

新型制冷剂——HFO-1234 ze和 HFO-1234 yf

杨刚* 杨会娥 李惠黎 柴华 曾昌华
(中化近代环保化工(西安)有限公司, 陕西 西安 710201)

摘要: 作为制冷剂, HFC-134a的淘汰已经进入了倒计时, 四氟丙烯 HFO-1234 ze和 HFO-1234 yf作为其替代品已经脱颖而出。介绍了 HFO-1234 ze和 HFO-1234 yf的物理性能、制冷效率、可燃性、换热性质、互溶性、材料相容性、用途以及合成研究进展。

关键词: 制冷剂; 四氟丙烯; HFO-1234 ze; HFO-1234 yf

HFC-134a ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, 1, 1, 1, 2-四氟乙烷) 作为目前车用空调最广泛的制冷剂还可应用于发泡、灭火、气溶胶和清洗等行业^[1~3]。虽然其臭氧消耗潜值 (ODP) 为零, 但它的温室效应潜值 (GWP) 高和在大气中停留时间长, 大量使用会引起全球气候变暖。而且 HFC-134a 分子中含有 CF_3 基团, 在大气中解离后易与 OH 自由基或臭氧反应形成对生态系统危害严重的三氟乙酸^[4]。所以, 根据欧盟的 F-gas 法规, 即从 2011 年 1 月 1 日起禁止 GWP 大于 150 的含氟气体用于新车型的汽车空调器中; 从 2017 年 1 月 1 日起, 禁止 GWP 大于 150 的含氟气体用于所有新出厂的汽车空调器中; 美国也要求从 2008 年开始逐步淘汰汽车用 HFC-134a 冷媒。

1, 3, 3, 3-四氟丙烯 ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$, 1, 3, 3, 3-Tetrafluoropropene, 简称: HFO-1234 ze) 和 2, 3, 3, 3-四氟丙烯 ($\text{F}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, 2, 3, 3, 3-Tetrafluoropropene, 简称: HFO-1234 yf) 被认为是可替代 HFC-134a 的新一代制冷剂^[5~8]。

虽然国际上 HFC-134a 替代工作早已成为了热点, 但在国内几乎未见这方面的研究报道。本文主要就 HFO-1234 ze 和 HFO-1234 yf 的性质及最新研究进展作一介绍, 以供这方面的研究作一借鉴。

1 HFO-1234 ze 和 HFO-1234 yf 的性质

1.1 HFO-1234 ze 和 HFO-1234 yf 的物理常数

HFO-1234 ze 分子式 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 分子量

114 沸点 Z 型 -19°C , E 型 9°C , 无毒, 不燃, ODP 为零, GWP 低, 且大气停留时间短, 化学性能稳定^[9]。

HFO-1234 yf 分子式 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 分子量 114 沸点 -29°C , 无毒, 不燃, ODP 为零, GWP = 4 (HFC-134a 的 GWP = 1 300), 大气停留时间只有 11 天, 化学性能稳定^[10]。

表 1 常见制冷剂替代品的 ODP 值、GWP 值和大气停留时间

名称	HFC-22	HFC-32	HFC-125	HFC-134a	HFO-1234 ze	HFO-1234 yf
ODP (CFC-11=1)	0.055	0	0	0	0	0
GWP ($\text{CO}_2=1$)	1 700	650	2 800	1 200	6	4
大气寿命/年	11.8	6	33	44	18 (day)	11 (day)

从表 1 可以看出, HFO-1234 ze 和 HFO-1234 yf 的 GWP 值和大气停留时间相对于其他现在使用的制冷剂具有明显的环境优势。其大气停留时间也大大缩短。

1.2 制冷效率

COP (性能系数) 是一普遍接受的制冷剂性能指标, 尤其适用于表示一制冷剂在一包括制冷剂蒸发或冷凝的加热或冷却循环中的相对热力学效率。在制冷过程中, 该术语表示有效制冷量与压缩机在压缩气体时所施加能量的比值, 即热泵系统所能实现的制冷量 (制热量) 和输入功率的比值。在相同

的工况下,其比值越大说明这个热泵系统的效率越高越节能。HFC-134^a作为现在最重要的制冷剂,其出口温度为79.5℃,基于其COP值为1.00,容量值为1.00,将HFO-1234^{ze}和HFO-1234^{yf}相对于HFC-134^a的制冷性能比较^[1],如表2所示:

表2 HFO-1234^{ze}和HFO-1234^{yf}相对于HFC-134^a的制冷性能比较

名称	相对COP	出口温度/℃
HFO-1225 ^{ye}	1.02	70
Z-HFO-1234 ^{ze}	1.04	73.9
E-HFO-1234 ^{ze}	1.13	68.3
HFO-1234 ^{yf}	0.98	75.6

注: HFO-1225^{ye}分子式为 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$, 名称1,2,3,3-五氟丙烯。

从上表可看出, Z-HFO-1234^{ze}、E-HFO-1234^{ze}与HFC-134^a比较具有较好的能量效果(1.04、1.13与1.00比较),而HFO-1234^{yf}的能量效果则稍低于HFC-134^a。根据压缩机的出口温度比较,可以看出HFO-1225^{ye}、HFO-1234^{ze}和HFO-1234^{yf}相对于HFC-134^a都具有较低的出口温度(75.6℃、73.9℃、68.3℃和79.5℃比较),这样能大大降低设备的损耗,减少设备的维修问题。

1.3 可燃性与毒性

ASHRAE标准用毒性和可燃性表示制冷剂安全级别的两个关键因素。在ASHRAE标准34中将HFO-1234^{ze}列为A1类,即为低毒不可燃物质。HFO-1234^{ze}等由于不燃、无闪点,常被添加到如环氧乙烷、可燃性氢氟碳化物和碳氢化合物(包括HFC-152^a、HFC-143^a、HFC-32、丙烷、乙烷、辛烷等)中,用来降低这些流体的可燃性。添加HFO-1234^{ze}后的大多数可燃性流体通过标准常规测试方法(如ASTM E-681等)表现为不可燃。也因此HFO-1234^{ze}可作灭火剂使用。

HFO-1234^{yf}的可燃性与毒性在SAE International实验室(全球权威独立实验室)进行了广泛的测试,测试界结果表明, HFO-1234^{yf}在汽车遇到碰撞事故引起燃烧的时候,产生的有害物质HF的量与HFC-134^a相当。而且在候选物中, HFO-1234^{yf}的可燃性最小,因此,在汽车空调中,可以用HFO-1234^{yf}来代替HFC-134^a。在以后新出厂的汽车中,用ISO标志以示区别^[12]。而杜邦与霍尼

韦尔联合实验室从急性致死、心敏、13周吸入量、发育、致突变性、致癌性、环境影响7个方面的毒性检测结果来看,其各项指标都优于HFC-134^a,所以,其认为HFO-1234^{yf}对人类和环境是安全的^[10]。

1.4 互溶性

在压缩机中,制冷剂经常与润滑油混合使用。所以,好的制冷剂必须与润滑油有良好的互溶性。但HFC-134^a与许多原来CFC-12使用的润滑油不互溶,给其使用造成了很大不便。HFO-1234^{ze}与质量百分比为5%、20%、50%的矿物油(C3)、烷基苯、聚烯醇油、改性聚烯醇油、乙烯醚油、聚亚烷基二醇(PAG)、多元醇酯(POE)等常见润滑油分别组合相混合,气浴环境温度(-50~70℃)范围内进行观察^[10],均未见分层,说明其相溶性较好。

1.5 材料相容性

制冷剂是否和制冷回路中的其他物质起反应,在实际应用时是非常重要的,关系到设备能否长久稳定的运行。在室温下进行了HFO-1234^{ze}与橡胶、塑料等弹性体的相容性试验,结果表明, HFO-1234^{ze}与大多数橡胶塑料等材料不发生化学反应、溶解、变形。相容性较好的有:丁腈橡胶、丁基橡胶、硅橡胶、天然橡胶、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、尼龙、ABS等。与氟橡胶、聚硫橡胶、丙烯酸树脂等不相容^[4]。

杜邦与霍尼韦尔实验室检测结果表明, HFO-1234^{yf}与聚氨酯、尼龙、环氧树脂、聚乙烯、聚酰亚胺等材料相容性较好,相容性与HFC-134^a相当。与氯丁橡胶、氢化丁腈橡胶、丁腈橡胶、三元乙丙橡胶、丁基橡胶相容性较好,但与硅橡胶相容性较差^[10]。

2 HFO-1234^{yf}和HFO-1234^{ze}的用途

HFO-1234^{ze}被认为作为最有潜力替代HFC-134^a的替代品之一。但其大多以混合工质使用。例如, HFO-1234^{ze}/HFC-134^a混合,当其比例为48.95% : 51.05%时,可以得到共沸点为-23.998℃的混合工质。HFO-1234^{ze}/HFC-125混合,当其比例为43.03% : 56.97%时,可以得到共沸点为-42.513℃的混合工质。HFO-1234^{ze}/HFC-152^a混合,当其比例为29.41% : 70.59%时,可以得到共沸点为-23.797℃的混合工质。HFO-1234^{ze}/HFC-227^{ca}混合,当其比例为46.56%

53.44%时,可以得到共沸点为 -18.055°C 的混合工质^[13]。HFO-1234ze/CF₃混合,当其比例为42.43%:57.57%时,可以得到共沸点为 -23.740°C 的混合工质^[14]。

另外它还广泛被用作发泡剂、气溶胶喷射剂、溶剂等。此外,HFO-1234ze还是合成具有高热稳定性、高弹性热弹性橡胶材料的聚合单体,对芳烃和脂肪族具有化学惰性、易硫化,可作镀膜材料,耐高温耐酸绝热材料,广泛应用于消防、航天、航空等领域^[15]。HFO-1234ze也是性能良好的清洗剂,常被用来清洗一些大规模的生产装配线;此外HFO-1234ze还可以与常用的化学消毒剂如环氧乙烷、甲醛、过氧化氢、臭氧等组合,作为某些不耐高温的如医学塑料物品、电子元件等特殊材料的消毒剂等^[16]。

HFO-1234y在20世纪50年代开始主要用作氟树脂和氟橡胶的聚合单体和共聚单体。从20世纪80年代开始,大金公司对其进行了深化,也主要是用作聚合单体^[17]。2002年后,杜邦和霍尼韦尔主要对寻找HFC-134a的替代品进行了研究,把它当作制冷剂对其进行了深入研究。遂于2006年杜邦和霍尼韦尔相继宣布开发成功了一种GWP低于150能够替代HFC-134a用于空调的制冷剂,杜邦将四氟丙烯与五氟丙烯混合组成类共沸混合物,可以用作汽车空调和热泵体系、固定空调和制冷系统的制冷剂、发泡剂、推进剂和灭菌剂^[18-19]。

3 HFC-1234ze和HFO-1234y的合成研究进展

3.1 HFO-1234ze的制备进展

HFO-1234ze在20世纪50年代最初是由1,1,1-三氟-2-丙炔与AHF气相加成制得^[20],但过程使用的原料1,1,1-三氟-2-丙炔价格较高,无法实现工业化。Yoshikawa S, Tamai R, Hibino Y, Cheminal B, Lacroix E等^[21-23]通过1-氯-3,3,3-三氟丙烯(HFC-1233zd)为原料合成HFC-1234ze进行了研究,该方法第一步是HFC-1233zd和AHF反应生成1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷(HFC-244fa)和1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)的混合物,氟化催化剂为将Cr, Ti, Al, Mn, Ni

和Co等金属卤化物通过浸渍法负载在活性炭上的催化剂,投料摩尔比 $n(\text{AHF}):n(\text{HFC-1233zd})=10\sim10.6:1$,反应温度优选 $370\sim400^{\circ}\text{C}$ 。第二步是HFC-244fa和HFC-245fa在氢氧化钾或氢氧化钠的溶液中脱氟化氢,生成HFO-1234ze,该过程最高转化率94.5%,选择性达98.5%。该方法产率较高但是原料价格较贵,特别在第二步,工艺复杂,不利于工业化。Michael V D P, Hsueh S T, Robert C J^[24-25]等直接以HFC-244fa为原料,脱氟化氢得到HFO-1234ze,此过程单程转化率可达95%,选择性可达98%。王博、吕剑^[26-32]等以HFC-245fa为原料,采用高温气相法脱氟化氢制备HFO-1234ze进行了大量的研究,单程转化率最高达到92.4%,选择性达到97.45%。但由于HFC-245fa市场偏高,工业化应用还存在一定的困难。吕剑、王博^[33-34]等还研究了直接以1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-240fa)为原料,经过两步制备HFO-1234ze的过程,第一步HFC-240fa和氟化氢先生成1-氯-3,3,3-三氟丙烯(HFC-1233zd),然后再用氟化催化剂氟化生成HFO-1234ze,但此过程HFO-1234ze选择性较差,最高只有19.7%。Sad P M, Hsueh S T, Sud P M, Haridasan K N^[35-36]等研究了以1-氯-2-氟乙烯与卤代甲烷为原料,通过调聚、氟化两步得到HFO-1234ze,但该方法合成工艺复杂,催化剂昂贵,而且易结焦失活,而且副产物多,转化率低。Sud P M, Haridasan K N, Tung H S^[37-38]等以3,3,3-三氟丙烯(HFC-1243)为原料,与BF₃反应,通过FeCl₃和SbCl₅在蒙乃尔合金反应器中 $-60\sim-30^{\circ}\text{C}$ 反应1h用CH₂Cl₂萃取得到55%的CF₃CHBrCH₂F,然后在 525°C 接触20~30s,通过装有活性炭的催化剂床层脱一分子溴化氢得到总收率为52%的HFO-1234ze,该过程同样存在原料CF₃CH=CHF市场价值昂贵,而且氟素互化物不稳定,不易控制,难以实现工业化的缺点。Sud P M, Haridasan K N又研究了以二氟卡宾和偏二氟乙烯单体制备HFO-1234ze,但该过程收率只有15%。Yoshikawa S, Satoshi Tamai R, Yoichi^[39]等报道了用CCl₃CH₂CHCl₂与HF在Cr₂O₃/C存在下, 400°C 反应3h,转化率可达28.8%。

3.2 HFO-1234y的制备进展

在20世纪60年代Marquis David M^[40]通过一氯甲烷和四氟乙烯为原料制备HFO-1234yf,此过

程反应温度高达 700 ~ 950 °C, 而转化率只有 14. 8%。大金公司^[41]曾分别以 2, 3, 3, 3-四氟丙酸-1-氯甲酯、2, 2, 3, 3-四氟丙醇为原料制备过 HFO-1234^{yf}, 转化率可达 25%, 选择性达到 70%。21 世纪后杜邦与霍尼韦尔公司探索用其代替 HFC-134^a, 加快了对其研发过程, 并取得了巨大的进步。杜邦的 Nappa Marjō J RAQ, U N Mallikarjuna 等开发了以 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 为原料, 经过氟化、氢化还原和脱氟化氢三步联产制备 HFO-1234^{yf} 和 HFO-1234^{ze} 的过程。

随后, 杜邦公司又研究了以 HFC-236^{ea} 和 HFC-245^{cb} 为原料脱氟化氢制备 HFO-1234^{yf} 的过程, 此过程在惰性气体中反应。杜邦公司在 2008 年又发表了以 1-氯-2, 2, 3, 3-五氟丙烷 (HFC-235^{cb})^[42]、1, 1-二氯-2, 2, 3, 3-五氟丙烷 (HCFC-225^{ca})^[43]、1, 1-三氯-2, 2, 3, 3-五氟丙烷 (CFC-215^{cb})^[44] 为原料制备 HFO-1234^{yf} 的系列过程, 这几个反应的第一步都是在催化剂 Pd 的存在下加氢生成 1, 1, 1, 2, 2-五氟丙烷 (HFC-245^{cb}), 然后 HFC-245^{cb} 在惰性气体氛围中高温脱去一分子氟化氢, 得到 HFO-1234^{yf}。而霍尼韦尔则研究了以 $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{C}$ ^[45]、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHC}_2\text{H}_5$ ^[46] 为原料, 制备 HFO-1234^{yf} 的过程, 其中以 $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{C}$ 的制备过程具有较大的商业价值, 该过程为 $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{C}$ 先与 HF 生成 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$, 然后其在 C_2F_6 、 FeCl_3 /C 催化剂存在下与 HF 加成生成 $\text{CF}_3\text{CFCCH}_3$ (HCFC-244), 最后 HCFC-244 脱一分子 HCl 生成 HFO-1234^{yf}, 经过蒸馏后, HFO-1234^{yf} 纯度可达 95%。另外, Banks R, Eriç Barby Michael G 等^[47]甚至介绍了一种用 $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COMe}$ 和 SF_6 在 HF 存在下制备 HFO-1234^{yf} 的过程, 该过程因为使用的原料 $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COMe}$ 价格昂贵, 意义不大。另外, 霍尼韦尔公司的 MA JING JI VAN DER PUY^[48] 还提出了以 $\text{CCl}_2=\text{CFCH}_2\text{C}$ 为原料, 通过 C_2F_6 催化剂一步反应可以得到 HFO-1234^{yf}。但在该过程中, 其只是在实验室得到了一个初步的结果, 并未给出转化率与收率的数据。

杜邦公司和霍尼韦尔两大巨头在 2008 年同时发表了一系列采用共沸物提纯 HFO-1234^{yf} 的过程^[49-51], 其基本思路为将 HF、HFO-1234^{yf} 和未反应完的原料如 HFC-245^{cb} 等引入蒸馏塔, HF 和

HFO-1234^{yf} 可以共沸从塔顶采出, 采出的混合物再经过一个精馏分离塔, 变压蒸馏即可从塔顶得到 HFO-1234^{yf}。

4 结论

在对 HFC-134^a 的温室效应达成共识后, 欧盟终于于 2006 年推出 F-gas 法规, 即从 2011 年 1 月 1 日起禁止 GWP 大于 150 的含氟气体用于新车型的汽车空调器中; 从 2017 年 1 月 1 日起, 禁止 GWP 大于 150 的含氟气体用于所有新出厂的汽车空调器中; 从 2008 年 6 月起禁止 GWP 大于 150 的含氟气体用于单组分发泡剂; 从 2008 年 7 月 4 日起禁止 GWP 大于 150 的含氟气体用于聚氨酯发泡。杜邦与霍尼韦尔两大巨头在曾经寻找 HFC-134^a 的替代物上做了大量的工作, 并已在世界的主要汽车厂家开始认证工作。但在国内, 对于 HFO-1234^{ze} 和 HFO-1234^{yf} 的研究进展缓慢, 并没有工业化的产品问世, 相对的报道也较少。而从现有的报道来看, 杜邦公司从 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 出发制备 HFO-1234^{yf}, 霍尼韦尔公司从 $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{C}$ 出发制备 HFO-1234^{yf}, 两者都具有较高的商业价值。

参考文献

- 1 Lu R, I Yang H E, Chen S K, et al. Synthesis of HFC-134a over CF_3/AlF_3 catalysts [J]. Catal Lett 1996 41 (3/4): 221~224
- 2 吕剑, 石磊, 李惠黎, 等. 合成 CFC-12 替代品 HFC-134a 的 CF_3/AlF_3 催化剂的研究 V. CF_3 与 AlF_3 的相互作用 [J]. 高等学校化学学报, 1998 19 (10): 1667~1679
- 3 蒙特利尔协议书 [Z]. 1987
- 4 Rajiv R S, Hang T P, David P W, et al. Compositions containing fluorine substituted olefins [P]. US 20040119047, 2004-06-24
- 5 Rajiv R S, Hang T P, David P W, et al. Azeotrope-like compositions of tetrafluoropropene and trifluoromethane [P]. US 6 969 701, 2005-11-29
- 6 Nappa Marjō J RAQ, U N Mallikarjuna (Dupont). Processes for producing 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene and 1, 2, 3, 3-tetrafluoropropene [P]. WO2008054779 A1, 2008-5-8
- 7 Nappa Marjō J RAQ, U N Mallikarjuna (Dupont). Processes for producing 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene and 1, 2, 3, 3-tetrafluoropropene [P]. WO2008054778 A2, 2008-5-8

- 8 Nappa Mario J RAQ U N Mallikarjuna(Dupont). Processes for producing 2, 3, 3- tetrafluoropropene and 1, 2, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. WO2008054780 A2. 2008-5-8
- 9 SadiPM, Hsueh ST, MichaelVD P. Processes for synthesis of 1, 3, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. US20050245773. 2005-11-03
- 10 Honeywell/ DuPont Joint Collaboration. HFO- 1234yf A Low GWP Refrigerant For MAC. The miracles of science. 2007-11-29
- 11 拉吉夫. R辛格, 汉. T范, 戴维. P威尔逊等. 含有氟取代烯烃的组合物[P]. CN1 732 243. 2006
- 12 SAE International. Industry Evaluation of low global warming potential refrigerant HFO- 1234yf R]. 2007
- 13 Singh rajiv [US]; Pham hang[US]. Azeotrope- like compositions of tetrafluoropropene and hydrofluorocarbons[P]. US200830876 3 (A). 2008-12-18
- 14 R. R. 辛, H. T. 范. 四氟丙烯和三氟碘甲烷的类共沸组合物[P]. CN1969028. 2007-05-23
- 15 陈科锋, 苏利红. 1, 1, 1, 3-四氟丙烯合成方法研究综述[R]. 2008中国氟化工生产与应用技术研讨会, 2008-9-17: 49~52
- 16 王博, 张伟, 吕剑. 新型制冷剂 HFO- 1234yf J. 化工新材料, 2008(2): 10~12
- 17 Furuoka Yasuhisa Yamana Masayuki Honda Tsuneyoshi Production of 2, 3, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. JP 63211245 (A). 1988-09-02
- 18 R. H. 托马斯, H. T. 范, 等. 四氟丙烯和五氟丙烯类共沸组合物[P]. CN1977023. 2007-6-6.
- 19 R. H. 托马斯, H. T. 范, 等. 四氟丙烯和三氟碘甲烷的类共沸组合物[P]. CN20058001919. 2. 2007-5-23
- 20 Haszeldine R N. Reactions of fluorocarbon radicals Part VII Addition to trifluoromethyl- substituted acetylenes[J]. J Chem Soc. 1953. 3490~3497.
- 21 Yoshikawa S Tamai R Hibino Y. Production of 1, 3, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. JP 10007604 [P]. 1998-01-13
- 22 Yamamoto A, Shibata N, Nakada T, et al. Process for producing 1, 1, 3, 3- Pentafluoropropane[P]. US6 472 573[P]. 2002-10-29
- 23 Chénail B Lacroix E Janiz A. Process for the preparation of 1, 1, 1, 2- tetrafluoroethane[P]. EP 486 333[P]. 1992-05-02
- 24 Hsueh ST, Robert C J, Daniel CM. Process for the manufacture of 1, 3, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. US 20050020862 [P]. 2005-01-27
- 25 George B F, Bartlesville Okla Fluorocompound preparation. US4 086 407[P]. 1978-04-25
- 26 唐. HS默克尔. DC 约翰逊 R C. 1, 3, 3, 3-四氟丙烯的制备方法. CN 1852880A[P]. 2006-10-25
- 27 Nair H K, Pu YM V D, Nalwa J D, et al. Process for producing fluorolefins[P]. US6548719 [P]. 2003-04-15
- 28 Yoshikawa S, Tamai R, Hibino Y. Production of 1, 3, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. JP 10007605[P]. 1998-01-13
- 29 Yoshikawa S, Kameda S. Production of 1, 3, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. JP 11 140002[P]. 1999-05-25
- 30 Maher Y E, Paul D F. 1, 2, 3, 4-ze preparation[P]. US 6124510 [P]. 2000-09-26
- 31 MichaelVD P. Fluorinated propenes from pentafluoropropane[P]. US5986151 [P]. 1999-11-16
- 32 Hsueh ST, Robert C J, Daniel CM. Process for the manufacture of 1, 3, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. US 20050020862 [P]. 2005-01-27
- 33 吕剑, 张伟, 王博, 等. 1, 3, 3, 3-四氟丙烯的制备方法[P]. CN 200710090535. 2 [P]. 2007-4-11.
- 34 吕剑, 王博, 张伟, 等. 1, 1, 1, 3-四氟丙烯的制备方法[P]. CN 200810000765 X [P]. 2008-1-16
- 35 SadiPM, Hsueh ST, MichaelVD P. Processes for synthesis of 1, 3, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. US 20050245773 [P]. 2005-11-3
- 36 SadiPM, Haridasan K N, Hsueh ST, et al. Processes for synthesis of 1, 3, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. US 20050245774 [P]. 2005-11-0
- 37 SadiPM, Haridasan K N, Hsueh ST, et al. Processes for synthesis of 1, 3, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. US2006030744 [P]. 2006-02-09
- 38 Tung H S, Nair H K, Mukhopadhyay SM, et al. Processes for synthesis of 1, 3, 3, 3- tetrafluoropropene and 2, 3, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. WO 2005108334 [P]. 2005-04-29
- 39 Yoshikawa S, Satoshi Tamai R, Yoichi Hibino et al. Preparation of 1, 3, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. JP 10007605 A2. 1998-1-13
- 40 Marquis david M(Dupont). Preparation of 2, 3, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. CA690037. 1964-07-07
- 41 陈科锋, 苏利红. 2, 3, 3, 3-四氟丙烯合成方法研究综述[J]. 2008中国氟化工生产与应用技术研讨会, 2008-9-17: 53~57.
- 42 Nappa Mario J RAQ U N Mallikarjuna (Dupont). Processes for producing 2, 3, 3, 3- tetrafluoropropene and 1, 2, 3, 3- tetrafluoropropene[P]. WO2008 054778

段,注入压力 50~150 MPa和微调注入速率。聚合物熔体的流动速度必须稳定。模具应预热到 200~250 °C,模具中聚合物熔体的收缩率取决于壁厚和成型条件在 0.9%~1.5%变动。当熔体在任意大小的喷嘴流动时,剪切速率与聚合物熔体的运动速率成正比,也与活塞的运动速率有关。当熔体的剪切速率超过临界值时,熔体发生断裂并在表面起鳞和分层。为了防止熔体的断裂应降低熔体的流动速率并采用大口径铸口。

6 应用

FEP的应用范围和 PTFE相同,应用在电气、无线电、电子、化学工业、机械制造、制冷、医药和其他工业部门。

FEP用作薄膜印刷板、电线电缆绝缘、发电机导线绕组、电绝缘制件(薄板、棒、管、架和绝缘子)、耐腐蚀结构制品(无油润滑机械部件)、涂料

和玻璃漆布。优异的耐腐蚀性能使其应用于化工设备、热交换器、分馏塔、泵、阀、管、密封、管衬里、实验室透明器皿等。FEP挤出薄壁管用于热交换器,适用在-200~200 °C范围内加热和冷却强腐蚀性液体。

在制冷工业中使用 FEP零部件能很好地经受低温的考验, FEP的薄板用来制备气压和真空(法)制品。

FEP用作各种用途电线电缆绝缘,特别适用于电子装配电路的导线和微型电子构件。

FEP薄膜用作电容器、隔膜、化工设备的密封,在印刷工业中制印刷板、软电缆。

薄膜可以焊接,可真空加工成型,可涂金属,表面无须活化,在加热和压力下可与金属和玻璃布粘结。

FEP薄膜具有特别高的耐气体渗透性,因此被用作气体分析仪的敏感元件与被分析气体隔离的隔膜。

(上接第 20页)

- 43 Nappa Marjō J RAQ U N Mallikarjuna (Dupont). Processes for producing 2,3,3,3-tetrafluoropropene and 1,2,3,3-tetrafluoropropene [J]. WO 2008 054779 A1, 2008-5-8
- 44 Nappa Marjō J RAQ U N Mallikarjuna (Dupont). Processes for producing 2,3,3,3-tetrafluoropropene and 1,2,3,3-tetrafluoropropene [J]. WO200805 4780 A2, 2008-5-8
- 45 H° S° 唐, H° K° 奈尔, S° S° M° 穆霍帕德许亚伊, M° 范德皮伊. 1,3,3,3-四氟丙烯和 2,3,3,3-四氟丙烯的合成方法 [J]. CN197685, 2007.06.06
- 46 SudipMukhopadhyay Buffalō et al. Processes for synthesis of 1,3,3,3-tetrafluoropropene [J]. US 7 189 884, 2007-3-13
- 47 Banks R Eric Barby Michael G; et al. Preparation of 2,3,3,3-tetrafluoropropene from trifluoroacetylacetone and sulfur tetrafluoride [J]. J Fluorine Chem, 1998, 82 (2): 171~174
- 48 Ma Jing Ji Van der puy. Method for production 2,3,3,3-Tetrafluoropropene [J]. US2009030245, 2009-01-29
- 49 Singh rajiv, r Pham hang t. Azeotrope-like compositions of tetrafluoropropene and hydrofluorocarbon [J]. US 2008 308 763, 2008-12-18
- 50 Bowman jin m William s David J. Azeotrope-like compositions of tetrafluoropropene and alcohols [J]. WO2008130919, 2008-10-30
- 51 Miller ralph newton nappa marjō joseph. Azeotrope compositions comprising 2,3,3,3-tetrafluoropropene and hydrogen fluoride and uses thereof [J]. KR20080066837, 2008-07-16