

含亚乙烯基氢氟烯烃的研究进展

张呈平, 权恒道

(北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081)

摘要: 对含亚乙烯基的氢氟烯烃 (v-HFOs) 的合成路线和应用进行了综述。目前, 在氟-氯交换、异构化、脱卤化氢、选择性加氢、加氢脱氯、调聚等合成 v-HFOs 的主要路线中, 氟-氯交换的路线具有起始原料易得、容易实现大规模生产的特点, 是合成 v-HFOs 的最佳路线。v-HFOs 特殊的分子结构使其具有优异的传热性能、清洁性能、发泡性能和刻蚀性能, 主要用作制冷剂、热泵工质、清洗剂、发泡剂和刻蚀剂, 特别是 E 型 v-HFOs [(E)-v-HFOs] 具有优异的电绝缘性能, 分别与其优良的传热性能和清洗性能进行多领域交叉, 实现了 (E)-v-HFOs 应用于浸没式液冷和带电清洗的新场景。展望了 v-HFOs 的未来发展趋势, 提出了今后的研究重点, 应开发高活性的氟化催化剂, 环保绿色的新型合成路线以及 v-HFOs 的新型应用。

关键词: 氢氟烯烃; 亚乙烯基; 浸没式冷却液; 带电清洗; 制冷剂; 热泵工质; 清洗剂; 刻蚀剂

中图分类号: TQ222.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 07-1458-20

Research progress in vinylidene-bearing hydrofluoroolefins

ZHANG Chengping, QUAN Hengdao

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

Abstract: Comprehensive synthesis routes and applications of vinylidene bearing hydrofluoroolefins (v-HFOs) were reviewed. Currently, among the major routes for v-HFOs synthesis, such as fluorine-chlorine exchange, isomerization, dehydrohalogenation, selective hydrogenation, hydrodechlorination, and telomerization, the fluorine-chlorine exchange route stands out as the best one due to its easy starting materials availability as well as large-scale production. The unique molecular structure of v-HFOs led to their excellent heat transfer properties, environmental friendliness, foamability, and etching performance, which made v-HFOs widely used as refrigerants, heat pump working fluids, cleaning agents, blowing agents, and etching agents. In particular, the outstanding electrical insulating properties of E-type v-HFOs [(E)-v-HFOs] in combination with their excellent heat transfer and cleaning performances, resulted in their application in new scenarios such as immersion liquid cooling and charged cleaning. The future development trends of v-HFOs were discussed, including the development of efficient fluorination catalysts, environmentally friendly and green synthetic routes, as well as exploring new applications for v-HFOs.

Key words: hydrofluoroolefins; vinylidene; immersion coolants; live cleaning; refrigerants; heat pump working fluids; cleaning agents; etchants

氢氟烯烃 (HFOs) 的臭氧消耗潜势 (ODP) 为零, 全球暖化潜势 (GWP) 很低, 环境性能友好, 属于氯氟烃 (CFCs) 第四代替代物^[1]。其中, 含有亚乙烯基 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) 的 HFOs (v-HFOs), 其通式为 $\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2$ ($\text{R}_1=\text{F}$ 或全氟烷基, $\text{R}_2=\text{F}$ 、Cl 或全氟烷基), 其构型包括 E 型和 Z 型, 是具有显著结构特点和特殊应用性能的 HFOs。目

前, 以 1,3,3,3-四氟丙烯 (HFO-1234ze)、1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCFO-1233zd) 和 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (HFO-1336mzz) 等为代表的 v-HFOs 制备和应用专利等核心知识产权基本都被以美国为首的发达国家所控制^[2-3]。与发达国家相比, 国内由于原始创新能力落后, 没有形成良好的新产品开发全流程, 造成了 v-HFOs 的核心专利均被国外公司掌握, 给

国内新型 CFCs 替代品的开发和应用带来了严重的制约。

因此, 开发新型 v-HFOs 的合成路线、研究其应用性能, 对于突破发达国家在该领域的专利保护壁垒, 实现中国碳中和、碳达峰的国家战略具有重要意义。

1 合成路线

v-HFOs 包括 1,2-二氟乙烯 (HFO-1132)、HCFO-1233zd、HFO-1234ze、HFO-1336mzz、

1,3,3,4,4-六氟-1-丁烯 (HFO-1336ze)、1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-戊烯 (HFO-1438mzz)、1,3,4,4,4-五氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 (HFO-1438ezy)、1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-十氟-2-己烯 (HFO-153-10mzz)、1,1,1,4,5,5,5-七氟-4-(三氟甲基)-2-丁烯 (HFO-153-10mzzy)、1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-十氟-3-己烯 (HFO-153-10mczz)、1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-十二氟-3-庚烯 (HFO-163-12mzz)、1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-十四氟-4-辛烯 (HFO-173-14mcczz) 和 1,2-二(全氟异丙基)-乙烯 (HFO-173-14yzy) 等 (图 1)。

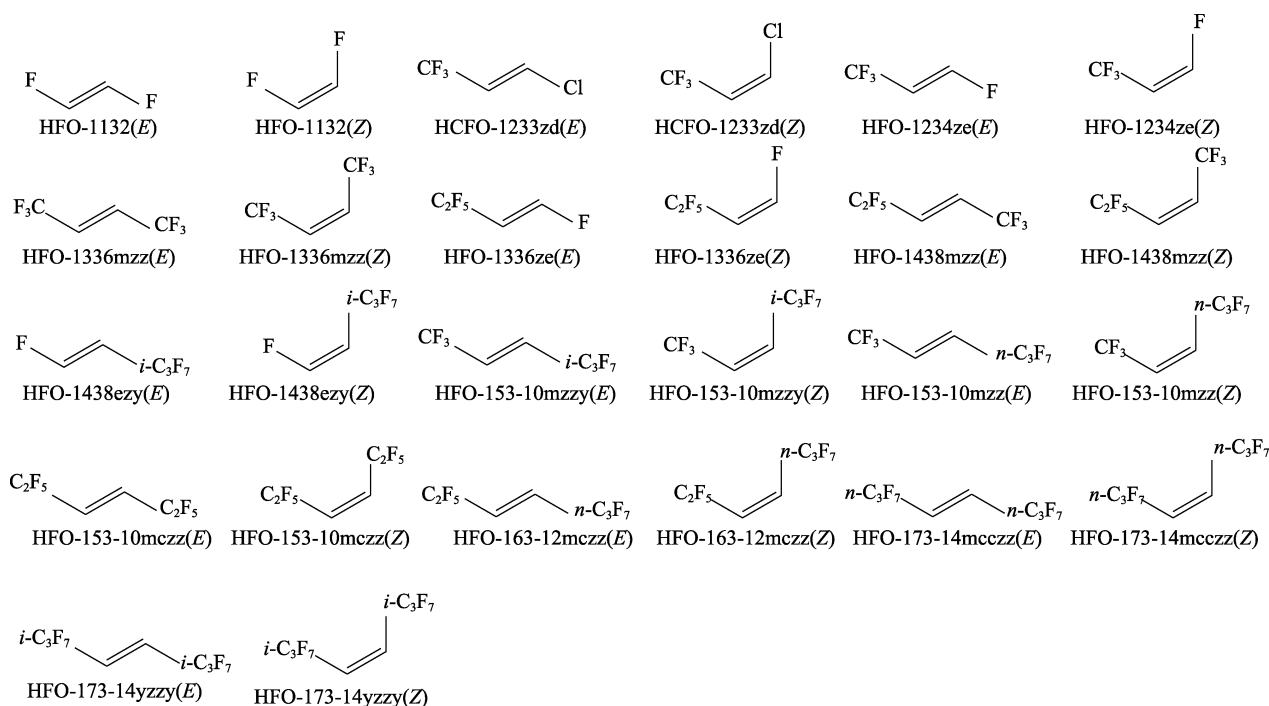


图 1 v-HFOs 的主要代表化合物

Fig. 1 Main representative compounds of v-HFOs

1.1 HFO-1132

目前, HFO-1132 的主要合成路线有脱双卤、加氢脱氟和脱 HCl 反应 (图 2)。

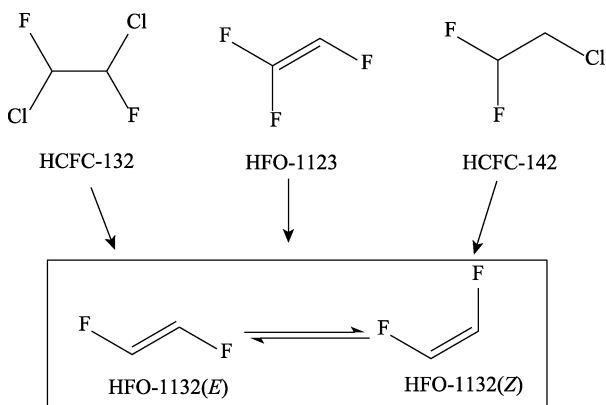


图 2 HFO-1132 的主要合成路线

Fig. 2 Main synthetic routes of HFO-1132

1.1.1 脱双卤反应

1,1,2,2-四氯-1,2-二氟乙烷 (CFC-112), 经光照或氢化铝锂 (LiAlH_4) 还原得到中间体 1,2-二氯-1,2-二氟乙烷 (HCFC-132), 然后在四氢呋喃 (THF) 中, HCFC-132 与 Mg 单质发生脱双卤反应得到 HFO-1132。其中, 中间体的来源对第二步脱卤反应影响较大, 通过第一步光照还原制备得到的中间体用于第二步反应, HFO-1132 收率为 66%, 其中 E 型和 Z 型 HFO-1132 的物质的量比为 53 : 47; 通过第一步 LiAlH_4 还原制备得到中间体用于第二步反应, HFO-1132 收率为 88%, 其中 E 型和 Z 型 HFO-1132 的物质的量比为 30 : 70^[4]。究其原因, 可能是第一步反应条件光照和 LiAlH_4 对手性分子 HCFC-132 的 R/S 构型组成有影响, 而 R/S 构型的手性分子在第二步脱双卤的反应性差异很大。

1.1.2 加氢脱氟反应

双(η -2,4-环戊二烯基)二氟化钛催化三氟乙烯(HFO-1123)与二苯基硅烷于 20 °C 下发生加氢脱氟反应 1103 min, 得到 HFO-1132, 收率为 4.3%, E 型和 Z 型 HFO-1132 物质的量比为 1.1 : 3.0^[5]。三苯基膦-氯化铜六聚物和 1,1'-(9,9-二甲基-9H-黄嘌呤-4,5-二基)双(1,1-二苯基膦)催化 HFO-1123 与四甲基二硅烷于 45 °C 下反应 24 h, HFO-1132 收率为 30%, E 型和 Z 型 HFO-1132 的物质的量比为 1 : 9^[6]。

1.1.3 脱 HCl 反应

2-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142) 在氮气稀释、反应温度 650 °C、接触时间 4 s 的条件下发生脱 HCl 反应, HCFC-142 的转化率为 25%, HFO-1132 的选择性为 53%, 副产物 1,1-二氟乙烯 (HFO-1132a)、1-氯-2-氟乙烯 (HCFO-1131ed) 的选择性依次为 32% 和 13%。研究认为, 该反应的机理为: 高温下, HCFC-142 缓慢发生重排, 生成 1-氯-1,2-二氟乙烷 (HCFC-142a), 然后 HCFC-142a 脱 HCl 得到 HFO-1132。无催化剂条件下, HCFC-142a 脱 HCl 的能垒 (235.7 kJ/mol) 比 HCFC-142 (281.3 kJ/mol) 低, 因此, HCFC-142a 脱 HCl 更容易, 导致 HFO-1132 的选择性比 HFO-1132a 更高^[7]。

C 催化 HCFC-142 于 600 °C 下发生脱 HCl 反应, HCFC-142 的转化率为 36.6%, 产物 HFO-1132、HFO-1132a 和 HCFO-1131ed 的选择性依次为 14.3%、26.9% 和 57.3%。催化剂 C 替换为 K 质量分数为 1% 的 K/C, 其他反应条件不变, HCFC-142 的

转化率为 47.7%, 产物 HFO-1132、HFO-1132a 和 HCFO-1131ed 的选择性依次为 21.9%、48.4% 和 28.7%。K 元素可显著提升 HCFC-142 的转化率, 同时提高了 HFO-1132 和 HFO-1132a 的选择性^[8]。

1.2 HCFO-1233zd

目前, HCFO-1233zd 的主要合成路线有氟-氯交换反应、HCl 加成反应和异构化反应 (图 3)。

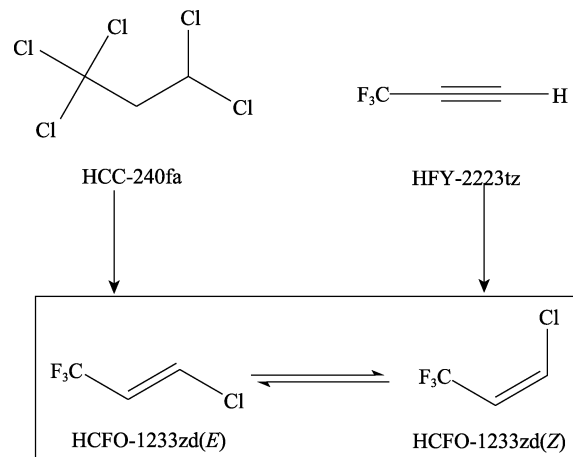


图 3 HCFO-1233zd 的主要合成路线
Fig. 3 Main synthetic routes of HCFO-1233zd

1.2.1 氟-氯交换反应

Zn/Cr₂O₃ 催化 1,1,3,3-四氯丙烯 (HCO-1230za) 与 HF 发生氟-氯交换反应, 得到 HCFO-1233zd、1,3-二氯-3,3-二氟丙烯 (HCFO-1232zc) 和 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa)。其中, Zn/Cr₂O₃ 的焙烧氛围和焙烧温度对其催化活性有显著的影响, 结果见表 1。

表 1 Zn/Cr₂O₃ 催化 HCO-1230za 的氟-氯交换反应^[9]
Table 1 Fluorine-chlorine exchange of HCO-1230za catalyzed by Zn/Cr₂O₃^[9]

焙烧氛围	焙烧温度/°C	HCO-1230za 转化率/%	HCFO-1233zd(E) 选择性/%	HCFO-1233zd(Z) 选择性/%	HCFO-1232zc 选择性/%	HFC-245fa 选择性/%	其他 选择性/%
N ₂	350	93.9	81.9	0.2	2.5	0	9.3
H ₂	350	98.0	87.0	5.7	0.6	0	4.7
N ₂	460	99.7	87.3	2.2	6.1	0	4.1
H ₂	460	99.4	98.2	0	0	1.2	0
N ₂	560	99.1	85.6	6.0	4.6	0	2.9
H ₂	560	99.3	84.0	7.0	4.1	0.8	3.4
N ₂	600	97.7	80.0	5.7	6.4	0	5.6
H ₂	600	98.3	82.0	10.1	2.4	0	3.8

注: 催化剂评价条件为反应温度 200 °C、n(HF) : n(HCO-1230za)=10 : 1、接触时间 10 s。

由表 1 可知, 当焙烧氛围为 N₂, 焙烧温度为 350~600 °C 时, 随着温度的上升, 催化剂对 HCO-1230za 的转化率和 HCFO-1233zd(E) 的选择性均呈先上升后下降的趋势, 其中在 460 °C 时 HCO-1230za 的转化率达到最大值, 为 99.7%, 此时 HCFO-1233zd(E) 选择性为 87.3%; 当焙烧氛围为

H₂, 焙烧温度为 350~600 °C 时, 随着温度上升, 催化剂对 HCO-1230za 的转化率和 HCFO-1233zd(E) 的选择性也呈先上升后下降的趋势, 在 460 °C 时达到最大值, 相应的转化率和选择性分别为 99.4% 和 98.2%^[9]。在同样的焙烧温度下, 与 N₂ 焙烧相比, H₂ 焙烧的催化剂对 HCFO-1233zd(E) 选择性更高,

特别是 460 °C 焙烧, 两者的催化性能差别最大, 其原因可能是 H₂ 焙烧能将铬基催化剂在制备过程中产生的高价铬离子(铬化合价态 $\geq +4$) 转化为 +3 价, 减弱 HCO-1230za 向 HFC-245fa 等副产物的深度氟化, 提升了 HCFO-1233zd(E) 的选择性。

SbF₅/AlF₃、SbF₅/CrF₃ 等催化 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (HCC-240fa) 的氟-氯交换反应结果见表 2。其中, SbF₅ 前体为 SbCl₅, 通过 HF 活化转化为 SbF₅。由表 2 可知, 随着 SbCl₅ 负载量(以 AlF₃ 的质量计, 下同) 的增加, 在同等或相近的反应温度下, SbF₅/AlF₃ 对 HCFO-1233zd 的收率没有显著的提升, 其归因于载体 AlF₃ 的有限孔容仅能吸附一定量的 SbCl₅。而在 SbF₅/CrF₃ 中, 尽管载体 CrF₃ 的孔容有限, 但吸附过量的 SbCl₅, 不但影响反应的收率, 而且影响 E 型和 Z 型 HCFO-1233zd 的比例。随着 SbCl₅ 负载量的增加, 经 HF 活化后, 在同等或相近

的反应温度下, SbF₅/CrF₃ 对 HCFO-1233zd 的收率提升显著。由 50% SbCl₅/CrF₃ (50% 为 SbCl₅ 的负载量, 以 CrF₃ 的质量计, 下同) 与 HF 活化制备的 SbF₅/CrF₃ 在 305 °C 下的 HCFO-1233zd 收率 [即 HCFO-1233zd(E) 和 HCFO-1233zd(Z) 的总收率, 下同] 高达 98.8%, 而由 12% SbCl₅/AlF₃ 与 HF 活化制备的 SbF₅/AlF₃ 在 345 °C 下的 HCFO-1233zd 收率仅为 86.6%。因此, SbF₅/CrF₃ 的催化活性高于 SbF₅/AlF₃^[10-11]。

该路线的原料 HCC-240fa 容易获得, 可通过氯乙烯与四氯化碳在引发剂存在下发生液相或气相调聚反应得到^[12]。

1.2.2 HCl 加成反应

Cu/C 催化 3,3,3-三氟丙炔 (HFY-2223tz) 与 HCl 在不同物料比、不同反应温度下发生气相加成反应, 得到 HCFO-1233zd, 其结果见表 3。

表 2 SbCl₅ 嵌段催化剂催化 HCC-240fa 的氟-氯交换反应^[11]
Table 2 Fluorine-chlorine exchange of HCC-240fa catalyzed by SbCl₅ block catalysts^[11]

SbF ₅ 嵌段催化剂前体	SbCl ₅ 负载量/%	反应温度/°C	HCFO-1233zd(E) 收率/%	HCFO-1233zd(Z) 收率/%	n [HCFO-1233zd(E)] : n [HCFO-1233zd(Z)]
SbCl ₅ /AlF ₃	12	315	51.0	6.3	8.1 : 1.0
		345	76.6	10.0	7.7 : 1.0
SbCl ₅ /AlF ₃	18	315	55.2	6.1	9.0 : 1.0
		335	75.9	8.3	9.1 : 1.0
SbCl ₅ /AlF ₃	25	305	51.1	3.7	13.8 : 1.0
		330	74.3	5.3	14.0 : 1.0
SbCl ₅ /CrF ₃	0	320	34.5	6.9	5.0 : 1.0
		340	56.1	5.6	10.0 : 1.0
SbCl ₅ /CrF ₃	20	305	50.0	7.1	7.0 : 1.0
		330	74.6	10.6	7.0 : 1.0
SbCl ₅ /CrF ₃	35	305	45.3	6.4	7.1 : 1.0
		330	80.0	11.3	7.1 : 1.0
SbCl ₅ /CrF ₃	50	305	89.8	9.0	10.0 : 1.0

表 3 CuCl/C 催化 HFY-2223tz 的 HCl 加成反应^[13]
Table 3 HCl addition reaction of HFY-2223tz catalyzed by CuCl/C^[13]

n (HCl) : n (HFY-2223tz)	反应温度/ °C	N ₂ 流量/ (mL/min)	HFY-2223tz 转化率/%	HCFO-1233zd(Z) 选择性/%	HCFO-1233zd(E) 选择性/%	HCFO-1223xd 选择性/%	HCFO-1233xf 选择性/%
2.09	300	0	85.0	66.0	24.1	5.9	3.9
1.96	300	5~10	98.4	75.9	14.0	1.5	5.2
2.05	300	15~20	98.8	85.3	3.5	0.8	6.7
1.90	300	25~30	97.1	89.5	6.7	0.5	3.2
2.15	250	25~30	97.6	96.9	1.8	0.2	1.3
2.10	225	25~30	78.0	98.2	0.7	0.5	0.6

注: HCFO-1223xd 代表 1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯。

由表 3 可知, 在 n (HCl) : n (HFY-2223tz) \approx 2、300 °C 的条件下, 随着稀释气体 N₂ 流量的增加,

HFY-2223tz 转化率先升高后降低, 而 HCFO-1233zd(Z) 的选择性则显著升高, 表明 N₂ 流量对

HCFO-1233zd(Z)的选择性有显著影响,其原因可能是 N_2 可及时带走反应热,减弱 HCFO-1233zd(Z)向 HCFO-1233zd(E)和 HCFO-1233xf 异构化的程度。在固定 N_2 流量和物料比的条件下,随着反应温度的升高, HFY-2223tz 转化率升高至基本恒定,而 HCFO-1233zd(Z)的选择性则显著降低,其原因是高温有利于 HCFO-1233zd(Z)向 HCFO-1233zd(E)和 HCFO-1233xf 的异构化反应^[13]。

1.2.3 异构化反应

三氟甲烷(HFC-23)活化 γ - Al_2O_3 制备含氟铝基催化剂时,优选活化温度为 450 °C,活化时间为 48 h,反应温度为 270 °C,接触时间为 30 s。当活化温度为 450 °C时,催化剂主要是由 γ - Al_2O_3 、无定形 $Al_2O_3(F)$ 和菱方状 α - AlF_3 组成,其中无定形 $Al_2O_3(F)$ 含量最高并达到最大值,催化剂形貌为无定形颗粒,Lewis 酸性较弱,表面酸量和酸密度较小,有利于 HCFO-1233zd(E)异构化反应;当活化温度 ≥ 500 °C时,大量无定形 $Al_2O_3(F)$ 被氟化为立方状 α - AlF_3 ,催化剂形貌变为立方状颗粒,Lewis 酸性增强,表面酸密度升高,不利于 HCFO-1233zd(E)异构化,催化剂活性显著降低。对优选催化剂进行 100 h 稳定性评价后,HCFO-1233zd(E)的转化率由 10.7%显著降至 6.0%。这是由于在评价过程中,催化剂中残留的 γ - Al_2O_3 被 HCFO-1233zd(E)氟化为针状结构,从而诱导无定形颗粒向立方状结构生长,进而使催化剂 Lewis 酸性增强,所以催化活性降低^[14]。

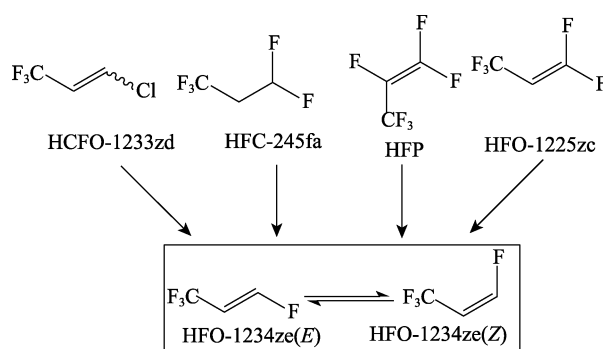
HCFO-1233zd(E)活化 γ - Al_2O_3 制备含氟铝基催化剂时,优选活化温度为 325 °C,活化时间为 48 h,反应温度为 290 °C,接触时间为 30 s。当活化温度达到 325 °C时,催化剂是由无定形 $AlF(OH)_2$ 、 γ - Al_2O_3 和 α - AlF_3 组成,其中无定形 $AlF(OH)_2$ 含量最高并达到最大值,此时催化剂表面的 Lewis 酸量和酸密度较小,有利于 HCFO-1233zd(E)异构化反应进行;当活化温度 ≥ 350 °C时, $AlF_{1.5}(OH)_{1.5}$ 和 β - AlF_3 的形成导致催化剂 Lewis 酸性增强,催化剂活性显著下降。对优选催化剂进行 100 h 稳定性评价后,催化剂活性仍稳定,HCFO-1233zd(E)的转化率为 10.6%,HCFO-1233zd(Z)的选择性高达 98.0%。这是由于在 290 °C下,HCFO-1233zd(E)能将催化剂中残留的 γ - Al_2O_3 氟化为更多的无定形 $AlF(OH)_2$,从而为 HCFO-1233zd(E)异构化反应提供更多的弱 Lewis 酸位,进而促进反应进行^[15]。

负压升华制备的负载型 $AlCl_3$ 催化剂用于催化 HCFO-1233zd(E)的异构化反应,经优化得到最佳工艺参数:2.0% $AlCl_3/C$ ($AlCl_3$ 负载量为 2%,以催化剂的质量计)、290 °C下接触时间 30 s。在最佳条件下,对催化剂进行 100 h 稳定性评价,发现催

化剂存在失活现象,为此对新鲜催化剂和使用过 100 h 的催化剂分别进行表征和分析,将催化剂失活归因于:(1)活性组分 $AlCl_3$ 的流失;(2) $AlCl_3$ 向 $AlCl_xF_{3-x}$ ($3 \geq x \geq 0$) 转变;(3)含氟聚合物堵塞孔道。同时,提出了 HCFO-1233zd(E)的异构化发生在 Lewis 位点,过多的 Lewis 酸性位点不利于 HCFO-1233zd(Z)的选择性,并导致 HCFO-1233zd(E)聚合以及裂解产生 HF 和 HCl,进而生成 HFO-1234ze 等副产物^[16]。

1.3 HFO-1234ze

截至目前,HFO-1234ze 的主要合成路线有氟-氯交换、脱 HF、加氢脱氟和异构化等反应(图 4)。



HCFO-1233zd 分子结构中的曲线化学键代表该键连接的取代基团可以在双键两侧旋转,该结构包括了为 HCFO-1233zd(E)和 HCFO-1233zd(Z)两种结构,本文后面分子结构中的曲线化学键代表有 E 型和 Z 型两种结构

图 4 HFO-1234ze 的主要合成路线

Fig. 4 Main synthetic routes of HFO-1234ze

1.3.1 氟-氯交换反应

AlF_3 、 SbF_5/AlF_3 、 CrF_3 和 SbF_5/CrF_3 分别催化 HCFO-1233zd(E)与 HF 在不同温度下发生氟-氯交换反应,得到 HFO-1234ze,其结果见表 4。由表 4 可知, SbF_5/AlF_3 比 AlF_3 具有更高的催化活性,即: SbF_5/AlF_3 有利于 HCFO-1233zd(E)的转化和 HFC-245fa 的形成。然而,当反应温度由 300 °C 升至 350 °C时,HCFO-1233zd(E)的转化率从 42.5%增加到 76.6%,但 HFC-245fa 的选择性显著降低,这归因于高温有利于 HFC-245fa 脱 HF 生成 HFO-1234ze。此外, SbF_5/CrF_3 对反应中的催化活性没有显著影响^[10]。

1.3.2 脱 HF 反应

HFC-245fa 在高温、无催化剂条件下发生裂解得到 HFO-1234ze。在 660 °C、停留 60 s 的条件下,HFC-245fa 的转化率为 90.70%,HFO-1234ze(E)和 HFO-1234ze(Z)的收率分别为 49.39%和 22.01%。反应温度可显著影响反应进度,在 500 °C 时 HFC-245fa 开始裂解,随着反应温度的升高,在 540~660 °C,其转化率和主产物 HFO-1234ze 的

收率上升幅度较大, 温度 >660 °C 后, 转化率几乎趋于平稳, 而 HFO-1234ze(*E*)和 HFO-1234ze(*Z*)的收率下降, 其原因是温度升高加速了 C—C 键和 C—H 键的断裂, 有助于 1,1,1,3,3-五氟丙烯 (HFO-1225zc)、HFO-1132a 和 HFC-23 等副产物的生成。对反应路径和反应机理进行模拟计算, 结果表明, HFC-245fa 热分解脱 HF, 生成 HFO-1234ze, 同时

伴随着 C—C 和 C—H 键的断裂以及 H 转移反应的发生, 生成的产物和自由基相互结合, 或者进一步分解生成 HFO-1225zc、HFO-1132a 和 HFC-23 等多种副产物; 相比于 HFO-1234ze(*Z*), HFO-1234ze(*E*)具有较高的热力学稳定性和更大的速率常数, 导致 HFC-245fa 脱 HF 产物中 HFO-1234ze(*E*)的选择性高于 HFO-1234ze(*Z*)^[17]。

表 4 氟化催化剂催化 HCFO-1233zd(*E*)的氟-氯交换反应^[10]
Table 4 Fluorine-chlorine exchange of HCFO-1233zd(*E*) catalyzed by fluorination catalysts^[10]

催化剂	反应温度/°C	HCFO-1233zd(<i>E</i>)转化率/%	HFO-1234ze(<i>E</i>)选择性/%	HFO-1234ze(<i>Z</i>)选择性/%	HFC-245fa 选择性/%
AlF ₃	210	12.1	51.7	21.3	20.4
AlF ₃	250	15.1	41.0	30.9	22.2
AlF ₃	300	24.1	50.4	20.8	23.2
SbF ₅ /AlF ₃	300	42.5	39.6	15.1	45.1
SbF ₅ /AlF ₃	350	76.6	63.2	3.0	27.8
CrF ₃	250	38.0	24.4	12.1	63.0
CrF ₃	280	62.0	33.1	6.5	60.2
CrF ₃	310	68.5	53.1	4.2	42.7
CrF ₃	340	66.9	57.9	5.5	36.5
CrF ₃	380	71.4	68.3	4.9	26.0
SbF ₅ /CrF ₃	250	48.4	26.0	8.6	65.0
SbF ₅ /CrF ₃	280	61.0	30.0	7.0	61.3
SbF ₅ /CrF ₃	310	69.0	40.8	4.5	54.5
SbF ₅ /CrF ₃	340	69.2	56.4	4.7	38.3

注: 反应条件为 $n(\text{HF}) : n[\text{HCFO-1233zd}(\text{E})] = 10 : 1$ 、接触时间 1.81 s。

在氟代环己烷中, 氯氟化铝催化 HFC-245fa 与三乙基硅烷在 70 °C 下发生脱 HF 反应, HFC-245fa 的转化率为 43%, HFO-1234ze(*E*)和 HFO-1234ze(*Z*)的选择性之比为 10 : 1^[18]。其中, 三乙基硅烷作为缚酸剂, 与 HF 反应得到了三乙基氟硅烷和 H₂。

将溶胶-凝胶法制备的中孔纳米 AlF₃ 用于催化 HFC-245fa 的气相脱 HF 反应, 在 280 °C 下对 HFO-1234ze 的表观反应速率为 1.53~2.14 μmol/(s·g_{cat}), 总选择性 >97%, 高于传统的 β-AlF₃ 和氟化 Cr₂O₃ 催化剂, 在 200 h 内表现出几乎恒定的活性, 优于传统 AlF₃ 和氟化 Cr₂O₃ 催化剂。以翻转频率 (TOF) 为基准, β-AlF₃ 在测试的催化剂中表现出最高的活性。在该反应中, 纳米 AlF₃ 的酸位密度与其 TOF 有关, 降低酸位密度有利于获得高的催化活性。调节纳米 AlF₃ 的制备条件不易调节 *E* 型和 *Z* 型 HFO-1234ze 的分布^[19]。

以异丙氧基铝为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了含碳氟化铝 (C-AlF₃), 将其用于催化 HFC-245fa 在 340 °C 下的气相脱 HF 反应, 其反应速率为 8.30 μmol/(s·g_{cat}), 对 HFO-1234ze 的选择性 >99%, 该催化剂在 100 h 的连续反应中表现出优异的稳定

性, 而纯 AlF₃ 催化剂由于焦炭沉积在表面而导致失活严重。在溶胶-凝胶法制备催化剂过程中, 有机前体的不完全分解在催化剂中形成了预沉积的碳酸盐物质, 其阻断了 AlF₃ 中的强酸位点, 从而保持了催化剂的稳定性^[20]。

ZnO/Cr₂O₃ 表面的 Cr 物种包括 Cr₂O₃、Cr(OH)₃ 和 CrO₃, 可用于催化 HFC-245fa 的选择性脱 HF 反应。随着 ZnO 负载量的增加, Cr₂O₃ 的晶粒尺寸和催化剂的比表面积均增加。当加入摩尔分数为 2% 的 ZnO 时, 催化剂 2% ZnO/Cr₂O₃ 的表面酸性最高 (1.02 μmol/g)。随着 ZnO 负载量的增加, Cr₂O₃ 的相对含量升高, 而 Cr(OH)₃ 和 CrO₃ 的相对含量降低。结果表明, 产物的选择性受 ZnO 负载量和反应温度的影响。2% ZnO/Cr₂O₃ 在反应温度为 450 °C 时, 对 HFO-1234ze(*E*)和 HFO-1234ze(*Z*)的最低选择性分别为 61.2% 和 15.7%, 2,3,3,3-四氟丙烯 (HFO-1234yf) 和 HFY-2223tz 具有最高的选择性 (分别为 11.7% 和 9.8%), 这归因于该温度下催化剂具有最高的表面酸度, 有利于 HFO-1234ze 异构化转化为 HFO-1234yf, 以及 HFO-245fa 深度脱 HF 转化为 HFY-2223tz^[21]。

在 350~500 °C、N₂ 气氛下煅烧制备了高浓度 MIL-101 结构的 Cr₂O₃ 分子团簇 (质量分数 21.7%~54.2%)，将其用于催化 HFC-245fa 的脱 HF 反应。450 °C 煅烧得到的 Cr₂O₃ 分子团簇的反应速率几乎是商业 Cr₂O₃ 的 4 倍，且催化活性稳定^[22]。

以硝酸铬为前驱体、甘氨酸为燃料，采用溶液燃烧合成法 (SCS) 制备了纳米 Cr₂O₃ (Cr₂O₃-SCS)，将其用于催化 HFC-245fa 脱 HF 反应，Cr₂O₃-SCS 的反应速率高达 6 mmol/(h·g)，分别是沉淀法制备的 Cr₂O₃ 和商业 Cr₂O₃ 的 1.5 和 2.0 倍，3 种催化剂对 HFO-1234ze 的选择性均约 80%。与商业和沉淀法制备的 Cr₂O₃ 相比，Cr₂O₃-SCS 具有更大的比表面积和更高的酸量。此外，Cr₂O₃-SCS 反应后未检测到晶体尺寸的显著变化，表明其具有良好的抗烧结性能^[23]。

在 HFC-245fa 催化脱 HF 制备 HFO-1234ze 的反应中，催化剂 NiO/Cr₂O₃ 比 Cr₂O₃ 的催化活性更高，这归因于 NiO/Cr₂O₃ 的活化能 [(63.6±4.5) kJ/mol] 远低于 Cr₂O₃ [(127.6±3.8) kJ/mol]。此外，NiO/Cr₂O₃ 比 Cr₂O₃ 更稳定，其较低的表面酸性位点密度减少了催化剂上的焦炭沉积^[24]。

采用溶胶-凝胶法制备了一系列不同 V/Fe 物质的量比 [n(V) : n(Fe) : n(Mg)=3 : x : 100] 的 3V-xFe/MgF₂ 催化剂，考察了 Fe 对促进 HFC-245fa 气相脱 HF 催化性能的影响。结果表明，适当的 V/Fe 物质的量比有助于提高活性。3V-0.5Fe/MgF₂ 催化剂 [n(V) : n(Fe) : n(Mg)=3 : 0.5 : 100] 在 320 °C 下的 HFC-245fa 转化率为 76.6%，比 3V/MgF₂ 催化

剂 [n(V) : n(Mg)=3 : 100] (转化率 63.2%) 高 13.4%。新鲜催化剂中的 VO_x 和 FeO_x 物种在反应过程中可转化为活性位点 VOF_x 和 FeF₃ 物种。然而，催化剂中较高的 Fe 含量导致 V 物种的部分覆盖，这导致表面酸性下降，从而抑制了活性。此外，表面炭沉积是催化剂轻微失活的原因^[25]。

与 MgF₂ 相比，V₂O₅/MgF₂ 催化 HFC-245fa 脱 HF 合成 HFO-1234ze，HFC-245fa 的转化率提高了 4 倍 (从 19.2% 提高到 95.2%)，并显著提升了催化剂的稳定性。研究表明，在 MgF₂ 载体上，通过 V₂O₅ 和 HF 之间的反应触发了 V₂O₅ 转化为更高活性的氧氟化钒 (VOF_x) 物种，在 320 °C 下，VOF_x (0.762 s⁻¹) 比 MgF₂ (0.026 s⁻¹) 具有更高的 TOF；此外，3.1V₂O₅/MgF₂ 催化剂 [n(V) : n(Mg)=3.1 : 100] 的活化能 [(44.6±1.9) kJ/mol] 远低于 MgF₂ [(69.0±0.8) kJ/mol]。因此，推断在 V₂O₅/MgF₂ 表面上发生的 HFC-245fa 反应机理，包括 MgF₂ 上的缓慢脱 HF 和 VOF_x 物种上的快速脱 HF^[26]。

1.3.3 加氢脱氟反应

三苯基镱基三(三乙基膦)铑 [Rh(GePh₃)(PEt₃)₃] 催化 HFO-1225zc 与三苯基氢化镱 (HGePh₃) 反应，主要产物为 CF₃CH₂CH₂GePh₃、Z/E-CF₃C(GePh₃)=CFH 和 HFO-1234ze，同时得到三氟丙烷、四氟丙烷或五氟丙烷等副产物^[27]。

在溶剂中，含 O 或 N 的化合物作为供体，活化二异丁基氢化镱 [(^tBu)₂GaH] 或四氢化镱 (LiGaH₄) 催化 HFO-1225zc，在室温下发生加氢脱氟反应，反应时间 19 h，得到了 HFO-1234ze (表 5)^[28]。

表 5 镱氢化物催化 HFO-1225zc 在甲苯中的加氢脱氟反应^[28]
Table 5 Hydrodefluorination of HFO-1225zc catalyzed by gallium hydrides in toluene^[28]

镱氢化物	供体 [n(供体) : n(HFO-1225zc)]	HFO-1225zc 转化率/%	HFO-1234ze 选择性/%	n[HFO-1234ze(E)] : n[HFO-1234ze(Z)]
(^t Bu) ₂ GaH	无	0	0	0
(^t Bu) ₂ GaH	四氢呋喃 (46 : 100)	5.8	100.0	7.8 : 1.0
(^t Bu) ₂ GaH	三乙胺 (123 : 100)	90.1	98.4	17.8 : 1.0
LiGaH ₄	无	2.8	92.8	10.1 : 1.0
LiGaH ₄	二甘醇二甲醚 (12 : 100)	99.8	97.1	15.5 : 1.0

由表 5 可知，当镱氢化物为 (^tBu)₂GaH，且 n(三乙胺) : n(HFO-1225zc)=123 : 100 时，HFO-1225zc 的转化率为 90.1%，HFO-1234ze 的选择性为 98.4%，n[HFO-1234ze(E)] : n[HFO-1234ze(Z)]=17.8 : 1.0；当镱氢化物为 LiGaH₄，且 n(二甘醇二甲醚) : n(HFO-1225zc)=12 : 100 时，HFO-1225zc 的转化率为 99.8%，HFO-1234ze 的选择性为 97.1%，n[HFO-1234ze(E)] : n[HFO-1234ze(Z)]=15.5 : 1.0。研究认为，该加氢脱氟反应通过氢化镱二聚体供体物种和加氢/消除进行。

在甲苯中，二甘醇二甲醚作为供体活化铝氢化物 {二异丁基氢化铝 [(^tBu)₂AlH]、双[(三甲基硅基)甲基]氢化铝 [(CH₂SiMe₃)₂AlH] 或二甲基氢化铝 [(Me)₂AlH]}，催化 HFO-1225zc 加氢脱氟，得到 HFO-1234ze (表 6)。由表 6 可知，在反应温度 25 °C 时，不同铝氢化物的催化性能 (HFO-1225zc 转化率) 由大到小顺序为：(Me)₂AlH > (^tBu)₂AlH > (CH₂SiMe₃)₂AlH，其中，(Me)₂AlH 对应的 HFO-1225zc 转化率和 HFO-1234ze 选择性分别为 74.0% 和 99.9%，n[HFO-1234ze(E)] : n[HFO-1234ze(Z)] 为 9.9 : 1.0^[29]。

表 6 铝氢化物催化 HFO-1225zc 在甲苯中的加氢脱氟反应^[29]
Table 6 Hydrodefluorination of HFO-1225zc catalyzed by aluminum hydrides in toluene^[29]

铝氢化物	供体 [n(供体): n(HFO-1225zc)]	反应温度/°C	时间/h	HFO-1225zc 转化率/%	HFO-1234ze 选择性/%	n [HFO-1234ze(E)] : n [HFO-1234ze(Z)]
(^t Bu) ₂ AlH	二甘醇二甲醚 (12 : 100)	25	18	59.3	93.1	11.6 : 1.0
(^t Bu) ₂ AlH	二甘醇二甲醚 (12 : 100)	100	22	87.2	94.3	13.4 : 1.0
(CH ₂ SiMe ₃) ₂ AlH	二甘醇二甲醚 (12 : 100)	25	22	58.8	97.1	9.8 : 1.0
(Me) ₂ AlH	二甘醇二甲醚 (13 : 100)	25	16	74.0	99.9	9.9 : 1.0

在甲苯中, 稀土金属络合物 Cp₃Ln (Ln=Ce、Nd、Sm 和 Yb) 催化 HFO-1225zc 与 LiAlH₄ 于 80 °C 发生加氢脱氟反应, 得到 HFO-1234ze, 结果见表 7。由表 7 可知, 未添加稀土金属络合物时, HFO-1225zc 的转化率仅为 5.0%, HFO-1234ze 的选择性为 86.0%。当添加稀土金属络合物后,

HFO-1225zc 的转化率和 HFO-1234ze 的选择性均显著提高。稀土金属络合物为 Cp₃Nd 时, HFO-1225zc 的转化率升至 87.2%, HFO-1234ze 的选择性为 94.3%; 稀土金属络合物为 Cp₃Yb, 转化率则为 74.0%, HFO-1234ze 的选择性高达 99.9%^[30]。

表 7 稀土金属络合物催化 HFO-1225zc 在甲苯中的加氢脱氟反应^[30]
Table 7 Hydrodefluorination of HFO-1225zc catalyzed by rare earth metal complexes in toluene^[30]

铝氢化物	Cp ₃ Ln [n(Cp ₃ Ln): n(HFO-1225zc)]	反应温度/°C	时间/h	HFO-1225zc 转化率/%	HFO-1234ze 选择性/%	n [HFO-1234ze(E)] : n [HFO-1234ze(Z)]
LiAlH ₄	—	80	22	5.0	86.0	4.9 : 1.0
LiAlH ₄	Cp ₃ Ce (5.7 : 100)	80	17	59.3	93.1	11.6 : 1.0
LiAlH ₄	Cp ₃ Nd (6.3 : 100)	80	17	87.2	94.3	13.4 : 1.0
LiAlH ₄	Cp ₃ Sm (5.6 : 100)	80	18	58.8	97.1	9.8 : 1.0
LiAlH ₄	Cp ₃ Yb (5.8 : 100)	80	17	74.0	99.9	9.9 : 1.0

注: “—”代表无, 下同。

在甲苯中, 六氟丙烯 (HFP) 与铝氢化物 AlH₃•(Me₂Im) (Me₂Im 为二甲基咪唑) 室温下发生加氢脱氟反应 20 h。当 n[AlH₃•(Me₂Im)] : n(HFP)=0.4 : 1.0 时, 其主要产物是 1,2,3,3,3-五氟丙烯 (HFO-1225ye, 收率 54.5%) 和 HFO-1234ze (收率 33.3%); 当 n[AlH₃•(Me₂Im)] : n(HFP)=0.9 : 1.0 时, 其主要产物是 HFO-1234yf (收率 79.3%), 而 HFO-1225ye 和 HFO-1234ze 的收率较低, 分别是 9.0% 和 5.0%^[31]。

HFP 与硼氢化物 BH₃•L (L=SMe₂ 或 NMe₃) 在

100 °C 下发生加氢脱氟反应, 反应时间 1 d 时, HFO-1225ye 的收率为 13%, n[HFO-1225ye(Z)] : n[HFO-1225ye(E)] =10 : 3; 反应时间为 5 d 时, 生成 HFO-1234ze 的收率为 86%, n[HFO-1225ye(Z)] : n[HFO-1225ye(E)] =1 : 2^[32]。

1.3.4 异构化反应

通过煅烧、氟化和碱性改性, 分别制备 Al₂O₃, 将其用于催化 HFO-1234ze(E) 的异构化反应, 其活性评价以及酸量测定结果见表 8。

表 8 氧化铝催化 HFO-1234ze(E) 的异构化反应^[33]
Table 8 Isomerization of HFO-1234ze(E) catalyzed by alumina^[33]

催化剂	制备方法	HFO-1234ze(E) 转化率/%	HFO-1234ze(Z) 选择性/%	HFY-2223tz 选择性/%	HFC-245fa 选择性/%	弱酸性位酸量/ (mmol/g)	强酸性位酸量/ (mmol/g)
Al ₂ O ₃ -500	煅烧	20.5	89.6	0.6	0.9	0.397	0.231
Al ₂ O ₃ -650	煅烧	20.1	92.4	0.5	0.9	0.123	0.116
Al ₂ O ₃ -800	煅烧	19.7	95.6	0.7	0.8	0.134	0.133
Al ₂ O ₃ -1000	煅烧	19.7	96.5	0.6	0.7	0.119	0.115
Al ₂ O ₃ -1200	煅烧	19.5	97.6	0.3	0.4	0.023	0.033
F-Al ₂ O ₃ -400	氟化	22.8	76.6	18.7	3.8	0.059	0.386
2%KF/Al ₂ O ₃ -500	碱性改性	20.4	94.6	0.3	痕量	0.064	0

注: 弱酸性位酸量和强酸性位酸量均由 NH₃-TPD 剖面的归一化解吸峰的去卷积高斯线计算得到; 2%KF/Al₂O₃-500 中的 2% 为 KF 的负载量, 以催化剂的质量计。

由表 8 可知,随着煅烧温度(500~1200 °C)的升高,其催化剂表面的弱酸性位和强酸性位酸量均下降,HFO-1234ze(E)的转化率缓慢下降,而HFO-1234ze(Z)选择性上升;通过HF对Al₂O₃进行部分氟化(F-Al₂O₃-400),增加了Al₂O₃表面的强酸性位酸量,与500 °C煅烧的Al₂O₃相比,HFO-1234ze(Z)转化率上升,HFO-1234ze(Z)选择性下降;采用KF改性Al₂O₃,降低其强酸性位酸量,与500 °C煅烧的Al₂O₃相比,HFO-1234ze(Z)转化率略微下降,HFO-1234ze(Z)选择性显著上升。结果表明,具有适当弱Lewis酸位点的Al₂O₃催化剂倾向于形成HFO-1234ze(Z),而具有过多强Lewis酸位点的Al₂O₃有利于生成HFY-2223tz和HFC-245fa^[33]。

1.4 HFO-1336mzz

目前,HFO-1336mzz的合成路线主要有氟-氯交换、选择性加氢、加氢脱氯和异构化反应(图5)。

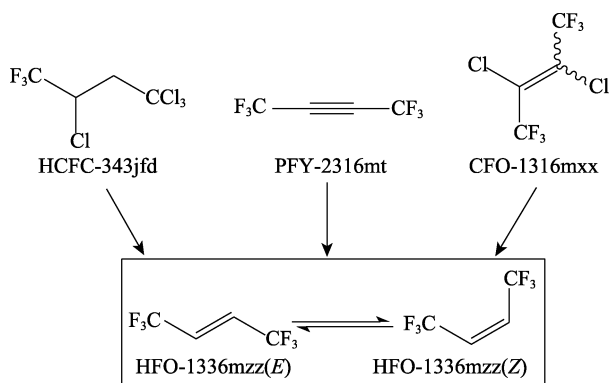


图 5 HFO-1336mzz 的主要合成路线

Fig. 5 Main synthetic routes of HFO-1336mzz

1.4.1 氟-氯交换反应

铁粉、磷酸三丁酯的组合物引发 3,3,3-三氟丙烯(HFO-1243zf)与四氯化碳在110 °C下发生调聚反应3 h,得到1,1,1,3-四氯-4,4,4-三氟丁烷(HCFC-343jfd),HFO-1243zf的转化率为100%,HCFC-343jfd的选择性为88%;在铬基催化剂作用下,HCFC-343jfd(液体流速0.3 mL/h)与HF(气体流速17.23 mL/min)在300 °C、接触时间9 s的条件下发生氟-氯交换反应,得到HFO-1336mzz(E)和HFO-1336mzz(Z),HCFC-343jfd的转化率为100%,HFO-1336mzz(E)的选择性>85%^[34]。

1.4.2 选择性加氢反应

PtCp₂或H₂PtCl₆•6H₂O催化六氟-2-丁炔(PFY-2316mt)与取代基硅烷R₃SiH(R₃=Cl₃,MeCl₂或Me₂Cl)发生加成反应,得到E-(CF₃)CH=C(SiR₃)(CF₃);在水和THF混合溶剂中,Z-(CF₃)CH=C(SiR₃)(CF₃)与四丁基氟化铵反应,得到HFO-1336mzz(Z)^[35]。

Pd催化PFY-2316mt与H₂发生选择性加氢反

应,得到HFO-1336mzz(Z),结果见表9。由表9可以发现,当Pd/C中Pd负载率从0.5%增至5.0%时,PFY-2316mt的转化率增加,HFO-1336mzz(Z)的选择性急剧下降。在以活性炭、AlF₃和Al₂O₃为载体的Pd催化剂中,AlF₃具有最高的催化剂活性,而Al₂O₃具有最高的目标产物选择性。将Pd/C和Pd/AlF₃中添加Bi、Ag或Cu,与单金属催化剂相比,PFY-2316mt转化率和HFO-1336mzz(Z)选择性均显著提高;其中,Pd、Bi负载量(质量分数)分别为2.0%、0.1%的2.0% Pd+0.1% Bi/AlF₃具有最高的转化率和选择性^[36-37]。PFY-2316mt可通过以下2种途径合成得到:氯氟化铝催化六氟丁二烯异构化反应得到^[36];六氟丁二烯在铬基催化剂存在下,与HF、Cl₂发生氯氟化反应得到2,3-二氯六氟-2-丁烯(CFO-1316mxx),其在N,N-二甲基甲酰胺中与锌粉发生还原性脱卤反应,得到PFY-2316mt^[37]。

表 9 Pd 催化剂催化 PFY-2316mt 的选择性加氢反应^[36]
Table 9 Hydrogenation reaction of PFY-2316mt catalyzed by Pd catalysts^[36]

催化剂	PFY-2316mt 转化率/%	HFO-1336mzz(Z) 选择性/%
5.0% Pd/C	78.7	39.6
0.5% Pd/C	60.5	85.3
3.0% Pd/AlF ₃	91.5	68.4
3.0% Pd/Al ₂ O ₃	84.5	90.4
2.0% Pd+0.1% Bi/AlF ₃	98.7	90.2
4.5% Pd+0.5% Ag/C	84.4	57.6
4.5% Pd+0.5% Cu/C	73.6	74.1

注:反应温度 200 °C;催化剂中的百分数为催化剂的负载量,即:活性组分负载量/%=活性组分质量/(载体质量+所有活性组分质量)×100。

1.4.3 加氢脱氯反应

Ni/Cr催化CFO-1316mxx与H₂加氢脱氯反应,反应温度200 °C时,得到HFO-1336mzz的收率为31%,n[HFO-1336mzz(Z)]:n[HFO-1336mzz(E)]=11:1;反应温度为240 °C时,HFO-1336mzz收率为57%,n[HFO-1336mzz(Z)]:n[HFO-1336mzz(E)]=5:7^[38]。

原料CFO-1316mxx可由CFC-113a还原偶联反应得到。在20%Ni/SiO₂(Ni质量分数为20%)存在下,反应温度450 °C、n(H₂):n(CFC-113a)=6:1、气体总流速与催化剂质量比为65 mL/(min·g)的条件下,CFC-113a转化率为100%,CFO-1316mxx选择性为85.2%^[39]。Ni/Cr催化CFC-113a与H₂在210 °C下发生还原偶联反应,得到CFO-1316mxx,CFC-113a转化率为71%,CFO-1316mxx的收率为62%,其中,n[CFO-1316mxx(E)]:n[CFO-

1316mxx(Z)] = 3 : 2^[38]。

1.4.4 异构化反应

HFO-1336mzz(Z)向 HFO-1336mzz(E)的异构化比较容易^[40]; 而 HFO-1336mzz(E)向 HFO-1336mzz(Z)的异构化则很困难。在 HFO-1234ze(E)、HCFO-1233zd(E)和 HFO-1336mzz(E)异构化反应中, C=C 键上取代基的空间位阻由大到小顺序为—CF₃>—Cl>—F, 因而 HFO-1336mzz(E)的异构化最难发生, HCFO-1233zd(E)次之, HFO-1234ze(E)最易^[41]。

1.5 HFO-1336ze

HFO-1336ze 的合成路线主要有氟-氯交换、脱 HF 和脱 HCl 反应 (图 6)。

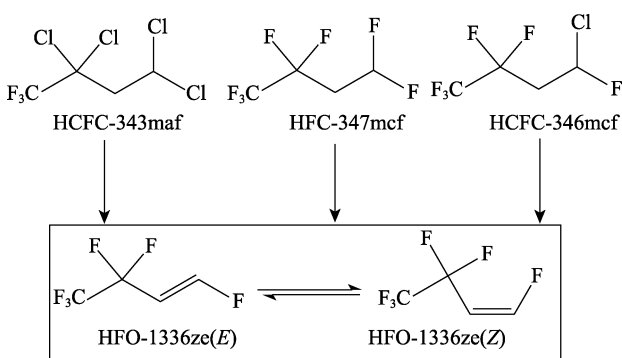


图 6 HFO-1336ze 的主要合成路线

Fig. 6 Main synthetic routes of HFO-1336ze

1.5.1 氟-氯交换反应

铁粉和三苯基膦催化氯乙烯与 CFC-113a 调聚反应, 在 $n(\text{氯乙烯}) : n(\text{CFC-113a}) = 0.7 : 1.0$ 、150 °C、5 h 的条件下, 氯乙烯的转化率为 100%, 产物 1,1,1-三氟-2,2,4,4-四氯丁烷 (HCFC-343maf) 的选择性为 90%; 铬基催化剂催化 HCFC-343maf 与 HF 氟-氯交换反应, 在 $n(\text{HCFC-343maf}) : n(\text{HF}) = 1 : 10$ 、250~325 °C、接触 10 s 的条件下, 得到 HFO-1336ze, HCFC-343maf 的转化率为 95%, HFO-1336ze 的选择性为 70%, 3,3,4,4,4-五氟-1-氯-1-丁烯 (HCFO-1335zd) 的选择性为 30%^[42]。

1.5.2 脱 HF 反应

室温下, 甲基三正辛基氯化铵 (Aliquat[®]336) 催化 1,1,1,2,2,4,4-七氟丁烷 (HFC-347mcf) 与 KOH 水溶液在 80 °C 下发生脱 HF 反应 2 h, HFC-347mcf 的转化率为 92%, HFO-1336ze(E) 选择性为 90%, HFO-1336ze(Z) 选择性为 10%^[42]。

1.5.3 脱 HCl 反应

室温下, Aliquat[®]336 催化 1,1,1,2,2,4-六氟-4-氯丁烷 (HCFC-346mcf) 与 KOH 水溶液在 80 °C 下发生液相脱 HCl 反应 2 h, HCFC-346mcf 的转化率为 98%, HFO-1336ze(E) 选择性为 90%, HFO-1336ze(Z) 选择性为 10%^[42]。

上述原料 HFC-347mcf 和 HCFC-346mcf 可通过以下路线合成得到: SbF₅ 催化 HCFC-343maf 与 HF 在 75 °C 下发生氟-氯交换反应 20 h, 得到 HFC-347mcf 和 HCFC-346mcf, HCFC-343maf 的转化率为 98.6%, HFC-347mcf 的选择性为 61.8%, HCFC-346mcf 的选择性为 2.7%^[42]。

1.6 HFO-1438mzz

HFO-1438mzz 的合成路线主要有调聚反应、氟-氯交换反应、脱 HF 反应和选择性加氢反应 (图 7)。

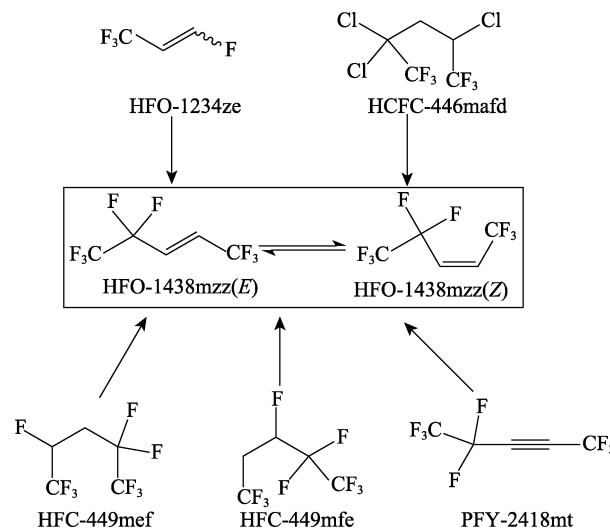


图 7 HFO-1438mzz 的主要合成路线

Fig. 7 Main synthetic routes of HFO-1438mzz

1.6.1 调聚反应

SbF₅ 催化物质的量比为 1 : 1 的四氟乙烯 (TFE) 与 HFO-1234ze, 在 20~25 °C 下发生调聚反应 24 h, 得到 HFO-1438mzz (摩尔分数 65%) 和 HFO-163-12mzz (摩尔分数 27%) 的混合物^[43]。50% SbF₅/FeF₃ (50% 为 SbF₅ 的质量分数) 催化 TFE 与 HFO-1234ze(E) 在物质的量比为 1 : 1.5、100 °C、接触时间 100 s 的条件下, 得到 HFO-1438mzz, 其选择性为 98.6%^[44]。室温下, AlCl₃ 催化物质的量比为 1 : 1 的 TFE 与 HFO-1234ze 发生调聚反应 2 h, 然后第二次添加等量的 TFE, 继续在室温下反应 12 h, 得到 HFO-1438mzz 和 HFO-163-12mzz, 收率分别为 43% 和 17%^[45]。

300 °C 的水蒸气与不同流速的二氟一氯甲烷 (HCFC-22) 在混合腔中混匀后, 通入反应管在 820 °C 下发生热解反应, 通过碱洗和干燥后, 得到 TFE 和 HCFC-22 组成的混合物, 该混合物与 HFO-1234ze (流速 180 mL/min) 一起通入装有 12.5% SbF₅/AlF₃ (12.5% 为 SbF₅ 的质量分数) 催化剂的固定床进行调聚反应, 得到 HFO-1438mzz, 结果见表 10。从表 10 可知, 随着 HCFC-22 流速 (180~250 mL/min) 的降低, HFO-1234ze(E) 的转化率和 HFO-1438mzz

选择性的变化幅度不明显。其中, HCFC-22 的流速为 180 mL/min 时, HFO-1234ze(*E*)的转化率为 77.8%, HFO-1438mzz 的选择性为 72.2%^[46]。该方

法采用 HCFC-22 稀释 TFE, 避免使用易爆聚的纯 TFE, 实现 TFE 的安全使用, 同时也降低了原料成本。

表 10 HCFC-22 流速对调聚合成 HFO-1438mzz 反应的影响^[46]
Table 10 Flow rate on synthesis of HFO-1438mzz by polymerization^[46]

HCFC-22 流速/ (mL/min)	接触时间/s	HFO-1234ze(<i>E</i>) 转化率/%	HFO-1438mzz 选择性/%	HCFO-1233zd(<i>Z</i>) 选择性/%	HCFO-1233zd(<i>E</i>) 选择性/%
250	39	72.0	68.7	1.4	29.9
220	41	77.4	67.0	0.9	32.1
200	43	76.5	69.7	0.9	29.4
180	44	77.8	72.2	2.8	27.0

1.6.2 氟-氯交换反应

氟氧化铬催化 1,1,1,5,5,5-六氟-2,2,4-三氯戊烷 (HCFC-446mafd) 与 HF 发生氟-氯交换反应, 得到 HFO-1438mzz(*E*), 结果见表 11。由表 11 可知, 随着反应温度的升高, HFO-1438mzz(*E*)的收率下降, 而 1,1,1,5,5,5-六氟-4-氯-2-戊烯 (HCFO-1446mzzd) 的收率则升高, 1,1,1,5,5,5-六氟-4,4-二氯-2-戊烯 (HCFO-1436mzza) 的收率先升高后降低^[47], 表明氟-氯交换过程中, 存在 HCFC-446mafd 脱 HCl 和氟-氯交换反应的竞争。较低温度下, 先氟-氯交换、再脱 HCl 的路径占主导, 即更有利于氟-氯交换反应; 较高温下, 则先脱 HCl、再氟-氯交换的路径占主导, 即更有利于脱 HCl 反应。因此, 当温度升至 323 °C 时, HCFC-446mafd

先脱 HCl 的产物含量增加。反应温度继续上升至 348 °C, 促进更多副反应的发生, 副产物 HCFO-1446mzzd 显著增加, 这可能来源于原料脱 HCl 产物 HCFO-1436mzza 与源自于高温下原料热解产生的氢自由基之间的加氢脱氯反应。

1.6.3 脱 HF 反应

相转移催化剂催化 1,1,1,2,2,4,5,5,5-九氟戊烷 (HFC-449mef) 和 1,1,1,2,2,3,5,5,5-九氟戊烷 (HFC-449mfe) 的混合物与碱液 (如 KOH 水溶液) 发生脱 HF 反应, 得到 HFO-1438mzz, 结果见表 12。由表 12 可知, 二甘醇二甲醚的加入显著提升催化剂的催化活性; 与四正丁基氢氧化铵相比, Aliquat[®]336 不仅反应条件更温和, 而且转化率更高、选择性更好^[48]。

表 11 反应条件对氟-氯交换反应合成 HFO-1438mzz(*E*)的影响^[47]
Table 11 Effect of reaction conditions on synthesis of HFO-1438mzz(*E*) by fluorine-chlorine exchange^[47]

反应 温度/°C	催化剂前体 用量/mL	HCFC-446mafd 流速/(mL/h)	HF 流速/ (mL/min)	N ₂ 流速/ (mL/min)	HFO-1438mzz(<i>E</i>) 收率/%	HCFO-1446mzzd 收率/%	HCFO-1436mzza 收率/%
273	7.32	0.82	11.8	4	71.0	0	0
323	7.20	0.55	8.3	3	52.1	0.1	19.0
348	7.30	0.55	8.3	3	42.6	6.2	16.2

表 12 反应条件对脱 HF 反应合成 HFO-1438mzz 的影响^[48]
Table 12 Effect of reaction conditions on synthesis of HFO-1438mzz by dehydrofluorination^[48]

反应温度/°C	催化剂	碱液	反应时间/h	转化率/%	HFO-1438mzz(<i>E</i>)选择性/%
室温	Aliquat [®] 336	KOH 水溶液	1.7	67.0	100.0
10~11	Aliquat [®] 336	KOH 水/二甘醇二甲醚混合溶液	4.4	90.0	100.0
40.0~74.5	四正丁基氢氧化铵	KOH 水/二甘醇二甲醚混合溶液	1.0	64.3	98.6

1.6.4 加氢反应

室温下, 铅毒化的 Pd 负载量 (以 CaCO₃ 质量计) 为 1% 的 1% Pd/CaCO₃ 催化剂催化物质的量比为 1:1 的八氟-2-戊炔 (PFY-2418mt) 与 H₂ 发生加氢反应, HFO-1438mzz(*Z*) 收率为 96.7%, 副产物 1,1,1,2,2,5,5,5-八氟戊烷 (HFC-456mee) 收率为

1.8%^[49]。

1.7 HFO-1438ezy

HFO-1438ezy 的合成路线主要有脱 HBr 和 HI 反应 (图 8)。

1.7.1 脱 HBr 反应

首先, 在引发剂作用下, 氟乙烯与 2-溴七氟丙

烷发生调聚反应, 得到 4-溴-1,1,1,2,4-五氟-2-(三氟甲基)丁烷 (HBFC-448eftB₁)^[50]。

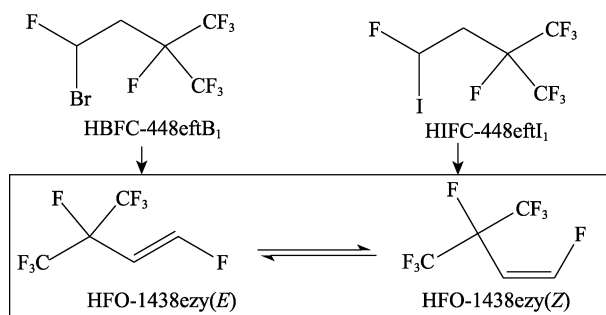


图 8 HFO-1438ezy 的主要合成路线

Fig. 8 Main synthetic routes of HFO-1438ezy

当引发剂为铁粉、溴化铁和磷酸三丁酯的组合时, 在 120 °C 下反应 24 h, HBFC-448eftB₁ 的收

率为 88.7%。当引发剂为铁粉、溴化铁和三苯基膦的组合物时, 在 170 °C 下反应 24 h, HBFC-448eftB₁ 的收率为 83.9%。其次, Aliquat[®]336 催化 HBFC-448eftB₁ 与质量分数 35% KOH 水溶液在 60 °C 发生脱 HBr 反应, 得到 HFO-1438ezy^[50]。此外, 椰壳碳催化 HBFC-448eftB₁ 发生气相脱 HBr 反应, 其结果见表 13^[50]。由表 13 可知, 不论是否添加稀释气体 N₂, 接触时间对 Z 型和 E 型 HFO-1438ezy 物质的量比均有显著影响, 当接触时间为 3.0~6.2 s 时, Z 型和 E 型 HFO-1438ezy 物质的量比在 21.6 : 100.0~22.6 : 100.0 之间; 当接触时间为 15.6~36.5 s 时, Z 型和 E 型 HFO-1438ezy 物质的量比在 12.2 : 100.0~15.5 : 100.0 之间; 当接触时间为 54.6 s 时, Z 型和 E 型 HFO-1438ezy 物质的量比在 10.4 : 100.0。很显然, 接触时间越长, 越有利于 HFO-1438ezy(Z) 向 HFO-1438ezy(E) 异构化的反应。

表 13 接触时间对脱 HBr 反应合成 HFO-1438ezy(Z) 和 HFO-1438ezy(E) 的影响^[50]

Table 13 Effect of contact time on the synthesis of HFO-1438ezy(Z) and HFO-1438ezy(E) by dehydrobromination^[50]

反应温度/°C	N ₂ 流量/(mL/min)	接触时间/s	HFO-1438ezy(E) 收率/%	HFO-1438ezy(Z) 收率/%	n [HFO-1438ezy(Z)] : n [HFO-1438ezy(E)]
200	0	15.6	85.4	10.4	12.2 : 100.0
200	0	6.2	77.6	17.4	22.4 : 100.0
200	0	4.8	72.3	16.3	22.6 : 100.0
200	0	3.0	67.3	15.2	22.6 : 100.0
220	0	15.6	79.4	12.4	15.5 : 100.0
220	0	4.8	78.6	17.6	22.4 : 100.0
185	88.3	3.8	56.7	12.2	21.6 : 100.0
185	7.6	36.5	80.9	10.4	12.9 : 100.0
185	5.0	54.6	82.3	8.5	10.4 : 100.0
200	88.2	3.8	79.1	17.3	21.9 : 100.0

1.7.2 脱 HI 反应

首先, 在引发剂作用下, 物质的量比接近为 1 : 1 的氟乙烯与 2-碘七氟丙烷 (FIC-217ya) 在 60~190 °C 下发生调聚反应, 得到 4-碘-1,1,1,2,4-五氟-2-(三氟甲基)丁烷 (HIFC-448eftI₁)。其次, 相转移催化剂催化 HIFC-448eftI₁ 与消去试剂在 25~100 °C 下发生脱 HI 反应, 得到 HFO-1438ezy^[51]。该专利没有报道详细的实施例。

1.8 HFO-153-10mzz

HFO-153-10mzz 的合成路线主要有调聚反应 (图 9)。

在振荡反应器中, SbF₅ 催化 HFO-1336mzz(E) 与 TFE 在 -40 °C~室温下发生调聚反应, 得到 HFO-153-10mzz 的收率为 30.3%。当催化剂为氯化铝、反应温度为 -10 °C~室温时, HFO-153-10mzz 收率为 40.0%^[52]。

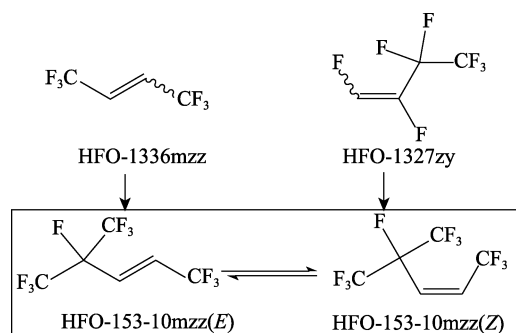


图 9 HFO-153-10mzz 的主要合成路线

Fig. 9 Main synthetic routes of HFO-153-10mzz

在 SbF₅ 存在下, 1,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯 (HFO-1327zy) 与 HFO-1123 在 5~10 °C 下发生调聚反应, 得到 HFO-153-10mzz, 收率为 60%^[53]。

1.9 HFO-153-10mzzy

HFO-153-10mzzy 的合成路线主要有调聚、氟-氯交换和脱 HI 反应 (图 10)。

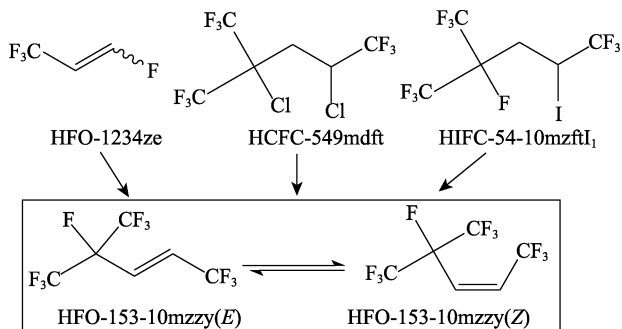


图 10 HFO-153-10mzzy 的主要合成路线
Fig. 10 Main synthetic routes of HFO-153-10mzzy

1.9.1 调聚反应

在振荡反应器中, SbF_5 催化 HFO-1234ze 与 HFP 在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下发生调聚反应, 反应时间 12 h, 得到 HFO-153-10mzzy, 收率为 50%, 其中 E 与 Z 型 HFO-153-10mzzy 的物质的量比为 97 : 1^[54]。 SbF_5 可以负载在多孔性金属氟化物上作为 Sb 基嵌段催化剂, 其在 $n(\text{HFP}) : n[\text{HFO-1234ze}(E)] = 1.0 : 1.5$ 、 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 、接触时间 100 s 的反应条件下催化 HFP 和 HFO-1234ze(E) 发生调聚反应, 得到 HFO-153-10mzzy 的选择性为 98.1%^[44]。

1.9.2 氟-氯交换反应

首先, 铁、氯化铁、磷酸三丁酯的组合物引发 2,2-二氯六氟丙烷 (CFC-216aa) 与 HFO-1243zf 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行 12 h 调聚反应, 得到 2,4-二氯-1,1,1,5,5,5-六氟-2-(三氟甲基)戊烷 (HCFC-549mdft), 收率为 31%。然后, 铬基催化剂催化 HCFC-549mdft 与 HF 按物质的量比 1 : 15, 在 $325\text{ }^\circ\text{C}$ 、接触时间 10 s 条件下发生气相氟-氯交换反应, HCFC-549mdft 的转化率为 90%, HFO-153-10mzzy(E) 的选择性为 15%~20%, E-4-氯-1,1,1,5,5,5-六氟-4-(三氟甲基)戊-2-烯 (HFO-153-10mzzy) 的选择性为 55%~60%^[54]。

1.9.3 脱 HI 反应

HFO-1243zf 与 FIC-217ya 按物质的量比 1 : 1 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下发生调聚反应, 得到 1,1,1,2,5,5,5-七氟-2-(三氟甲基)-4-碘戊烷 (HIFC-54-10mzftI₁), FIC-217ya 转化率为 88.0%, HIFC-54-10mzftI₁ 选择性为 70.8%。然后, 在甲基三丁基氯化铵存在下, HIFC-54-10mzftI₁ 在 KOH 水溶液中, 于 $75\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 下发生脱 HI 反应, 得到 HFO-153-10mzzy(E) 的收率为 81.4%^[51]。

1.10 HFO-153-10mczz

HFO-153-10mczz 的合成路线主要有加氢脱氯和调聚反应 (图 11)。

1.10.1 还原偶联反应

15% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (15% 为 Ru 的质量分数) 催化

2,2,3,3,3-五氟-1,1,1-三氯丙烷 (CFC-215cb) 与 H_2 按物质的量比 1 : 10 在不同温度下发生还原偶联反应。当反应温度较低时, 主要得到 3,4-二氯十氟-3-己烯 (CFO-151-10mcxx); 当温度升至 $269\text{ }^\circ\text{C}$, 则有深度氢解的产物 HFO-153-10mczz 和 1,1,1,2,2,5,5,6,6-十氟己烷 (HFC-55-10mcee) 生成^[55]。

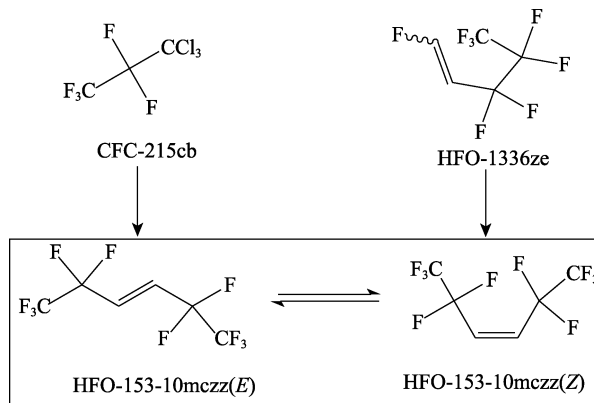


图 11 HFO-153-10mczz 的主要合成路线
Fig. 11 Main synthetic routes of HFO-153-10mczz

Ni/Cr 催化物质的量比为 1 : 3 的 CFC-215cb 与 H_2 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下发生还原偶联反应, 得到 CFO-151-10mcxx, 收率为 50%, 其中, E 型和 Z 型 CFO-151-10mcxx 物质的量比为 1.0 : 5.5。然后, Ni/Cr 催化 CFO-151-10mcxx 与 H_2 (物质的量比为 1 : 3) 在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 下发生加氢脱氯反应, 经收集和精馏得到 HFO-153-10mczz, 收率为 50.7%, 其中, E 型和 Z 型 HFO-153-10mczz 物质的量比为 1 : 6^[56]。

1.10.2 调聚反应

在振荡反应器中, SbF_5 催化 HFO-1336ze 与 TFE 在 $20\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 下发生调聚反应, 反应 24 h 后得到 HFO-153-10mczz, 收率为 88%^[57]。

1.11 HFO-163-12mczz

HFO-163-12mczz 的合成路线主要有脱 HF 和调聚反应 (图 12)。

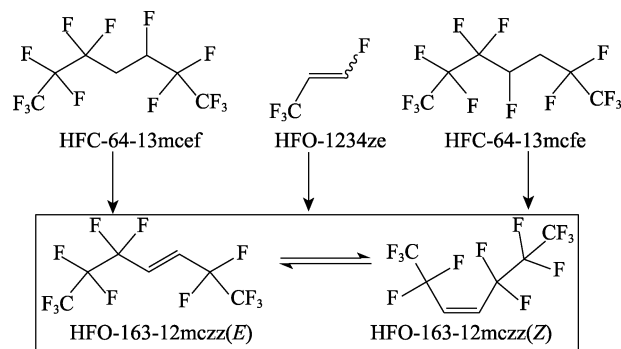


图 12 HFO-163-12mczz 的主要合成路线
Fig. 12 Main synthetic routes of HFO-163-12mczz

1.11.1 脱 HF 反应

室温下, 四正丁基氢氧化铵催化 1,1,1,2,2,3,3,5,6,6,7,7,7-十三氟庚烷 (HFC-64-13mcef) 和 1,1,1,2,2,3,3,4,6,6,7,7,7-十三氟庚烷 (HFC-64-13mcf) 的混合物与 NaOH 水溶液发生脱 HF 反应 2.2 h, 经分离、干燥, 得到 HFO-163-12mczz, 收率为 36.9%^[48]。

1.11.2 调聚反应

在振荡反应器中, TFE 与 HFO-1234ze 发生调聚反应, 除了得到主产物 HFO-1438mzz 外, 还可得到副产物 HFO-163-12mczz。催化剂为氯化铝时, HFO-163-12mczz 收率为 17%^[45]。催化剂为 SbF₅ 时, HFO-163-12mczz 收率为 27%^[44]。

1.12 HFO-173-14mcczz

HFO-173-14mcczz 的合成路线主要有加氢脱碘、脱氯反应 (图 13)。

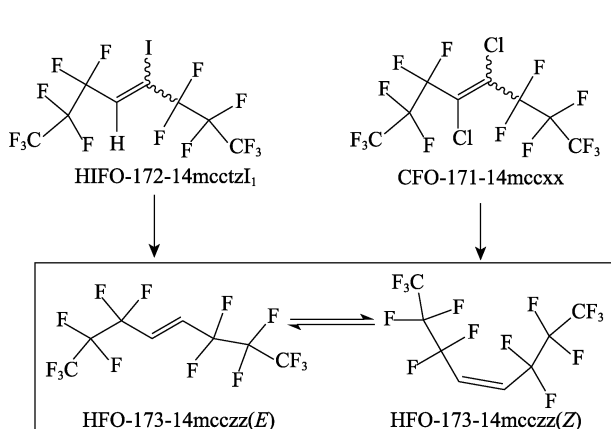


图 13 HFO-173-14mcczz 的主要合成路线

Fig. 13 Main synthetic routes of HFO-173-14mcczz

1.12.1 加氢脱碘反应

3,3,4,4,5,5,5-七氟-1-戊炔 (HFY-2427tz) 与 1-碘-1,1,2,2,3,3,3-七氟丙烷 (FIC-217caI₁) 在 220 °C 下反应 4.3 h, 得到 4-碘-5-氢-十四氟-4-辛烯 (HIFO-172-14mccetzI₁), 收率为 82%; 在水中搅拌条件下, HIFO-172-14mccetzI₁ 与镁、锌一起加热至 60~65 °C, 缓慢滴加浓盐酸, 总反应时长为 3 h, 经精馏得到 HFO-173-14mcczz, 收率为 67.4%^[58]。

1.12.2 加氢脱氯反应

50%Cu/48%Ni/2%Cr (催化剂中的百分数代表摩尔分数) 催化物质的量比为 1:10 的 4,5-二氯-十四氟-4-辛烯 (CFO-171-14mccxx) 与 H₂ 发生加氢脱氯反应, 在 300 °C、接触时间 30 s 的条件下, CFO-171-14mccxx 转化率为 77.4%, HFO-173-14mcczz(Z) 选择性为 68.6%, 而副产物 4-氯-5-氢-十四氟-4-辛烯 (HCFO-172-14mcczx) 选择性为 16.7%^[59]。

1.13 HFO-173-14yzyy

HFO-173-14yzyy 的合成路线主要有脱 HI 反应 (图 14)。

物质的量比为 39:80 的 3,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 (HFO-1447fzy) 与 FIC-217ya 于 200 °C 下反应 16 h, 得到 1,1,1,2,5,6,6,6-八氟-3-碘-2,5-双(三氟甲基)己烷 (HIFC-74-14yzfyI₁), 收率为 40.7%; 室温下, 以乙醇为溶剂, HIFC-74-14yzfyI₁ 与 KOH 发生脱 HI 反应 1 h, 得到 HFO-173-14yzyy(E), 收率为 63.0%^[60]。

氯化亚铜和乙醇胺的组合物引发 HFO-1447fzy 与 FIC-217ya 在 195 °C 下发生调聚反应 16 h, 得到 HIFC-74-14yzfyI₁; 在 25~100 °C 下, HIFC-74-14yzfyI₁ 与消去试剂发生脱 HI 反应, 得到 HFO-173-14yzyy(E)^[51]。该专利没有给出具体数据。

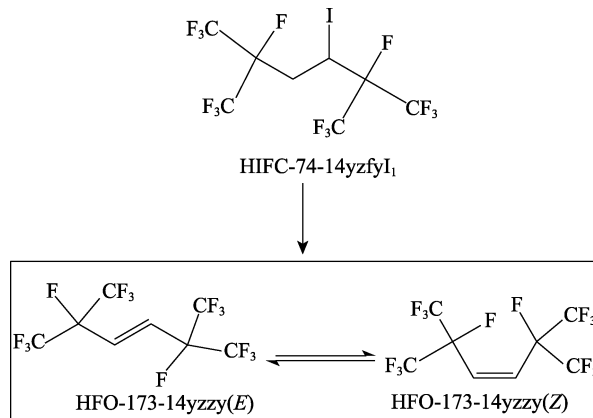


图 14 HFO-173-14yzyy 的主要合成路线

Fig. 14 Main synthetic route of HFO-173-14yzyy

2 应用研究

与高温室效应的全氟烃 (GWP₁₀₀ 约为 10000) 相比, 其中, GWP₁₀₀ 为 100 年时间框架内的全球暖化潜势, 由于 v-HFOs 含有一 CH=CH—基团, 相当于同时引入了氢原子和碳碳双键, 两者均可显著提高分子与大气中 •OH 的反应活性, 显著降低 GWP。如表 14 所示^[61], 常见的 v-HFOs 的 GWP₁₀₀ < 20, 甚至 < 10, 远低于全氟烃。因此, 该类 HFOs 属于环境友好物质。

2.1 制冷剂 and 热泵工质

v-HFOs 由于引入 2 个氢原子, 可增大制冷剂的汽化潜热。v-HFOs 的热物性参数和环境性能见表 14。由表 14 可知, 除了 HFO-1132 属于易燃物质, HFO-1234ze 属于弱可燃物质外, C₃ 及其以上的 v-HFOs 均属于不可燃物质。此外, v-HFOs 热稳定性良好, 可用作制冷剂和热泵工质。

HFO-1132(E)和 HFO-1132(Z)以单一工质作为制冷剂,在蒸发温度为 0 °C、冷凝温度为 50 °C、过冷度为 5 °C、过热度为 5 °C的条件下,其相对于 1,1,1,2-四氟乙烷(HFO-134a)的制冷能力依次为 1.022 和 1.020,性能系数依次为 1.358 和 1.393^[62]。HFO-1132(E)可与其他工质混合使用,在蒸发温度为 5 °C、冷凝温度为 45 °C、过热度为 1 °C、过冷度为 5 °C条件下,HFO-1132(E)、HFO-1123 和 HFC-32 质量分数分别为 55%、40%和 5%的组合物的 GWP₁₀₀ 为 35,其制冷能力高出目前广泛使用的制冷剂 R410A 约 7.9%^[63]。

HFO-1234ze(E)、HFO-1234ze(Z)的临界温度分别为 109.4 和 150.1 °C,比 HFC-134a (101.06 °C)高;在 90 °C时,HFO-1234ze(E)、HFO-1234ze(Z)的蒸发潜热依次为 93.40 和 165.15 J/g,比 HFC-134a (82.49 J/g)高得多^[64],表明在同等条件下,HFO-1234ze(E)、HFO-1234ze(Z)发生相变进行热传递的性能强于 HFC-134a。因此,在制冷剂领域,HFO-1234ze(E)是替代 HFC-134a 的理想替代物之一;而在沸点要求稍高一点的热管流体领域,HFO-1234ze(Z)则是替代 HFC-134a 的理想替代物,HFO-1234ze(Z)已被华为应用于 5G 基站的冷却。

表 14 v-HFOs 的热物性参数和环境性能^[61]

Table 14 Thermophysical parameters and environmental performance of vinylidene hydrofluoroolefins^[61]

HFOs	HFO-1132(E)	HFO-1132(Z)	HFO-1234ze(E)	HFO-1234ze(Z)	HCFO-1233zd(E)	HCFO-1233zd(Z)	HFO-1336mzz(E)	HFO-1336mzz(Z)	HFO-1438mzz(E)	HFO-1438mzz(Z)
摩尔质量/(g/mol)	64	64	114	114	130.5	130.5	164	164	214	214
标准沸点/°C	-53.6	-26.0	-19.0	9.8	19.0	38.0	7.5	33.4	29.5	50.5
蒸发潜热值/(J/g) (沸点)	213.7	—	195	203 (30 °C)	194	210 (沸点)	202 (沸点)	164 (沸点)	—	—
临界温度/°C	75.7	—	109.4	150.1	165.5	—	137.7	171.3	161.8	192.0
临界压力/MPa	5.17	—	3.64	3.53	3.57	—	3.15	2.90	2.63	2.30 ^a
可燃性分类	A3	A3	A2L	A2L	A1	A1	A1	A1	A1	A1
ODP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GWP ₁₀₀	≤1	—	1.37	<5	7	<1	17.9	2.08	20	<5

注: A1 为低慢性毒性无火焰传播; A2 为低慢性毒性可燃; A2L 为低慢性毒性弱可燃; A3 为低慢性毒性可燃易爆; a—根据分子结构模拟计算得到。

HFO-1438mzz(E)和 HFO-1438mzz(Z)的 GWP₁₀₀ 值依次为 20、<5,环境性能优异;具有较高的临界温度,适用的工作温度较高;分子结构中 F 原子与 H 原子的物质的量比较大,因此具有更好的不可燃性和热稳定性。例如:HFO-1438mzz(E)与 HFC-245eb 混配的工质,其适用范围>150 °C^[65]。HFO-1438mzz(Z)与 HFC-245eb 混合的工质适用范围接近 180 °C^[66]。

此外, HFO-153-10mzzy(E)可用作高温热泵工质,与 HFC-245fa 相比,不但环境性能优异,而且能使热泵实现比 HFC-245fa 更高的加热温度,且压缩机排放温度更低^[67]。

2.2 浸没式冷却液

v-HFOs 的介电常数与分子结构的极性密切相关,(Z)-v-HFOs 的分子极性远大于(E)-v-HFOs,导

致(Z)-v-HFOs 的介电常数远大于(E)-v-HFOs^[68-69]。v-HFOs 与同类型浸没式含氟流体的比较见表 15^[70]。由表 15 可知,与 Novec-7000、Novec-7100 和 Novec-7200 氢氟醚产品相比,HFO-153-10mzzy(E)和 HFO-153-10mczz(E)等(E)-v-HFOs 具有更高的体积电阻率和介电强度及更低的介电常数,电性能优异;与 FC-72、FC-3284、HT-55 高 GWP 的浸没式冷却液相比,具有同等可满足使用要求的介电常数(<2.5)、体积电阻率(>10¹² Ω·cm)和介电强度(>25 kV),而且 GWP 很低,属于环境友好型物质。因此,(E)-v-HFOs 是新一代环境友好浸没式冷却液。其中,考虑到具体使用场景对物质沸点的要求,HFO-153-10mzzy(E)和 HFO-153-10mczz(E)可用作双相浸没式冷却液,其使用温度为 45~55 °C。

表 15 v-HFOs 与同类浸没式含氟流体产品的比较^[70]

Table 15 Comparison among vinylidene hydrofluoroolefins and similar immersion fluorinated fluid products^[70]

HFOs	HFO-1336mzz(E)	HFO-1438mzz(E)	HFO-153-10mzz(E)	HFO-153-10mzzy(E)	HFO-153-10mczz(E)	FC-72	FC-3284	Novec-7000	Novec-7100	Novec-7200	HT-55
标准沸点/°C	7.9	29.1	49.5	49.5	48.8	56.0	50.0	34.0	61.0	76.0	55.0
介电常数(1 kHz)	1.88	1.83	2.09	1.84	1.82	1.80	1.90	7.40	7.40	7.30	1.86

续表 15

HFOs	HFO-1336mzz(E)	HFO-1438mzz(E)	HFO-153-10mzz(E)	HFO-153-10mzzy(E)	HFO-153-10mczz(E)	FC-72	FC-3284	Novec-7000	Novec-7100	Novec-7200	HT-55
体积电阻率/($\Omega \cdot \text{cm}$)	5.8×10^{13}	6.5×10^{13}	6.5×10^{12}	9.2×10^{12}	5.1×10^{14}	1.0×10^{15}	1.0×10^{15}	1.0×10^8	1.0×10^8	1.0×10^8	1.0×10^{15}
介电强度/kV(板间距 2.54 mm)	27.4	—	—	36.7	42.7	>40	>40	>25	>25	>25	40
临界热通量/(kW/m)	—	—	—	178	170	154	—	202	193	154	—
ODP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GWP ₁₀₀	<20	<20	<20	<20	<20	7910	9500	530	420	57	9700

注: FC-72 和 FC-3284 为美国 3M 公司推出的 FC 系列的全氟饱和化合物产品; Novec-7000、Novec-7100 和 Novec-7200 为美国 3M 公司推出的 Novec 系列的氢氟醚产品; HT-55 为比利时索尔维公司推出的全氟聚醚产品。

HFO-153-10mzzy(E)和 Novec-7100 对不同材质金属的热稳定性, 测试结果见表 16^[71]。由表 16 可知, 由 HFO-153-10mzzy(E)的降解产生的 F 质量分数<0.01%, 表明热稳定性良好; HFO-153-10mzzy(E)尽管具有不饱和化合物的化学性质, 但仍表现出与 Novec-7100 类似的热稳定性。

表 16 HFO-153-10mzzy(E)和 Novec-7100 的热稳定性^[71]
Table 16 Thermal stability of HFO-153-10mzzy(E) and Novec-7100^[71]

化合物	F 的质量分数 $\times 0.0001/\%$			
	Fe	Al	Cu	不锈钢 304
HFO-153-10mzzy(E)	4.3	2.0	1.3	5.1
Novec-7100	1.0	6.8	4.5	6.1

注: 根据 ANSI/ASHRAE 标准 97—2007 测试评价热稳定性的方法, 将 HFO-153-10mzzy 样品放置在具有通常用于热泵和其他设备构造中的金属 (Fe、Al、Cu 和不锈钢 304) 的浸渍试样的密闭玻璃管中, 在 175 °C 的烘箱中密封并加热 32 d, 然后测试热处理过的 HFO-153-10mzzy 样品中的 F 质量分数。

2.3 清洗剂

HCFO-1233zd(Z)作为传统 CFCs、氢氯氟烃 (HCFCs)、氢氟烃 (HFCs) 清洗剂的替代品, 可用于油脂、油墨、助焊剂等的清洗^[72]。在 1,1-二氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷 (HCFC-225ca)/1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷 (HCFC-225cb)、1,1,1,3,3-五氟丁烷 (HFC-365mfc) 等诸多现行溶剂型清洗剂中, HCFO-1233zd(Z)对金属加工油的快速溶解性尤为突出^[73]。

HFO-153-10mzz 作为电绝缘性能优异的流体 (表 15), 同时具有良好的清洁性能。在 50 °C 下, HFO-153-10mzz 及其同分异构体 1,1,4,4,5,5,5-七氟-3-(三氟甲基)-1-戊烯 (HFO-153-10czz)、1,1,1,2,2,3,5,6,6,6-十氟-3-己烯 (HFO-153-10mezy) 组成的组合物浸没涂敷润滑油 (美国科慕产的 Krytox GPL 106 氟化油) 的金属片 5 min, 清洁率达到 100%^[52]。因此, HFO-153-10mzz 除了用作清洁、

脱脂、去焊、脱水、去除含氟润滑油等常规领域, 还用于不断电情况下对高电压电气设备进行带电清洗的特殊领域。带电清洗剂对电绝缘性能的要求: 体积电阻率 $\geq 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$; 介电强度 $\geq 25 \text{ kV}$ (板间距为 2.54 mm)^[74]。而 HCFO-1233zd(Z)介电强度很低, 其电绝缘性能很差 (本团队内部检测), 不满足带电清洗剂的技术要求。

2.4 发泡剂

HFO-1336mzz(Z)与 HCFO-1233zd(E)作为传统发泡剂 1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)、HFC-245fa 和 HFC-365mfc 的替代品, 主要用于聚氨酯的物理发泡。

HFO-1336mzz(Z)、环戊烷混合物用于聚苯乙烯树脂的发泡。在同等条件下, 与 HFO-1336mzz(Z)相比, HFO-1336mzz(Z)和环戊烷混合物可发泡挤出, 得到密度更低的聚苯乙烯泡沫, 密度降低 13.6%^[75]。采用二醇醚或丁基溶纤剂作为 HFO-1336mzz(Z)发泡剂的增强剂, 可使发泡挤出的泡沫具有更低的密度和更好的隔热性能^[76]。

与 HFC-245fa 或 HFC-365mfc 发泡剂相比, 使用 HCFO-1233zd(E)制得的隔热泡沫通常具有更优异的隔热性能、相当或更好的尺寸稳定性和抗压强度。在同等条件下, 与 HFO-1234ze 和 HFO-1243zf 相比, HCFO-1233zd 具有更好的隔热性能和更高的发泡效率^[77], 但该专利未说明 HFO-1234ze 和 HCFO-1233zd 的具体构型。

2.5 刻蚀剂

v-HFOs 分子结构中氟/碳物质的量比<2, 有利于刻蚀过程中氟碳聚合物的沉积, 形成保护膜, 提升刻蚀的选择比和各向异性。HFO-1336mzz(E)作为刻蚀剂, 主要用于 3D NAND 闪存芯片制造工艺流程中高纵横比的蚀刻步骤。与八氟环丁烷和六氟丁二烯相比, HFO-1336mzz(E)对氧化硅的刻蚀速率与两者相当, 沉积速率处于两者之间, 但具有在氧化硅与无定形碳之间更好的选择比 (表 17)^[78]。

表 17 HFO-1336mzz(*E*)与同类产品刻蚀性能的比较^[78]
Table 17 Comparison of etching performance among HFO-1336mzz(*E*) and similar products^[78]

刻蚀剂	SiO ₂ 刻蚀速率/(nm/min)	SiO ₂ 与无定形碳的选择比	SiO ₂ 与Si ₂ N ₃ 的选择比	聚合物沉积速率/(nm/min)
八氟环丁烷	440	4	2	56
六氟丁二烯	501	8	—	467
HFO-1336mzz(<i>E</i>)	390	12	2	250

注：蚀刻系统的射频(RF)功率为750 W、偏置功率1500 W、压力4 Pa、板间距1.35 cm、O₂流速15 mL/min、氟气流速250 mL/min,各蚀刻气体以流速15 mL/min引入;“—”表示没有进行测试。

3 国内对 v-HFOs 的研究现状

经过多年的不懈努力,国内在 v-HFOs 的研究领域取得了以下进展:

(1) 在环境性能研究方面,分别对 HFO-1234ze(*Z*)^[79]、HFO-1234ze(*E*)^[80]、HFO-1336mzz(*E*)^[80] 和 HFO-1438mzz(*E*)^[81] 的大气化学性质进行了研究与评价,确认其环境性能友好,为后续开发新型的环境友好型 CFCs 替代物提供强大的技术支持。

(2) 在合成路线方面,发明了 HFY-2223tz 或 1,1,3-三氟丙二烯与 HF 加成合成 HFO-1234ze(*E*)^[82]、1,3,3,3-四氟丙炔(PFY-2214ty)或 1,1,3,3-四氟丙二烯与 H₂ 选择性加成合成 HFO-1234ze(*Z*)^[83]、四氟丁三烯或者四氯丁三烯与 HF 发生氟化反应得到 HFO-1336mzz(*E*)^[84] 等新型合成路线,但由于原料难以获得,限制了其工业化应用。目前,国内仍然局限在国外已经获得核心专利且具有应用价值的合成路线的二次创新上。

(3) 在应用研究方面,制冷剂、发泡剂、清洗剂等其他应用领域的核心专利均掌握在美国 Honeywell 公司、Chemours 公司等国际大公司手中,国内仅有中化蓝天集团有限公司发明了 HFO-1234ze(*Z*)作为热管工质^[85],已经批量应用于华为的 5G 基站,这是国内在 HFOs 应用领域的原创研究中获得的一次小胜利。

综上所述,国内大多数企业在生产和销售 HFOs 时,面临着国外大公司在合成路线和应用核心专利方面的双重掣肘。这将严重影响第四代替代物 HFOs 在国内的大规模使用,进而影响国内“碳中和、碳达峰”国家战略的顺利实现。

4 v-HFOs 未来发展趋势

目前, v-HFOs 的主要合成路线具有以下特点:

(1) 氟-氯交换路线具有一定的普适性,以氢卤

烯烃 CH₂=CH-R_f (R_f=F、Cl 或全卤烷基)为原料,与自由基供体全氯烃(PCCs)或 CFCs 在引发剂作用下发生调聚反应得到 HCFCs;在氟化催化剂存在下,HCFCs 与 HF 发生氟-卤反应得到碳原子数≥3 的 v-HFOs。原料氢卤烯烃大多可以通过市售得到,如氯乙烯、HFO-1243zf 等,其他无市售的可通过乙烯为起始原料与自由基供体 PCCs 或 CFCs 发生调聚,然后发生氟-氯交换反应得到。目前,HCFO-1233zd、HFO-1234ze、HFO-1336mzz、HFO-1336ze、HFO-1438mzz、HFO-153-10mzzy 等均可套用氟-氯交换路线进行合成,该路线具有原料易得、容易实现大规模生产的优势。

(2) 异构化路线具有一定的局限性,目前仅适用于 HFO-1234ze(*E*)和 HCFO-1233zd(*E*)的异构化反应,而对其他碳碳双键上取代基空间位阻较大的 *E* 型 HFOs [例如: HFO-1336mzz(*E*)] 则难以发生异构化。与 HFO-1234ze(*E*)、HFO-1233zd(*E*)相比,由于 HFO-1132(*E*)中碳碳双键上 2 个取代基—F 的空间位阻最小,可推断 HFO-1132(*E*)向 HFO-1132(*Z*)的异构化更容易发生。

(3) 脱卤化氢(卤元素=Br 或 I)路线一般以氢卤烯烃 CH₂=CH-R_f (R_f=F 或全氟烷基)与自由基供体全氟烷基卤(卤元素=Br 或 I)在引发剂作用下发生调聚反应得到氢卤烷烃;在相转移催化剂存在下,氢卤烷烃与碱发生脱卤化氢(卤元素=Br 或 I)反应得到 v-HFOs,该路线已经用于脱 HBr 或者脱 HI 合成 HFO-1438ezy,以及脱 HI 合成 HFO-153-10mzzy(*E*)的工艺,存在全氟烷基卤价格昂贵、难以获得的缺陷;而脱卤化氢(卤元素=F 或 Cl)路线则以含—CH₂—CHX—基团(X 元素=F 或 Cl)的 HFCs 或者 HCFCs 为原料脱卤化氢得到,而原料 HCFC-142、HFC-245fa、HFC-347mcf、HCFC-346mcf、HFC-449mef、HFC-449mfe、HFC-64-13mcef、HFC-64-13mcef 等难以获得。

(4) 加氢脱氯路线一般以含—CCl=CCl—基团的氯氟烯烃与 H₂ 在催化剂存在下发生加氢脱氯反应得到 v-HFOs,尽管原料氯氟烯烃可以通过全氯共轭二烯烃的氯氟化反应,或者氯氟烯的还原偶联反应得到,但原料全氯共轭二烯烃或氯氟烯难以获得,属于限额或者禁止生产销售的品种。

(5) 选择性加氢路线一般以碳碳三键结构的全氟炔烃与 H₂ 在催化剂存在下发生选择性加氢反应,得到 v-HFOs,该路线存在原料难以获得的缺陷。

(6) 调聚路线一般以小相对分子质量的 v-HFOs 与全氟烯烃发生调聚反应得到较大相对分子质量的 v-HFOs。该路线存在催化剂容易失活、副产物多的

不足,特别是振荡反应器难以适用于大规模生产。

综上所述,氟-氯交换反应是合成 *v*-HFOs 的最佳路线。目前,氟-氯交换反应存在以下问题:随着碳原子数的增加,HFOs 的合成难度急剧上升,首先,高碳原子数的有机原料容易炭化,使催化剂快速积炭失活;其次,高碳原子数的有机原料的合成路线设计和实现难度大,而且随着碳原子数的增加,其沸点等物化性能难以适用于气相合成工艺。因此,对高碳原子数的 HFOs 实现气相氟-氯交换反应工艺是国际氟化工领域面临的一大挑战。

今后需要开展的重点工作如下:

(1) 高活性氟化催化剂的开发。开发适用于高温条件下的高活性、耐积炭的氟化催化剂。此外,由于异构化路线难以合成高位阻取代基的 (*Z*)-*v*-HFOs。因此,可考虑在氟-氯交换反应中,通过调节催化剂组分,调控同时合成不同比例的 (*E*)-*v*-HFOs 和 (*Z*)-*v*-HFOs。权恒道等^[86]通过向铬基催化剂中添加硼元素造孔和改性催化剂,通过调控催化剂的表面酸性,高比例地合成了 (*Z*)-*v*-HFOs。

(2) 开发新型、绿色、高效的合成路线,特别是高碳原子数 HFOs。氟-氯交换路线在调聚反应准备原料 HCFCs 过程中,容易产生大量的液废和固废,对环境存在一定的污染。因此,有必要从技术源头上开发环保绿色的工艺路线来合成 *v*-HFOs。此外,随着分子结构中碳原子数的增加,*v*-HFOs 的合成难度显著上升,导致目前大多局限于研究 C₂-C₄ 的 *v*-HFOs 的合成路线,而 C₅ 及其以上的 *v*-HFOs 的合成研究较少,限制了有应用价值的 *v*-HFOs 的大规模应用。因此,有必要创新性地开发高碳原子数 HFOs 的高效合成路线,以促进其产业化应用。

(3) 研究 *v*-HFOs 的新型性能,开发其应用方案。目前, (*E*)-*v*-HFOs 优异的电绝缘性分别与其优良的传热性能、清洗性能实现多领域交叉,从而出现浸没式液冷和带电清洗的应用新场景。此外,*v*-HFOs 还有其他更深层次的新型性能有待开发,以推出其新颖、实用的应用领域。

5 结束语与展望

通过研究 *v*-HFOs 的合成路线、应用性能和发展趋势,综合考虑原料是否易得、路线是否环保、绿色、工业技术是否容易实现大规模生产等因素,认为氟-氯交换反应是目前合成 *v*-HFOs 最佳的合成路线。

鉴于当前研究开发的成果和存在的问题,系统、深入地研究 *v*-HFOs 的应用性能及其环保、绿色的合成路线,特别是开发高碳原子数 HFOs 更多的合

成路线,为 HFOs 全面替代 HFCs 提供强大的技术支持,这是今后 CFCs 替代物领域的研究重点。

参考文献:

- [1] ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), JIA X Q (贾晓卿). Study on the synthesis of 2,3,3,3-tetrafluoropropene[J]. Chemistry Bulletin (化学通报), 2022, 85(5): 590-599.
- [2] ZHANG C P (张呈平), GUO Q (郭勤), QUAN H D (权恒道). Past, present and future of chlorofluorocarbons substitutes[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 40(5): 941-952.
- [3] QUAN H D (权恒道), FENG S W (冯仕为), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Environmentally friendly alternative: Synthesis and application of 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(4): 677-688.
- [4] POSTA A, PALETA O, VOVES J. Reaction of 1,2-difluoroethylene with fluorotrichloromethane in the presence of aluminum chloride, and relative reactivity of fluorinated hydroethylenes[J]. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 1974, 39(10): 2801-2807.
- [5] KUEHNEL M F, HOLSTEIN P, KLICHE M, *et al.* Titanium-catalyzed vinylic and allylic C—F bond activation-scope, limitations and mechanistic insight[J]. Chemistry-A European Journal, 2012, 18(34): 10701-10714.
- [6] ANDRELLA N O, XU N, GABIDULLIN B M, *et al.* Selective copper complex-catalyzed hydrodefluorination of fluoroalkenes and allyl fluorides: A tale of two mechanisms[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(29): 11506-11521.
- [7] DOLBIER W R, ROMELAER R, BAKER J M. Anomalous elimination of HCl from 2-chloro-1,1-difluoroethane. Likely involvement of a 1,2-FCI interchange mechanisms[J]. Tetrahedron Letters, 2002, 43(45): 8075-8077.
- [8] YUAN J J, HONG Z, XI Z W, *et al.* Catalytic pyrolysis of 2-chloro-1,1-difluoroethane to synthesize vinylidene fluoride over the potassiumpromoted carbon catalysts[J]. ChemistrySelect, 2020, 5(19): 5788-5793.
- [9] TIAN M, GAO P, ZHANG R H, *et al.* Highly selective synthesis of *trans*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene by the vapor fluorination of 1,1,3,3-tetrachloropropene with HF over the chromium oxide-based catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2020, 34(1): 45-57.
- [10] 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(3): 190-195.
- [11] YANG H E, QUAN H D, TAMURA M, *et al.* Investigation into antimony pentafluoride-based catalyst in preparing organo-fluorine compounds[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 233(1/2): 99-104.
- [12] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), DONG L (董利), *et al.* Method for preparing initiators and continuously preparing polychlorinated alkanes, and initiator: CN116217336B[P]. 2023-07-25.
- [13] ZHAI Y, POSS A J, SINGH R R. Stereoselective synthesis of *cis*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene[J]. Tetrahedron Letters, 2016, 57(3): 396-398.
- [14] FENG S W, ZHANG C P, QUAN H D. Investigation on fluorinated alumina catalysts prepared by the fluorination of γ -Al₂O₃ with CHF₃ for the isomerization of *E*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene[J]. Molecular Catalysis, 2023, 536: 112917.
- [15] FENG S W, ZHANG C P, QUAN H D. Novel synthesis of aluminum hydroxyfluorides AlF_x(OH)_{3-x} and their application in *E*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene isomerization[J]. Materials Today Chemistry, 2023, 32: 101652.
- [16] CHENG J X, ZHANG C P, QUAN H D. Investigation on supported

- AlCl₃ catalyst in the isomerization of *E*-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2023, 270: 110164.
- [17] REN Y Y, LU 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.
- [18] 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.
- [19] MAO W, BAI Y B, JIA Z H, *et al.* Highly efficient gas-phase dehydrofluorination of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane to 1,3,3,3-tetrafluoropropene over mesoporous nano-aluminum fluoride prepared from a polyol mediated sol-gel process[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 564: 147-156.
- [20] 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.
- [21] JIA W Z, FANG X X, FANG C T, *et al.* selective dehydrofluorination of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane to synthesize tetrafluoropropylene and trifluoropropyne over the ZnO/Cr₂O₃ catalysts[J]. ChemistrySelect, 2020, 5: 13027-13032.
- [22] LIU B, HAN W F, LI X L, *et al.* Quasi metal organic framework with highly concentrated Cr₂O₃ molecular clusters as the efficient catalyst for dehydrofluorination of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 257: 117939.
- [23] WANG H L, HAN W F, LI X L, *et al.* Solution combustion synthesis of Cr₂O₃ nanoparticles and the catalytic performance for dehydrofluorination of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane to 1,3,3,3-tetrafluoropropene[J]. Molecules, 2019, 24(2): 361.
- [24] LUO J W, SONG J D, JIA W Z, *et al.* Catalytic dehydrofluorination of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane to 1,3,3,3-tetrafluoropropene over fluorinated NiO/Cr₂O₃ catalysts[J]. Applied Surface Science, 2018, 433: 904-913.
- [25] FANG X X, LIAO W M, SONG J D, *et al.* Effect of Fe promotion on the performance of V₂O₅/MgF₂ catalysts for gas-phase dehydrofluorination of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane[J]. Applied Surface Science, 2019, 490: 365-371.
- [26] 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.
- [27] TALAVERA M, BRAUN T. Versatile reaction pathways of 1,1,3,3,3-pentafluoropropene at Rh(I) complexes [Rh(E)(PEt₃)₃] [E=H, GePh₃, Si(OEt)₃, F, Cl]: C—F *versus* C—H bond activation steps[J]. Chemistry-A European Journal, 2021, 27(46): 11926-11934.
- [28] 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.
- [29] JAEGER A D, EHM C, LENTZ D. Organocatalytic C—F bond activation with alanes[J]. Chemistry-A European Journal, 2018, 24(26): 6769-6777.
- [30] 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.
- [31] SCHNEIDER H, HOCK A, JAEGER A D, *et al.* NHC-alane adducts as hydride sources in the hydrodefluorination of fluoroaromatics and fluoroolefins[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2018, 2018(36): 4031-4043.
- [32] PHILLIPS N A, WHITE A J P, CRIMMIN M R. Selective hydrodefluorination of hexafluoropropene to industrially relevant hydrofluoroolefins[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2019, 361(14): 3351-3358.
- [33] ZHANG D, ZHANG J J, SUN D L. 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.
- [34] 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]. 2019-06-13.
- [35] KIRIJ N V, FILATOV A A, YAGUPOLSKII Y L, *et al.* Synthesis of bis(trifluoromethyl)alkylated trisubstituted alkenes *via* highly regioselective catalyzed hydrosilylation reaction of hexafluoro-2-butyne and their reactivity[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2022, 253: 109922.
- [36] JIA X Q, ZHOU X M, QUAN H D, *et al.* Preparation of *cis*-1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ene by *cis*-selective semi-hydrogenation of perfluoro-2-butyne[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2011, 132(12): 1188-1193.
- [37] ZHANG C P, JIA X Q, QUAN H D. Synthesis of *Z*-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene from hexachlorobutadiene[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2016, 191: 77-83.
- [38] STEPANOV A A, DELYAGINA N I, CHERSTKOV V F. Catalytic synthesis of polyfluoroolefin[J]. Zhurnal Organicheskoi Khimii, 2010, 46(9): 1293-1298.
- [39] TOMIOKA S, MORI T, UEDA W, *et al.* A novel hydrodechlorinative dimerization of chlorofluorocarbons over supported nickel catalysts[J]. Chemistry Letters, 1991, 10: 1825-1826.
- [40] 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.
- [41] CHENG J X (程锦鑫). Investigations on the supported AlCl₃ catalysts for synthesis of *Z*-hydrofluoroolefins[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology (北京理工大学), 2023.
- [42] PENG S, NAPPA M J, JACKSON A, *et al.* Process for producing halogenated olefins: WO2018022500A1[P]. 2018-02-01.
- [43] STEPASHKOV D M, CHERSTKOV V F. Method of manufacture of fluorinated olefins: WO2008057513A1[P]. 2008-05-15.
- [44] ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), DONG L (董利), *et al.* A method for synthesis of hydrofluoroolefins: CN115417745A[P]. 2022-12-02.
- [45] PETROV V A, LOUSENBERG R D. Lewis acid catalyzed production of fluoroolefins including 1,2-bis(perfluoroalkyl) ethylenes: WO2020214917A1[P]. 2020-10-22.
- [46] QUAN H D, YANG G, MIZUKADO J, *et al.* Method for the preparation of organic fluoride compound: JP2019218285A[P]. 2019-12-26.
- [47] NAPPA M J, SWEARINGEN E N. Catalytic synthesis of internal fluorobutenes and internal fluoropentenes: WO2012067864A1[P]. 2012-05-24
- [48] SIEVERT A C, CARLSON N A. Preparation of hydrofluoroolefins by dehydrofluorination: US20100174123A1[P]. 2010-07-08.
- [49] SWEARINGEN E N. High selectivity process to make dihydrofluoroalkenes: WO2009142642A1[P]. 2009-11-26.
- [50] JACKSON A, PENG S, NAPPA M J. Processes for producing branched fluoroalkyl olefins: WO2016025179A1[P]. 2016-02-18.
- [51] HEDRICK V, CHIEN J, BOGGS J, *et al.* Fire extinguishing and fire suppression compositions comprising unsaturated fluorocarbons: WO2007059468A1[P]. 2007-05-24.
- [52] LOUSENBERG R D, BARTELT J E. Novel 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-decafluorohex-2-ene isomer mixtures and uses thereof: WO2013059544 A1[P]. 2013-04-25.
- [53] PETROV V A, BELEN'KII G G, GERMAN L S. Electrophilic condensation of 1-hydroperfluoropropylene and 1-hydroperfluorobut-4-ene with fluorinated ethylenes[J]. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1982, 7: 1591-1594.

- [54] PETROV V A, JACKSON A, PENG S. synthesis of (*E*)-1,1,1,4,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluoromethyl)pent-2-ene: WO2021150801A1[P]. 2021-07-29.
- [55] JOHNSON R W, MOELLER W C, VAN DER PUY M, *et al.* Process for combining chlorine-containing molecules to synthesize fluorine-containing products: WO9505353A1[P]. 1995-02-23.
- [56] STEPANOV A A, DELYAGINA N I, CHERSTKOV V F. Catalytic synthesis of polyfluoroolefins[J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2010, 46(9): 1290-1295.
- [57] STEPASHKOV D M, CHERSTKOV V F. Method of manufacture of fluorinated olefins: WO20080057513A1[P]. 2008-05-15.
- [58] HUDLICKY M. Synthesis of fluorinated α -diketones and some intermediates[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1981, 18(4/5/6): 383-405.
- [59] NAPPA M J, SWEARINGEN E N. Method of hydrodechlorination to produce dihydrofluorinated olefins: WO2009006358A1[P]. 2009-01-08.
- [60] GEORGES R J, JEANNEAUX F J, MAURICE L B, *et al.* Branched bis-(perfluoroalkyl)-1,2-ethenes, their preparation and their use as oxygen carriers: EP0090712A1[P]. 1983-10-05.
- [61] YANG G (杨刚). Investigation on synthesis of C5 hydrofluoroolefin as novel high temperature heat pump working fluid[D]. Beijing, Beijing Institute of Technology (北京理工大学), 2023.
- [62] FUKUSHIMA M. Working medium and heat-cycle system: WO2012157765A1[P]. 2012-11-22.
- [63] ITANO M, KARUBE D, YOTSUMOTO Y, *et al.* Coolant-containing composition, use for same, refrigerator having same, and method for operating refrigerator: WO2019124402A1[P]. 2019-06-27.
- [64] LONGO G A, ZILIO C, RIGHETTI G, *et al.* Experimental assessment of the low GWP refrigerant HFO-1234ze(Z) for high temperature heat pumps[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2014, 57: 293-300.
- [65] KONTOMARIS K. Use of *E*-1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-pentene and optionally 1,1,1,2,3-pentafluoro propane in high temperature heat pumps: WO2013096513A1[P]. 2013-04-27.
- [66] KONTOMARIS K. Use of compositions comprising *E*-1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-2-pentene and optionally, 1,1,1,2,3-pentafluoropropane in power cycles: WO2013096515A1[P]. 2013-06-27.
- [67] KONTOMARIS K, LOUSENBERG R D. Use of (*2E*)-1,1,1,4,5,5,5-heptafluoro-4-(trifluoromethyl) pent-2-ene in high temperature heat pumps: WO2016048613A1[P]. 2016-03-31.
- [68] 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.
- [69] BULINSKI M J, TUMA P E, COSTELLO M G, *et al.* Fluids for immersion cooling: US20200178414A1[P]. 2020-06-04.
- [70] JUHASZ J R, BRANDT D R, SIMONI L D, *et al.* Methods of immersion cooling with low-gwp fluids in immersion cooling systems: WO2023064123A1[P]. 2023-04-20.
- [71] KONTOMARIS K, LOUSENBERG R D. Use of HFO-153-10mzzy in power cycles: WO2016069242A1[P]. 2020-02-21.
- [72] ABBAS L. Hydrochlorofluoroolefin-based cleaning compositions: WO2011089344A1[P]. 2011-07-28.
- [73] TANI M, IMURA H, NISHIGUCHI Y, *et al.* Azeotropic like composition containing 2-chloro-1,3,3,3-tetrafluoropropene and 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene: WO2016052562A[P]. 2016-04-07
- [74] National Technical Committee for Standardization of Live Working. Insulator charged cleaning agent: GB/T 25097—2010[S]. Beijing: Standardization Administration of China (中国国家标准化管理委员会), 2010.
- [75] KONSTANTINOS K. Blowing agent blends for thermoplastic polymers: WO2020243384A1[P]. 2020-12-03.
- [76] WYSONG E B. Blowing agent composition for preparation of a foam: WO2019067939A1[P]. 2019-04-04.
- [77] CHEN B, ELSHEIKH M Y, BONNET P, *et al.* Blowing agent composition of hydrochlorofluoroolefin: WO2008121783A1[P]. 2008-10-09.
- [78] NDERSON C, GUPTA R, OMARJEE V M, *et al.* Fluorocarbon molecules for high aspect ratio oxide etch: WO2014070838A1[P]. 2014-05-08.
- [79] ZHANG N, CHEN L, MIZUKADO M, *et al.* Rate constants for the gas-phase reactions of (*Z*)-CF₃CH=CHF and (*E*)-CF₃CH=CHF with OH radicals at 253~328 K[J]. Chemical Physics Letters, 2015, 621: 78-84.
- [80] QING F Y, GUO Q, ZHANG N, *et al.* Atmospheric chemistry of *E*-CF₃CH=CHCF₃: Reaction kinetics of OH radicals and products of OH-initiated oxidation[J]. Chemical Physics Letter, 2018, 706: 93-98.
- [81] GUO Q, ZHANG N, UCHIMARU T, *et al.* Kinetics, products, and mechanism for reaction of *E*-CF₃CH=CHCF₃ with OH radicals in gas phase and atmospheric implications[J]. Atmospheric Environment, 2018, 185: 7-14.
- [82] JIA X Q (贾晓卿), ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), *et al.* Preparation method of *E*-1,3,3,3-tetrafluoropropene: CN112811973B[P]. 2021-07-09.
- [83] JIA X Q (贾晓卿), ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), *et al.* Preparation method of *Z*-1,3,3,3-tetrafluoropropene: CN112811978B[P]. 2021-07-16.
- [84] ZHANG C P (张呈平), ZHANG N (张妮), QING F Y (庆飞要), *et al.* Preparation method of *E*-1,1,1,4,4,4,4-hexafluoro-2-butene by gas-phase fluorination: CN112723981B[P]. 2021-07-16.
- [85] GUO Z K (郭智恺), QUAN H D (权恒道), ZHAO S (赵升), *et al.* An environmentally friendly heat pipe working fluid: CN112020267A[P]. 2020-12-01.
- [86] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), *et al.* A high specific surface area chromium-based catalyst with boron element as pore formation agent, and a preparation method for high proportion *Z*-fluoroolefins/*E*-fluoroolefins: CN116139890A[P]. 2023-05-23.