

新型环保发泡剂 HCFO - 1233zd

焦锋刚

(陕西延长石油集团氟硅化工有限公司 陕西 商洛 726000)

摘要: 1-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233zd)作为1,1,1,3-五氟丙烷(HFC-245fa)的候选替代品而被关注,被称为第四代含氟发泡剂。介绍了新型发泡剂 HCFO-1233zd 的合成工艺、性能和应用,展望了 HCFO-1233zd 的发展前景。

关键词: 1-氯-3,3,3-三氟丙烯;发泡剂;合成;应用

0 前言

新型环保发泡剂主要是指臭氧消耗潜值(ODP)为零、温室效应潜值(GWP)较低、对环境友好的绿色发泡剂^[1]。戊烷类发泡剂为易燃的挥发性有机化合物(VOC),与空气的混合物在一定程度和条件下可发生爆炸,在操作使用及储存运输中要十分注意安全。氢氟烃类发泡剂 HFC-245fa 的 GWP 相对较高,产生温室效应,会导致全球变暖,且成本较高^[2]。

第四代发泡剂氢氟烯烃类,综合了戊烷类和氢氟烃类发泡剂的优点,克服了它们的缺点,绝热性能优良,ODP 为零,GWP 很低,不燃、无毒,生产成本低。

1-氯-3,3,3-三氟丙烯(1-chloro-3,3,3-trifluoropropene,简称 HCFO-1233zd),ODP 值为零,GWP 值很低,具有优良的物化性能,被认为是可以替代 HFC-245fa 的第四代新型发泡剂。本文对 HCFO-1233zd 的性能、制备方法和应用进行简单介绍,以期能为我国 HCFO-1233zd 的开发及应用提供帮助,确保我国顺利履行“蒙特利尔议定书”的各项义务。

1 HCFO-1233zd 的性质

1.1 物理性质

HCFO-1233zd,分子式 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$,相对分子质量 130.5,E 型沸点为 19℃,Z 型沸点为 40℃,无色透明液体,不燃,ODP 为 0,GWP 小于 7,且大气停留时间短,化学性能稳定,是一种重要的氢氟烯烃。它分为顺式(cis-或 Z-)和反式(trans-或 E-)两

种,其中 E-HCFO-1233zd 作为发泡剂使用,是霍尼韦尔公司和阿科玛公司推出的第四代液体发泡剂,霍尼韦尔公司以 Solstice LBA 命名,阿科玛公司以 Forane® 1233zd 命名。

表 1 为常见 ODS 替代品的 ODP 值、GWP 值和大气停留时间数据。

表 1 常见 ODS 替代品的 ODP 值、GWP 值和大气停留时间

名称	ODP (CFC-11=1)	GWP (CO ₂ =1)	大气层中寿命
HFC-134a	0	1 300	14 天
HFC-152a	0	140	1.5 年
HFC-245fa	0	1 030	7.6 年
HFC-365mfc	0	840	10.8 年
HCFO-1233zd	≈0	<7	26 天

从表 1 可以看出^[2],HCFO-1233zd 的 GWP 值和大气停留时间相比于其他替代发泡剂低得多,具有明显的环境优势,低于欧盟《含氟温室气体法规》当前的限制,属于环保型产品。

1.2 发泡剂特性

表 2 为常见液体发泡剂特性数据。从表 2 可以看出,HCFO-1233zd 与 HFC-245fa 和其他普遍使用的发泡剂相比,具有低 GWP 发泡剂的特性,同时展现某些重要的物理特性,例如沸点和燃烧性能,保证了最安全和最简单的发泡加工特点,类似于 HFC-245fa 但优于环戊烷^[3-4]。HCFO-1233zd 发泡剂具有不可燃性,且属于非挥发性有机化合物。它获得了美国环保署的重要新替代品政策(SNAP)认证,并获欧盟《化学品的注册、评估、授权和限制》(REACH)法规注册。

作者简介:焦锋刚(1985—),男,工程师,硕士,主要从事氟化工研究工作。

表 2 常见液体发泡剂特性

特性	HCFO - 1233zd	HFC - 245fa	环戊烷	HFC - 365mfc	HCFC - 141b
相对分子质量	130.5	134.0	70.0	148.0	117.0
沸点/℃	19.0	15.3	49.3	40.2	32.0
气相热导率(25 ℃) /(mW · m ⁻¹ · K ⁻¹)	10.2	12.2	12.0	10.6	10.1
闪点/℃	无	无	-7.0	-27.0	无
爆炸极限/%	无	无	1.4 ~ 7.8	3.5 ~ 9.0	无
允许暴露限值(PEL) /(× 10 ⁻⁶)	300	300	600	1 000	500
燃烧性能	不可燃	不可燃	易燃易爆	可燃	不易燃

注: PEL(Permitted Exposure Limit) 数值越高表示对人员越安全。

1.3 毒性

因为有不饱和键的存在 ,氢氟烯烃往往存在毒性和稳定性的问题。霍尼韦尔公司报道其商品名为 Solstice LBA(HCFO - 1233zd) 产品的毒性测试已经完成 ,PEL 值为 300 × 10⁻⁶ ,已获美国环境保护署批准应用于冰箱隔热泡沫、建筑泡沫保温及其他领域。毒性测试表明 ,HCFO - 1233zd 是较安全的化学物质 ,毒性较低 ,对皮肤没有强烈刺激性 ,无致突变性 ,无致染色体歧变性 ,表现出具有替代 HFC 类发泡剂的良好前景。

1.4 绝热性能

由于泡沫的流动性和相关密度变化 ,不同位置的泡沫导热系数可能会不同。测量不同位置的平均导热系数 ,HCFO - 1233zd 的能效相比环戊烷提高了 10% ~ 12% ,相比 HFC - 245fa ,HCFO - 1233zd 所发泡沫的绝热性能大约提升了 3% 。采用 HCFO - 1233zd 发泡的聚氨酯硬泡具有良好的强度、尺寸稳定性和黏结性^[5]。

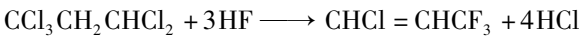
2 HCFO - 1233zd 的合成

2.1 以 1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC - 240fa) 为原料

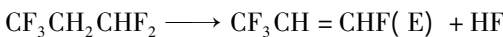
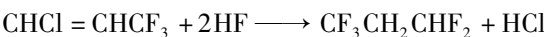
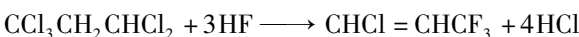
以 HCC - 240fa 合成 HCFO - 1233zd 的反应主要分为液相氟化法和气相氟化法 ,液相法多以 SbCl₅ 为催化剂 ,三废多 ,污染大 ,设备腐蚀严重; 气相法污染小 ,产率高 ,易于连续生产 ,是最具前景的工业化工艺。气相法是以 Cr₂O₃ /Al₂O₃ 为催化剂 ,在 150 ~ 300 ℃ 条件下 ,HCC - 240fa 在气相中与氟化氢反应生成 HCFO - 1233zd。以 HCC - 240fa 为原料合成 HCFO - 1233zd 又分为单独合成和联产合成两种工

艺 ,反应式如下:

1) 单独合成^[6]

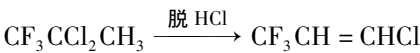


2) 联产合成^[7]



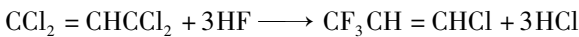
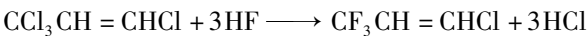
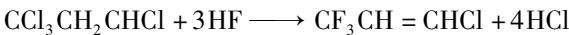
2.2 以 1,1,1-三氟-2,2-二氯丙烷(HCFC - 243fa) 为原料

以 HCFC - 243fa 为原料^[8] ,通过将 HCFC - 243fa 脱 HCl 生成 HCFO - 1233zd。反应在气相氟化催化反应器中进行 ,也可以通过 HCFC - 243fa 与强苛性碱 KOH 溶液在一定温度条件下实现。反应式如下:



2.3 以 1,1,3,3-四氯丙烯(HCO - 1230za) 、1,3,3,3-四氯丙烯(HCO - 1230zd) 和 HCC - 240fa 的混合物为原料

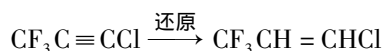
通过在相转移催化剂存在条件下 ,1,1,1,3,3-五氯丙烷 或 1,1,1,3,3-五氯丙烷和/或 1,1,3,3-四氯丙烯和/或 1,3,3,3-四氯丙烯混合物与无水 HF 反应制备 HCFO - 1233zd^[9]。反应式如下:



2.4 以 1-氯-3,3,3-三氟丙炔(CF₃C≡CCl) 为原料

通过使 1-氯-3,3,3-三氟丙炔还原得到所需的 1-氯-3,3,3-三氟丙烯^[10] ,还原剂为氢或

能产生氢的物质,还原是在镍催化剂或钯催化剂存在下实现。反应式如下:



3 HCFO-1233zd 的应用

3.1 发泡剂

HCFO-1233zd 主要用于发泡剂,可应用于家用冰箱冰柜、商用冰箱、喷涂泡沫、商住用的聚氨酯板材和其他建筑应用。具有环境可持续性和卓越的隔热保温性能,作为发泡剂替代 1,1-二氯氟乙烷(HCFC-141b)和 1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)。HCFO-1233zd 毒性低,没有可燃性,发泡过程无需防爆装置;沸点 19 °C,接近室温,操作方便,可在 HFC-245fa 发泡设备上直接使用。

3.2 合成 1,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)的原料

HFO-1234ze 近年来被认为可作为制冷剂 HFC-134a 的替代品,以 HCFO-1233zd 为原料,用无水氟化氢氟化,发生氟氯交换反应,生成 HFO-1234ze^[11-14]。目前,在所有合成 HFO-1234ze 的方法中,以 HCFO-1233zd 为原料的合成工艺有一定的工业化前景,但此方法原料不易购得,使得此工艺受原料供给的制约。

3.3 合成含氟中间体的原料

以 HCFO-1233zd 为原料,可用于合成医药和农药的中间体。我国对含三氟中间体的开发主要集中于三氟乙酸、三氟乙醇等脂肪族 C2 化合物,而对于脂肪族 C3 化合物等含三氟中间体的合成还处于研究阶段,而 HCFO-1233zd 是合成脂肪族 C3 含三氟中间体的重要原料。

1) 合成三氟丙酸

三氟丙酸及其衍生物是一类新型的含氟精细化学品,应用十分广泛,是含氟医药、含氟农药和合成聚合物的重要中间体,也是一种优良的催化剂,还是有特殊用途的高级溶剂。三氟丙酸的合成方法很多,而以 HCFO-1233zd 为原料的合成工艺是最具有竞争力的方法^[15]。根据反应工艺的不同,以 HCFO-1233zd 为原料合成三氟丙酸有 3 种合成工艺^[16-18]。

2) 合成三氟丙醛

三氟丙醛是非常有用的试剂,主要应用于医药和农药的中间体,在含氟脂肪族化合物中占有重要地位。近些年报道的是以三氟丙烯及其衍生物(氯代三氟丙烯和三氟丙烯醚)为原料合成三氟丙醛。在这些合成原料中,以 HCFO-1233zd 和苯醇为原料合成三氟丙醛是其中最具有竞争力的方法^[19]。

4 结语

目前,全球只有霍尼韦尔公司和阿科玛公司有 HCFO-1233zd 的工业化生产装置,国内未见其工业化报道。国内 HCFO-1233zd 发泡剂生产技术水平还不够成熟,因此,应加大投入和加快研发力度,尽快形成国产化的知识产权和自主品牌。同时,随着人们对环保的关注和环保意识的增强,以及 ODS 物质淘汰进程的加快,HCFO-1233zd 将会得到更广泛的应用。

参考文献

- [1] 黄雪梅. 第三代发泡剂应用于聚氨酯泡沫塑料的研究[J]. 化工新型材料, 1999, 27(4): 32-34.
- [2] 李宇宸, 罗振扬. 聚氨酯硬质泡沫用发泡剂的发展现状与 HCFC-141b 替代面临的挑战[J]. 聚氨酯工业, 2014(5): 1-4.
- [3] 胡文峰, 朱明, 朱永飞, 等. 环保聚氨酯泡沫塑料发泡剂研究进展[J]. 应用化工, 2006, 35(5): 375-378.
- [4] 吕涛. 新型聚氨酯发泡剂 1,1,1,4,4,4-六氟丁烯[J]. 有机氟工业, 2012(2): 29-33.
- [5] 于昊, 邓雅静. 冰箱用绝热材料技术趋势之一: 第四代发泡剂备受期待[J]. 电气供应商情, 2013(12): 7-8.
- [6] 王博, 张伟, 吕剑. 气相氟化催化 1-氯-3,3,3-三氟丙烯[J]. 分子催化, 2007, 21(增刊): PD-114.
- [7] 波克罗夫斯基 K A, 默克尔 D C. 联合生产反式 1-氯-3,3,3-三氟丙烯、反式-1,3,3,3-四氟丙烯和 1,1,1,3,3-五氟丙烷的集成方法: 中国, 103189338A [P]. 2013-07-03.
- [8] 汪海有, 童雪松. 反式-1233zd 的制备方法: 中国, 103534227A [P]. 2014-01-22.
- [9] 波克罗夫斯基 K A, 默克尔 D C, 童雪松. 生产反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的连续低温方法: 中国, 201180052870.8 [P]. 2011-08-30.
- [10] 奈尔 H K, 波斯 A J, 辛赫, 等. 用于顺式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法: 中国, 103443061A [P]. 2013-12-11.

- [11] 王博, 吕剑. 1,1,1,3-四氟丙烯的合成研究进展[J]. 工业催化, 2008, 16(1): 18-22.
- [12] Yoshikawa S, Tamai R, Hibino Y. Production of 1,1,1,3-tetrafluoropropene: JP, 10007604 [P]. 1998-01-13.
- [13] Yamamoto A, Shibata N, Nakada T, et al. Process for producing 1,1,1,3-pentafluoropropane: US, 6472573 [P]. 2002-10-29.
- [14] Cheminal B, Lacroix E, Lantz A. Process for the preparation of 1,1,1,2-tetrafluoroethane: EP, 486333 [P]. 1992-05-20.
- [15] 曾纪郡, 杜咏梅, 张伟, 等. 三氟丙酸的合成与应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2010(9): 75-77.
- [16] Komata T, Akiba S, Hosoi K, et al. Convenient synthesis of 3,3,3-trifluoropropanoic acid by hydrolytic oxidation of 3,3,3-trifluoropropanal dimethyl acetal[J]. J Fluorine Chem., 2008, 129: 35-39.
- [17] Komata T, Akiba S, Hosoi K, et al. Process for producing 3,3,3-trifluoropropanoic acid: WO, 2007052492A1 [P]. 2007-05-10.
- [18] Van Der Puy M, Thenappan A. Preparation of fluoroalkyl compounds and their derivatives: US, 5777184 [P]. 1998-06-07.
- [19] 亢建平, 杜咏梅, 曾纪郡, 等. 三氟丙醛的制备及应用[J]. 化学世界, 2011(2): 116-118.

A New Environment - Friendly Foaming Agent HCFO - 1233zd

Jiao Fenggang

(Shaanxi Yanchang Petroleum Group Fluorosilicone Chemical Co., Ltd., Shangluo 726000, China)

Abstract: 1-Chloro-3,3,3-trifluoropropene have attracted the attention of the world as one of new candidate substitute for 1,1,1,3-pentafluoropropane. The characteristics, synthetic routes and applications of HCFO-1233zd were introduced. The development prospects of new environment friendly foaming agent HCFO-1233zd were discussed.

Keywords: 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene; foaming agent; synthesis; application

(上接第 37 页)

Preparation and Applications of the New Environment - Friendly Refrigerant HFO - 1336mzz(Z)

Ni Hang¹, Guo Zhikai¹, Wang Xuehui², Han Xiaohong²

(1. Zhejiang Research Institute of Chemistry Industry Co., Ltd., Hangzhou 310023, China;

2. Institute of Refrigeration and Cryogenics, State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: As the environment problem becomes more and more serious, the substitution of refrigerant has been one of the research focuses of refrigeration and air conditioning industry, which has received extensive attention of scholars in the world. Refrigerants whose ODP are not equal to zero are prohibited and now the refrigerant are substituted by refrigerants with low GWP. It was found that a novel refrigerant HFO-1336mzz(Z) had excellent thermodynamic properties. What is more, HFO-1336mzz(Z) is nonflammable with low toxicity and is environmentally friendly (ODP=0, GWP=2). Thus, it is considered to have very good application prospect. In order to show the research progress of HFO-1336mzz(Z) comprehensively, the preparation methods of HFO-1336mzz(Z) and its applications in foaming agent, refrigeration and air conditioning, heat pump and Rankine cycle are introduced in this paper. This paper will lay a solid foundation for further applications of HFO-1336mzz(Z).

Keywords: environment - friendly refrigerant; HFO-1336mzz(Z); refrigerant system; review