

综述

气相氟-氯交换合成氯氟烃替代物或中间体的研究进展

张呈平, 权恒道

(北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081)

摘要: 氯氟烃 (CFCs) 替代物的使用可以避免臭氧层消耗物质的使用和减少温室气体的排放。气相氟-氯交换属于氟化催化剂催化的 Swartz 反应, 主要用于合成 $C_1\sim C_6$ CFCs 替代物或其中间体, 以及用于锂电池、含氟医药等重要领域的系列杂原子氟化物, 具有绿色高效、易实现大规模生产的特点。该文对气相氟-氯交换合成 CFCs 替代物或中间体的反应机理、氟化催化剂和合成工艺进行了综述。对气相氟-氯交换的未来发展趋势进行了展望, 提出了今后的重点在于研究和完善铬基催化剂用于气相氟-氯交换反应的理论、开发高碳原子数氯代烃的气相氟-氯交换工艺技术以及气相氟-氯交换技术在新能源、含氟医药等领域的应用。

关键词: 氯氟烃替代物; 氟-氯交换; 反应机理; 氟化催化剂; 铬基催化剂; 合成工艺

中图分类号: TQ207+.1; TQ213; TQ203.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 10-2089-14

Research progress on synthesis of chlorofluorocarbon substitutes or intermediates by gas-phase fluorine-chlorine exchange

ZHANG Chengping, QUAN Hengdao

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

Abstract: The use of chlorofluorocarbons (CFCs) alternatives can avoid the use of ozone-depleting substances and reduce greenhouse gas emissions. The gas-phase fluorine-chlorine exchange reaction belongs to Swartz reaction under catalysis of fluorides, which is mainly used for the synthesis of $C_1\sim C_6$ CFCs substitutes or their intermediates as well as a series of heteroatomic fluorides used in important fields such as lithium batteries and fluorine-containing pharmaceuticals, showing the characteristics of green, efficiency, and easy to achieve large-scale production. The reaction mechanism, fluorination catalysts, and synthetic processes of CFCs substitutes or intermediates by gas-phase fluorine-chlorine exchange were reviewed. The future development trend of gas-phase fluorine-chlorine exchange was discussed, and it was proposed that the future study should focus on the theoretical basis of chromium-based catalysts for gas-phase fluorine-chlorine exchange reactions, development of gas-phase fluorine-chlorine exchange process technologies for high-carbon chloroalkanes, and the application of gas-phase fluorine-chlorine exchange technology in new energy and fluorine-containing pharmaceutical fields.

Key words: chlorofluorocarbon substitutes; fluorine-chlorine exchange; reaction mechanism; fluorination catalysts; chromium-based catalysts; synthesis process

氯氟烃 (CFCs) 的大规模使用和排放是破坏大气臭氧层, 导致臭氧空洞的主要元凶, 也是加剧全球暖化的重要原因之一。为消除臭氧空洞、减缓全

球变暖, 国际社会制订和签署了一系列环保公约, 同时, 开发环境友好的 CFCs 替代物, 旨在避免臭氧层消耗物质 (ODS) 的使用和减少温室气体的

排放。

目前,已开发出氢氯氟烃(HCFCs)、氢氟烃(HFCs)和氢氟烯烃(HFOs)等含氟材料作为CFCs替代物^[1-2]。CFCs替代物是通过系列反应,在传统的有机物(如烃类化合物或氯代烃等)中引入氟元素,得到的含氟化合物可以降低大气臭氧层的消耗,甚至将消耗降为零,而且其制冷、灭火或清洗等性能显著加强^[1]。其合成方法包括直接氟化、氟-氯交换、脱卤化氢、异构化、调聚反应等。

氟-氯交换是合成系列CFCs替代物最主流的路线,包括液相法和气相法。其中,液相法分为:(1)非质子溶剂中氯代烃与碱金属氟化物(MF, M=Na、K、Rb、Cs)的氟-氯交换反应,非质子极性溶剂可选*N,N*-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、乙腈、*N,N*-二乙基甲酰胺或*N,N*-二甲基乙酰胺等;(2)强路易斯酸催化氯代烃与HF的液相氟-氯交换反应,强路易斯酸可选SbF₅、SbCl₅、SbCl₃、SbCl_nF_{5-n}(0<*n*<5)、SbCl_mF_{3-m}(0<*m*<5)、TaCl₅、TaF₅、TiCl₄、TiCl_yF_{4-y}(0<*y*<5)、MoCl₅、NbCl₅、NbF₅、SnCl₄或SnF₄等。由于液相氟-氯交换反应属于间歇性工艺,需采用大量的反应溶剂,将产生大量的液废和固废,特别是强路易斯酸催化剂(如SbF₅)会与HF反应得到超强酸,如氟锑酸(HSbF₆),对设备具有强腐蚀性,存在很大的操作风险。因此,液相氟-氯交换反应不是合成CFCs替代物的理想路线。

气相法是指在氟化催化剂存在下,氯代烃与HF发生气相氟-氯交换反应。该反应不需使用反应溶剂,属于连续性工艺。与液相法相比,气相法在工业上更容易实现独立循环工艺,使低氟化中间体和过剩原料在体系中循环,实现零污染生产。因此,气相氟-氯交换反应是目前用于合成和生产CFCs替代物最有效和最广泛的方法。但该法的合成条件特别苛刻,往往需要耐高温、耐HF、HCl和Cl₂强腐蚀的设备和氟化催化剂。这就要求针对不同的氯代烃分子结构和特性,设计出相匹配的催化剂和工艺条件,从而满足高效、绿色地合成系列CFCs替代物。

因此,深入研究气相氟-氯交换合成CFCs替代物或中间体的基础理论,开发高活性氟化催化剂,设计和研发CFCs替代物的新型合成路线,对于实现高效、绿色合成系列CFCs替代物或中间体具有重要的意义。

1 反应机理

在氟化催化剂存在下,氯代烃与HF的气相氟-氯交换反应属于Swartz反应,其机理包括以下历程^[3-4]

(图1):(1)含C—Cl键的氯代烃在氟化催化剂MF_x(M为金属)表面发生化学吸附形成C—F键和M—Cl键,得到双卤桥结构的中间体;(2)该中间体不稳定,当C—F键和M—Cl键断裂时,相当于氯代烃在氟化催化剂表面发生脱附,得到含C—F键的氟代烃及被部分失活的催化剂MF_{x-1}Cl;(3)MF_{x-1}Cl经HF活化、再生得到MF_x,同时释放出HCl。张呈平^[5]研究发现,氯代烃的氯原子所处位置对其氟-氯交换反应的性能会产生显著影响,例如:与C(sp³)相比,由于C(sp²)对氯原子的强烈吸引,导致双卤桥结构的中间体中C(sp²)—Cl键比C(sp³)—Cl键更难断裂,从而导致C(sp²)的氟化反应比C(sp³)更难发生。

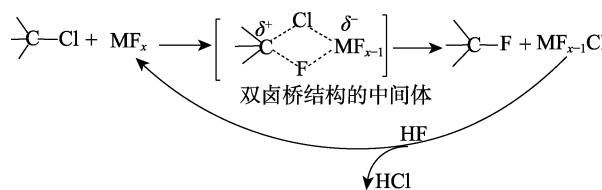


图1 氯代烃与HF的气相氟-氯交换反应机理
Fig. 1 Gas-phase fluorine-chlorine exchange reaction mechanism of chlorinated hydrocarbons with HF

2 氟化催化剂

2022年,中国HFCs总产量为90.6万t,ODSs用途的HCFCs生产总配额为29.3万t。按照每生产50tHFCs或HCFCs需要消耗1t氟化催化剂进行估算,预计2022年国内氟化催化剂使用量达到2.4万t左右。

目前,最常见的氟化催化剂是铬基催化剂。1966年,SWAMER等^[6]首次报道铬基催化剂用于气相氟-氯交换反应制备含氟化合物。铬基催化剂一般是由Cr元素和O、F中至少1种元素组成^[7]。在高温下,铬离子容易晶化,使铬基催化剂的活性下降,极大缩短其使用寿命。通常通过添加Al、Mg、Mo、W、Ni、Co、Ti、Zr、V、Fe、Zn、B等金属助剂对铬基催化剂进行改性,催化剂比表面积可达30~70m²/g^[8],该法显著提高了铬基催化剂在气相氟-氯交换反应中的催化活性和使用寿命。

研究认为,比表面积和表面活性物种是影响铬基催化剂催化活性的重要因素。在特定条件下,比表面积越大,铬基催化剂的催化活性越高,活性物种的活性越强,铬基催化剂的催化活性越高。

为获得大比表面积的铬基催化剂,一般需在铬基催化剂的前体中引入Si或尿素作为造孔剂,在焙烧过程或HF活化过程中,造孔剂以挥发物的形式

逸出催化剂表面, 对催化剂进行造孔, 这显著增大了催化剂的比表面积。当在铬基催化剂的前体中添加辅助元素 Si 时, 在 HF 活化过程中, Si 与 HF 发生反应生成挥发性的 SiF_4 逃逸催化剂表面, 从而起到造孔和增大催化剂比表面积的作用, 而残留的 Si 能够抑制催化剂积炭的形成^[9-10]。当在铬基催化剂的前体中添加尿素, 尿素与铬盐形成络合物, 在焙烧过程中该络合物热解, 再经 HF 活化得到氟化催化剂, 其表面积高达为 $187 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.58 \text{ cm}^3/\text{g}$, 孔分布很窄 ($0.5\sim 40 \text{ nm}$), 该催化剂具有优异的气相氟-氯交换催化活性^[11]。

在铬基催化剂中, Cr^{2+} 至 Cr^{6+} 每个价态的铬离子都是催化活性物种^[12], 且高价态 Cr^{n+} ($n \geq 4$) 的催化活性通常比 Cr^{3+} 的活性高^[13-15]。高价态的铬基催化剂可通过将仅含 Cr^{3+} 的铬基催化剂在高温下经 O_2 、空气、 Cl_2 或 NF_3 等氧化剂进行氧化处理得到^[16-18]。 O_2 在铬基催化剂的表面发生强吸附, 特别是具有配位能力的不饱和 Cr^{3+} , 容易生成 Cr^{4+} ^[19-20]。在高温下, O_2 在铬基催化剂表面发生化学吸附, 生成 Cr^{5+} 和 Cr^{6+} ^[21]。 O_2 对 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 进行氧化处理时, 将 Cr^{3+} 部分转化为 Cr^{4+} 和 Cr^{5+} , 该催化剂用于催化 1,1,2,2-四氟乙烷 (HFC-134) 异构化为 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) 时, 比未经氧化处理的催化剂具有更高的催化活性^[22]。

铬基催化剂对 HF 与 1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷 (CFC-113)、1,1,2,2-四氯-1,2-二氟乙烷 (CFC-112) 的混合物预处理后, 采用 HCl 和 Cl_2 的混合气体对催化剂进行活化处理, 铬基催化剂的催化活性显著提高^[23]。

NF_3 在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上可以分解得到 F_2 , 能够将低价铬氧化至高价态, 使铬基催化剂的活性显著增强^[24]。与 F_2 相比, NF_3 属于非腐蚀性、低毒性的气体, 更便于运输、储存和安全使用, 只需将 NF_3 运到指定地点进行热解, 即可得到高活性的 F_2 , 再加上热解得到的 N_2 的稀释, 更容易实现 F_2 的安全使用。

由于铬基催化剂的路易斯酸性和比表面积容易调节, 表面活性物种容易进行修饰和改性, 其催化性能可满足各类含氯原料的气相氟-氯交换反应的使用需求, 是目前氟化工领域应用最广泛的氟化催化剂。

铈基嵌段催化剂是另一类氟化催化剂, 先将 SbCl_5 镶嵌于活性炭、 CaF_2 、 MgF_2 、 AlF_3 、 CrF_3 等多孔性载体上, 然后经 HF 活化将 SbCl_5 转化为 SbF_5 , 制备得到了 SbF_5 镶嵌于多孔载体的催化剂^[4,25-28], 该催化剂可用于 1,1,1,3,3-五氯丙烷 (HCC-240fa)、二氯甲烷 (HCC-30)、1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b) 等氯代烃的气相氟-氯交换反应, 具有催化活性高的

特点, 打破了 SbF_5 只能用于液相氟化反应的局限。由于铈基嵌段催化剂的活性组分为强路易斯酸 SbF_5 , 其路易斯酸性不易调节, 易使氯代烃原料发生副反应, 导致催化剂积炭失活。同时, 铈基嵌段催化剂表面的活性物种单一, 只能满足含特定结构氯代烃的气相氟-氯交换反应。此外, 活性组分 SbF_5 沸点太低, 仅为 $149.5 \text{ }^\circ\text{C}$, 即使和载体镶嵌锚定在一起, 在长期使用过程中仍存在 SbF_5 流失的风险。因此, 铈基嵌段催化剂在氟化工领域应用有限。

3 合成工艺

随着分子结构中碳原子数目的增加, 氯代烃的沸点显著增加, 限制了高碳原子数的氯代烃原料用于气相氟-氯交换反应。目前, $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 氯代烃可通过气相氟-氯交换反应得到对应的氟代烃, 更高碳原子数 (>6) 的氯代烃的气相氟-氯交换反应却鲜见报道。

3.1 C_1 氯代烃为原料

C_1 氯代烃包括氯甲烷 (HCC-40) 和 HCC-30 等。其中, HCC-40 与 HF 反应得到氟甲烷 (HFC-41); HCC-30 与 HF 反应主要得到二氟甲烷 (HFC-32) (图 2)。其中, HFC-41 是芯片先进制程的刻蚀剂^[29]; HFC-32 是第三代制冷剂 HFCs 的重要品种之一。

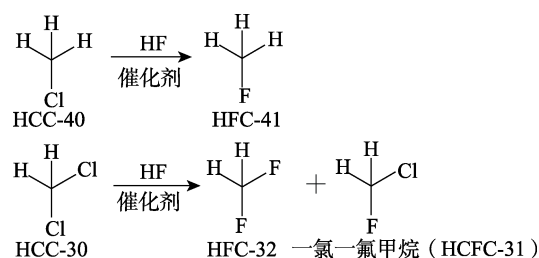


图 2 C_1 氯代烃与 HF 的气相氟-氯交换反应

Fig. 2 Gas-phase fluorine-chlorine exchange of C_1 chlorinated hydrocarbons with HF

3.1.1 HCC-40 为原料

不同氟化催化剂催化 HCC-40 的气相氟-氯交换反应结果见表 1^[30-32]。由表 1 可知, 在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, AlF_3 催化 HCC-40 的气相氟-氯交换反应, 则 HCC-40 转化率为 21.0%, HFC-41 选择性为 96.0%, 催化剂对 HFC-41 的时空收率为 $3.9 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ^[30]。在 $370 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 钨 (W) 造孔制备的 CrF_3 催化 HCC-40 的气相氟-氯交换反应, HCC-40 转化率为 17.9%, HFC-41 选择性为 98.3%, 催化剂对 HFC-41 的时空收率为 $81.7 \text{ g}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ^[31], 其时空收率约是 AlF_3 的 21 倍, 表明 W 造孔的 CrF_3 催化活性更高。在 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 比表面积为 $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 的氟氧化铬催化 HCC-40 与 HF 反应, 在 $n(\text{HF}) : n(\text{HCC-40}) = 30 : 1$ 、催化剂质量与原料流速的比值为 $500 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{L}$ 的条件下, 连续运行 1020 h

其仍保持高活性, 此时 HCC-40 转化率为 19.7%, HFC-41 选择性为 100%^[32]。

表 1 氟化催化剂催化 HCC-40 的氟-氯交换反应

Table 1 Fluorine-chlorine exchange of HCC-40 catalyzed by fluorination catalyst

催化 剂	反应 温度/°C	$n(\text{HF}) :$ $n(\text{HCC-40})$	接触 时间/s	HCC-40 转化率 /%	HFC-41 选择性 /%	HFC-41 时空收率/ [g/(L·h)]
AlF ₃	300	2.8 : 1	113	21.0	96.0	3.9
CrF ₃	370	2.0 : 1	6	17.9	98.3	81.7

注: 时空收率是指单位时间内, 单位体积 (或质量) 的催化剂可催化反应得到产物的质量, 下同。

3.1.2 HCC-30 为原料

QUAN 等^[27]研究了系列 SbF₅ 嵌段催化剂用于催化 HCC-30 的气相氟-氯交换反应, 结果见表 2。由表 2 可知, 在同等条件下, SbF₅/H-AlF₃ 的催化活性最强, SbF₅/W-AlF₃ 的催化活性最弱。此外, W-AlF₃ 的比表面积在三者中最高 (94.6 m²/g), 负载 SbF₅ 后, SbF₅/W-AlF₃ 的比表面积最低 (23.4 m²/g), 究其原因, 是在负载 SbF₅ 过程中, W-AlF₃ 表面的小孔会被 SbF₅ 分子堵塞而使催化剂的比表面积减小, 导致其催化活性在 3 种催化剂中最弱。由表 2 还发现, 在相同温度 (~270 °C) 的反应条件下, 铬基催化剂的催化活性远高于 3 种 SbF₅/AlF₃^[16]。随着反应温度的上升, 铬基催化剂催化得到 HFC-32 的收率上升比较缓慢。在更低的反应温度下 (246 °C), 铬基催化剂的催化活性仍远高于 3 种 SbF₅/AlF₃ (270 °C)。

表 2 氟化催化剂催化 HCC-30 的氟-氯交换反应^[16,27]

Table 2 Fluorine-chlorine exchange of HCC-30 catalyzed by fluorination catalysts^[16,27]

催化剂	反应温度/°C	HFC-32 收率/%	HCFC-31 收率/%
SbF ₅ /H-AlF ₃	270	40.5	16.9
SbF ₅ /D-AlF ₃	270	10.4	37.6
SbF ₅ /W-AlF ₃	270	7.8	30.0
铬基催化剂	246	68.1	10.4
铬基催化剂	275	73.1	11.6

注: 反应条件为 $n(\text{HF}) : n(\text{HCC-30}) = 3.75 : 1$ 、接触时间 1.6 s。其中, H-AlF₃ 由 AlF₃·3H₂O 焙烧得到 (热解法); D-AlF₃ 由气相 HF 活化氧化铝得到 (干法); W-AlF₃ 由液相 HF 酸活化氧化铝得到 (湿法); 铬基催化剂由自制氧化铬与 HF 于 140 °C 下活化得到。

3.2 C₂ 氯代烃为原料

C₂ 氯代烃括三氯乙烯 (TCE)、四氯乙烯 (PCE), 2-氯-1,1,1-三氟乙烷 (HCFC-133a)、1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷 (HCFC-123) 和 1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124) 等。其中, TCE 与 HF 反应得到 HCFC-133a 和 HFC-134a, HCFC-133a 继续与 HF 反

应得到 HFC-134a; PCE 与 HF 反应得到 HCFC-123、HCFC-124 和 1,1,1,2,2-五氟乙烷 (HFC-125), HCFC-123、HCFC-124 继续深度氟化得到 HFC-125 (图 3)。其中, HFC-134a 和 HFC-125 是第三代制冷剂 HFCs 的最重要品种, 而 HCFC-123 是第二代制冷剂 HCFCs 的主要品种。

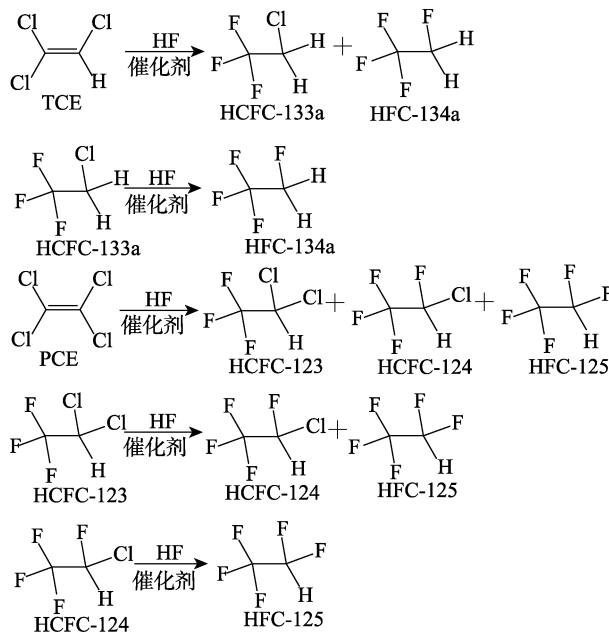


图 3 C₂ 氯代烃与 HF 的气相氟-氯交换反应

Fig. 3 Gas-phase fluorine-chlorine exchange of C₂ chlorinated hydrocarbons with HF

3.2.1 TCE 为原料

REDDY 等^[33]报道了助剂改性的铬基催化剂用于 TCE 的气相氟-氯交换反应, 结果见表 3。

表 3 助剂对铬基催化剂催化 TCE 气相氟-氯交换反应的影响^[33]

Table 3 Effect of additives on TCE gas-phase fluorine-chlorine exchange reaction over chromium-based catalysts^[33]

催化剂	CrF ₃	CrF ₃ /AlF ₃	ZnF ₂ /CrF ₃ /AlF ₃
反应温度/°C	300	300	300
$n(\text{HF}) : n(\text{TCE})$	6 : 1	7 : 1	6 : 1
催化剂质量与原料流速的 比值/[g·h/mol]	98	55	100
TCE 转化率/%	96.0	97.0	96.5
HCFC-133a 选择性/%	97.5	96.5	97.5
HFC-134a 选择性/%	1.0	2.0	1.0
HCFC-133a 时空收率/ [g/(kg·h)]	161.7	252.1	158.2

表 3 结果表明, 与 CrF₃ 相比, 催化剂 CrF₃/AlF₃ 对 TCE 的转化率略微提升, 而 HCFC-133a 和 HFC-134a 的选择性之和不变, 但是在等质量催化剂

的条件下, 原料流速几乎变成 2 倍, 表明在单位时间内, 催化剂 $\text{CrF}_3/\text{AlF}_3$ 具有比 CrF_3 更高的催化效率, 其对 HCFC-133a 的时空收率比 CrF_3 高出约 56%。与 CrF_3 相比, $\text{ZnF}_2/\text{CrF}_3/\text{AlF}_3$ 对 TCE 的转化率略微提升, 而 HCFC-133a 和 HFC-134a 的选择性均不变, 且在单位时间内, 两者的催化效率几乎相同, 且两者对 HCFC-133a 的时空收率几乎相等。因此, $\text{CrF}_3/\text{AlF}_3$ 的催化活性最高。

REDDY 等^[33]采用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液与质量分数为 1.7% 的氨水共沉淀, 过滤、干燥, 得到催化剂前体 $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Al}(\text{OH})_3$, 经粉碎后浸渍 ZnCl_2 , 再经焙烧、HF 活化, 得到系列催化剂 $\text{ZnF}_2/\text{CrF}_3/\text{AlF}_3$, 用于 TCE 的气相氟-氯交换反应, 结果见表 4。由表 4 可知, 在氨水滴加时间足够长 (18.25 或 19.25 h) 的条件下, 随着混合溶液质量分数的增加, TCE 转化率增高, 而 HCFC-133a 和 HFC-134a 的选择性之和先升高后降低。在混合溶液的质量分数几乎相同 (溶剂 H_2O 的质量为 6.40 或 6.45 kg) 的条件下, 随着氨水滴加时间的缩短, TCE 的转化率大幅下降, HCFC-133a 和 HFC-134a 的选择性之和略微下降。

表 4 制备条件对铬基催化剂催化活性的影响^[33]

Table 4 Effect of preparation conditions on catalytic activity of chromium-based catalysts^[33]

溶剂 H_2O 的质量/kg	氨水滴加时间/h	TCE 转化率/%	HCFC-133a 和 HFC-134a 选择性之和/%
27.75	18.25	96.0	98.0
12.89	18.25	96.5	98.3
6.45	19.25	97.5	97.5
6.40	0.20	87.6	96.7

注: 共沉淀制备催化剂过程中, 无机原料 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 157.35 g、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 532.70 g; 反应条件为反应温度 300 °C、 $n(\text{HF}) : n(\text{TCE})=6 : 1$ 、催化剂质量与原料流速的比值为 100 g·h/mol。

ANDREW^[34]将 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 进行共沉淀, 经洗涤、干燥、焙烧和活化制备了铬基催化剂。活化前的混合氧化物催化剂 (铬基催化剂前体) 中除了含有 Cr^{3+} , 还含有 Cr^{4+} 。 Cr^{4+} 质量分数可以通过 H_2 还原铬基催化剂前体中的 Cr^{4+} 至 Cr^{3+} , 用带热导检测器 (TCD) 的气相色谱仪测定还原过程中 H_2 的消耗量, 从而计算出 Cr^{4+} 质量分数。在洗涤过程中, 不同质量浓度氨水的洗涤对铬基催化剂前体中的 Cr^{4+} 质量分数影响显著, 分别增加氨水的洗涤次数和质量浓度, Cr^{4+} 质量分数显著下降 (表 5)。此外, 较高的焙烧温度更有利于铬基催化剂前体中 Cr^{4+} 质量分数的提升, 如 350 °C (Cr^{4+} 质量分数 3.3%) > 300 °C (Cr^{4+} 质量分数 0.6%)。

不同质量浓度 Cr^{4+} 的铬基催化剂用于 TCE 的气相氟-氯交换反应, Cr^{4+} 质量分数约为 4% 时, 可以在更低的反应温度下得到 10% 收率的 HFC-134a。

表 5 氨水质量浓度和洗涤次数对铬基催化剂前体中 Cr^{4+} 质量分数的影响^[34]

Table 5 Effect of mass concentrations and washing times of ammonia on Cr^{4+} mass fraction in chromium-based catalyst precursors^[34]

氨水质量浓度/(g/L)	洗涤次数/次	Cr^{4+} 质量分数/%
0	1	12.4
0	2	8.0
0	3	7.1
0	4	6.3
1	4	4.0
4	4	0.6
8	4	0.8

3.2.2 HCFC-133a 为原料

助剂改性的铬基催化剂用于 HCFC-133a 的气相氟-氯交换反应结果见表 6^[33]。由表 6 可见, 与 CrF_3 相比, $\text{CrF}_3/\text{AlF}_3$ 能够大幅降低 HCFC-133a 的转化率和 HFC-134a 的选择性; 而 $\text{ZnF}_2/\text{CrF}_3/\text{AlF}_3$ 能够更显著地降低 HCFC-133a 的转化率, 提高 HFC-134a 的选择性, 特别是, $n(\text{HF}) : n(\text{HCFC-133a})$ 的值更低, 即在等量 HCFC-133a 的前提下, 消耗更少的 HF, 可以显著节省强腐蚀原料 HF 的使用。3 种催化剂中, $\text{ZnF}_2/\text{CrF}_3/\text{AlF}_3$ 对 HFC-134a 的时空收率最高。因此, $\text{ZnF}_2/\text{CrF}_3/\text{AlF}_3$ 的催化活性最高。

表 6 助剂对铬基催化剂催化 HCFC-133a 气相氟-氯交换反应的影响^[33]

Table 6 Effect of additives on the HCFC-133a gas-phase fluorine-chlorine exchange reaction over chromium-based catalysts^[33]

催化剂	CrF_3	$\text{CrF}_3/\text{AlF}_3$	$\text{ZnF}_2/\text{CrF}_3/\text{AlF}_3$
反应温度/°C	350	350	360
$n(\text{HF}) : n(\text{HCFC-133a})$	12 : 1	9 : 1	8 : 1
催化剂质量与原料流速的比值/(g·h/mol)	113	100	100
HCFC-133a 转化率/%	32	27	22
HFC-134a 选择性/%	95	85	96
HFC-134a 时空收率/[g/(kg·h)]	21.1	23.4	23.9

BELTER 等^[35]在 HCFC-133a 的气相氟-氯交换反应中, 通入适量的 O_2 或 NF_3 , 可维持铬基催化剂稳定的高催化活性。研究发现, O_2 或 NF_3 能够将部分副产物 HCl 氧化成 Cl_2 , Cl_2 会氧化原料氯代烃或产物氟代烃而得到其他副产物, 例如: 在 HCFC-133a 的气相氟-氯交换反应中, 副产物 HCFC-123 和

HCFC-124 的含量为 9%~10%。此外,使用 NF_3 的铬基催化剂在使用前后没有发生明显变化,而使用 O_2 的铬基催化剂则在使用后出现显著的绿色和白色的氧化物,其原因在于来自于 O_2 与 HCl 发生氧化反应产生的 H_2O 使铬基催化剂粉化。与 O_2 相比, NF_3 与 HCl 反应没有 H_2O 生成,因此, NF_3 是更理想的气相氟-氯交换反应的添加剂。

QUAN 等^[36]将不同晶相构成的 AlF_3 负载 Cr 和 Co 元素制备了系列铬基催化剂,用于 HCFC-133a 的气相氟-氯交换反应,结果见表 7。载体 AlF_3 由 α - AlF_3 、多孔性氟化铝 (PAF) 和非晶相 PAF 组成,其中, PAF 和非晶相 PAF 均属于活性 AlF_3 。在铬基催化剂中,随着 PAF 和非晶相 PAF 总含量的增加,其铬基催化剂对 HCFC-133a 的转化率显著上升,且对 HFC-134a 的选择性由 72.0% 急剧上升至 96% 以上,保持基本恒定。

表 7 载体 AlF_3 晶相对铬基催化剂催化性能的影响^[36]
Table 7 Effect of carrier AlF_3 with different crystalline phase on catalytic performance of chromium-based catalysts^[36]

载体 AlF_3 晶相含量/%			比表面积/ (m^2/g)	HCFC-133a 转化率/ %	HFC-134a 选择性/%
α - AlF_3	PAF	非晶相 PAF			
98	2	0	1.3	7.8	72.0
97	3	0	8.3	9.0	72.3
8	62	30	40.3	16.8	96.3
2	73	25	48.0	18.7	96.2
2	68	30	55.0	24.6	96.2
0	5	95	69.4	27.9	96.6

注:反应条件为反应温度 375 $^\circ\text{C}$ 、 $n(\text{HF}) : n(\text{HCFC-133a}) = 10 : 1$ 、催化剂为 3%Cr+1%Co/PAF (3%和 1%代表 Cr 和 Co 的质量分数),PAF 为多孔性 AlF_3 。

3.2.3 PCE 为原料

HENRY 等^[37]由重铬酸钾热解、HF 氟化制备了铬基催化剂,用于催化 PCE 与 HF 的气相氟-氯交换反应 (表 8)。

表 8 PCE 与 HF 气相氟-氯交换反应的结果^[37]
Table 8 Results of gas-phase fluorine-chlorine exchange reaction of PCE and HF^[37]

反应 温度/ $^\circ\text{C}$	$n(\text{HF}) : n(\text{PCE})$	PCE 转化率/%	HCFC-123 选择性/%	HCFC-124 选择性/%	HFC-125 选择性/%
250	4 : 1	97.8	76.1	14.5	5.4
225	6 : 1	94.9	73.1	10.0	0.1
225	10 : 1	90.4	74.2	10.0	0.1

注:反应的接触时间 60 s。

由表 8 可知,当 $n(\text{HF}) : n(\text{PCE}) = 4 : 1$ 时, PCE 的转化率为 97.8%, HCFC-123 和 HCFC-124 选择性

分别为 76.1%和 14.5%;当 $n(\text{HF}) : n(\text{PCE})$ 为 6 : 1~10 : 1 时, HCFC-123 和 HCFC-124 的选择性变化不显著。

YOSHIMURA 等^[38]采用氟氧化铬催化 350 $^\circ\text{C}$ 下 PCE 的气相氟-氯交换反应,连续运行 300 h 后催化剂失活严重, PCE 转化率由初始的 71.6%降至 53.7%, HFC-125 选择性由初始的 55.9%降至 36.1%, HCFC-123 和 HCFC-124 的总选择性由初始的 37.2%升至 50.1%。LAURENT 等^[39]对用于 PCE 气相氟-氯交换反应 98 h 后失活的 Cr-Ni/ AlF_3 催化剂进行了再生处理,与空气再生相比, N_2 再生的催化剂具有更大的比表面积和催化活性。

究其失活原因,铬基催化剂 (例如: Cr/AlF_3) 在连续催化 PCE 的气相氟-氯交换反应中容易产生积炭和 Cr^{4+} , 所以其催化活性不稳定,易快速失活。PAOLO 等^[40]将失活的铬基催化剂进行以下再生处理:

(1) 积炭步骤:用含体积分数 30%空气的 N_2 /空气混合气体在 380 $^\circ\text{C}$ 进行处理,直至积炭消失[用程序升温氧化 (TPO) 分析],并且恢复催化活性。程序升温还原 (TPR) 和用湿法的氧化滴定分析表明,催化剂含质量分数 0.2%的 Cr^{4+} ;

(2) 还原步骤:在 325 $^\circ\text{C}$ 、催化剂质量与气体物料总流速的比值为 6.67 g·h/L 条件下,用含体积分数 1%丙烷的 N_2 /丙烷混合物连续处理 0.83 h。通过 TPR 分析,催化剂中不存在 Cr^{4+} ; TPO 分析表明,不存在可探测量的积炭。

再生的铬基催化剂的活性与起始新鲜催化剂的活性相同,使用寿命一样。若仅进行还原步骤,而不进行烧碳步骤,则 TPR 和用湿法的氧化滴定分析表明,催化剂不存在 Cr^{4+} ,但 TPO 分析表明,存在质量分数为 0.3%的积炭。该催化剂用于 PCE 的气相氟-氯交换反应,其使用寿命仅为新鲜催化剂的一半。

3.2.4 HCFC-123 或 HCFC-124 为原料

YOSHIMURA 等^[38]报道了氟氧化铬催化 HCFC-123 与 HF 在 $n(\text{HCFC-123}) : n(\text{HF}) = 1 : 5.9$ 、反应温度 360 $^\circ\text{C}$ 、催化剂质量与气相物料总流速的比值为 3042.0 g·s/L 条件下发生气相氟-氯交换反应,初始催化活性为: PCE 转化率 72.0%, HFC-125 选择性为 60.0%, HCFC-124 选择性为 40.0%。连续运行 1400 h 后的催化活性为: PCE 转化率 70.0%, HFC-125 选择性为 60.0%, HCFC-124 选择性为 40.0%。

NAPPA 等^[41]将 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合物在空气中熔化,加热至分解,然后在高温下煅烧。当在 400 $^\circ\text{C}$ 煅烧 24 h 时,热重分析结果表明,硝酸盐前体热分解不完全;当在 550 $^\circ\text{C}$ 继续煅烧 12 h 时,热重分析结果显示,硝酸盐前体热解完全,

经同步辐射精细吸收谱 (XAS) 分析, 显示热解所得催化剂前驱体中 Co 的平均氧化态为+3.0~+3.2, Cr 的平均氧化态为+3.2。因此, 催化剂前体中的硝酸根在煅烧过程中可将 Cr^{3+} 和 Co^{2+} 氧化至高价态。在共沉淀制备 Co/Cr 催化剂过程中, 在反应体系添加了硝酸铵溶液, 并搅拌均匀, 得到的一系列铬基催化剂分别用于 HCFC-124 的气相氟-氯交换反应, 反应条件为: 反应温度 350 °C、 $n(\text{HCFC-124}) : n(\text{HF})=1 : 2$, 接触时间 3.3 s。当 $n(\text{NH}_4\text{NO}_3) : n[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3]=3.3 : 1$ 时, 制备的催化剂对 HCFC-124 的转化率为 22.5%, HFC-125 的选择性为 84.9%, HCFC-123 的选择性为 13.3%; 当 $n(\text{NH}_4\text{NO}_3) : n[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3]=6.7 : 1$ 时, 制备的催化剂对 HCFC-124 的转化率为 76.7%, HFC-125 的选择性为 80.8%, HCFC-123 的选择性为 18.3%。

3.3 C₃ 氯代烃为原料

C₃ 氯代烃包括 HCC-240fa、1,1,1,2,3-五氯丙烷 (HCC-240db)、1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCFO-1233zd)、2-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCFO-1233xf) 等。其中, HCC-240fa 与 HF 反应得到 HCFO-1233zd 和 1,3,3,3-四氟丙烯 (HFO-1234ze), HCFO-1233zd 继续与 HF 反应得到 HFO-1234ze 和 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa); HCC-240db 与 HF 反应得到 HCFO-1233xf 和 2,3,3,3-四氟丙烯 (HFO-1234yf), HCFO-1233xf 继续深度氟化得到 HFO-1234yf 和 1,1,1,2,2-五氟丙烷 (HFC-245cb) (图 4)。其中, HFO-1234ze(E)^[42] 和 HFO-1234yf^[43] 是第四代制冷剂 HFOs 的重要品种, 而 HCFO-1233zd 是重要的发泡剂和清洗剂^[44]。

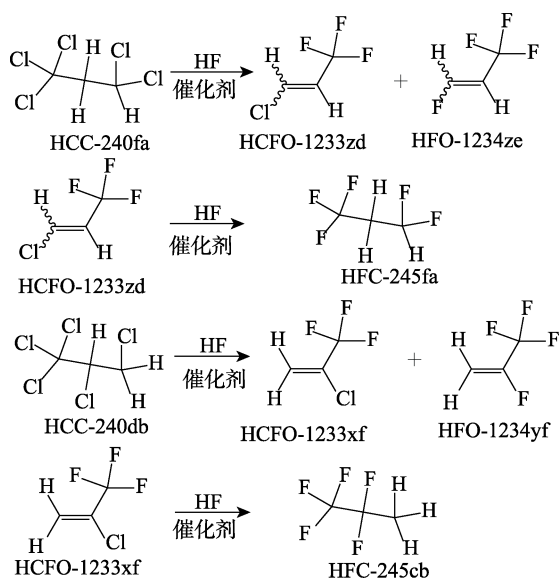


图 4 C₃ 氯代烃与 HF 的气相氟-氯交换反应

Fig. 4 Gas-phase fluorine-chlorine exchange of C₃ chlorinated hydrocarbons with HF

3.3.1 HCC-240fa 为原料

TUNG^[45] 采用氟氧化铬催化 HCC-240fa 与 HF 在不同反应条件下的气相氟-氯交换反应, 结果见表 9。由表 9 可知, 当 $n(\text{HF}) : n(\text{HCC-240fa})=20 : 1$ 、270 °C、接触时间 3.6 s 时, 氟氧化铬表现出较高的初始催化活性和较长的使用寿命。

表 9 反应条件对 HCC-240fa 气相氟-氯交换反应的影响^[45]
Table 9 Effect of reaction conditions on gas-phase fluorine-chlorine exchange of HCC-240fa^[45]

反应温度/°C	接触时间/s	$n(\text{HF}) : n(\text{HCC-240fa})$	催化剂寿命/h	HCC-240fa 转化率/%	HCFO-233zd 选择性/%
300	2.5	29 : 1	6	>99	91
325	2.7	24 : 1	17	>99	87
350	2.2	25 : 1	24	>99	89
270	3.6	20 : 1	30	>99	95

POKROVSKI 等^[46] 报道了氟氧化铬催化 $n(\text{HF}) : n(\text{HCC-240fa})=9 : 1$ 在 328~332 °C 下反应, 反应初始活性为: HCC-240fa 转化率为 100%, HCFO-1233zd 选择性为 81.35%; 当 $n(\text{HF}) : n(\text{HCC-240fa})=6.7 : 1$, 反应温度 329~335 °C, 则催化剂的初始活性为: HCC-240fa 转化率为 100%, HCFO-1233zd 选择性为 83.77%。催化剂连续运行 200 h, 催化剂床层内部的最高温度 (热点) 位置从反应器的入口转移到了出口, 表明催化剂出现部分失活。MERKEL 等^[47] 研究发现, 在 HCC-240fa 的气相氟-氯交换体系中, 适量 O₂ 的通入可以显著降低铬基催化剂的失活速率, 在 $n(\text{O}_2) : n(\text{HCC-240fa})=0.032 : 1$ 时, 失活速率降低约 50%。

3.3.2 HCC-240db 为原料

KARUBE 等^[48] 向 HCC-240db 与 HF 的气相氟-氯交换反应体系通入不同量的 HCl, 其反应结果见表 10。由表 10 可知, 随着 HCl 量的增加, HCC-240db 的转化率不变, 而 HCFO-1233xf 的选择性升高, HFO-1234yf 和 HFC-245cb 的总选择性降低, 表明 HCl 对副产物 HFO-1234yf 和 HFC-245cb 具有一定的抑制作用。

表 10 HCl 对 HCC-240db 气相氟-氯交换反应的影响^[48]
Table 10 Effect of hydrogen chloride on the HCC-240db gas-phase fluorine-chlorine exchange^[48]

$n(\text{HCl}) : n(\text{HF}) : n(\text{HCC-240db})$	HCC-240db 转化率/%	HCFO-1233xf 选择性/%	HFO-1234yf 与 HFC-245cb 总选择性/%
0 : 10 : 1	100	85	11
0.6 : 10 : 1	100	90	6
1.0 : 10 : 1	100	93	3

注: 反应条件为以氟氧化铬为催化剂、反应温度 365 °C、催化剂质量与气体原料流速的比值为 10 g·s/mL。

LAURENT 等^[49]研究发现, HCC-240db 的电导率能够显著影响 HCC-240db 气相氟-氯交换反应过程中铬基催化剂的使用寿命。当 HCC-240db 的电导率为 6 mS/cm 时, 其转化率>50%的时间为 460 h; 当 HCC-240db 的电导率为 25 mS/cm 时, 其转化率>50%的时间仅为 100 h。究其原因, HCC-240db 的电导率主要是由其中的电解质引起, 电解质含量越高, 电导率越高。可以通过蒸馏、冷却和沉降分离、分子筛或沸石吸附分离来降低电解质含量, 从而降低电导率。

KOMATSU 等^[50]将不同含水量的 HCC-240db 和 HF 分别用于气相氟-氯交换反应, 结果见表 11。由表 11 可知, 反应体系中含水量分别为 0.0034%、0.0134%、0.0340%, 且不通 Cl₂ 的条件下, 在 20 h 时, 随着含水量的增加, HCC-240db 转化率和

HCFO-1233xf 的选择性均降低, 随着时间的延长(100 和 200 h), 下降得更显著, 表明含水量的增加使催化剂的催化活性和使用寿命均降低; 当含水量为 0.0134%、通入不同量的 Cl₂ 时, 随着 Cl₂ 量的增加, HCC-240db 转化率呈缓慢上升趋势, 在 20 h 时, HCFO-1233xf 的选择性呈下降趋势, 而在 100 和 200 h 时, HCFO-1233xf 的选择性均先上升后下降, 表明在含水量较高的反应体系中, 适量的 Cl₂ 可以增加 HCC-240db 的转化率和 HCFO-1233xf 的选择性; 当含水量为 0.0340% 时, 与不通 Cl₂ 相比, 通入 Cl₂ 的反应体系具有更高的 HCC-240db 转化率和 HCFO-1233xf 的选择性。因此, 原料的含水量可以降低催化剂的催化活性和使用寿命; 同时通入 Cl₂ 可以抑制高含水量对催化剂的影响, 使催化剂具有较好的催化活性和较长的使用寿命。

表 11 反应体系含水量对 HCC-240db 气相氟-氯交换反应的影响^[50]

Table 11 Influence of water content in reaction system on gas-phase fluorine-chlorine exchange of HCC-240db^[50]

含水量/%	20 h		100 h		200 h	
	HCC-240db 转化率/%	HCFO-1233xf 选择性/%	HCC-240db 转化率/%	HCFO-1233xf 选择性/%	HCC-240db 转化率/%	HCFO-1233xf 选择性/%
0.0034	100.0	96.8	99.8	96.1	99.5	95.6
0.0134	99.9	96.7	99.4	95.8	98.9	93.9
0.0134, 通 Cl ₂ ^①	99.9	96.1	100.0	96.2	99.9	96.3
0.0134, 通 Cl ₂ ^②	100.0	94.8	100.0	94.5	100.0	94.0
0.0340	99.8	95.6	99.2	92.9	98.0	89.8
0.0340, 通 Cl ₂ ^③	100.0	96.2	100.0	95.9	100.0	95.3

注: 反应条件为以氟氧化铬为催化剂、 $n(\text{HF}) : n(\text{HCC-240db}) = 20 : 1$ 、反应温度 250 °C、催化剂质量与气体原料流速的比值为 5 g·s/mL; 含水量是以 HCC-240db 的质量计。① $n(\text{Cl}_2) : n(\text{HCC-240db}) = 0.008 : 1$; ② $n(\text{Cl}_2) : n(\text{HCC-240db}) = 0.025 : 1$; ③ $n(\text{Cl}_2) : n(\text{HCC-240db}) = 0.025 : 1$ 。

HCC-240db 不稳定、易分解, 可添加二甲苯、丁基甲基苯等稳定剂抑制其分解。KARUBE 等^[51]将含稳定剂的 HCC-240db 用于气相氟-氯交换反应, 结果见表 12。

表 12 二甲苯含量对 HCC-240db 气相氟-氯交换反应影响^[51]
Table 12 Effect of xylene content on gas-phase fluorine-chlorine exchange of HCC-240db^[51]

二甲苯含量/%	10 h		80 h	
	HCC-240db 转化率/%	HCFO-233xf 选择性/%	HCC-240db 转化率/%	HCFO-233xf 选择性/%
0.12	—	—	—	—
0.02	100	98	94	84
0.005	100	98	99	91
0.001	100	98	100	98

注: 反应条件为以铬基催化剂为催化剂、反应温度 300 °C、 $n(\text{HF}) : n(\text{HCC-240db}) = 20 : 1$ 、原料气体流速与催化剂质量的比值为 6.3 mL/(g·min); 二甲苯含量是以 HCC-240db 中二甲苯的质量计; “—”代表催化剂快速失活, 没检测到。

由表 12 可知, 二甲苯含量为 0.001% 时, 80 h

内催化剂的催化活性高, 稳定性好; 随着二甲苯含量升高, 0.02% 时, 80 h 内催化活性下降显著; 0.12% 时, 催化剂快速失活。结果表明, 在 HCC-240db 的反应中, 较低的稳定剂含量更有利于铬基催化剂的催化活性和使用寿命。因此, 一般需要对市售原料 HCC-240db 进行蒸馏或精馏, 以降低稳定剂含量至 ≤ 0.001%。

3.3.3 HCFO-1233zd 为原料

ELSHEIKH 等^[52]探讨了反应条件对 HCFO-1233zd 与 HF 发生氟-氯交换反应的影响, 结果见表 13。由表 13 可知, 在反应压力和物料比基本相同的前提下, 随着反应温度的上升, HCFO-1233zd 的转化率降低, HFO-1234ze 选择性大幅上升, 而 HFC-245fa 的选择性大幅下降, 这归因于升高反应温度, 会促进 HFC-245fa 脱 HF 得到 HFO-1234ze, 同时也会促进 HFO-1234ze 与来源于氟-氯交换反应的副产物 HCl 部分发生氯-氟交换反应得到 HCFO-1233zd, 导致 HCFO-1233zd 转化率下降。

表 13 工艺参数对 HCFO-1233zd 气相氟-氯交换反应的影响^[52]Table 13 Influence of process parameters on gas-phase fluorine-chlorine exchange of HCFO-1233zd^[52]

反应温度/°C	反应压力/MPa	$n(\text{HF}) : n(\text{HCFO-1233zd})$	接触时间/s	HCFO-1233zd 转化率/%	HFO-1234ze 选择性/%	HFC-245fa 选择性/%
300	1.03	2.9 : 1	18.5	43.1	13.2	86.9
354	1.08	2.6 : 1	9.4	37.3	28.1	71.8
404	1.05	2.6 : 1	17.1	30.8	35.9	64.0

注: 反应条件为以 Cr+Ni/AlF₃ 为催化剂, 同时通入空气, 满足 $n(\text{O}_2) : n(\text{HCFO-1233zd}) = 0.03 : 1$ 。

TUNG 等^[53]采用强路易斯酸性的 SbF₅ 负载在活性炭上制备了 SbF₅/C 催化剂, 将其用于 HCFO-1233zd 的气相氟-氯交换反应, 结果见表 14。由表 14 可知, 与不通 Cl₂ 相比, 通 Cl₂ 后, 可在更高压力和更低温度下反应, HCFC-1233zd 转化率略高; 当反应温度与不通 Cl₂ 几乎相当时, 则 HCFC-1233zd 转化率和 HFC-245fa 选择性均显著提升, 表明 Cl₂ 的通入可以显著提升气相氟-氯交换反应的效率。

表 14 HCFO-1233zd 气相氟-氯交换反应合成 HFC-245fa^[53]Table 14 Synthesis of HFC-245fa by the gas-phase fluorine-chlorine exchange of HCFO-1233zd^[53]

反应压力/MPa	反应温度/°C	$n(\text{Cl}_2) : n(\text{HCFO-1233zd})$	HCFO-1233zd 转化率/%	HFO-1234ze 选择性/%	HFC-245fa 选择性/%	HFC-244fa 选择性/%
0.10	80	0	72.1	0.5	69.5	28.8
0.21	65	0.015 : 1	73.9	0.0	53.7	44.2
0.21	85	0.015 : 1	85.1	0.1	75.5	22.5

注: 反应条件为以 SbF₅/C 为催化剂、 $n(\text{HF}) : n(\text{HCFO-1233zd}) = 10 : 1$ 、接触时间 2 s。

3.3.4 HCFO-1233xf 为原料

HCFO-1233xf 与 HF 发生催化气相反应生成 HFO-1234yf 及 HFC-245cb, 其反应机理与液相条件下的反应不同, 在气相条件下, HCFO-1233xf 不需加入 HF 形成饱和中间体 1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷 (HCFC-244bb), 而是在 HCFO-1233xf 分子上直接进行氟-氯交换反应, 符合 Swartz 反应机理, 直接生成 HFO-1234yf。其原因可能是, 气相条件需要更高的温度, 从而抑制了在这些条件下形成动力学稳定性较差的 HCFC-244bb^[54]。

KARUBE 等^[55]向 HCFO-1233xf 的气相氟-氯交换反应体系中通入 O₂, 结果见表 15。由表 15 可知, 不通 O₂ 时, CrF₃ 对 HCFC-1233xf 的转化率仅为 10%。当通入 O₂, 催化剂为 V/CrF₃, 催化剂质量与原料(气体)流速的比值 20 g·s/mL, 则 HCFC-1233xf

的转化率升至 30%, HFO-1234yf、HFC-245cb 和 HFO-1234ze 总选择性(简称为总选择性)降至 65.0%。研究表明, 在通入 O₂ 的气相氟-氯交换反应中, O₂ 在反应温度 300~380 °C 下会与副产物发生氯化氧化反应, 得到 Cl₂ 和 H₂O, Cl₂ 则会继续参与反应。因此, 在 HCFO-1233xf 气相氟-氯交换反应中, 通入 O₂ 对催化剂表面的积炭进行烧炭, 一定要控制好 O₂ 的量和催化剂的类型, 只有这样, 才能得到较好的催化活性和较长的使用寿命。

表 15 氧化性气体对 HCFO-1233xf 气相氟-氯交换反应的影响^[55]Table 15 Effect of oxidizing gases on gas-phase fluorine-chlorine exchange of HCFO-1233xf^[55]

催化剂	氧化性气体	$n(\text{O}_2) : n(\text{HCFO-1233xf})$	催化剂质量与原料(气体)流速的比值/(g·s/mL)	HCFO-1233xf 转化率/%	总选择性/%
CrF ₃	无	0	9	10	97.0
Ru/CrF ₃	O ₂	0.10 : 1	9	10	60.0
Mo/CrF ₃	O ₂	0.10 : 1	9	19	75.0
V/CrF ₃	O ₂	0.10 : 1	20	30	65.0
Cu/CrF ₃	O ₂	0.10 : 1	45	20	64.0

注: 反应条件为 $n(\text{HF}) : n(\text{HCFO-1233xf}) = 10 : 1$ 、反应温度 350 °C。

ELSHEIKH 等^[56]向 HCFO-1233xf 与 HF 的反应体系通入 O₂, 结果见表 16。由表 16 可知, 其他条件不变时, 当 $n(\text{HF}) : n(\text{HCFO-1233xf})$ 由 10.6 : 1 升至 21.1 : 1 时, HFO-1234yf 和 HFC-245cb 的选择性几乎不变; 而当接触时间由 4 s 增至 14 s 时, HFO-1234yf 和 HFC-245cb 的选择性比值显著降低。因此, HFO-1234yf 和 HFC-245cb 的选择性比值对接触时间比较敏感。

表 16 反应条件对 HCFO-1233xf 气相氟-氯交换反应的影响^[56]Table 16 Effect of reaction conditions on gas-phase fluorine-chlorine exchange of HCFO-1233xf^[56]

$n(\text{HF}) : n(\text{HCFO-1233xf})$	接触时间/s	HCFO-1233xf 转化率/%	HFO-1234yf 选择性/%	HFC-245cb 选择性/%
10.6 : 1	4	54.8	58.3	36.6
21.1 : 1	4	64.1	56.4	36.5
21.1 : 1	14	73.6	40.6	59.4

注: 反应条件为以氟氧化铬为催化剂、反应温度 365 °C、 $n(\text{O}_2) : n(\text{HCFO-1233xf}) = 0.5 : 1.0$ 。

3.4 C₄ 氯代烃为原料

C₄ 氯代烃包括 1,1,1,2,4,4,4-七氯丁烷 (HCC-340jfd)、1,1,1,3-四氯-4,4,4-三氟丁烷 (HCFC-343jfd)、

1,1,3-三氯-4,4,4-三氟-1-丁烯 (HCFO-1333azd) 等。它们与 HF 反应, 主要得到 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (HFO-1336mzz) (图 5)。其中, HFO-1336mzz(*E*) 是芯片先进制程的刻蚀剂, HFO-1336mzz(*Z*) 是重要的发泡剂^[42]。

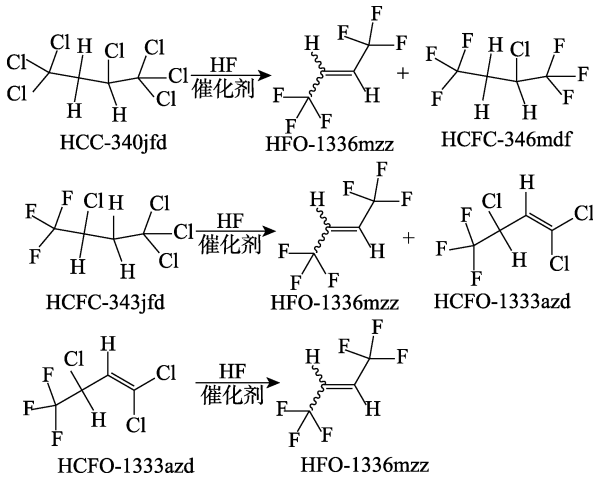


图 5 C₄ 氯代烃与 HF 的气相氟-氯交换反应

Fig. 5 Gas-phase fluorine-chlorine exchange of C₄ chlorinated hydrocarbons with HF

3.4.1 HCC-340jfd 为原料

TUNG 等^[57]以氟氧化铬为催化剂, 探讨了 HCC-340jfd 与 HF 在 0.021 MPa、240 °C、 $n(\text{HF}) : n(\text{HCC-340jfd}) = 17.5 : 1$ 、接触时间 31.1 s 的条件下的气相氟-氯交换反应, 反应初始, 由于反应剧烈放热, 固定床温度会升高至 250~260 °C, HCC-340jfd 转化率为 98.9%, HFO-1336mzz 选择性为 93.9%, 2-氯-1,1,1,4,4,4-六氟丁烷 (HCFC-346mdf) 的选择性为 5.0%。

3.4.2 HCFC-343jfd 为原料

PENG 等^[58]以氟氧化铬为催化剂, 考察了 HCFC-343jfd 与 HF 的反应, 在反应压力 0~1.03 MPa、反应温度 300 °C、HCFC-343jfd 的液体流速为 0.15 或 0.30 mL/h、HF 气体流速 8.14 或 17.23 mL/min、接触时间 9 或 18 s 的条件下, HCFC-343jfd 转化率可达 100%, HFO-336mzz(*E*) 选择性 >85.0%。

TUNG 等^[59]以氟氧化铬为催化剂, 考察了 HCFC-343jfd 与 HF 在 0.021 MPa、250 °C、 $n(\text{HF}) : n(\text{HCFC-343jfd}) = 8 : 1$ 、接触时间 116.9 s 条件下的气相氟-氯交换反应, 则 HCFC-343jfd 的转化率为 98.9%, HFO-1336mzz 选择性为 93.9%, HCFC-346mdf 的选择性为 5.0%。

3.4.3 HCFO-1333azd 为原料

在以氟氧化铬为催化剂、HCFO-1333azd 与 HF 在 0~1.03 MPa、275 °C、HCFO-1333azd 液体流速 0.14 或 0.29 mL/h、HF 气体流速 8.14 或 17.23 mL/min、

接触时间 9 或 18 s 的同样条件下, HFO-1336mzz(*E*) 收率 >90.0%^[58]。

3.5 C₅ 氯代烃为原料

C₅ 氯代烃包括六氯环戊二烯 (HCCPD)、1,2-二氯六氟环戊烯 (CFO-C1416xx)、2,2,4-三氯-1,1,1,5,5,5-六氟戊烷 (HCFC-446mdfa) 等。其中, HCCPD 与 HF、Cl₂ 发生反应得到 1,2-二氯六氟环戊烯 (CFO-C1416xx)、1-氯-七氟环戊烯 (CFO-C1417xy) 和 1,2,4-三氯五氟环戊烯 (CFO-C1415xxcb); CFO-C1416xx 与 HF 反应得到 CFO-C1417xy、CFO-C1415xxcb 和八氟环戊烯 (PFO-C1418); HCFC-446mdfa 与 HF 反应得到 *E*-1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-戊烯 [HFO-1438mzz(*E*)] 及 4,4-二氯-1,1,1,5,5,5-六氟-2-戊烯 (HCFO-1436mzza) (图 6)。其中, CFO-C1416xx 和 CFO-C1417xy 均为合成高端清洗剂 1,1,2,2,3,3,4-七氟环戊烷 (HFC-C447ef) 和芯片先进制程的刻蚀剂八氟环戊烯 (PFO-C1418) 的重要中间体^[2], 而 HFO-1438mzz(*E*) 是性能优良的高温热泵工质^[42]。

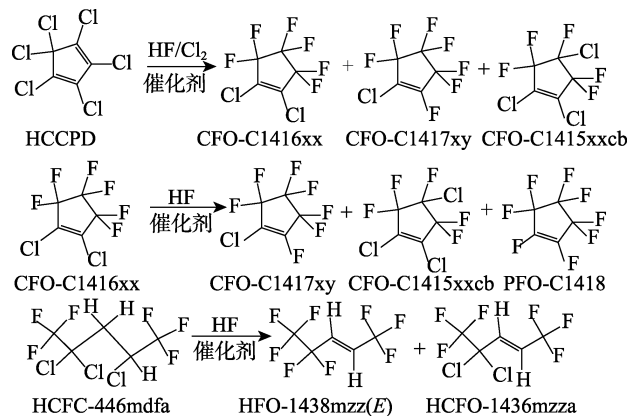


图 6 C₅ 氯代烃与 HF 的气相氟-氯交换反应

Fig. 6 Gas-phase fluorine-chlorine exchange of C₅ chlorinated hydrocarbons with HF

3.5.1 HCCPD 为原料

张呈平^[5]采用 Co/CrF₃ 催化剂催化 HCCPD 与 HF、Cl₂ 发生气相氟-氯交换反应, 其最优工艺参数为: 420 °C、 $n(\text{HF}) : n(\text{HCCPD}) : n(\text{Cl}_2) = 10 : 1 : 1$ 、接触时间 10 s。在此条件下, 连续运行 500 h, HCCPD 的转化率恒定在 100%, CFO-C1416xx 的选择性约为 78%, CFO-C1415xxcb 选择性约为 13%, CFO-C1417xy 的选择性约为 4%。

3.5.2 CFO-C1416xx 为原料

张呈平^[5]采用 Co/CrF₃ 催化剂催化 CFO-C1416xx 与 HF 发生气相氟-氯交换反应, 其最佳工艺参数为: 390 °C、 $n(\text{HF}) : n(\text{CFO-C1416xx}) = 20 : 1$ 、接触时间 12 s。在此条件下, 连续运行 500 h, CFO-C1416xx

转化率恒定在 35%~40%, CFO-C1417xy 选择性约为 94%, PFO-C1418 的选择性约为 3%, CFO-C1415xxcb 选择性约为 3%, 结果表明, 催化剂 Co/Cr 具有耐高温、耐强腐蚀、高活性、长使用寿命的特点。

3.5.3 HCFC-446mdfa 为原料

NAPPA 等^[60]采用氟氧化铬催化剂催化 HCFC-446mdfa 与 HF 发生气相氟-氯交换反应, 结果见表 17。由表 17 可知, 当反应温度为 348 °C 时, HCFC-446mdfa 转化率为 100%, HFO-1438mzz(E) 选择性为 42.6%, HCFO-1436mzza 的选择性为 16.2%; 当反应温度降至 323 °C 时, HCFC-446mdfa

的转化率不变, 而 HFO-1438mzz(E) 和 HCFO-1436mzza 的选择性均上升; 当反应温度继续降至 273 °C、且 HCFC-446mdfa 液体流速提高至原来的 1.4 倍, HCFC-446mdfa 的转化率仍为 100%, 而 HFO-1438mzz(E) 选择性大幅上升, 而无 HCFO-1436mzza 生成。上述结果表明, 随着反应温度的升高, HCFC-446mdfa 的转化率恒定为 100%, 但是副反应增多, 使目标产物 HFO-1438mzz(E) 的选择性显著下降, 适当低的反应温度更有利于气相氟-氯交换反应向 HFO-1438mzz(E) 的转化, 同时也有利于降低副产物 HCFO-1436mzza 的选择性。

表 17 反应温度对 HCFC-446mdfa 气相氟-氯交换反应的影响^[60]

Table 17 Effect of reaction temperature on the HCFC-446mdfa gas-phase fluorine-chlorine exchange^[60]

反应温度/°C	HCFC-446mdfa 液体流速/(mL/h)	N ₂ 流速 (mL/min)	HF 流速/ (mL/min)	HCFC-446mdfa 转化率/%	HFO-1438mzz(E) 选择性/%	HCFO-1436mzza 选择性/%
348	0.55	3	8.3	100	42.6	16.2
323	0.55	3	8.3	100	52.1	19.0
273	0.82	4	11.8	100	71.0	0

3.6 C₆ 氯代烃为原料

C₆ 氯代烃主要包括 2,4-二氯-1,1,1,5,5,5-六氟-2-(三氟甲基)戊烷 (HCFC-549mdfx) 等。HCFC-549mdfx 与 HF/Cl₂ 反应得到 E-1,1,1,4,5,5,5-七氟-4-(三氟甲基)戊烷 [HFO-153-10mzzy(E)] 和 E-4-氯-1,1,1,5,5,5-六氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯 [HCFO-1539mzzx(E)] (图 7)。其中, HFO-153-10mzzy(E) 既是性能优异的高热热泵工质, 也是新一代环境友好浸没式冷却液^[42]。

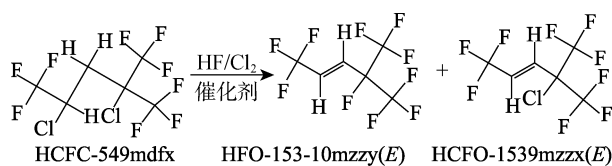


图 7 C₆ 氯代烃与 HF 的气相氟-氯交换反应

Fig. 7 Gas-phase fluorine-chlorine exchange of C₆ chlorinated hydrocarbons with HF

PETROV 等^[61]使用铬基催化剂催化 HCFC-549mdfx 与 HF 在 325 °C、 $n(\text{HF}) : n(\text{HCFC-549mdfx}) = 15 : 1$ 、接触时间 10 s 的条件下发生反应, HCFC-549mdf 的转化率为 90.0%, HFO-153-10mzzy(E) 的选择性为 15%~20%, HCFO-1539mzzx(E) 的选择性为 55%~60%。其中, HCFO-1539mzzx(E) 与 HF 继续反应可得到主产物 HFO-153-10mzzy(E)。

4 国内研究现状

在气相氟-氯交换合成 CFCs 替代物或其中间体的领域, 国内基本上一直处于跟进研究的状态, 表

现如下:

(1) 在 C₁~C₂ CFCs 替代物领域, 主要是第三代 CFCs 替代物——氢氟烃 (HFCs), 其原创性技术是由美国霍尼韦尔公司、科慕公司 (其前身为杜邦公司) 等国外巨头提出, 国内李惠黎教授团队在 20 世纪 90 年代跟进研发, 获得了产业化技术, 在国内率先实现 HFC-134a 等第三代 CFCs 替代物的国产化。目前, 国内是世界上 C₁~C₂ HFCs 和 HCFCs 产量最大的国家。

(2) 在 C₃~C₄ CFCs 替代物领域, 主要是第四代 CFCs 替代物——氢氟烯烃 (HFOs), 其原创性技术是美国霍尼韦尔公司和科慕公司等国际巨头提出, 国内跟进研发。截至目前, 主要的核心专利掌握在西方发达国家企业手中, 国内目前生产 C₃~C₄ HFOs 的公司大多是国外巨头的代工厂。

(3) 在 C₅~C₆ CFCs 替代物领域, 主要是第四代 CFCs 替代物——五元环氟化物和 HFOs。其中, 五元环氟化物的原创性技术是由日本瑞翁公司提出, 国内紧密跟进, 目前, 国内已经发展成为世界上五元环氟化物研发和产业链最完备和最系统的国家; 至于 C₅~C₆ 的 HFOs, 其原创性技术是由美国科慕公司提出, 目前处于 C₅~C₆ HFOs 应用的基础研究阶段, 跟进的公司很少。

经过多年的不懈努力, 国内在气相氟-氯交换领域取得了以下的研究进展:

(1) 在氟化催化剂方面, 权恒道等^[62-67]开发了高催化活性的钨基和钼基催化剂, 其具有应用于气相氟-氯交换反应替代或部分替代铬基催化剂的潜力。

(2) 在合成路线方面, 张呈平等^[68-70]开发了 1-氯-3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯气相氟-氯交换合成 1,3,3,4,4,5,5-七氟环戊烯、2,4-二氯-1,1,1,4-四氟-2-(三氟甲基)丁烷 (HCFC-447rff) 气相氟-氯交换合成 1,3,4,4,4-五氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 (HFO-1438ezy) 等新型路线。

综上所述, 在国外第三代替物 HFCs 濒临退出的关键时刻, 同时在 2025 年美国霍尼韦尔、科慕等巨头关于 C₃~C₄ HFOs 核心专利失效之际, 国内一批企业早早建立 C₃~C₄ HFOs 生产线, 随时准备生产, 但在生产和销售 HFOs 时, 国内大多企业仍面临着国外大公司在合成路线和应用核心专利的严重掣肘, 面临着国际巨头在全球范围内对知识产权追讨维权的风险, 这将严重影响第四代替物 HFOs 在国内的大规模生产和对外出口。

5 未来发展趋势

目前, 气相氟-氯交换合成 C₁~C₆ CFCs 替代物或中间体的路线具有以下特点:

(1) 起始原料氯代烃容易获得。其中 HCC-30、HCC-40、TCE、PCE 和 HCCPD 可以市售得到, 而 HCC-240fa^[71]、1,1,1,3-四氯丙烷 (HCC-230fa)^[72]、HCC-340jfd^[57]、HCFC-343jfd^[58]、HCFC-446mdfa^[73]、HCFC-549mdfx^[61]等原料可通过烯烃与氯代烷烃发生调聚反应得到 (图 8)。此外, HCC-240db 经 HCC-230fa 与 Cl₂ 发生选择性氯化反应得到^[73]。

(2) 该路线对氯代烃的沸点和熔点有严格的要求, 至少在常温下或者一定可控的温度下是液体或者气体, 便于精准计量以流体方式通入反应体系。例如: 八氯环戊烯的熔点为 40 °C, 如果物料管路不进行保温在 40 °C 以上, 很容易堵塞管路而影响反应物料流的畅通。因此, 八氯环戊烯的气相氟-氯交换路线不是合成 CFO-C1416xx 的理想路线。

(3) 随着氯代烃的碳原子数增加, 气相氟-氯交换反应的难度急剧上升。首先, 高碳原子数的氯代烃容易碳化, 在高温下使催化剂快速积炭失活; 其次, 高碳原子数的氯代烃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, 如何对高碳原子数的氯代烃实现气相氟-氯交换反应是国际氟化工领域面临的一大挑战。

(4) 气相氟-氯交换反应基本局限于 CFCs 替代物领域合成相关替代物或其中间体, 绿色新能源、含氟医药等其他领域实现领域交叉难度较大, 导致该技术的应用比较狭窄, 学术影响力较低。

(5) 理论研究的基石不够扎实, 存在很多疑问

悬而未决, 例如: 在文献公开报道的氟化催化剂中, 铬基催化剂是催化活性最好的过程催化剂; Cr⁴⁺或 Cr⁵⁺的铬基催化剂催化活性比 Cr³⁺更高; C(sp²)-Cl 的气相氟-氯交换反应机理是经历 HF 加成/HCl 消去, 还是氟-氯直接取代。上述问题一直缺乏科学、严谨的理论解释。

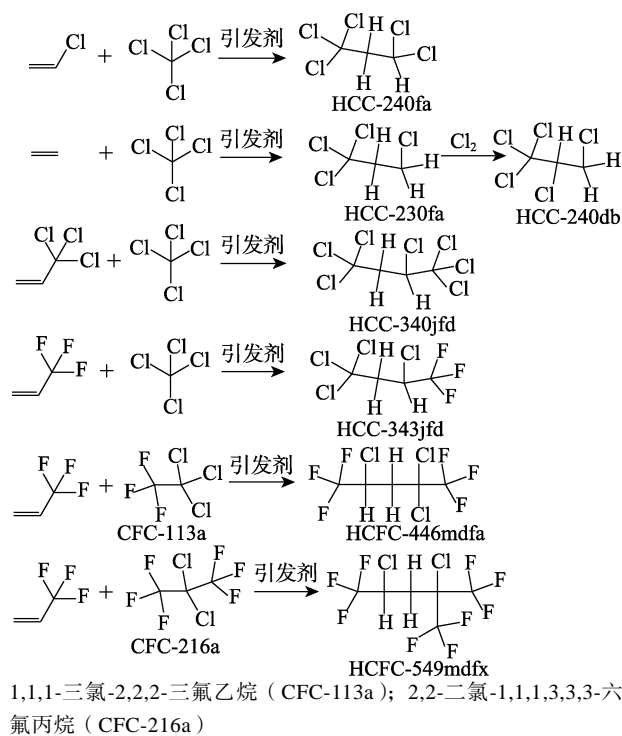


图 8 调聚反应合成系列氯代烃

Fig. 8 Synthesis of a series of chlorinated hydrocarbons by telomerization reaction

今后研究工作的重点如下:

(1) 开发高沸点、高熔点氯代烃的流动相氟-氯交换反应。

针对高沸点、高熔点的氯代烃, 可以通过对 HF 呈惰性的溶剂进行溶解原料, 以液相的方式进行计量打料, 进行流动相 (气相、液相或气液混合相) 氟-氯交换反应, 合成相应的氟代烃; 或者开发新型的计量设备和反应设备, 适用于高沸点、高熔点氯代烃的氟-氯交换反应。

(2) 研究和开发高活性、长寿命的铬基催化剂。

目前, 研究达成以下共识: Cr⁴⁺、Cr⁵⁺等高价态铬离子的催化活性比 Cr³⁺的催化活性更高。但 Cr⁴⁺、Cr⁵⁺等高价态铬基催化剂也会加速其他副反应的发生, 甚至在特定条件下能够产生更多的积炭, 加速了催化剂的失活。目前, 文献中出现了以下 2 种观点: 一种观点是追求高价态铬基催化剂以获得高的催化活性; 另一种观点是抑制高价态铬离子的出现, 使其还原成 Cr³⁺的铬基催化剂, 以获得更长的使用

寿命。因此, 如何平衡高价态铬离子在特定结构氯代烃为原料的气相氟-氯交换反应中的作用, 对于开发高活性铬基催化剂具有重要的作用。

(3) 开展气相氟-氯交换合成杂原子氟化物的研究, 拓展气相氟-氯交换技术的跨领域应用

绿色新能源、含氟医药等领域的关键含氟材料或中间体, 大多是含 O、S、N 等原子的杂原子氟化物。设计和确认杂原子氯化物的气相氟-氯交换合成杂原子氟化物的路线, 从而拓展气相氟-氯交换技术的应用领域深度和广度 (图 9)。

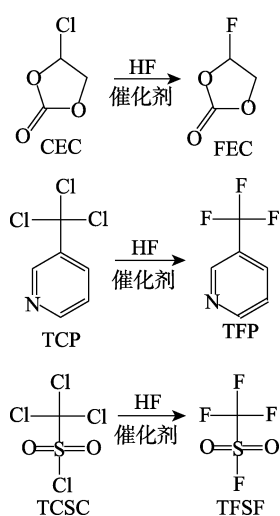


图 9 杂原子氯化物与 HF 的气相氟-氯交换反应

Fig. 9 Gas-phase fluorine-chlorine exchange of heteroatomic chlorides with HF

氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 是重要的锂电池电解液添加剂。张呈平等^[74]开发了氯代碳酸乙烯酯 (CEC) 的气相氟-氯交换工艺合成 FEC, 该法采用 HF 与 CEC 的共沸体系, 将反应温度降至 160 °C 仍能够以气相反应方式进行连续化合成, 反应温度远低于 CEC 的常压沸点 237.3 °C, 严格来说, 该反应不属于气相反应, 而是属于反应物料呈气雾状态的流动相反应, 其实现了工艺的节能高效。

3-(三氟甲基)吡啶 (TFP) 是重要的含氟医药中间体。SINGH 等^[75]通过 3-(三氯甲基)吡啶 (TCP) 与 HF 在铝基催化剂存在下于 260 °C 发生气相氟-氯交换反应得到, TFP 的收率为 49.7%。

三氟甲磺酰氟 (TFSF) 是合成双(三氟甲磺酰)亚胺锂盐的重要中间体。METZ^[76]采用三氟甲磺酰氯 (TCSC) 的气相氟-氯交换反应合成 TFSF, 氟氧化铬催化 TCSC 与 HF, 在 $n(\text{HF}) : n(\text{TCSC}) = 10.8 : 1$ 、250 °C、接触时间 22 s 的条件下发生反应, TCSC 转化率为 82%, TFSF 的选择性为 91%。

(4) 加强理论研究, 融合实验证据, 完善铬基催化剂的理论基础

选定模型反应, 通过建模和理论计算, 模拟气相氟-氯交换反应的历程, 计算化学反应的能垒等理论数据, 融合实验得到的测试和表征结果, 诠释铬基催化剂催化活性优异、 Cr^{4+} 和 Cr^{5+} 的催化活性比 Cr^{3+} 更好的原因, 从而完善铬基催化剂的理论基础, 推动氟化学的可持续发展。

6 结束语与展望

通过研究气相氟-氯交换的反应机理、氟化催化剂、合成工艺和发展趋势, 认为气相氟-氯交换是合成 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ CFCs 替代物或中间体的高效、绿色的工艺技术, 同时也是合成用于锂电池、含氟医药等重要领域的关键含氟材料的有效途径。

鉴于当前研究开发的成果和存在的问题, 系统、深入地研究气相氟-氯交换催化剂的构效关系, 诠释困扰行业的重大疑难问题, 完善其理论基础, 加强高碳原子数氯代烃的气相氟-氯交换工艺技术的开发, 同时拓展气相氟-氯交换技术在新能源、含氟医药等领域的应用研究, 为气相氟-氯交换技术实现更深入和更广泛的绿色应用提供强大的技术支持, 是今后氟化学领域的研究重点之一。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Synthesis and application of five-membered ring fluoride[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2020, 71(9): 3963-3978.
- [3] CHAMBERS R D. Fluorine in organic chemistry[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1973: 15-16, 21.
- [4] YANG H E, QUAN H D, TAMURA M, *et al.* Investigation into antimony pentafluoride-based catalyst in preparing organo-fluorine compounds[J]. *A Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 232(1/2): 99-104.
- [5] ZHANG C P (张呈平). Investigation on synthesis of 1H,1H,2H-heptafluorocyclopentane[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology (北京理工大学), 2017.
- [6] SWAMER F W, HOWK B W. Process for fluorinating halo-hydrocarbons: US3258500A[P]. 1966-06-28.
- [7] JURGEN K, OTTO S, PAUL R P. Stabilization of fluorination catalysts: US3385794A[P]. 1968-05-28.
- [8] SCOTT J D, WATSON M J, RAMSBOTTOM G. Fluorination catalyst and process: US6403524B2[P]. 2002-06-11.
- [9] LACROIX E, CHEMINAL B, REQUIEME B. Regeneration of catalysts for gas phase fluorination: US5880049A[P]. 1999-03-09.
- [10] QUAN H D, YANG H E, TAMURA M, *et al.* Porous material and method for producing same: WO2005021437A1[P]. 2005-03-10.
- [11] JIA X Q, QUAN H D, TAMURA M, *et al.* Synthesis of microporous fluorinated chromia with a sharp pore distribution[J]. *RSC Advances*, 2012, 2: 6695-6700.
- [12] MERRYFIELD R, MCDANIEL M, PARKS G. An XPS study of the Phillips Cr/silica polymerization catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 1982, 77(2): 348-359.
- [13] RAO J M, SIVAPRASAD A, RAO S P, *et al.* A comparative study of bulk and supported chromia catalysts for the fluorination of

- trichloroethylene[J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 184: 105-111.
- [14] CHUNG Y S, LEE H, JEONG H D, *et al.* Enhanced catalytic activity of air-calcined fluorination catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 175: 220-225.
- [15] ALLEN G C, CURTIS M T, HOOPER A J, *et al.* X ray photoelectron spectroscopy of chromium-oxygen systems[J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1973, 16: 1675-1683.
- [16] QUAN H D, TAMURA M, MATSUKAWA Y, *et al.* Investigation into chromia-based catalyst and its application in preparing difluoromethane[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 219: 79-85.
- [17] HU R Z, ZHANG C P, QING F Y, *et al.* Synthesis of 2,3,3,3-tetrafluoropropene via vapor-phase catalytic fluorination in the presence of Cr-based catalyst[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2016, 185: 187-190.
- [18] 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.
- [19] BURWELL R L J, HALLERBG L, TAYLOR K C, *et al.* Chemisorptive and catalytic behavior of chromia[J]. *Advances in Catalyst*, 1969, 20(C): 1-96.
- [20] MCDANIEL M P, BURWELL R L. Excess oxygen of chromia[J]. *Journal of Catalysis*, 1975, 36: 394-403.
- [21] ZECCHINA A, COLUCCIA S, CERRUTI L, *et al.* Infrared study of surface properties of alpha-chromia. II. Oxygen chemisorption[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1971, 75: 2783-2790.
- [22] NIEDERSEN K U, SCHREIER E, KEMNITZ E. Isomerization reaction of 1,1,2,2-tetrafluoroethane on chromia-A study of the active sites on the surface[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 167: 210-214.
- [23] SULLIVAN R. Activation of chromic fluoride catalyst with hydrogen chloride and chlorine: US4155881A[P]. 1979-05-22.
- [24] QUAN H D, ZHANG C P, JIA X Q. High-valent metal fluorination catalyst and preparation method and application thereof: CN10999788A [P]. 2019-07-12.
- [25] QUAN H D, TAMURA M, GAO R X, *et al.* Preparation and application of porous calcium fluoride-A novel fluorinating reagent and support of catalyst[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2002, 116(1): 65-69.
- [26] QUAN H D, TAMURA M, GAO R X, *et al.* Defluorination of homologous chlorofluoroethers to chlorofluoroacetates[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2003, 120(2): 131-134.
- [27] QUAN H D, YANG H E, TAMURA M, *et al.* SbF₅/PAF-A novel fluorinating reagent in preparing fluorine compounds[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2004, 125(7): 1169-1172.
- [28] QUAN H D, TAMURA M, GAO R X, *et al.* Esterification of 1,2-dichloro-1,1,2-trifluoro-2-methoxyethane with AlF_m(OH)_{3-m}[J]. *Tetrahedron*, 2001, 57(19): 4111-4114.
- [29] ZHANG C P (张呈平), QUAN H D (权恒道). Research progress on fluorine-containing electronic special gases for chip manufacturing [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(2): 330-340, 390.
- [30] TAKAYAMA S, TAKAICHI A, NAKAYAMA H, *et al.* Production of fluoromethane: JP1985008235A[P]. 1985-01-17.
- [31] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Preparation method of monofluoromethane: CN106542959B [P]. 2019-05-14.
- [32] NAKAMURA S, ETO Y, YOSHIDA H. Method for producing methane fluoride: JP2017036227A[P]. 2017-02-16.
- [33] REDDY S N, MADHUSUDANA R J, RAO P S, *et al.* A process for the preparation of 1,1,1,2-tetrafluoroethane: WO2001074483A1[P]. 2001-10-11.
- [34] ANDREW P S. Catalyst and process using the catalyst: WO2010026383A2[P]. 2010-03-11.
- [35] BELTER R K, SWEVAL M S, IIKUBO Y. Nitrogen trifluoride as an oxidative co-reagent in high temperature vapor phase hydrofluorinations[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2006, 127(6): 816-820.
- [36] QUAN H D, YANG H E, LI Z, *et al.* Preparation of 1,1,1,2-tetrafluoroethane by the vapor-phase catalytic reaction of 1,1,1-trifluoro-2-chloroethane with anhydrous hydrogen fluoride[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2001, 111(2): 193-199.
- [37] HENRY G W, ERNEST M L, MALLIKARJUNA R V N. Improved process for the manufacture of 1,1,1-trifluorodichloroethane and 1,1,1,2-tetrafluorochloroethane: EP0313061A2[P]. 1989-04-26.
- [38] YOSHIMURA T, HOMOTO Y, YAMADA Y, *et al.* Process for producing pentafluoroethane and tetrafluorochloroethane: WO9626172A1 [P]. 1996-08-29.
- [39] LAURENT W, DOMINIQUE D B. Method for treating a catalyst before unloading: WO2022112711A1[P]. 2022-06-02.
- [40] PAOLO C, FRANCESCO R, LETANZIO B. Process for the regeneration of a catalyst based on trivalent chromium compounds: EP806241A1[P]. 1997-11-12.
- [41] NAPPA M J, RAO V N M, ROSENFELD D H, *et al.* Cobalt-substituted chromium oxide compositions, their preparation, and their use as catalysts and catalyst precursors: WO2004018093A2[P]. 2004-03-04.
- [42] ZHANG C P (张呈平), QUAN H D (权恒道). Research progress in vinylidene-bearing hydrofluoroolefins[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(7): 1458-1477.
- [43] 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]. *Chemical Bulletin (化学通报)*, 2022, 85: 590-599.
- [44] 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.
- [45] TUNG H S. Vapor phase process for making 1,1,1,3,3-pentafluoropropane and 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene: US5710352A[P]. 1998-01-20.
- [46] POKROVSKI K A, SINGH R R, SHANKLAND I, *et al.* High purity E-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene and methods of making the same: WO2012094288A2[P]. 2012-07-12.
- [47] MERKEL D C, POKROVSKI K A, TUNG H S. Catalyst life improvement for the vapor phase manufacture of 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene: US2011224465A1[P]. 2011-09-15.
- [48] KARUBE D, KISHIMOTO M, KOMATSU Y, *et al.* Method for producing fluorine group-containing haloolefin compound and composition: US2017217860A1[P]. 2017-08-03.
- [49] LAURENT W, DOMINIQUE D B, PIGAMO A. Process for producing 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene: WO2019170990A1[P]. 2019-09-12.
- [50] KOMATSU Y, KISHIMOTO M. Process for producing 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene: WO2013065617A1[P]. 2013-05-10.
- [51] KARUBE D, KISHIMOTO M, KOMATSU Y. Method for producing haloolefin compound and method for removing stabilizer: US2018237365A1[P]. 2018-08-23.
- [52] ELSHEIKH M Y, BOLMER M S, CHEN B. Preparation of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane: US5895825A[P]. 1999-04-20.
- [53] TUNG H, JOHNSON R C, MERKEL D, *et al.* Process for the manufacture of 1,3,3,3-tetrafluoropropene: WO2011034991A2[P]. 2011-03-24.
- [54] TEINZ K, MANUEL S R, CHEN B B, *et al.* Catalytic formation of 2,3,3,3-tetrafluoropropene from 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene at fluorinated chromia: A study of reaction pathways[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165: 200-208.
- [55] KARUBE D, OHKUBO S, TAKAKUWA T. Production method for composition containing 1,2-dichloro-3,3,3-trifluoropropene (HCFO-1223xd) and/or 1,1,2-trichloro-3,3,3-trifluoropropene (CFO-1213xa): WO2015174503A1[P]. 2015-11-19.