

## ◆ 磷氟产业耦合与高端材料创制 ◆

## 含氟制冷剂的发展研究

石劲鹏<sup>1,2</sup>, 胡国涛<sup>1,2</sup>, 李白玉<sup>1,2</sup>, 刘松林<sup>1,2</sup>(1. 瓮福(集团)有限责任公司, 贵州 贵阳 550000;  
2. 中低品位磷矿及其共伴生资源高效利用国家重点实验室, 贵州 贵阳 550000)

[摘要] 介绍制冷剂从第一代至第四代的发展历史和发展方向。重点介绍第四代含氟制冷剂中使用最为广泛的HFO-1234yf的性质与合成工艺, 该制冷剂具有零臭氧消耗潜能值和极低全球变暖潜能值, 环境友好, 低毒防爆, 在欧美等发达国家已经开始推广使用。

[关键词] 第四代含氟制冷剂; 零臭氧消耗潜能值; 低全球变暖潜能值; HFO-1234yf

[中图分类号] TB61<sup>+</sup>2 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2024) 07-0052-04

## Development and research of fluorine containing refrigerants

SHI Jinpeng<sup>1,2</sup>, HU Guotao<sup>1,2</sup>, LI Baiyu<sup>1,2</sup>, LIU Songlin<sup>1,2</sup>

(1. Wengfu (Group) Co., Ltd., Guiyang 550000, China; 2. State Key Laboratory for Efficiency Utilization of Medium and Low Grade Phosphate Rocks and Its Associated Resources, Guiyang 550000, China)

**Abstract:** The development history and direction of refrigerants from the first generation to the fourth-generation are introduced. The properties and synthesis process of HFO-1234yf are emphatically described, which is the most widely used fourth-generation fluorine containing refrigerant. This refrigerant has zero ozone depletion potential (ODP) and extremely low global warming potential (GWP), ecological protection, low toxicity and explosion-proof. It has been promoted and used in developed countries such as Europe and America.

**Key words:** fourth-generation fluorine containing refrigerants; zero ODP value; low GWP value; HFO-1234yf

随着社会进步、时代发展, 关于制冷的话题越来越受到全世界的关注。有些制冷剂的应用会对环境造成影响, 其排放会导致臭氧消耗和温室效应<sup>[1-5]</sup>。监管机构正在努力淘汰有害制冷剂, 并推广使用环境友好、对臭氧层无害型制冷剂<sup>[6-7]</sup>。减少排放的重点是选择合适的制冷剂、设备设计、维护和监管的落实。选择合适的制冷剂替代品一直是暖通空调和汽车行业的重要问题。

制冷剂发展至今经历了4个阶段: 第一代制冷剂, 主要包括二乙醚、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>等; 第二代制冷剂, 包括CFCs(氟氯碳化合物)、HCFCs(氢氯氟烃)等; 第三代制冷剂, 以HFCs(氢氟烃)为主, 尽管大多数HFCs的臭氧破坏潜能(ozone depleting potential, ODP)为0, 但全球升温潜能值(global warming potential, GWP)非常高; 第四代制冷剂, 为响应时代发展要求找到一种环境友好型制冷剂(ODP低、GWP低)<sup>[8]</sup>, 制冷剂过渡到HFOs(氢氟烯烃, 如HFO-1234yf)等<sup>[9]</sup>。各代制冷剂的ODP值和GWP值如表1所示<sup>[10]</sup>。

表1 各代制冷剂的ODP值和GWP值

类别	制冷剂	ODP值	GWP值
CFCs	R11(三氯一氟甲烷)	1.000	4 660
	R12(二氯二氟甲烷)	0.730	10 800
	R13(一氯三氟甲烷)	1.000	13 900
	R113(1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷)	0.810	5 820
	R114(1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷)	0.500	8 590
	R115(一氯五氟乙烷)	0.260	7 670
HCFCs	R22(一氯二氟甲烷)	0.034	1 760
	R123(2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷)	0.010	79
	R124(2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷)	0.020	527
	R142b(1-氯-1,1-二氟乙烷)	0.057	1 980
HFCs	R23(三氟甲烷)	0	12 400
	R32(二氟甲烷)	0	677
	R125(五氟乙烷)	0	3 170
	R245fa(1,1,1,3,3-五氟丙烷)	0	858
HFOs	HFO-1234yf(2,3,3,3-四氟-1-丙烯)	0	4
	HFO-1234ze(反-1,3,3,3-四氟-1-丙烯)	0	6

[收稿日期] 2024-05-15

[作者简介] 石劲鹏(1997-), 男, 重庆人, 助理工程师, 研究方向为磷矿及其共伴生资源高效利用。

E-mail: shijinpeng@jms.gzlinhuagroup.com

[通信作者] 刘松林, 研究方向为磷矿及其共伴生资源高效利用。E-mail: liusonglin@126.com

以下介绍制冷剂的发展历史及其类别,并讨论第四代制冷剂HFO-1234yf合成工艺。

## 1 制冷剂的发展历史

### 1.1 第一代制冷剂

1830—1930年是第一代制冷剂发展阶段。其中NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、甲酸甲酯、醚类、CCL<sub>4</sub>、碳氢化合物和空气等被用作第一代制冷剂。第一代制冷剂的选择基于制冷剂的可获得性。这些制冷剂部分可燃性较强、毒性较大、反应活性高,存在较大的安全隐患,并且耐久性不够。

第一代制冷剂CO<sub>2</sub>被认为是无毒和不可燃的,较为安全,但它也有一些缺点,例如在较高的工作压力和在极端气候条件下性能不好、效率低下。与其他初代制冷剂相比,CO<sub>2</sub>移动空调系统的工作压力更高,极易容易导致泄漏。CO<sub>2</sub>制冷系统是一种低冷凝温度的高压系统,在高温工作条件下效率会降低。在工业大规模应用中,CO<sub>2</sub>比其他制冷剂的成本更高<sup>[11-12]</sup>。

### 1.2 第二代制冷剂

1930年,出现了一类更安全的制冷剂——氟氯碳化合物(CFCs)和氢氯氟烃(HCFCs),即第二代制冷剂。第二代制冷剂与第一代相比,毒性和可燃性相对较低。由于CFCs和HCFCs具有较高的稳定性、低易燃性、低毒性和良好的系统兼容性,在都市生活和工业中大量使用。但CFCs和HCFCs由于ODP值非零、GWP高等特性值对环境的破坏愈发严重。1989年随着《蒙特利尔议定书》的签订,高ODP值的CFCs、HCFCs等分批次进入了淘汰进程。

### 1.3 第三代制冷剂

第三代制冷剂的研发重点是保护臭氧层,一系列HFCs及其衍生物或混合物得到开发。1994年,根据《联合国气候变化框架公约》(UNFCCC),制定了《京都议定书》,作为控制温室气体排放的具体实施工具。签署公约的国家都在致力于减少消耗臭氧层物质(ODS)的使用,并加强议定书中规定的控制措施。目前,HFCs对全球变暖的贡献为2%,按议定书要求,HFCs类制冷剂将在2030年前淘汰。例如美国从2008年开始逐步淘汰车用HFC-134a(1,1,1,2-四氟乙烷)。出于现实发展的需要,议定书对发展中国家淘汰的HFCs类制冷剂时间要求稍稍滞后于发达国家。

### 1.4 第四代制冷剂

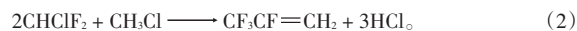
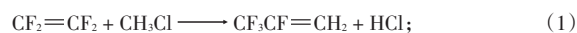
第四代制冷剂包括GWP较低的氢氟烯烃类及其衍生物(HFOs)。HFOs有望在许多应用中取代

HFCs。这类制冷剂的代表是HFO-1234yf和HFO-1234ze。HFO-1234yf的安全性和功效已由美国汽车工程师协会进行了评价<sup>[13]</sup>,报告中认为HFO-1234yf替代HFC-134a是可行的。HFO-1234yf比HFC-134a的环保性能更好,在汽车制冷行业中,完全满足生态保护、低毒防爆要求,是目前使用最为广泛的第四代制冷剂,在欧美等发达国家已经开始推广使用,霍尼韦尔等外国企业申请了大量专利<sup>[14]</sup>。新兴的HFOs研究也受到广泛关注<sup>[15]</sup>。

在我国,第四代制冷剂的研究方兴未艾,参与深度研发的企业较少,值得行业深度关注。

## 2 HFO-1234yf合成工艺

HFOs是具有C、H和F,同时含有不饱和键的氢氟烃类化合物。本节以HFO-1234yf为研究对象。HFO-1234yf的合成工艺几乎都是以卤代烃为原料开展。CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>路线最早由美国杜邦公司申请专利<sup>[16]</sup>,是以CH<sub>3</sub>Cl与CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>或(CHClF<sub>2</sub>)为原料,反应式如下:



CHClF<sub>2</sub>通常由四氟乙烯(TFE)的高温裂解产生,反应(2)也可以认为是TFE与CH<sub>3</sub>Cl反应。如果视为从TFE出发,实际上只需一个反应过程,有其天然优势。该反应在高温(700~900℃)下进行,原料CHClF<sub>2</sub>与CH<sub>3</sub>Cl摩尔比为1~2,接触时间0.5~3.0s。反应温度>900℃或接触时间>3s时会形成高分子聚合物,转化率为14.8%。此法反应温度过高、接触时间控制要求高、转化率低,随着技术发展后来该工艺未被广泛应用。

美国陶氏化学公司研究了CX<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH(X=Br, Cl, F)与HF发生气相催化氟化反应合成HFO-1234yf的工艺<sup>[17]</sup>。其中催化剂为氟氧化铬<sup>[18]</sup>,将O<sub>2</sub>和氟化铬水合物在500℃下接触,即可制备出氟氧化铬催化剂。反应温度在300~600℃,CX<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH的转化率可以达到60%。此法催化剂需要按照特定工艺制备,原料种类比较丰富,可由不同卤素合成原料,但获取成本仍较高。

日本中央硝子公司研究了以PCP(1,1,1,3,3-五氯丙烷)为原料,与N<sub>2</sub>气氛下的HF催化合成HFO-1234yf的工艺<sup>[19]</sup>。催化剂为氟化铬加持的活性炭。该反应器由一个装有电炉的圆柱形反应管组成。反应管的温度升至200℃,同时N<sub>2</sub>与HF混合。然后将反应管的温度升至500℃,并保持1h。接着,反应管的温度降至400℃,HF加入,PCP以

一定的速率预蒸发,输入反应器。反应3 h后,反应器中流出的产品气体吹入水中以除去酸性气体,并用干冰-丙酮捕集器收集有机物,HFO-1234yf的产率最高为28.8%。此法优点在于不用预先对原料烃氟化,氯代烃直接参与反应,避免了前期氟化的预处理;缺点是HFO-1234yf的产率相对不高。

美国杜邦公司研究了以HCFC-225ca(1,2-二氯-1,1,3,3,3-五氟丙烷)为原料,气相催化合成HFO-1234yf的工艺<sup>[20]</sup>。其中HCFC-225ca又是通过CFC-215cb(1,1,1-三氯-2,2,3,3,3-五氟丙烷)与H<sub>2</sub>反应来制备的。CFC-215cb通过CCl<sub>3</sub>F与CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>在卤化铝系列催化剂作用下反应制备<sup>[21]</sup>。HCFC-225ca在脱HF催化剂(氟化铝/碳)作用、并在惰性气体负压氛围下生成CFC-1214ya(1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烷)。CFC-1214ya再在Pd/AlF<sub>3</sub>催化剂作用下在200~300℃下与H<sub>2</sub>发生取代反应,反应30 s得到目标产物HFO-1234yf,CFC-1214ya的转化率大于50%。此法优势在于最初的原料便于获取,但催化剂的种类过多、制备催化剂较为烦琐,制备HFO-1234yf需要各个环节都做到精通。杜邦公司开发的另外一种CFC-215b制备HFO-1234yf工艺<sup>[22]</sup>,将Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>商业产品放入哈氏合金管中,并使用电流加热,H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、HF依次在不同温度进行预处理合成特定催化剂。再将H<sub>2</sub>、CFC-215b、HF以一定的摩尔比混合,在新合成的特定催化剂下,反应温度为350℃,反应时间为20 s,CFC-215b的转化率为42.2%,HFO-1234yf的收率为10%。此法的催化剂制法也相当烦琐,但从CFC-215b转化到HFO-1234yf过程相对简单,不过原料转化率和HFO-1234yf收率较低。

美国霍尼韦尔公司研究了以HFC-236ea(1,1,1,2,3,3-六氟丙烷)为原料,气相催化合成HFO-1234yf的工艺<sup>[23]</sup>。该工艺一共分为三步气相催化反应:催化消除HF、催化加氢和催化消除HF。反应温度为200~600℃,每一步的反应转化率和选择性均大于50%。该法原料获取困难,产率不算太高。

美国霍尼韦尔公司研究了以CFC-113(即R113,1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷)为原料,两步合成HFO-1234yf的工艺<sup>[24]</sup>。第一步将CFC-113与CH<sub>3</sub>Cl在50 cm<sup>3</sup>镍制管式反应器中,在650~700℃下加热2 s。CFC-113与CH<sub>3</sub>Cl的转化率均超过了90%。第二步将反应后流出的气体与定量输入的HF混合,在第二个反应器中发生反应,温度为315~325℃,里面放有75 cm<sup>3</sup>的氟氧化铬。经过细

化调整工艺参数,CFC-113与CH<sub>3</sub>Cl转化率最高均可达到99%,HFO-1234yf的选择性可以达到87%。

日本大金公司以HFC-245eb(1,1,1,3,3-五氟丙烷)为原料,直接在氧化铬或者氟氧化铬催化剂下消除HF生成HFO-1234yf<sup>[25]</sup>,此法会生成HFO-1234yf的异构体HFO-1234ze。在实例中,2 kg的氟氧化铬放置在哈氏合金制成的细管中,催化剂层的温度控制在400℃,HFC-245eb以3 L/min的速率加入,初始气流中带有3%的O<sub>2</sub>,反应压力控制在0.1 MPa。此法HFC-245eb的转化率接近100%,HFO-1234yf与HFO-1234ze的质量比可以达到92:11。此法带有一定氧爆风险,原料获取不易,但原料转化率和HFO-1234yf收率很可观。

日本大金公司研究了以HCC-240db(1,1,1,2,3-五氟丙烷)为原料,同样是在氧化铬或其他催化剂作用下与HF反应生成HCFC-1233xf(2-氯-3,3,3-三氟丙烷)、HFC-245cb(1,1,1,2,2-五氟丙烷)和HFO-1234yf<sup>[26]</sup>。而HCFC-1233xf和HFC-245cb会当成原料继续循环反应,HFO-1234yf会被分离出来。该法需要HF和O<sub>2</sub>的供应,反应温度在305~405℃,HCC-240db的转化率可以接近100%,副产物HCFC-1233xf的选择性约为80%,但目标产物HFO-1234yf的选择性最高为17.2%。此法除了目标产物外可生成不同的产物,原料转化率非常高,但需要循环反应才能提高HFO-1234yf的产率。

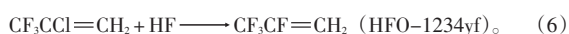
中化蓝天集团有限公司研究了以HCFO-1233xf为原料,同AHF(无水氟化氢)、O<sub>2</sub>或者O<sub>3</sub>在预热罐中加热到300℃,将预先制备好的氟氧化铬催化剂放置于直径25 mm、由蒙乃尔合金制成的细管中,催化剂的量为50 mL<sup>[27]</sup>。实验中不断改变HCFC-1233xf、AHF和O<sub>2</sub>(O<sub>3</sub>)的摩尔比,反应时间为4~24 s,反应压力为0.4 MPa,反应温度300~450℃。实验发现HCFO-1233xf转化率提升,HFO-1234yf的收率会有所下降。HCFO-1233xf转化率可达到69%,HFO-1234yf的收率可以达到87%。此法是国内HFO-1234yf研究中效率较高的生产方法,体现了我国在第四代制冷剂研制上的较大进步。

美国霍尼韦尔公司研究了以HCFC-244bb(2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷)为原料,一步合成HFO-1234yf的工艺<sup>[28]</sup>。在0.482 MPa的压力下,将质量分数97%的HCFC-244bb、1.8%~3.6%的HCFO-1233xf和0.2%的其他气体的混合物置于过热交换器中加热到482.2℃(900°F),再进行电加热,反应器的温度范围为393.3~536.7℃(740~998°F),

接触时间5.46~58.00 s。反应后的混合物经过分馏依次脱除 HCFC-244bb、HCl，精馏时间80~604 h，HFO-1234yf的收率最高为30.3%。该反应过程相对简单，但能耗太高，HFO-1234yf的收率不算太高。

综上所述，世界各国完成的工艺研究中，各种工艺都有一定的局限性，如原料成本高、原料难以获取、高温反应条件、步骤烦琐、催化剂合成制备复杂、有氧爆风险、原料转化率和目标产物选择性低等。随着技术发展，原料转化率和HFO-1234yf收率在逐步提升。合成HFO-1234yf的专利技术基本被国外的大公司，尤其是美国、日本企业所垄断。国内有关HFO-1234yf的工艺研究，起步较晚，报道较少。我国是世界第一氟化工生产大国，氟资源储量丰富，同时国内对制冷剂需求旺盛，市场容量很大，所以开发HFO-1234y生产工艺，对国家的发展很有意义。

对比文献资料，笔者总结一条未来值得发展的合成路线：



在后续的研发中，进一步探索一条经济效益显著、安全环保的工艺路线是科研单位和企业共同的奋斗目标。

### 3 结语

我国的制冷剂也要符合《蒙特利尔议定书》和《京都议定书》中对发展中国家的要求。我们日后使用的制冷剂必须开发ODP为0且GWP低于150的第四代制冷剂，同时满足良好的物理热力学性能、低毒性和低易燃性、系统的耐久性，最好还兼具低生产成本、简单的制备工艺条件。

#### 【参考文献】

- [1] 王淑娟,付翠轻.臭氧层破坏的影响因素及环境污染的监测技术研究[J].环境科学与管理,2021,46(3):111-115.
- [2] 姜恒.臭氧及臭氧层破坏及其保护机制分析[J].低碳世界,2017(3):27-28.
- [3] 张艳利,黄晓晴,王仪,等.中国消耗臭氧层物质和含氟温室气体研究进展[J/OL].矿物岩石地球化学通报.https://link.cnki.net/urlid/52.1102.P.20240410.1327.001.
- [4] LOVELOCK J E, MAGGS J R, WADE R J. Halogenated Hydrocarbons in and Over the Atlantic [J]. Nature, 1973, 241: 194-196.
- [5] MOLINA J M, ROWLAND F S. Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes: Chlorine Atom-catalysed Destruction of Ozone[J]. Nature, 1974, 249: 810-812.
- [6] 于文轩,宋丽容.用最严格制度最严密法治加强消耗臭氧层物质管理[J].中国环境监察,2024(1):43.
- [7] 王力明,王宝成,黄怡.北京市消耗臭氧层物质备案管理实践与探索[J].化工管理,2023(7):53-55.
- [8] BROWN J S. Introduction to Hydrofluoroolefin Alternatives for High Global Warming Potential Hydrofluorocarbon Refrigerants [J]. HVAC & R Res, 2013, 19(6): 693-704.
- [9] YANG F, CHU Q, LIU Q, et al. The Cubic-plus-association Equation of State for Hydrofluorocarbons, Hydrofluoroolefins, and Their Binary Mixtures [J]. Chem Eng Sci, 2019, 209: 115182.
- [10] ASHRAE. 2017 ASHRAE Handbook Fundamentals[M]. Atlanta: [s.n.], 2017.
- [11] CALM J M. The next generation of refrigerants—Historical review, considerations, and outlook [J]. Int J Refrig, 2008, 31 (7) : 1123-1133.
- [12] CALM J M. Refrigerants Transitions ...Again [C]//Proceedings of the ASHRAE-NIST Refrigerants Conference. Gaithersburg: [s. n.], 2012:1.
- [13] THOMAS A L. Industry Evaluation of Low Global Warming Potential Refrigerant HFO-1234yf [R]. [S.l.]: SAE International, 2009.
- [14] 周子成.一种在汽车空调系统中使用的新制冷剂——HFO-1234yf [J].制冷,2010,29(4):30-40.
- [15] ESAKI T, SUGAI Y. Evaluation of Adsorption Characteristics of Hfo-1234yf Refrigerant With Different Adsorbents [J]. International Journal of Ambient Energy, 2024, 45(1):2315486.
- [16] MALEY M D. Process for Preparing 2,3,3,3- tetrafluoropropene: US2931840[P]. 1960-04-05.
- [17] RAUSCH D A. Preparation of 2,3,3,3- tetrafluoropropene: US 2996555[P]. 1961-08-15.
- [18] ROBERT P. Process for Fluorinating Aliphatic Halohydrocarbons with Chromium Floride Catalyst and Process for Preparing the Catalyst :US 2996555[P]. 1956-05-15.
- [19] 吉川悟.1,3,3,3-テトラフルオロプロペンの製造法:JP 10-007605[P].1999-01-13.
- [20] RAO V N M, SIEVERTA C. Process for Producing 2,3,3,3- tetrafluoropropene: WO2008/060614[P].2008-05-22.
- [21] NAPPA M J, RAO V N M. Process for the Manufacture of 1,1,1,2, 3,-pentafluoropropane: US5396000[P]. 1995-03-07.
- [22] NAPPA M J, RAO V N M, SIEVERTA C. Processes for producing and Compositions Comprising 2,3,3,3- tetrafluoropropene and/or 1,2,3,3- tetrafluoropropene :WO2008054780[P].2008-05-08.
- [23] CHIU Y. Process for the Manufacture of Fluorinated Olefins: US 2009234165[P]. 2009-09-17.
- [24] MICHAEL V D P. Process for the Preparation of 2,3,3, 3-tetrafluoropropene (HFO-1234yf) : US8071826B2 [P]. 2011-12-06.
- [25] TAKAHASHI K. Process for Preparing 2,3,3,3- tetrafluoropropene: US 8420873[P].2013-04-16.
- [26] NOSE M.Process for Preparing 2,3,3,3- tetrafluoropropene: US2014/0121424[P]. 2014-05-01.
- [27] YANG G. Method for Preparing 2,3,3,3- tetrafluoropropene: US 9115042B2[P].2015-08-25.
- [28] KOPKALLI H. Method for Dehydrochlorination of HCFC-244bb to Manufacture HFO-1234yf:US 2023 /0123085[P]. 2023-04-20.