

综述

电力绝缘用 SF₆ 替代物的过去、现在和未来

张呈平, 郭 勤, 权恒道*

(北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081)

摘要: 对电力绝缘用 SF₆ 替代物的开发方法、发展现状进行了介绍。目前, 开发出的 SF₆ 替代物包括 SF₆ 混合气体、饱和卤代烃、氢氟烯烃、全氟酮和全氟腈, 而七氟异丁腈的绝缘性能优异, 是 SF₆ 的最佳替代物。总结了现有七氟异丁腈的合成路线, 其中以六氟丙烯和碳酸氟为起始原料, 催化反应合成七氟异丁腈的路线是目前最优的合成路线。展望了 SF₆ 替代物的未来发展趋势, 提出今后的研究重点在于全面开发七氟异丁腈的应用性能和配套设备, 下一代 SF₆ 替代物及其绿色、高效的产业化路线。

关键词: SF₆; 七氟异丁腈; 全氟-3-甲基-2-丁酮; 三氟碘甲烷; 电力绝缘; 催化

中图分类号: TM213; TQ226.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 05-0882-10

Past, present and future of SF₆ substitutes for power insulation

ZHANG Chengping, GUO Qin, QUAN Hengdao*

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

Abstract: Development methods and current situation of SF₆ substitutes for power insulation are introduced. At present, the developed SF₆ substitutes, including SF₆ mixed gas, saturated and halogenated hydrocarbons, hydrofluoroolefins, perfluoroketones and perfluoronitriles, and heptafluoroisobutyronitrile, have excellent insulation capacity and are considered as the best substitute for SF₆. Herein, the existing synthetic routes of heptafluoroisobutyronitrile were reviewed in detail, of which using hexafluoropropylene and carbonyl fluoride as starting materials was the best synthetic route at present. Meanwhile, the development prospect of SF₆ substitutes was discussed and analyzed, which suggested that the future research should focus on the development of heptafluoroisobutyronitrile application performance and supporting equipment, the next generation SF₆ substitutes and the green and efficient industrialization routes.

Key words: sulfur hexafluoride; heptafluoroisobutyronitrile; perfluoro-3-methyl-2-butanone; trifluoromethyl iodide; power insulation; catalysis

1938 年, COOPER 在专利中首次公开报道六氟化硫 (SF₆) 作为绝缘气体具有优异的性能, 在同样条件下, 其绝缘强度约为空气的 2.4 倍^[1]。同年, 德国电器公司的 GROSSE 研究发现, SF₆ 具有高热容特性, 在电弧放电引起分解后具有自恢复能力, 是一种良好的灭弧介质^[2]。SF₆ 由于在绝缘、液化温度、毒性、化学稳定性等方面优异的性能, 已在电力设备中的应用获得了长足发展。1953 年, SF₆ 作为绝缘和灭弧介质的断路器商业化产品首次出现在大众视野^[3]。随后, 美国结合氟利昂冷却技术制造出 SF₆

气体绝缘变压器 (GIT)。1964 年, 西门子公司制造出 SF₆ 作为绝缘气体的 220 kV/15 kA 断路器 (GCB), 此时大容量 GCB 开始进入大规模制造和应用。后来, 瑞典 ABB 公司设计制造了 SF₆ 作为绝缘介质的气体绝缘组合电气 (GIS), 在欧洲地区掀起了绝缘介质的革命, 不仅传统的油介质迅速被气体绝缘介质替代, GIS 由于在紧凑性、安全性、可靠性等方面的诸多优势, 传统的空气绝缘开关 (AIS) 也逐渐被其所替代。目前, 全世界 80% 的六氟化硫气体被应用于 GCB、GIS、GIT、气体输电管廊 (GIL)、

收稿日期: 2022-01-06; 定用日期: 2022-02-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220009

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

负荷开关、环网柜等领域。

为建立高效、节能、环保的全球能源物联网, 中国大力发展电力行业并提出构建特高压网络, 特高压工程现已成为中国创造的一张名片。作为电力系统中的关键环节, 大多数高压电气设备采用 SF₆ 作为绝缘介质。对国内 SF₆ 主要生产厂家的产能进行统计, 2018 年, 国内的 SF₆ 年生产能力约为 18000 t。随着中国经济转型和产业升级的不断推进, 六氟化硫使用量呈现出持续增长的态势。2018 年, 国内主要电气设备的 SF₆ 使用量已超过 7000 t。

SF₆ 是目前发现的温室效应最高的化合物, 其电弧分解产物主要有氟化亚硫酸酐、硫酸酐氟、四氟化硫、四氟化硫酐、二氧化硫、十氟化二硫、一氧十氟化二硫等高毒性物质。早在 1995 年, 美国国家海洋和大气管理局 (NOAA) 报告: 全球范围内发现 SF₆ 浓度增加。政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 报告, SF₆ 的 100 年内全球暖化潜能值 (GWP₁₀₀) 为 23900, 大气寿命 3200 年, 属于强温室气体。研究发现, 温室气体的大量排放, 加剧了全球气候变暖。国际社会先后签订了一系列针对 SF₆ 的公约或规定, 比如: 1997 年, 《京都议定书》将 SF₆ 列为 6 种管制温室气体之一; 1999 年, 美国国家环境保护局 (EPA) 建议减少 SF₆ 排放; 2006 年, 欧洲 842 条例规定了对 SF₆ 进行管制、回收和处置; 2015 年的《巴黎协定》、2016 年的《基加利修正案》旨在限制 SF₆、氢氟烃 (HFCs) 等高温室气体的排放。

因此, 开发电力绝缘用的 SF₆ 替代物, 实现 SF₆ 的淘汰, 从而建立环保、高效的绿色电网, 对于助力解决全球暖化的国际环境难题, 实现中国“碳中和、碳达峰”的国家战略具有重要意义。

1 SF₆ 替代物的开发方法

SF₆ 替代物的开发方法包括替代物的设计与确认、合成、产业化等。

设计和确认 SF₆ 替代物, 属于基础研究, 具有前瞻性和战略性。其步骤如下: (1) 通过物性预测、大气寿命预测, 设计出系列的 SF₆ 替代物的候选物分子; (2) 对候选物进行物性和安全性评价, 包括热特性、燃烧性、绝缘性能、毒性、开断分解产物

的毒性等, 一般要求同时满足无毒、绝缘性能好、热稳定性好、不燃等指标, 保证其满足电力行业的应用要求; (3) 建立完备可靠的测试系统平台, 对候选物进行环境性能的评测, 包括臭氧层消耗潜能值 (ODP)、GWP 值、二次污染评估等, 筛选得到环境友好的候选物。通过上述分子设计和综合评价, 从而确认理想的 SF₆ 替代物。

开发 SF₆ 替代物高效、绿色的合成技术, 是 SF₆ 替代物能否实现商业化的关键所在。其核心技术包括: (1) 引入氟元素的途径, 即: 氟源是来自氟气、HF、高价金属氟化物, 还是含氟砌块, 这需要进行合成路线的科学设计; (2) 过程催化剂的设计与制备: 引入氟的过程, 往往面临高温、强腐蚀的使用环境, 大多催化剂由于对使用环境的耐受性差而快速失活, 如何设计和开发出高活性的过程催化剂, 是 SF₆ 替代物开发的一大挑战。

SF₆ 替代物的产业化, 面临强放热、高腐蚀、中间产物多等工艺难题, 只有通过耐腐蚀材料选型、连续独立循环技术、分离纯化等多学科领域的技术集成, 实现绿色生产工艺, 才能推动替代物的应用和推广。

2 SF₆ 替代物的发展现状

通常而言, SF₆ 替代物的开发要综合考虑绝缘性能、环境性能、沸点、毒性、稳定性等诸多因素。就绝缘性能而言, 分子中卤素的存在可以增强其电负性, 提升分子的电子吸附能力, 从而增强分子的绝缘强度^[4]。此外, 分子中双键或者三键也可进一步提升其绝缘性能^[5]。基于此, 先后开发出来的 SF₆ 替代物包括 SF₆ 混合气体、饱和卤代烃、氢氟烯烴 (HFOs)、全氟酮和全氟腈。

2.1 SF₆ 混合气体

SF₆ 和氮气按一定比例混合后, 其绝缘强度会表现出较强的协同效应, 其中 SF₆ 和氮气的物质的量比为 7 : 13 的混合气体对应的协同效应最强^[6], 因而在实际电力设备中得以应用 (见表 1), 主要用在 GIL 和 GCB 领域, 其中 GIL 中 SF₆ 和氮气的物质的量比为 1 : 4^[7-8], 而 GCB 中 SF₆ 和氮气的物质的量比为 1 : 3^[9-10]。

表 1 SF₆ 混合气体的组成和性能
Table 1 Composition and performance of SF₆ mixed gas

研究单位	SF ₆ 混合气体的组成	性能或用途
贝尔格莱德大学 ^[6]	$n(\text{SF}_6) : n(\text{N}_2) = 7 : 13$	协同效应最强, 在不均匀场下的协同效应较均匀场更显著
阿尔斯通公司 ^[7]	$n(\text{SF}_6) : n(\text{N}_2) = 1 : 4$	240 kV GIL 已应用于瑞士机场
西门子公司 ^[8]	$n(\text{SF}_6) : n(\text{N}_2) = 1 : 4$	开发了电压等级 550 kV、输送容量 300 MW 的 GIL
韩国晓星公司 ^[9]	$n(\text{SF}_6) : n(\text{N}_2) = 1 : 3$	170 kV/50 kA 压气式 GCB 实验中, 开断能力与纯 SF ₆ 相当
日本东京大学 ^[10]	$n(\text{SF}_6) : n(\text{N}_2) = 1 : 3$	在吹气式 GCB 实验中, 其开断能力接近纯 SF ₆ 的 80%
加拿大马尼托巴水电站 ^[11]	$n(\text{SF}_6) : n(\text{CF}_4) = 1 : 1$	开发了 115 kV/40 kA 高压 GCB

另外，四氟化碳具有良好的灭弧性能和较低的液化温度，在六氟化硫中加入适量四氟化碳可实现绝缘与灭弧性能下降不多的前提下，降低气体的液化温度，从而满足高寒地区的需求。已经开发和生产 115、245、550、800 kV，额定短路开断电流均为 40 kA 等相当成熟的六氟化硫-四氟化碳混合气体断路器，可在-40 °C 环境下工作。

尽管稀释气体可降低 SF₆ 对环境的影响，但无法彻底解决 SF₆ 应用过程中带来的环境问题。

2.2 饱和卤代烃

饱和卤代烃主要依靠分子的强电负性，在放电过程中吸附电子，从而提升电气绝缘性质^[12]。一般可通过卤原子取代化合物中的氢原子，来增强气体分子的电负性。为兼顾气体低沸点的使用要求，卤原子一般考虑氟原子或氯原子，从而保证气体相对分子质量（简称分子量）不要太大、沸点不要太高。另外，溴原子和碘原子由于原子本身较大，电子云能级多，可提供更大的碰撞界面，提高气体阻断放电的能力。通过系列卤代烃绝缘强度的评价（见表 2），表明一氟甲烷的绝缘强度最低，而三氟碘甲烷的绝缘强度最高，因此，在饱和卤代烃中优选三氟碘甲烷作为 SF₆ 的替代物。

表 2 饱和卤代烃的绝缘性能^[12]

Table 2 Insulation properties of saturated halogenated hydrocarbons^[12]

化合物	相对 SF ₆ 的绝缘强度（化学计算值）
CH ₃ F	0.220
CH ₂ F ₂	0.300
CHF ₃	0.270
CF ₄	0.594
CF ₃ Cl	0.672
CF ₂ Cl ₂	0.901
CF ₃ I	1.217
CHF ₂ CH ₃	0.700
C ₂ F ₆	0.775
C ₃ F ₈	1.080

CF₃I 替代 GIS 中的填充绝缘介质 SF₆ 时，其填充压力为 0.5 MPa^[13]。在此压力下，CF₃I 的沸点为 25 °C，属于易液化物质。因此，CF₃I 无法在高压设备中单独使用，必须与 CO₂ 等稀释气体混合使用。 $n(\text{CF}_3\text{I}) : n(\text{CO}_2) = 60 : 40$ 的混合气体具有与纯 SF₆

相当的绝缘特性^[13]。研究表明，CF₃I 与 CO₂ 的混合气体具有良好的绝缘性能。此外，CF₃I 的电弧分解产物主要为 CF₄、C₂F₆、C₃F₈、C₂F₄、C₃F₆、C₂F₅I 和 I₂ 等^[14]，其毒性远小于 SF₆ 的电弧分解产物。

CF₃I 混合气体不能用于开断短路电流的开关，且不适用于 ≥72.5 kV 的电力设备，只可用于小电流开断的开关设备。

2.3 HFOs

HFOs 依靠碳碳双键提升了能量 4 eV 以下的综合碰撞截面的面积，显著提高了气体的绝缘性质。E-1,3,3,3-四氟丙烯〔HFO-1234ze(E)〕、2,3,3,3-四氟丙烯（HFO-1234yf）、E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯〔HFO-1336mzz(E)〕的绝缘性能见表 3。

表 3 HFOs 的物化性能比较

Table 3 Comparison of physical and chemical properties of hydrofluoroolefins

	HFO-1234ze(E)	HFO-1234yf	HFO-1336mzz(E)
沸点/°C	-19.4	-29.4	8.5
GWP ₁₀₀	6	4	32
LC ₅₀ (4 h, 大鼠)/(g/g)	>0.20	>0.40	>0.17
可燃性	Flammable	Flammable	Flammable
长期稳定性	稳定	稳定	稳定
相对 SF ₆ 的绝缘强度(20 °C, 0.13 MPa)	0.98 ^[15]	—	1.27 ^[16]

注：“—”代表无数据。未标注文献号数据来源于行业报道，下同。LC₅₀ 为半致死量，下同。

由表 3 可知，HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、HFO-1336mzz(E) 的 GWP₁₀₀ 远低于 SF₆，环境性能优异，其绝缘强度与 SF₆ 接近、甚至略高^[15-16]。因此，HFOs 被开发作为 SF₆ 的替代物。

目前，施耐德和阿科玛等公司报道了 HFOs 与空气、氧气、氮气、二氧化碳、HFCs、全氟酮等稀释剂混合，用作绝缘或灭弧介质^[15,17-19]（见表 4），其中，HFOs 为 HFO-1234ze(E)、HFO-1234yf、1,2,3,3,3-五氟丙烯（HFO-1225ye）、2,3,3,4,4-六氟-1-丁烯（HFO-1336yf）等。

HFOs 存在明显的缺陷，当 HFOs 发生闪络时，固体绝缘层上会出现炭沉积物，形成导电层，会短路 GIS 设备中的绝缘子支撑^[13]。到目前为止，仍没有关于 HFOs 作为绝缘气体投入实际应用的报道。

表 4 HFOs 用作绝缘介质的应用

Table 4 Applications of hydrofluoroolefins as an insulating medium

研究单位	混合物组分	用途
施耐德 ^[15]	HFO-1234ze(E)/HFO-1234yf+N ₂ /O ₂ /Air/CO ₂	中压电气设备中电的绝缘或灭弧介质
施耐德 ^[17]	HFO-1234ze(E)/HFO-1234yf+HFO-1225ye+HFCs+Air/O ₂ /CO ₂	中压和高压电气设备中的电绝缘或灭弧介质
施耐德 ^[18]	HFO-1234ze(E)/HFO-1234yf/HFO-1225ye+全氟酮+Air/O ₂ /CO ₂	绝缘或灭弧介质
阿科玛 ^[19]	HFO-1336mzz(E)/HFO-1336yf+惰性气体	电绝缘或灭弧介质

注：组分中“/”代表或。

2.4 全氟酮

全氟酮在羰基基团和氟原子双重作用下, 对自由电子具有较强的吸附能力, 捕捉形成的负离子相比于 SF₆ 的体积更大, 从而降低了其平均自由程和活泼性, 抑制了碰撞电离的发生, 提升了气体的绝缘强度。通过比较不同含氟酮的物性参数(见表 5), 可以看出, 全氟-3-甲基-2-丁酮(PFK-5110)和全氟-2-甲基-3-戊酮(PFK-6112)的环境性能优异, 具有极低的温室效应能力(GWP₁₀₀<1)^[20-21]和优异的绝缘性能, 无毒^[22], 但沸点较高。与 PFK-6112 相比, PFK-5110 的沸点更低。综合环境性能、绝缘性能、沸点以及毒性等因素, 优选 PFK-5110。

PFK-5110 与低沸点稀释气体混合作为电力设备的绝缘介质^[13], 其摩尔分数一般 ≤20%。在 0.2 MPa 压力下, n(PFK-5110): n(CO₂)=10: 90 的混合气体的击穿电压约为 SF₆ 的 62%; n(PFK-5110): n(CO₂)=20: 80 的混合气体的击穿电压约为 SF₆ 的 84.5%^[23]。在 0.7 MPa 压力下, n(PFK-5110): n(O₂): n(CO₂)=5.6: 5.6: 88.8 的混合气体绝缘强度相当于 SF₆ 的 77%^[24]。此外, 由于结构上的相似性, PFK-5110 和 PFK-6112 的电分解反应机理和产物基

本相同, 其电弧分解产物为 CF₄、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₁₀ 等一系列全氟烃类化合物、CO 以及 CO₂^[25-26]。由于分解产物中全氟烃类普遍具有较高的绝缘强度, 因此, 全氟酮在多次击穿实验后仍保持原有的绝缘性能。

表 5 全氟酮的物化性能比较
Table 5 Comparison of physical and chemical properties of perfluoroketones

化合物	PFK-5110	PFK-6112
沸点/°C	26.9	49
大气寿命/年	0.040	0.014
GWP ₁₀₀	<0.21 ^[21]	~0.29 ^[21]
相对 SF ₆ 的绝缘强度	2.1 ^[27]	2.7 ^[27]
LC ₅₀ (4 h,大鼠)/(g/g)	0.02	>0.1

瑞士 ABB 公司已经将 PFK-5110 与稀释气体组成的绝缘气体用于 GIS、GCB 和高压开关柜等领域(见表 6)。

PFK-5110 存在明显不足, 其液化温度太高, 使其混合气体的应用环境受限, 绝缘性能难以满足高电压等级设备的需求。

表 6 全氟甲基异丙基酮用作绝缘介质的应用
Table 6 Applications of perfluoromethyl isopropyl ketone as an insulating medium

制造商	产品名称	投运年份	电压等级/kV	额定电流/A	投运间隔数/km	应用情况		
						应用环保气体气室元件	环保介质	额定充气压力/MPa
瑞士 ABB 公司	GIS	2015	170	3150	8	断路器、隔离接地开关、母线	PFK-5110+CO ₂ +O ₂	0.68
	开关柜	不详	24.0~40.5	2000	不详	断路器、隔离接地开关、母线	PFK-5110+N ₂	与 SF ₆ 相同
	GCB	不详	72.5~145	2750~3150	不详	断路器	PFK-5110+N ₂	不详

2.5 全氟腈

全氟腈含有氰基, 可以增加综合碰撞截面的面积, 从而提升气体的绝缘性质。通过比较不同全氟腈的物性参数(见表 7), 确认七氟异丁腈绝缘强度优异, 毒性最小。因此, 优选七氟异丁腈。

七氟异丁腈的沸点为-4.7 °C, 存在液化温度较高的问题。研究表明, N₂ 和 CO₂ 与七氟异丁腈存在协同效应, 可作为低沸点的稀释气体。经实验测试, 气体总压为 0.4 MPa 的 n(七氟异丁腈): n(N₂)=12: 88 的混合气体绝缘强度与 0.2 MPa 的 SF₆ 相当^[28]; 1.01×10⁵ Pa 下, n(七氟异丁腈): n(CO₂)=20: 80 的混合气体的绝缘强度即可与 SF₆ 相当; n(七氟异丁腈): n(CO₂)=3.7: 96.3 的混合气体击穿电压约为 SF₆ 的 72%, 并且液化温度可降低至-30 °C^[29]。此外, 七氟异丁腈具有良好的热稳定性, 七氟异丁腈在温度为 700 °C 时开始分解, 接近 800 °C 才

出现设备可检测到的热分解现象, 其降解产物为一氧化碳、碳酰氟、五氟丙腈、三氟乙腈和六氟乙烷^[30]。

表 7 全氟腈的物化性能比较
Table 7 Comparison of physical and chemical properties of perfluoronitrile

名称	三氟乙腈	五氟丙腈	七氟丁腈	七氟异丁腈
沸点/°C	-64	-41	-5	-4.7
LC ₅₀ (4 h, 大鼠)/(mg/kg)	240	2731	6000	15000
大气寿命/年	6.6 ^[31]	10.0 ^[31]	12.0 ^[31]	54.0 ^[31]
GWP ₁₀₀	212 ^[31]	374 ^[31]	633 ^[31]	1705 ^[31]
绝缘强度(0.1 MPa)/kV	21.0	27.2	35.8	26.6

七氟异丁腈与二氧化碳混合的绝缘介质, 已经被通用公司应用在 GIS 和 GIL 领域(见表 8)。

表 8 七氟异丁腈用作绝缘介质的应用
Table 8 Applications of heptafluoroisobutyronitrile as an insulating medium

制造商	产品名称	投运年份	电压等级/kV	额定电流/A	应用情况			
					投运间隔数/km	应用环保气体气室元件	环保介质	额定充气压力/MPa
GE	GIS	2015	72.5~145.0	2500	76	断路器、隔离接地开关、母线	C ₄ F ₇ N+CO ₂	0.77
	GIL	2017	420	5000	2	管道母线	C ₄ F ₇ N+CO ₂	不详

注：C₄F₇N 为七氟异丁腈。

综上所述，目前 SF₆ 替代物的开发已经达成以下共识：（1）SF₆ 与 N₂ 或 CF₄ 混合可作为绝缘或灭弧介质，以降低 SF₆ 对环境的影响，但仍未彻底解决 SF₆ 带来的环境问题；（2）CF₃I 和 HFOs 的绝缘性能较低，难以在高电压等级进行应用和推广；（3）PFK-5110 的绝缘强度优异，液化温度较高，二氧化碳稀释的 PFK-5110 混合气体已被应用在高压领域（170 kV）；（4）七氟异丁腈的绝缘强度优异，是目前现有公开 SF₆ 替代方案中性能最佳的替代物，二氧化碳稀释的七氟异丁腈混合气体已应用在高压（420 kV）。

3 七氟异丁腈的合成研究

目前，文献公开报道的七氟异丁腈合成路线主要有：噁类化合物和碘化物的光解反应、噁类化合物的高温热解、六氟丙烯的氰氟化反应、异丁腈的直接氟化、氟-卤交换反应和七氟异丁酰胺的脱水反应。

3.1 噁类化合物和碘化物的光解反应

全氟二噁类化合物^[32]在紫外照射下发生重排，导致 α 位的碳碳键断裂，得到七氟异丁腈（见图 1）。

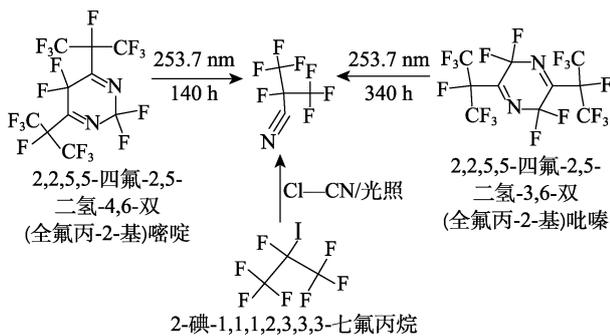


图 1 紫外照射或光照合成七氟异丁腈

Fig. 1 Synthesis of heptafluoroisobutyronitrile by ultraviolet irradiation or illumination

当 α 位上取代基团为全氟异丙基时，2,2,5,5-四氟-2,5-二氢-4,6-双(全氟丙-2-基)噁唑和 2,2,5,5-四氟-2,5-二氢-3,6-双(全氟丙-2-基)吡嗪均可在 253.7 nm 紫外光照射下发生反应，产物中经鉴定含有七氟异丁腈，产率分别为 11% 和 35%。该路线的原料难以获取，且二噁类化合物的热解碎片化反应不完全，因此产率低下。2-碘-1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷与氯化腈在 300 nm 光照下可发生卤(拟卤)交换反应，得到主产物 2-氯-1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷和副产物七氟异丁腈（图 1）^[33]。

该路线存在原料难以获得、间歇性工艺、合成效率低的缺陷。

3.2 噁类化合物的高温热解

三噁类化合物^[34,35]或含氮桥环化合物^[36-37]可在高温条件下发生热解，得到七氟异丁腈（图 2）。其中，三噁的热分解温度较高，一般要达到 500~600 °C，含氮桥环化合物的热分解在 350 °C。三噁类化合物的热解碎片化反应十分彻底，其选择性和产率很高，例如：原料为 5-氟-4,6-双(全氟异丙基)-1,2,3-三噁时，七氟异丁腈的产率可达 100%^[36]。但原料三噁类化合物不易得，成本高。

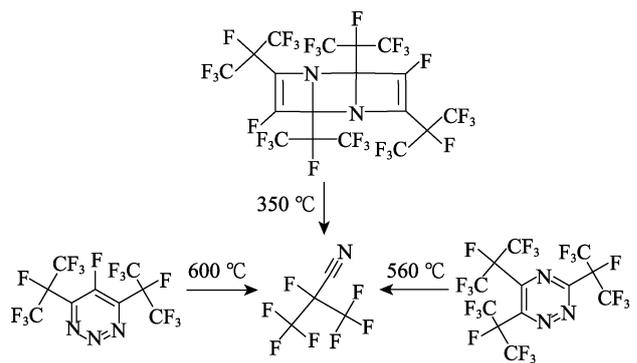


图 2 三噁类或含氮桥环化合物热解合成七氟异丁腈
Fig. 2 Synthesis of heptafluoroisobutyronitrile by pyrolysis of triazine or nitrogen-containing bridged ring compounds

3.3 六氟丙烯的氰氟化反应

六氟丙烯为原料，可与拟卤素 X—CN（X=F、Cl、Br、I 或—CN）在氟化试剂碱金属氟化物或 HF 存在下发生氟氰化反应，合成得到七氟异丁腈（图 3）。

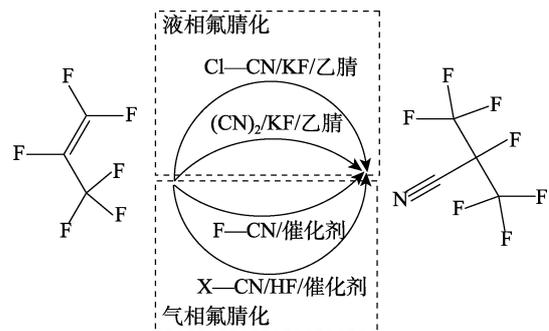


图 3 六氟丙烯为原料氟氰化反应合成七氟异丁腈
Fig. 3 Synthesis of heptafluoroisobutyronitrile by fluorocyanation reaction using hexafluoropropylene as raw material

在乙腈溶剂中, 六氟丙烯与氟气或氯化氟, 在 KF 存在下发生液相氟氟化反应。100 °C 时, 氟气参与氟氟化反应 3 h, 则七氟异丁腈的产率为 64.3%^[38]; 50 °C 时, 氯化氟参与氟氟化反应 10 h, 则七氟异丁腈的收率为 70.4%^[39]。液相氟氟化路线存在以下缺陷: (1) 采用大量溶剂和氟化试剂难以回收再利用, 将产生大量的液废和固废, 严重污染环境; (2) 采用间歇法工艺, 且七氟异丁腈产率低。

在催化剂存在下, 六氟丙烯与 X—CN、氟化氢发生气相氟氟化反应, 合成得到七氟异丁腈, 并将产物流中未反应的六氟丙烯以及氟化氢、X—CN 循环至装填有氟化催化剂的反应器中继续反应, 其中 X—CN 为 F—CN 时, 原料 HF 可为零^[40]。其中, 在铬基催化剂 [$m(\text{Cr}) : m(\text{Co}) = 90 : 10$] 存在下, 物质的量之比为 1 : 10 : 1 的六氟丙烯、氟化氢和氯化氟在 400 °C、接触时间 6 s、反应压力 0.1 MPa 下, 连续运行 20 h, 则六氟丙烯转化率为 100%, 七氟异丁腈选择性为 98.2%。该路线具有七氟异丁腈单程产率高、不使用反应溶剂、可实现零污染生产七氟异丁腈的优点, 唯一不足是原料 X—CN 难以获得。

3.4 异丁腈的直接氟化

异丁腈与来自于储氟化合物热解得到的氟气发生直接氟化, 得到七氟异丁腈^[41] (图 4), 其中, 储氟化合物为三氟化氮、四氟化二氮、顺式-二氟化二氮、反式-二氟化二氮、六氟化硫、四氟化碳中的任意一种或数种。将三氟化氮在 800 °C 的氟化钙床层中进行热解, 得到 F₂ 收率为 99.6% 的产物流, 该产物流不经分离, 对异丁腈直接氟化, 异丁腈与 F₂ 物质的量比为 1 : 14.9, 反应温度 150 °C, 异丁腈在反应器中的停留时间为 720 s, 则异丁腈转化率为 99.4%, 七氟异丁腈选择性为 97.5%^[41]。

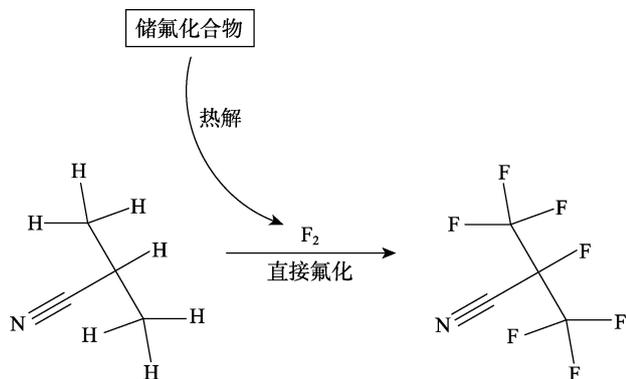


图 4 异丁腈直接氟化合成七氟异丁腈

Fig. 4 Synthesis of heptafluoroisobutyronitrile by direct fluorination of isobutyronitrile

该路线采用容易获取的储氟化合物作为氟源, 热解得到的氟气被过剩原料或其他副产物稀释, 可以及时稀释和带走直接氟化过程中的反应热, 增加氟化反应的安全控制, 具有转化率高、选择性好的

优点, 解决了氟气难以储存和运输、直接氟化强放热的难题。不足之处是储氟化合物的热解温度偏高、能耗较高。

3.5 氟-卤交换反应

在催化剂存在下, 2-X-3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)丙腈 (X 为 Cl、Br 或 I) 与 HF, 或者 3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)丙腈与氟化氢、卤素单质 X₂, 发生催化氟化反应, 得到七氟异丁腈^[42] (图 5)。例如: 在铬基催化剂 [$m(\text{Cr}) : m(\text{Co}) = 90 : 10$] 存在下, 物质的量之比为 20 : 1 的 HF 和 2-氯-3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)丙腈在 420 °C、接触时间为 11.4 s 条件下发生氟-氯交换反应, 则 2-氯-3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)丙腈转化率为 98.6%, 七氟异丁腈选择性为 99.1%^[42]。其中, 原料 2-X-3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)丙腈可以由 3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)丙腈与卤素发生卤化反应得到, 而 3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)丙腈则由八氟异丁烯与氨气发生胺化-脱氟化氢反应得到。

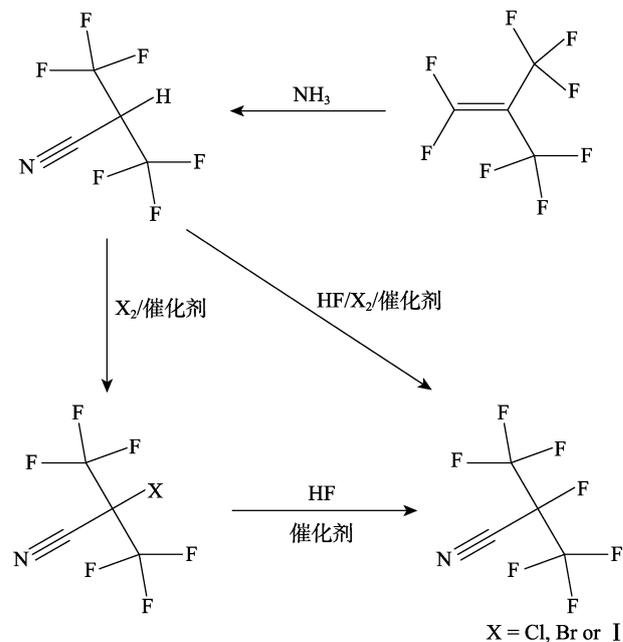


图 5 氟-卤交换反应合成七氟异丁腈

Fig. 5 Synthesis of heptafluoroisobutyronitrile by fluorine-halogen exchange

该路线具有以下特点: (1) 合成路线比较简短; (2) 七氟异丁腈的单程产率高; (3) 不使用反应溶剂, 不会产生液废; (4) 容易通过气相独立循环工艺, 将反应不完全的物料进行独立循环, 可以使初始原料几乎完全地转化为七氟异丁腈, 最终从工艺体系中采出的是产品七氟异丁腈和副产品卤化氢, 从而不产生废液, 实现绿色生产。

3.6 七氟异丁酰胺的脱水反应

七氟异丁酰胺可在三氟乙酸酐、乙酸酐、五氧化二磷、三氯氧磷或对甲苯磺酰氯等脱水剂存在下, 发生液相脱水反应, 合成得到七氟异丁腈^[43-49] (图

6), 其合成条件及实验结果见表 9。

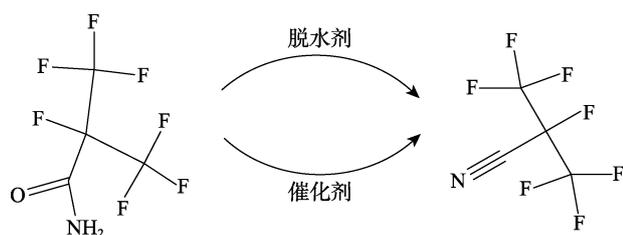


图 6 脱水合成七氟异丁腈的路线

Fig. 6 Synthetic route of heptafluoroisobutyronitrile by dehydration

由表 9 可知, 脱水剂为对甲苯磺酰氯、*N,N*-二甲基-*N'*-苯基-甲亚胺酰胺盐酸盐、三氟乙酸酐或乙酸酐时, 一般需使用大量反应溶剂, 具有反应温度较温和的优势, 特别是脱水剂为对甲苯磺酰氯或 *N,N*-二甲基-*N'*-苯基-甲亚胺酰胺盐酸盐时, 七氟异丁腈的收率为 98%~100%。而脱水剂为五氧化二磷或三氯氧磷时, 则不需要使用反应溶剂, 但反应温度较高、七氟异丁腈的收率较低。上述采用脱水剂合成七氟异丁腈的路线均存在产生大量液废或固废、容易污染环境的缺陷。

表 9 脱水合成七氟异丁腈的结果对比

Table 9 Comparison of results of synthesis of heptafluoroisobutyronitrile by dehydration

脱水剂	溶剂	反应温度和反应时间	收率/%	专利号
对甲苯磺酰氯	含环己烷的二氯甲烷	30 °C, 2 h; 60 °C, 2 h	99	CN111349019A
对甲苯磺酰氯	含三乙胺的叔丁基甲醚	20 °C, 1 h	~100	CN110642749A
<i>N,N</i> -二甲基- <i>N'</i> -苯基-甲亚胺酰胺盐酸盐	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺 (DMF)	-5 °C	98	CN110642750A
三氟乙酸酐	吡啶和 <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	-10~15 °C	74.9	US10573426B2
三氟乙酸酐	含吡啶的二氯甲烷	-20 °C	75.7	CN108395382B
乙酸酐	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	15 °C, 20 h	85.8	CN107935884B
五氧化二磷	无	180 °C, 6 h	84.0	CN108424375B
三氯氧磷	无	180 °C, 6 h	86.2	CN108424375B

在已报道的酰胺脱水路线中, 美国 3M 公司和北京宇极科技发展有限公司的七氟异丁腈制造技术具有可产业化的潜力 (图 7)。

美国 3M 公司采用 4 步液相反应合成七氟异丁腈^[43]: (1) 异丁酸酐通过电解氟化生成七氟异丁酰氟; (2) 七氟异丁酰氟与甲醇发生酯化反应, 得到七氟异丁酸甲酯; (3) 七氟异丁酸甲酯在甲醇中与 NH_3 发生胺化反应, 生成七氟异丁酰胺, 产率为 81.1%; (4) 在吡啶/DMF 混合溶剂中, 七氟异丁酰胺在三氟乙酸酐存在下发生脱水反应, 生成七氟异丁腈, 产率为 74.9%。3M 公司的合成路线冗长、合成效率低 (单程总收率 $\leq 60.7\%$), 在工艺过程中产生大量废液, 严重污染环境。

北京宇极科技发展有限公司开发了气相合成七氟异丁腈的技术路线^[44-45,50-52]: (1) 六氟丙烯与碳酰氟在催化剂 CrF_3 存在下发生加成反应, 其中反应温度 160 °C, 接触时间 0.05 s, 则六氟丙烯转化率为 100%, 七氟异丁酰氟选择性为 98.9%^[45]; (2) 七氟异丁酰氟与胺化试剂发生气相胺化反应, 则七氟异丁酰胺的单程产率高达 98.6%^[44,50]; (3) 七氟异丁酰胺在催化剂质量分数 0.1% CoCl_2/C 存在下, 325 °C 发生脱水反应, 则七氟异丁酰胺转化率高达 100%, 七氟异丁腈选择性高达 99.6%^[50-51]。在上述 3 步气相反应合成七氟异丁腈的基础上, 还开发出了在由 2~7 个相对独立的加热段组成且装填有催化剂的管

式反应器中, 七氟异丁酰氟与胺化试剂发生脱水-胺化反应, 七氟异丁腈的单程收率高达 99.6%^[52]。上述气相工艺均不使用反应溶剂和消耗型的脱水剂, 而是采用了高活性、长使用寿命的催化剂技术, 实现了连续工艺, 整个工艺简便且洁净, 具有高效、绿色、环保的特点, 其产品已经在超高压电力行业得到大规模应用。

综上所述, 七氟异丁腈现有合成路线的特点归纳如下: (1) 噁类化合物和碘化物的紫外照射或光照、噁类化合物的高温热解、六氟丙烯的氟氧化反应路线均存在原料不易得的缺陷; (2) 异丁腈的直接氟化路线则存在储氟化合物热解温度过高、工艺高能耗的不足; (3) 氟-卤交换反应路线中, 以八氟异丁烯为起始原料催化反应合成七氟异丁腈的路线 (图 5), 原料相对易得^[53]、工艺上也容易实现连续化, 但是八氟异丁烯属于剧毒化合物, 市场禁售, 工业化前景不足; (4) 在七氟异丁酰胺的脱水路线中, 以六氟丙烯和碳酰氟为起始原料催化反应合成七氟异丁腈的路线 (图 7), 是目前最佳的合成路线。其中, 原料碳酰氟在国内具有百吨级的工业生产线, 可保证原料的稳定供应。

目前, 国内北京宇极科技发展有限公司建成了七氟异丁腈的生产线, 为国内各大高校、电力研究单位、国家电网、南方电网供货, 并出口到国际著名的电力公司, 实现全球供货。

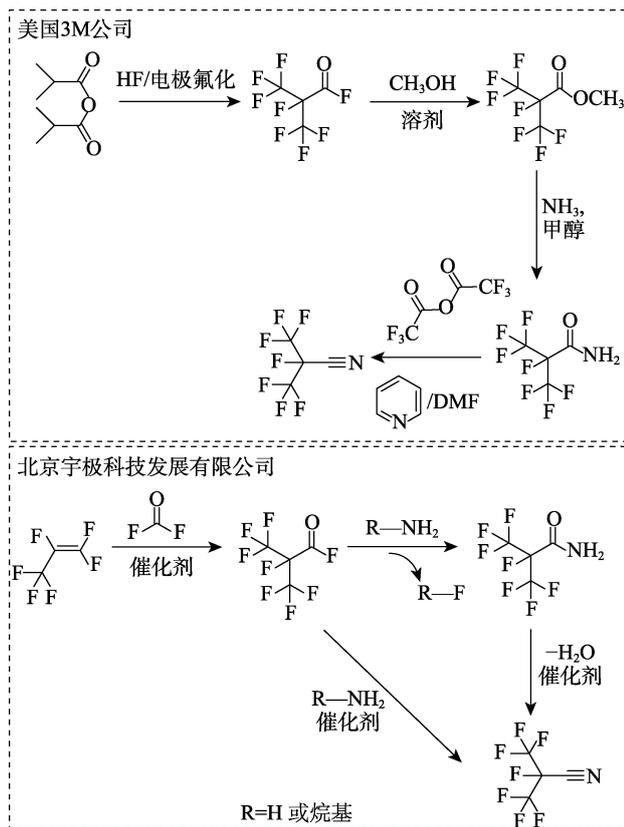


图7 合成七氟异丁腈的重要路线

Fig. 7 Important routes for synthesis of heptafluoroisobutyronitrile

同时, 国内七氟异丁腈在电力绝缘领域的应用研究取得了初步进展: (1) 清华大学牵头的 973 项目, 开发出七氟异丁腈与 CO₂ 组成的混合气体作为填充气的直流 GIL, 已通过绝缘测试; (2) 中国电科院牵头国家重点项目——七氟异丁腈的应用性能和配套设备的研究, 完成了以七氟异丁腈和 CO₂ 混合气体作为新型环保型绝缘气体的 1000 kV 特高压 GIL 的 60 d 带电考核。

当前, 七氟异丁腈在后续应用过程中对材料的相容性以及配套设备的改进方面存在一定的难度, 必须进行系统化、科学化地深入研究, 从而为七氟异丁腈的全面应用提供技术支撑。

4 SF₆ 替代物的未来趋势

与 SF₆ 相比, 七氟异丁腈的环境性能和电力绝缘性能占有绝对优势, 但与 HFOs 相比, 其环境性能并不占优势。此外, 七氟异丁腈沸点较高、易液化, 几乎没有灭弧性能, 必须与 CO₂ 等稀释气体混合使用, 才能在某些低温环境, 具有一定的灭弧性能。因此, 开发一种低沸点、环境性能良好、绝缘性能优良、灭弧性能优异的绝缘介质, 以实现 SF₆ 的理想替代是十分必要的。

因此, SF₆ 替代物的未来发展趋势须遵循以下原则:

(1) 分子设计的科学建模, 精准构建候选物的分子结构

目前, SF₆ 替代物的分子设计大多基于实际经验, 其建模存在诸多不足, 导致设计得到的候选物筛选范围过大, 其精确程度存在很大的偏差, 以至于大多数的分子设计在实际应用中参考价值受到很大的挑战。

霍尼韦尔报道了含硫、含氮、含磷的杂原子氟化物作为 SF₆ 替代物, N≡SF₃ 包含在其中^[54]。武汉大学设计了 N≡SF₃、CF₂=SF₄、CF≡SF₃ 作为替代 SF₆ 的候选物, 预测其 GWP₁₀₀ 依次为 916、0 和 1^[55], 其研究意义有待于后面的实际应用来验证。

(2) 高效、全面的替代物筛选机制

目前, 替代物的筛选具有极高的挑战性, 研究涉及多专业的协作, 是单一单位或组织难以完成的工作。国内对替代物 SF₆ 替代物的环境性能大多停留在估算阶段, 缺乏实验测试数据。目前, 权恒道教授团队借助研究平台的优势, 基于实验事实对七氟异丁腈在内的全氟腈的大气化学性质和降解途径进行了深入研究, 通过全氟烷基自由基的降解证明了 NO 的生成, 结合 NO 和 N₂O 的生成, 提出了全氟腈完整的大气降解路径, 从而为七氟异丁腈的环境友好性能提供了确证^[31]。

早在 1965 年, 美国联合化学公司发现, 在非均匀场的应用中, SF₆ 作为绝缘气体容易被击穿, 亟需一种绝缘性能优于 SF₆ 的绝缘气体, 研究认为, N≡SF₃ 与 SF₆ 组成的混合气体可解决上述问题。当 N≡SF₃ 的体积分数超过 80% 时, 一旦发生电击穿时, N≡SF₃ 易分解; N≡SF₃ 的体积分数低于 80% 时, 即使发生电击穿, N≡SF₃ 也不分解。因此, N≡SF₃ 不能单一使用, 可与 SF₆ 按照体积比为 1:3~3:1 组成混合气体进行使用, 其绝缘性能优于 SF₆, 而且为 N≡SF₃ 的化学分解提供了安全边际^[56]。武汉大学自制纯度 87% 的 N≡SF₃, 并进行了介电强度的测试, 其击穿电压为 45.08 kV, 相对于 SF₆ 的相对绝缘强度为 1.35, 还采用化学计算研究了 N≡SF₃ 的热稳定性, 预测在 3000 K 时的局部放电或电弧发生时, N≡SF₃ 的热分解可忽略不计^[57]。

通过国家对替代物开发领域的不断整合和资源优化, 国内替代物的确认将越来越系统和高效。

(3) 替代物的绿色合成工艺路线开发

开发下一代 SF₆ 替代物高效率、零污染、绿色的合成路线及工艺过程, 使环境友好替代物突破合成路线和工艺过程的限制, 使其大规模应用成为可能。

像 N≡SF₃ 这样的替代 SF₆ 的候选物, 纵使其满足替代物的大多数指标, 但是其现有合成路线 (图

8) 存在诸多难题: (1) 原料 N_4S_4 ^[58-59] 特别不稳定, 容易分解, 属于易爆品; (2) 原料 $N \equiv SF$ ^[60]、 $SF_2=NCOF$ ^[61-62] 难以获得; (3) 原料 S_2F_{10} ^[63] 属于剧毒物质, 其毒性是光气的 4 倍; (4) AgF_2 对光敏感, 是强氟化剂, 需保存在特氟龙材料或石英管中, 价格昂贵, 不是理想的氟化试剂。综上所述, 现有合成路线不具备产业化价值, 实验室小试难以保障 $N \equiv SF_3$ 的质量品质和稳定供应。设计一种安全、绿色、环保、连续的合成 $N \equiv SF_3$ 的新型路线, 是一项极为困难的挑战。因此, $N \equiv SF_3$ 作为 SF_6 的替代物还为时尚早, 其合成路线的突破是极为重要的关键环节, 只有能提供足够量的高纯样品, 才能保障替代物的确认流程稳步推进和完成。

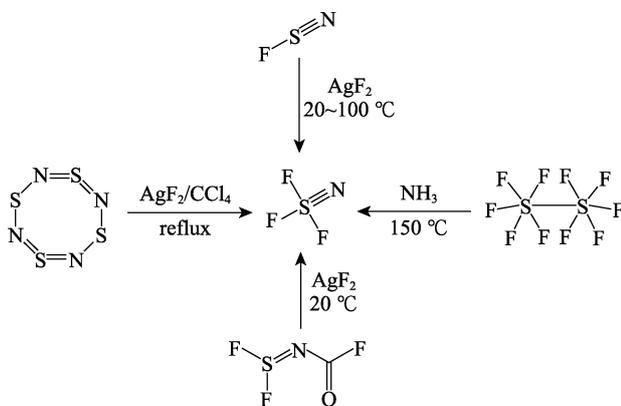


图 8 三氟化硫氮的现有合成路线

Fig. 8 Existing synthetic routes of thiazyltrifluoride

在当前国家“双碳”战略的大背景下, 绿色化工、绿色电网等概念和政策的执行越来越严格, 只有从分子设计源头上设计和开发环境友好、高应用性能的替代物, 实现绿色环保的产业化技术开发, 才能保证 SF_6 的替代物不断推陈出新, 抢占世界绝缘气体领域的制高点, 为减缓全球暖化作出积极贡献。

5 结束语

通过研究 SF_6 替代物的开发方法、发展现状和未来趋势, 综合考虑环境性能、应用性能、合成路线、产业化情况等因素, 认为七氟异丁腈将是未来很长时期内最佳的 SF_6 替代物。

鉴于当前研究开发的成果和存在的问题, 系统、深入地研究七氟异丁腈的应用性能和配套设备, 为七氟异丁腈全面替代 SF_6 提供强大的技术支持, 这是今后 SF_6 替代物领域的研究重点之一。

另外, 需要明确一点, 七氟异丁腈并不是 SF_6 替代物的研究终点。由于七氟异丁腈存在沸点较高、易液化、灭弧性能几乎没有的缺陷, 必须开发下一代 SF_6 替代物, 从分子设计、替代物筛选合成到产业化的每一个细节, 坚持绿色、环保、高效的原则,

为实现绿色化工、绿色电网提供技术基础, 这也是今后 SF_6 替代物领域的研究热点。

参考文献:

- [1] COOPER F S. Gas dielectric media: US2221671A[P]. 1940-11-12.
- [2] GROSSE V. Lichtbogenlöschmittel für elektrische apparate: DE977250C[P]. 1965-07-29.
- [3] MAISS M, BRENINKMEIJER C A. Atmospheric SF_6 : Trends, sources, and prospects[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32: 3077-3086.
- [4] EPA. SF_6 emission reduction partnership for electric power systems, 2014 annual report[R]. Washington: EPA, 2015.
- [5] XIAO D M (肖登明). The development prospect of environmentally friendly insulating gas[J]. High Voltage Engineering (高压电技术), 2016, 42(4): 1035-1046.
- [6] OSMOKROVIC P, STOIKANOVIC M, STANKOVIC K, et al. Synergistic effect of SF_6 and N_2 gas mixtures on the dynamics of electrical breakdown[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2012, 19: 677-688.
- [7] LIAO R J (廖瑞金), DU Y Y (杜永永), LI J (李剑), et al. Research progress of new environmentally friendly insulation gas[J]. Smart Grid (智能电网), 2015, 3: 1118-1124.
- [8] KOCH H, HOPKINS M. Overview of gas insulated lines (GIL)[C]// 2005 IEEE Power Engineering Society General Meeting, 2005: 940-944.
- [9] SONG W P, YANG D I, CHUNG Y H, et al. A study of large current interrupting capability of SF_6/N_2 mixtures[C]//Conference Record of IEEE International Symposium on Electrical Insulation, 2002: 457-459.
- [10] LEE A, FROST L. Interruption capability of gases and gas mixtures in a puffer-type interrupter[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 1980, 8: 362-367.
- [11] MIDDLETON B. Cold weather applications of gas mixture (SF_6/N_2 , SF_6/CF_4) circuit breakers: A user utility's perspective[C]// US Environmental Protection Agency's Conference on SF_6 and the Environment: Emission Reduction Strategies, 2000: 1-8.
- [12] FAN X, HAI B, CHEN S, et al. Influence of molecular properties on the electric strength of potential SF_6 substitutes[C]//2019 IOP Conf Ser: Earth Environ Sci, 2019, 252: 032009.
- [13] BEROUAL A, HADDAD A. Recent advances in the quest for a new insulation gas with a low impact on the environment to replace sulfur hexafluoride (SF_6) gas in high-voltage power network applications[J]. Energies, 2017, 10: 1216.
- [14] ZHANG X, XIAO S, HAN Y, et al. Analysis of the feasibility of CF_3I/CO_2 used in c-GIS by partial discharge inception voltages in positive half cycle and breakdown voltages[J]. IEEE Trans Dielectr Electr Insul, 2015, 22: 3234-3243.
- [15] YANNICK K, ALAIN G, DANIEL P, et al. Use of a mixture comprising a hydrofluoroolefin as a medium-voltage arc-extinguishing and/or insulating gas and medium-voltage electrical device comprising same: US9491877B2[P]. 2016-11-08.
- [16] RACHED W. Use of hexafluorobutenes for isolating or extinguishing electric arcs: US10490372B2[P]. 2019-11-26.
- [17] DANIEL P, ROMAIN M, MANUEL F D C. Mixture of hydrofluoroolefine and hydrofluorocarbide to improve the internal ARC resistance in medium and high voltage electric apparatus: US9293280B2[P]. 2016-03-22.
- [18] YANNICK K, ALAIN G, DANIEL P, et al. Mixture of hydrofluoroolefin and fluoroketone for use as an insulation and/or ARC extinguishing medium and a gas insulated medium-voltage electrical device comprising same: US9510493B2[P]. 2016-11-29.
- [19] TEPPATI V, SCHEEL S, DOIRON C, et al. Dielectric-insulation or arc-extinction fluid: WO2020254004A1[P]. 2020-12-24.
- [20] JACKSON D A, YOUNG C J, HURLEY M D, et al. Atmospheric degradation of perfluoro-2-methyl-3-pentanone: Photolysis, hydrolysis

- and hydration[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 8030-8036.
- [21] REN Y G, BERNARD F, DAËLE V, *et al.* Atmospheric fate and impact of perfluorinated butanone and pentanone[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 8862-8871.
- [22] STAHL T, MATTERN D, BRUNN H. Toxicology of perfluorinated compounds. *Environ[J]. Sci Eur*, 2011, 23: 38.
- [23] ZHANG Y, LI Y, ZHANG X X, *et al.* Insights on decomposition process of *c*-C₄F₈ and *c*-C₄F₈/N₂ mixture as substitutes for SF₆[J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5: 181104.
- [24] STOLLER P C, DOIRON C B, TEHLAR D, *et al.* Mixtures of CO₂ and C₅F₁₀O perfluoroketone for high voltage applications[J]. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*, 2017, 24: 2712-2721.
- [25] ZHANG X X, LI Y, XIAO S, *et al.* Decomposition mechanism of C₅F₁₀O: An environmentally friendly insulation medium[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 10127-10136.
- [26] LI Y, ZHANG X X, TIAN S S, *et al.* Insight into the decomposition mechanism of C₆F₁₂O-CO₂ gas mixture[J]. *Chem Eng J*, 2018, 360: 929-940.
- [27] MANTILLA J D, GARIBOLDI N, GROB S. Investigation of the insulation performance of a new gas mixture with extremely low GWP[C]//*Electrical Insulation Conference*, 2014: 469-473.
- [28] LI Y, ZHANG X X, XIAO S, *et al.* Decomposition properties of C₄F₇N/N₂ gas mixture: An environmentally friendly gas to replace SF₆[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 5173-5182.
- [29] NECHMI H E, BEROUAL A, GIRODET A, *et al.* Fluoronitriles/CO₂ gas mixture as promising substitute to SF₆ for insulation in high voltage applications[J]. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul*, 2016, 23: 2587-2593.
- [30] KIEFFEL Y, BIGUEZ F, VIGOUROUX D, *et al.* Characteristics of g³-An alternative to SF₆[C]//*CIREC*, Open Access Proc J, 2017, 1: 54-57.
- [31] GUO Q, CHEN L, KUTSUNA S, *et al.* Atmospheric chemistry of perfluoronitriles: Environmental impact and experimental evidence related to N₂O and NO formation[J]. *Atmos Environ*, 2019, 219: 175-182.
- [32] BARNES R N, CHAMBER R D, HERCLIFFE R D, *et al.* Photochemistry of halogenocarbon compounds. Part 4. Photochemical conversions of some fluorinated aza- and diaza-cyclohexadienes[J]. *J Chem Soc: Perkin Trans I*, 1981: 3289-3291.
- [33] DE VÖHRINGER C M, STARRICCO E H. Reaction of *i*-heptafluoropropyl radicals with cyanogen chloride[J]. *J Chem Soc, Faraday Trans 1*, 1984, 80: 2631-2637.
- [34] BARLOW M G, HASZELDINE R N, SIMON C. Heterocyclic polyfluoro-compound. Part 30. Perfluoroalkylation of trifluoro-1,2,4-triazine[J]. *J Chem Soc, Perkin Trans I*, 1980: 2254-2257.
- [35] CHAMBERS R D, SHEPHERD T, TAMURA M, *et al.* Novel synthesis and regioselective cycloaddition reactions of perfluoro-3-methylbut-1-yne[J]. *J Chem Soc, Perkin Trans I*, 1989: 1657-1658.
- [36] CHAMBERS R D, SHEPHERD T, TAMURA M. Photochemistry of halogenocarbon compounds. Part 5. Photolysis of fluorinated 1,2,3-triazine derivatives[J]. *J Chem Soc, Perkin Trans I*, 1990: 975-981.
- [37] CHAMBERS R D, SHEPHERD T, TAMURA M, *et al.* Azetes from fluorinated 1,2,3-triazines[J]. *J Chem Soc, Perkin Trans I*, 1987, 1699-1700.
- [38] BRYCE C O, FLORHAM P, CYRIL W, *et al.* Process for preparing fluoroperhaloalkyl nitriles: US3752840[P]. 1973-08-14.
- [39] LI L (李丽), WU Y M (吴永明), FAN X P (樊小鹏), *et al.* Preparation method of perfluoronitrile type compound: CN108863847A[P]. 2018-11-23.
- [40] ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), GUO Q (郭勤), *et al.* Method for preparing heptafluoroisobutyronitrile by gas phase fluorocyanation: CN113683530A[P]. 2021-11-23.
- [41] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Method for preparing perfluoronitrile by pyrolysis and fluorination: CN113683531A[P]. 2021-11-23.
- [42] ZHANG C P (张呈平), DONG L (董利), TANG Z H (唐泽华), *et al.* Synthesis of 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(trifluoromethyl)propionitrile by gas phase catalytic fluorination: CN202111220701.2[P]. 2021-10-20.
- [43] COSTELLO M G, FLYNN R M, BULINSKI M J. Fluorinated nitriles as dielectric gases: US10573426B2[P]. 2020-02-25.
- [44] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), JIA X Q (贾晓卿). Perfluoro nitrile preparation method: CN107935884B[P]. 2020-06-12.
- [45] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), *et al.* Preparation method of perfluoronitrile: CN108424375B[P]. 2020-06-02.
- [46] JIANG Q (蒋强), NI H (倪航), LI H (李华), *et al.* Preparation method of heptafluoroisobutyronitrile: CN111349019A[P]. 2020-06-30.
- [47] WU C Y (吴成英), XIE W D (谢伟东), ZHANG W (张威), *et al.* Production method of perfluoroalkylnitrile: CN110642750A[P]. 2020-01-03.
- [48] LI L (李丽), TANG N (唐念), ZHOU Y Y (周永言), *et al.* Preparation method for perfluoroisobutyronitrile: CN110642749A[P]. 2020-01-03.
- [49] SONG X W (宋新魏), HUANG X L (黄晓磊), REN Z S (任章顺), *et al.* One method of synthesizing perfluoroisobutyronitrile: CN108395382B[P]. 2021-09-17.
- [50] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), *et al.* Method for preparing perfluorinated nitrile through gas phase catalysis: CN109320436B[P]. 2021-03-23.
- [51] ZHANG C P (张呈平), GUO Q (郭勤), LIU D P (刘冬鹏), *et al.* Method for preparing nitrile by gas phase dehydration: CN202111472622.0[P]. 2021-12-06.
- [52] QUAN H D (权恒道), ZHANG C P (张呈平), LIU D P (刘冬鹏), *et al.* Aminated-dehydration one-pot method for continuous gas phase preparation of heptafluoroisobutyronitrile: CN114014782A[P]. 2022-02-08.
- [53] ZHANG C P (张呈平), QING F Y (庆飞要), ZHANG N (张妮), *et al.* Method for synthesizing fluorinated isobutene with hexafluoropropene as starting material: CN112794788B[P]. 2021-07-09.
- [54] LULY M H, RICHARD R G. Gaseous dielectrics with low global warming potentials: US8080185B2[P]. 2011-12-20.
- [55] YU X J, HOU H, WANG B S. A priori theoretical model for discovery of environmentally sustainable perfluorinated compounds[J]. *J Phys Chem A*, 2018, 122: 3462-3469.
- [56] EIBECK R E. Dielectric gaseous mixture of thiazyltrifluoride and SF₆: US3390091[P]. 1968-06-25.
- [57] DENG J Y, PENG M, GAO Z Y. Synthesis and dielectric properties of the ecofriendly insulating gas thiazyl trifluoride[J]. *RSC Adv*, 2020, 10: 2740-2746.
- [58] GLEMSER V O, RICHERT H. Darstellung und eigenschaften von SNF und NSF₃[J]. *Anorg Allg Chem*, 1961, 307: 313-327.
- [59] GLEMSER V O, MEYER H, HAAS A. Weitere mitteilung über NSF und NSF₃[J]. *Chem Ber*, 1964, 97: 1704-1709.
- [60] GLEMSER O, SCHRODER H. Darstellung und eigenschaften von SNF[J]. *Anorg Allg Chem*, 1956, 284: 97-100.
- [61] MEWS R, KELLER K, GLEMSER O. Acyclic sulfur nitrogen fluoride compounds[J]. *Inorg Synth*, 1986, 24: 12-17.
- [62] CLIFFORD A F, THOMPSON J W. Preparation and properties of pentafluorosulfanyliminosulfur difluoride, SF₅N=SF₂[J]. *Inorg Chem*, 1966, 5: 1424-1427.
- [63] COHEN B, MACDIARMID A G. Chemical properties of disulfur decafluoride I[J]. *Inorg Chem*, 1965, 4: 1782-1785.