 用于卡车、公共汽车和火车中的移动式空调，还可用作热泵工质^[61]；由 HCFO-1233zd(E) 与 HFO-1234ze(Z) 组成的组合物，用于替代 HFC-245fa 作为有机朗肯循环(ORC) 的工作流体，具有导热性能更优异、朗肯循环效率更高、GWP 更小的优

点^[62-63]。

HCFO-1233zd(E) 可与其他 HCFOs 混配使用。例如：由 HCFO-1233zd 和 HCFO-1233xf 构成的组合物，无需添加额外的稳定剂，其性能可与 HCFC-141b、HCFC-123 和 CFC-11 相媲美，同时具有使用寿命更长、环保性能更好的优势，主要应用于制冷、空气调节、热传输系统^[64]。

HCFO-1233zd(E) 可与多元醇酯、矿物油或烃系基础油混配使用。例如：由 HCFO-1233zd(E)、矿物油和空气构成的组合物，在 100~200 °C 之间具有良好的热稳定性，并且可以通过调整矿物油和空气的质量比，防止 HCFO-1233zd(E) 降解和异构化，主要用于制冷、空调、发电和高温热泵等领域^[65]。

2.2 HCFO-1233zd(Z) 的应用

HCFO-1233zd(Z) 的贝壳松脂丁醇值(KB) 为 34，沸点为 39 °C，可用作清洗剂替代广泛应用的 HCFC-141b，其性能对比见表 11。

表 11 HCFC-141b 和 HCFO-1233zd(Z) 的清洗及环境性能
Table 11 Cleaning and environmental properties of HCFC-141b and HCFO-1233zd(Z)

清洗剂	HCFC-141b	HCFC-1233zd(Z)
沸点/°C	32	39
KB 值	56	34
ODP	0.12	0
GWP ₁₀₀	725	<1
大气寿命	9.3 年	12 d

HCFO-1233zd(Z) 与沸点在 30~60 °C 的 HCFCs 构成的组合物，具有溶解性好、干燥性充分、稳定性高、金属相容性好、环境友好等特点，应用于清洗或稀释涂布等领域，不会对金属、塑料、弹性体等材料造成不良影响^[66]。

HCFO-1233zd(Z) 与氢氟醚(HFEs) 构成的组合物，具有安全性高、毒性低、干燥性好的特点，可用作清洗剂和气雾剂，其中 HFEs 为 C₄F₉OCH₃、C₃F₇OCH₃ 或 1,1,2,2-四氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)乙烷等^[67]。

HCFO-1233zd(Z) 与 N₂、压缩空气、CO₂ 等喷射气体混配作为清洗剂，具有不燃、清洗效果佳、对人体的危害较少、安全性高的特点，可实现远距离喷射、精确定位和清洗污染物，适用于清洁车辆、乘坐物、运送机器的刹车等制动装置重要零件金属部位的污染处^[68-69]。

HCFO-1233zd(Z) 和反式-1,2-二氯乙烯构成的组合物可用作电子板的去焊剂，以及金属部件、玻璃、塑料或者复合材料的脱脂剂，可用于航空航天、交通运输、电信和数据处理中印刷电路板制造业、半导体

行业、医疗器械、珠宝和制表业等领域^[70-71]。

HCFO-1233zd(Z)和环状氢氯氟烯烃的组合物对电子设备上常用的15#切削油和100#拉伸油具有更好的溶解度,可应用于精密电子清洗领域^[72]。

3 结束语与展望

HCFO-1233zd(E)的异构化路线是生产 HCFO-1233zd(Z)最具工业化价值的路线,但原料 HCFO-1233zd(E)价格昂贵,其获取是该路线能否实现产业化的关键之一。一般来说,HCFO-1233zd(Z)生产企业会采取自主生产 HCFO-1233zd(E)的途径来获取该原料。在 HCFO-1233zd(E)的诸多合成路线中,氟-氯交换反应是极为重要的合成路线,其核心技术是铬基催化剂。铬基催化剂是目前氟-氯交换反应中应用最广泛的氟化催化剂,其催化活性高、易于再生,但在应用过程中铬基催化剂中的 Cr^{3+} 易被氧化为高致癌性的 Cr^{6+} 。因此,开发高活性、高安全性的非铬催化剂来替代铬基催化剂用于氟-氯交换反应,显得尤为迫切,是同时关系到 HCFO-1233zd(E)和 HCFO-1233zd(Z)生产的重要纽带和技术关键,是氟化工领域举足轻重的研究重点之一。目前,国内学者研究发现,在气相氟-氯交换合成系列含氟烯烃的反应中,钨基催化剂和钼基催化剂作为非铬催化剂,具有比铬基催化剂更高的催化活性,同时钨和钼比铬更环保和安全^[73-74]。这将为非铬催化剂替代铬基催化剂,从而实现氟化工行业的绿色生产提供可能。另外,现有关于 HCFO-1233zd 的主流应用专利基本被国外公司垄断。对 HCFO-1233zd 的新应用技术进行开发,加强其应用方面知识产权的申请和保护,也是中国今后发展 HCFO-1233zd 领域的重点之一。

参考文献:

- [1] GUO Q, CHEN L, MIZUKADO J. Atmospheric degradation mechanism of *Z/E*- $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCl}$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CCl}_2$, and $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ initiated by OH radicals using a smog chamber with long-path FTIR at 298 K[J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 218: 116991.
- [2] PIGAMO A, COLLIER B. Compositions based on 1,1,3,3-tetrachloropropene: US20180148394A1[P]. 2018-05-31.
- [3] PIGAMO A, WISMER J, COLLIER B. (*E*)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene production process from 1,1,3,3-tetrachloropropene: US20150197467A1[P]. 2015-07-16.
- [4] POKROVSKI K A, MERKEL D C, WANG H Y, *et al.* Integrated process to coproduce *trans*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene, *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropene, and 1,1,1,3,3-pentafluoropropane: US20120059200A1[P]. 2012-03-08.
- [5] HIBINO Y, YOSHIKAWA S, SAKYU F. Production method for 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene: EP2799413B1[P]. 2016-10-12.
- [6] TUNG H S, WANG H Y, MERKEL D C. Process for the preparation of 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene using a phase transfer catalyst: US20140221704A1[P]. 2014-08-07.
- [7] TUNG H S, JOHNSON R, POKROVSKI K A. Integrated process and methods of producing (*E*)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene: US20110201853A1[P]. 2011-08-18.
- [8] POKROVSKI K A, MERKEL D C, TUNG H S. Continuous low-temperature process to produce *trans*-1-chloro-trifluoropropene: US20120059199A1[P]. 2012-03-08.
- [9] WANG H Y, TUNG H S. Process for producing 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene in an ionic liquid: US20150105596A1[P]. 2015-04-16.
- [10] POKROVSKI K A, MERKEL D C, WANG H Y, *et al.* Integrated process to coproduce *trans*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene, *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropene, and 1,1,1,3,3-pentafluoropropane: US20130261353A1[P]. 2013-10-03.
- [11] MERKEL D C, TUNG H S. Process for the production of 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene (HCFO-1233zd): US10000431B1[P]. 2018-06-19.
- [12] MERKEL D C, TUNG H S. Process for the production of 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene (HCFO-1233zd): US9994502B1[P]. 2018-06-12.
- [13] SAKYU F, YOSHIKAWA S, OKAMOTO S, *et al.* Process for producing 1,3,3,3-tetrafluoropropene: EP2341040B1[P]. 2017-09-06.
- [14] HONG J Y, YANG B, ZHAO Y, *et al.* Method for co-producing low-carbon foaming agents: US20200039902A1[P]. 2020-02-06.
- [15] CHENG H (程昊), XIAO Y L (肖玉岭), XIA K (夏凯). A method for the co-production of *trans*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene and 2,3,3,3-tetrafluoropropene: CN108383679A[P]. 2018-08-10.
- [16] JIA X Q (贾晓卿), ZHANG N (张妮), DONG L (董利), *et al.* Preparation method of (*E*)-1-halo-3,3,3-trifluoropropene: CN112723985B[P]. 2021-07-09.
- [17] QUAN H D, YANG H E, TAMURA M, *et al.* Preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) by using a SbF_5 -attached catalyst[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2007, 128(3): 190-195.
- [18] OKAMOTO S, IMURA H, OKAMOTO M, *et al.* Method for producing 3,3,3-trifluoropropene: JP6032085B2[P]. 2016-11-24.
- [19] HAMASAKI H, HIBINO Y. Process for producing fluorinated propene: EP2327680A1[P]. 2011-06-01.
- [20] SUN X H. Compositions and processes for producing chlorofluoroalkenes: WO2020036836A1[P]. 2020-02-20.
- [21] RAO V N M, SIEVERT A C. Processes for the production of fluoropropanes and halopropenes and azeotropic compositions of 2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propene with HF of 1,1,1,2,2-pentafluoropropane with HF: WO2008054781A1[P]. 2008-05-08.
- [22] MERKEL D C, JOHNSON R, TUNG H S. Integrated process to co-produce *trans*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene and *trans*-1,3,3,3-tetrafluoropropene: US20110245549A1[P]. 2011-10-06.
- [23] WANG H Y, TUNG H S. Process for producing *trans*-1233zd: US20120271069A1[P]. 2012-10-25.
- [24] HASZELDINE R N. 550. Reactions of fluorocarbon radicals. Part V. Alternative syntheses for trifluoromethylacetylene (3,3,3-trifluoropropene), and the influence of polyfluoro-groups on adjacent hydrogen and halogen atoms[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1951. DOI: 10.1039/JR9510002495.
- [25] WANG H Y, TUNG H S. Methods for producing 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene from 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene: US20130310614A1[P]. 2013-11-21.
- [26] IMURA H, OKAMOTO S, OKAMOTO M, *et al.* Method for producing 1-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propene and 1,3,3,3-tetrafluoropropene: US20150099907A1[P]. 2015-04-09.
- [27] JUNGONG C, MERKEL D C. Process for catalytic of mixtures of HCFO-1233zd(Z) and HCFC-244fa into HCFO-1233zd(E): US10118879B1[P]. 2018-11-06.
- [28] MCGUINNESS C E, SHARRATT A P. Process for isomerization of C3-7(hydro)(halo)fluoroalkenes: WO2015059500A1[P]. 2015-04-30.
- [29] HONG J Y, YANG B, ZHANG Y, *et al.* Method for co-producing various alkenyl halides and hydrofluoroalkanes: US20200031742A1[P]. 2020-01-30.
- [30] OKAMOTO S, SAKYU F. Method for producing *trans*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene: EP2778150B1[P]. 2016-05-18.

- [31] OKAMOTO M, SUMIDA K, MATSUNAGA K, *et al.* Method for producing 1,3-dichloro-3,3-difluoropropene: US20200010388A1[P]. 2020-01-09.
- [32] HASZELDINE R N. 669. Reactions of fluorocarbon radicals. Part VII. Addition to trifluoromethyl-substituted acetylenes[J]. Journal of the Chemical Society, 1952. DOI: 10.1039/JR9530003219.
- [33] ZHAI Y A, POSS A J, SINGH R R. Stereoselective synthesis of *cis*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene[J]. Tetrahedron Letters, 2016, 57(3): 396-398.
- [34] ZHAI Y A, POSS A J, SINGH R R. Process for 1,1,2-trichloro-3,3,3-trifluoropropane: US20130150634A1[P]. 2013-06-13.
- [35] RAO V N M, SIEVERT A C. Processes for the production of fluoropropanes and halopropenes: WO2008054782A1[P]. 2008-05-08.
- [36] HIBINO Y, TAMAI R, KANEDA S. Production of 1,1,1,3,3-fluoropropane: JP3031465B2[P]. 2000-04-10.
- [37] PAN R M (潘仁明), BAO P (鲍鹏), YANG L Q (杨灵群), *et al.* Method for manufacturing 1,1,1,3,3-pentafluoropropane: CN100546959C[P]. 2009-10-07.
- [38] MERKEL D C, SCHEIDLE P, WANG H Y, *et al.* Systems and methods for manufacturing and separating (*Z*)-1-chloro-3,3,3-trifluoro-propene: WO2019014221A1[P]. 2019-01-17.
- [39] ZHANG C P (张呈平), GUO Q (郭勤), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Preparation of (*Z*)-1-*R*-3,3,3-trifluoropropene by gas phase isomerization: CN112811975B[P]. 2021-07-30.
- [40] ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), GUO Q (郭勤), *et al.* Method for preparing (*Z*)-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene: CN111925274B[P]. 2021-03-02.
- [41] JIA X Q (贾晓卿), ZHANG N (张妮), DONG L (董利), *et al.* Preparation method of (*Z*)-1-halo-3,3,3-trifluoropropene: CN112723983B[P]. 2021-03-30.
- [42] NAIR H K, POSS A J, SINGH R R, *et al.* Process for *cis*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene: US20120215041A1[P]. 2012-08-23.
- [43] HULSE R, SINGH R R, POKROVSKI K A, *et al.* Isomerization of 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene: US08217208B2[P]. 2012-07-10.
- [44] JUNGONG C, MERKEL D C, WANG H Y. Method for producing 1,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234ze) from 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene (HCFO-1233zd): US20190152882A1[P]. 2019-05-23.
- [45] NAGAFUNE K, HIBINO Y, TAMAI R. Method for producing *cis*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene: JP5750917B2[P]. 2015-07-22.
- [46] QING F Y (庆飞要), GUO Q (郭勤), ZHANG C P (张呈平), *et al.* Production method of high purity *cis*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropylene: CN111925273B[P]. 2021-03-02.
- [47] WANG Y (王勇). Plan and countermeasure of phase-out HCFC-141b polyurethane foam industry[J]. Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 2010, 25(3): 1-3.
- [48] SICARD A J, BAKER R T. Fluorocarbon refrigerants and their syntheses: Past to present[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(17): 9164-9303.
- [49] LI Y C (李宇宸), LUO Z Y (罗振扬). The development of foaming agent polyurethane rigid foam and the challenge of HCFC-141b substitution[J]. Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 2014, 29(5): 1-4.
- [50] ABBAS L, CHEN B B, RACHED W. Azeotrope and azeotrope-like compositions of chlorotrifluoropropene and pentane: US20110315915A1[P]. 2011-12-29.
- [51] HAMAJIMA M, MUKAIYAMA S, FUKASAWA Y, *et al.* Phenol resin foam body and method for producing same: US20170009037A1[P]. 2017-01-12.
- [52] ROSS M A, GROSSMAN R, WILLIAMS D J, *et al.* Catalysts for polyurethane foam polyol premixes containing halogenated olefin blowing agents: US09556303B2[P]. 2017-01-31.
- [53] KLOSTERMANN M, VENZMER J, EILBRACHT C, *et al.* Composition which is suitable for producing polyurethane foams and contains at least one HFO blowing agent: US10023679B2[P]. 2018-07-17.
- [54] KASHIWAMOTO Y, MOMII T. Polyol premix composition for rigid polyurethane foams: US20180105634A1[P]. 2018-04-19.
- [55] BOGDAN M C, GITTERE C P, BOWMAN J M, *et al.* Mixtures containing 1,1,1,3,3,3-hexafluorobutene and 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene: US10344136B2[P]. 2019-07-09.
- [56] ROBIN M. Azeotrope and azeotrope-like compositions of *Z*-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene and ethanol: US08680037B2[P]. 2014-03-25.
- [57] VAN DER PUY M, WILLIAMS D J. Storage stable foamable compositions containing 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene: US10941237B2[P]. 2021-03-09.
- [58] YANG B (杨波), HONG J Y (洪江水), ZHANG Y (张彦), *et al.* Azeotropic and azeotrope-like composition: CN108359121B[P]. 2019-03-15.
- [59] KUJAK S A, MAJURIN J A, JANDAL D A, *et al.* Refrigeration system with purge using environmentally-suitable chiller refrigerant: US20130283832A1[P]. 2013-10-31.
- [60] KUJAK S A. Refrigerant additives and compositions: US20180215978A1[P]. 2018-08-02.
- [61] CLOSE J, SETHI A, MOTTA S F Y, *et al.* Refrigerant, heat transfer compositions, methods, and systems: US10655040B2[P]. 2020-05-19.
- [62] NISHIGUCHI Y, OKAMOTO S, KANAI M. Method for converting thermal energy into mechanical energy, organic rankine cycle device, and method for replacing working fluid: US20150152749A1[P]. 2015-06-04.
- [63] NISHIGUCHI Y, OKAMOTO S, KANAI M. Heat transmission method and high-temperature heat pump device: US10215455B2[P]. 2019-02-26.
- [64] VAN HORN B L, BONNET P, CHEN B B, *et al.* Halogenated alkene heat transfer compositions with improved oil return: US20130246288A1[P]. 2013-09-19.
- [65] RACHED W, KINDLER P. Composition on the basis of hydrochlorofluoroolefin and mineral oil: US20200216734A1[P]. 2020-07-09.
- [66] NAKAMURA M, OKAMOTO H, TSUZAKI M, *et al.* Solvent composition, washing method, and coating film formation method: US10815452B2[P]. 2020-10-27.
- [67] MIYAOKA M, MIYAOKA Y. Detergent composition and aerosol composition of same: US10889902B2[P]. 2021-01-12.
- [68] MIYAOKA M, MIYAOKA Y. Aerosol detergent composition: WO2018221708A1[P]. 2018-12-06.
- [69] ITO H. Cleaner composition, cleaning aerosol, and method for cleaning contaminated part: US20210087502A1[P]. 2021-03-25.
- [70] ABBAS L. Hydrochlorofluoroolefin-based cleaning compositions: US20130037058A1[P]. 2013-02-14.
- [71] ROBIN M L, MUSYIMI H K, JUHASZ J R. Ternary compositions of methyl perfluoroheptene ethers and *trans*-1,2-dichloroethylene, and uses thereof: US09840685B2[P]. 2017-12-12.
- [72] ZHANG C P (张呈平), GUO Z Y (郭占英), GUO Q (郭勤), *et al.* The cleaning agent composed of cyclic hydrochlorofluoroolefin and chain hydrochlorofluoroolefin: CN111500378B[P]. 2020-10-30.
- [73] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* High-activity tungsten-based catalyst, preparation method and application: CN106902808A[P]. 2017-06-30.
- [74] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* High-activity molybdenum-based catalyst, preparation method and application: CN106902806A[P]. 2017-06-30.