

合成偏氟乙烯和含氟丙烯的催化剂及应用研究进展

郑治文^{1,2}, 张荣慧^{1,2}, 王来来^{1*}, 谢文健³

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100039; 3. 江苏理文化工有限公司, 江苏 常熟 215536)

摘要: 由于含氟烯烃在自然界易降解、对臭氧层破坏力小、对环境友好的特性, 近年来在科研和工业领域得到广泛关注. 偏氟乙烯(VDF)和含氟丙烯是重要的含氟烯烃, 主要用于合成氟弹性体高分子功能材料的单体和含氟树脂等. 我们参照偏氟乙烯的合成发展史, 主要介绍了通过催化, 热裂解和共裂解方法合成偏氟乙烯过程中使用的催化剂类型、工艺条件和结果对比, 综述了近年来偏氟乙烯的主要合成方法, 并介绍了通过直接催化氟化法合成含氟丙烯的工艺技术及其可能机理研究进展.

关键词: 偏氟乙烯和含氟丙烯; 多相催化; 热裂解和共裂解

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

含氟烯烃(HCFC)^[1]与氟碳化合物(HF-Cs)^[2-3]的消耗臭氧潜能值(ODP)都为零, 但是含氟烯烃具有较低的温室效应潜能值(GWP), 在自然界中容易降解, 对环境友好. 偏氟乙烯(VDF)是一类重要的含氟烯烃, 主要用于合成含氟树脂和氟弹性体高分子功能材料^[4]. 从 20 世纪 70 年代开始, 聚偏氟乙烯(PVDF)逐渐被人研究和发展, 它是一类热塑性含氟聚合物功能材料, 因其含氟量和结晶度高, 具有优异的耐化学性、良好的热稳定性和较高的机械强度, 广泛应用于航天航空、建筑涂装、信息处理、医疗器械、光学仪器、核电和半导体工业等领域^[5], 全球年产能超过 4.3×10^4 t. 对于高纯度的 PVDF 树脂, 主要用于半导体工业和锂离子电池中, 用作功能性压电和热电薄膜^[6], 但是我国目前高纯度的 PVDF 树脂基本依赖进口^[7]. VDF 是合成 PVDF 的最主要单体之一, 见诸报道的合成 VDF 的方法较多, 主要有含氟化合物的热裂解、共裂解和烷烃的直接氟化等^[8].

1901 年, Swarts 在比利时皇家学院公报上首次报道了 VDF 的合成, 由 1,1-二氟-2-溴乙烷与戊酸钠反应, 脱溴化氢, 合成 VDF. 在之后将近半个世纪内, VDF 并没有被当作一种重要的化学产品, 它的合成工作几乎没有得到进展. 直到 1946 年, 美国

杜邦公司(DuPont)采用二氟二氯乙烷加热裂解, 脱氯化氢, 合成 VDF^[9]. 之后, VDF 被广泛研究, 经过 70 多年的发展, VDF 合成已经实现工业化, 如美国阿托菲纳公司(Atofina)和苏威(Solvay Solexis)等公司都建有数千吨级 1,1,1-二氟一氯乙烷(142 b)热裂解合成 VDF 装置. 相比而言, 国内关于 VDF 合成工艺和催化剂制备技术发展相对缓慢, 上海三爱富新材料股份有限公司、晨光化工研究院、浙江省化工科技集团公司等单位建有百吨级至近千吨级规模的生产装置, 使用的工艺路线均为先将 1,1-二氟乙烷(152 a)经光氯化合成, 或通过偏氯乙烯(VDC)与 HF 反应合成 1,1,1-二氟一氯乙烷(142 b), 再将 142 b 脱 HCl 合成 VDF^[10-11].

近年来随着含氟材料的广泛应用, 氟聚合物工业发展较快, 对 VDF、六氟丙烯(HFP)等单体的需求日益增加. 然而目前工业上应用最广泛的技术是通过 142 b 热裂解脱 HCl 合成 VDF, 尽管该合成路线具有原料廉价易得、转化率高、VDF 选择性高、副产物少等优点, 但是采用电石法合成乙炔, 再经二步反应合成 142 b, 该工艺路线长、能耗高, 产生的废电石渣难处理, 因严重污染环境等问题而面临淘汰, 国内企业急需结构转型. 为缩短我国与国外的差距, 满足国内对 VDF 日益增长的需求, 降低环

收稿日期: 2019-03-22; **修回日期:** 2019-04-23.

基金项目: 甘肃省重点研发计划-工业类(18YF1GA124) (Key Research Program of Science and Technology Project of Gansu Province (18YF1GA124)).

作者简介: 郑治文(1994-), 男, 硕士研究生 (Zheng Zhiwen(1994-), Male, Master degree candidate).

* 通讯联系人, Tel:0931-4968161; e-mail: wll@licp.cas.cn.

境污染, 创新提高 VDF 及含氟丙烯合成技术已刻不容缓.

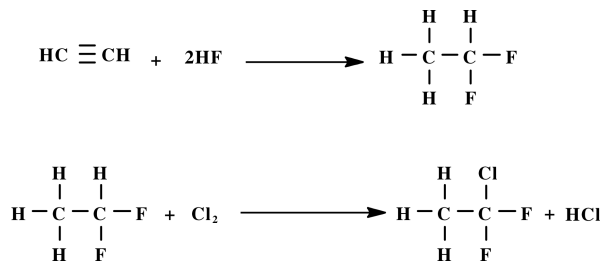
国内外已有一些文献综述有关含氟烯烃, 诸如偏氟乙烯单体的物化性质、各种制备方法及其工艺特点和官能化芳香炔氟单体的合成方法^[11], 我们在上述文献基础上, 主要综述偏氟乙烯的催化合成技术如热裂解、直接氟化、共裂解等的进展, 同时介绍近年来含氟丙烯的直接催化氟化合成及其机理研究进展.

1 VDF 的合成方法

1.1 热裂解脱 HCl 合成 VDF

文献报道 1,1-二氟-1-氯乙烷 (142 b) 的主要合成方法有如下 3 种:

(1) 使用 γ - Al_2O_3 作为载体, 通过浸渍法制备负载 Bi^{3+} 含量 5% (重量百分数) 和 Mn^{2+} 含量 3% (重量百分数) 的催化剂, 在 250 °C 下经 HF 预活化, 以乙炔为起始反应物, 在镍反应管中, 反应温度 230 ~ 240 °C, 与 HF 发生加氢氟化反应合成 1,1-二氟乙烷 152 a, 产率 97.4%. 再在 30 °C 下, 光氯化合成 142 b, 产率 94.1% (图式 1)^[12].



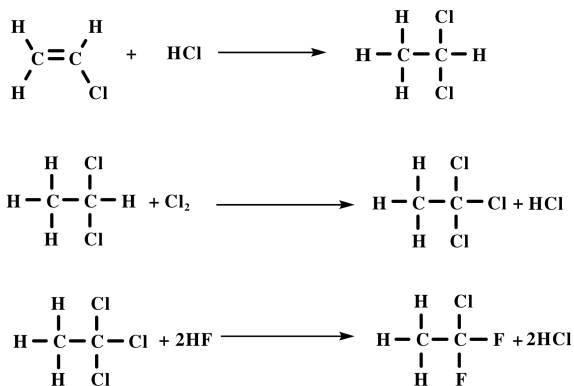
图式 1 以乙炔为反应物合成 142 b

Scheme 1 Synthesis of 142 b with acetylene as reactant

(2) 以氯乙烯 (VC) 为反应物, 首先合成甲基氯仿 CH_3CCl_3 ; 再与无水 HF 反应, 反应温度为 36 ~ 45 °C, 反应压力 0.25 ~ 0.30 MPa, 物料配比 HF : $\text{CH}_3\text{CCl}_3 = 1 : 2$ (摩尔比), 合成 142 b (图式 2)^[13].

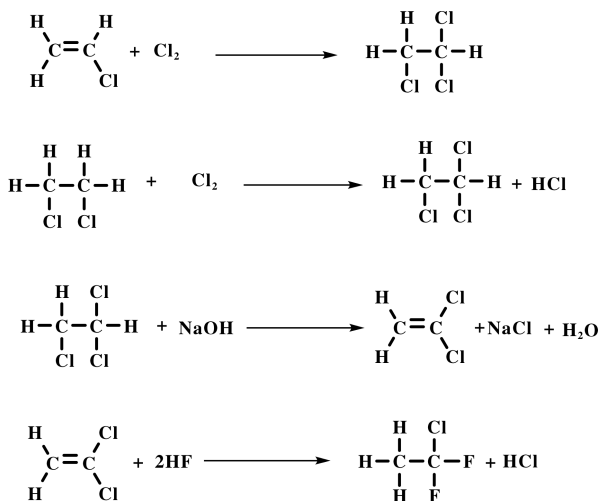
(3) 以氯乙烯 (VC) 或 1,2-二氯乙烷为反应物, 首先合成偏氯乙烯 (VDC), 再与 HF 发生加成氟化反应, 合成 142 b (图式 3)^[14].

142 b 热裂解反应合成 VDF (图式 4) 多数采用含镍的空不锈钢管, Ni 同时作为催化剂, 在 600 ~ 700 °C 下进行, 该反应对温度尤为敏感, 650 °C 以上反应可得到很高的转化率, 温度过高将明显降低 VDF 合成选择性, 形成积碳, 从而堵塞反应管, 导



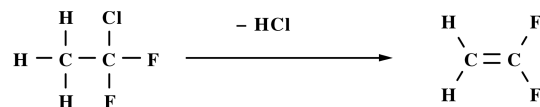
图式 2 以氯乙烯为反应物合成 142 b

Scheme 2 Synthesis of 142 b with vinyl chloride as a reactant



图式 3 以氯乙烯 (VC) 或 1,2-二氯乙烷 (EDC) 为反应物合成 142 b

Scheme 3 Synthesis of 142 b with vinyl chloride (VC) or 1,2-dichloroethane (EDC) as reactant



图式 4 142 b 热裂解脱 HCl 合成 VDF

Scheme 4 142 b thermal cracking de-HCl synthesis VDF

致连续催化合成周期短. 为了降低裂解反应温度, 人们最初在反应过程中加入少量促进剂如 CCl_4 或 Cl_2 等, 或加入稀释剂如水蒸气或二氧化碳等进行裂解. 已有文献对反应促进剂有不同的选择, 例如当加入 0.5% ~ 4% (重量百分数) 的 Cl_2 作促进剂时, 可提高 142 b 的转化率, 同时可使 VDF 的产率提高至 87.5%^[15a]; 若同时加入 CCl_4 和 Cl_2 作为促进剂, 可将 VDF 的选择性提高至 99%^[15b]. 若加入水蒸汽

作稀释剂,在镍反应管中,550℃,接触时间10 s,142 b的转化率48%,VDF收率47.95%,VDF的选择性达98%以上.若加入水蒸汽,在铜反应管中,填充镍丝,600℃,接触时间10 s,142 b的转化率88%,VDF收率86.2%^[15c-15d].同时可降低反应温度,没有观察到三卤代甲基的水解反应,只发生分子内脱除HCl合成VDF.由于该反应脱HCl的同时也有少量HF脱落,因此同时会合成如一氟一氯乙烯等副产物,它们的含量约为总量的1%~2%.若优化反应条件,则不加促进剂和稀释剂或无催化剂存在下该过程能获得很高的转化率和产率.

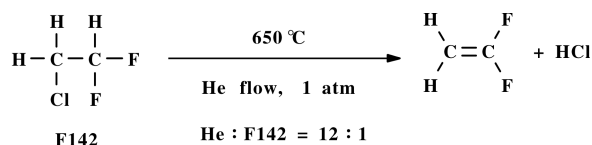
Wan等^[16]报道了采用乙二胺四乙酸(EDTA)作为螯合剂,用简便的水热法成功制备了均匀、分散的立方SrF₂微粒.他们研究了pH值,EDTA用量和水热时间等制备条件对SrF₂晶体形成的影响.将SrF₂微粒在空气中500℃下煅烧后,在350℃下,空速为600 h⁻¹,用作1-氯-1,1-二氟乙烷(142 b)热裂解合成偏氟乙烯(VDF)的催化剂.结果表明,SrF₂立方微粒表现出高催化活性,142 b的转化率为70%,VDF选择性为80%~87%.在30 h的运行时间内未观察到催化剂的显著的失活.随着反应温度升至450℃,142 b的转化率接近94%,而对VDF的选择性几乎保持不变.尽管通过常规沉淀方法制备的SrF₂催化剂也显示出高转化率,但其对VDF的选择性仅为约50%~70%.工业上合成VDF的温度为650~700℃,SrF₂催化剂提供了在低得多的温度下生产VDF的可能的途径.

Han等^[17]报道了N-掺杂有序介孔炭催化剂成功应用于142 b热裂解反应,采用介孔分子筛模板,脲和蔗糖分别为N源和C源制备催化剂,通过BET,TEM,XPS和TG表征,将其用于142 b热裂解合成VDF,裂解反应温度从600~650℃降低到400℃,空速为600 h⁻¹,得到高转化率和高选择性.该研究组又报道CaBaF₄催化剂成功应用于142 b热裂解反应^[18],该催化剂与CaF₂或BaF₂比较,获得高转化率和高选择性,裂解反应温度从650~700℃降低到350℃,裂解反应进行100 h,催化剂没有明显失活,142 b的转化率为50%.

国内工业生产VDF中,裂解后的混合物经急冷后,再经低压冷凝脱水和干燥处理,最后经多塔分步连续处理从而达到分离目标产物.周兴贵等^[19]采用二氟一氯乙烷作为原料,空管裂解或者水蒸汽稀释裂解,经前处理后,通过精馏合成偏氟乙烯单

体,精馏采用三塔装置,分别是偏氟乙烯脱轻塔脱除轻组分,偏氟乙烯精馏塔得到偏氟乙烯单体和侧线除杂塔除去杂质和高沸物,并回收偏氟乙烯单体和未参与反应的二氟一氯乙烷.

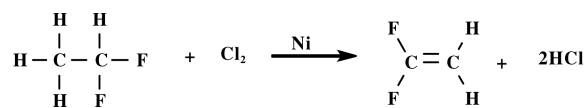
Baker等^[20]报道了使用1,1-二氟-2-氯乙烷(F142)热裂解脱HCl合成VDF(图式5).他们在He环境下(He:F142=12:1),加热至650℃,接触时间4 s,通过1,1-二氟-2-氯乙烷(F142)热裂解脱HCl合成VDF,但是他们的反应转化率只有25%,VDF的选择性只有32%.



图式5 1,1-二氟-2-氯乙烷热裂解脱HCl合成VDF
Scheme 5 Thermal decomposition of 1,1-difluoro-2-chloroethane to dehydrochlorinate to synthesize VDF

1.2 热裂解脱氢合成VDF

早期报道用152 a直接进行热裂解脱氢合成VDF的方法大多因副产物多、产率低,没有引起重视.Irving Litant等^[21a]改进了该合成方法(图式6),



图式6 1,1-二氟乙烷(152 a)与氯气反应脱氢合成VDF
Scheme 6 1,1-difluoroethane (152 a) reacts with chlorine to dehydrogenate to synthesize VDF

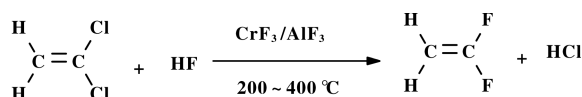
他们使用152 a(2.38 mol)与氯气(3.6 mol)在稀释剂二氟二氯甲烷(F12)(2.47 mol)存在下,在Ni管反应器中脱氢,反应温度650℃,152 a的转化率100%,VDF的收率96.5%,产率有明显的提高.Maher Yousef等报道在氧气和CO₂等共反应气体存在下,1,1-二氟乙烷:O₂:CO₂(摩尔比)=1:0.50:2.0,反应温度500℃,接触时间10 s,1,1-二氟乙烷(152 a)在催化剂Cr₂O₃/Al₂O₃作用下,转化率为98%.由于VDF和氟乙烯(VF)沸点不同(VDF为-86℃,VF为-72℃),可通过精馏的方法分离得到VDF(VF为85.8%,VDF为14.2%)^[21b,22].

152 a一步合成VDF的转化率较高,但VDF选择性相对142 b热裂解低,该工艺不是合成VDF的主要办法,若先将152 a光氯化转化成142 b再热

裂解,在技术上和经济上都较 152 a 直接脱氢优越.

1.3 通过偏氯乙烯(VDC)一步法合成 VDF

偏氯乙烯(VDC)除先氟化合成 142 b,再热裂解合成 VDF 外,VDC 直接氟化也可合成 VDF(图式 7).Kaess 等^[23]采用 CrF_3 或活性炭负载 2.9% (重量百分数) CrF_3 作为催化剂,以及主催化剂 AlF_3 ,助催化剂为 3.5% (重量百分数) 钼,锡,镧,反应温度 200~400 °C, HF / VDC (摩尔比) 大于 2, VDC 几乎完全转化, VDF 收率高达 98.2%. 当使用铬盐、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 NH_4NO_3 、 SnCl_2 、 AlF_3 等作为催化剂,或在 AlF_3 上负载 Cd、Cr、Fe、Mg、Mo、Ni、Zn 和 Zr 等金属作催化剂时,都能以高收率得到 VDF^[24].



图式 7 偏氯乙烯(VDC)直接氟化合成 VDF

Scheme 7 Direct fluorination of vinylidene chloride (VDC) to VDF

Fiske 等^[25]报道在 Al_2O_3 或活性炭上负载 AgNO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 SnCl_2 、 HgNO_3 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 、 FeCl_3 、 RuCl_3 、 ZnCl_2 、 NaCl 和 CaCl_2 , 在 275~425 °C 下用 HF 预氟化后作为催化剂, HF 气态氟化卤代烃, VDC 可直接转化为 VDF. 当使用催化剂 Cr_2O_3 (12%) / NiO (6%) / Al_2O_3 (重量百分数) 时, 415 °C, 二氯化乙烯的转化率为 61.2%, 其中 13.5% 转化为含氟化合物.

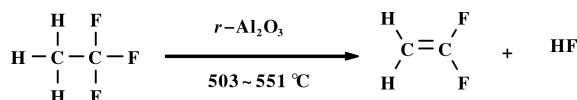
1989 年, Elsheikh 等^[26]报道 VDC 直接氟化制备 VDF. 他们采用 FeF_3 、 CoF_2 、 CrF_3 、 NiF_2 和 ZnF_2 分别与 AlF_3 组成的复合催化剂, 采用列管式固定床反应器, 在反应体系中加入 O_2 , 将摩尔比范围为 2/1~10/1 的 HF 和 VDC 混合气在 400~700 °C 下通过催化床, 接触时间控制在 8~15 s 之间. 由于使用 HF 水溶液作氟化剂时, 设备腐蚀问题较为严重, 该工艺配有多区段加热器, 气态条件下氟化, 解决了设备腐蚀的问题. 在反应过程中, 反应温度、反应物料比、催化剂种类及活化条件、 O_2 用量和停留时间对 VDC 转化率和 VDF 收率有较大的影响. 该公司通过如下过程制备无水 AlF_3 / 过渡金属氟化物复合催化剂: 在 40~45 °C 下, 将 Al_2O_3 加入到 HF 水溶液中反应制备 AlF_3 , 然后加入 Fe、Co、Cr、Ni 和 Zn 等过渡金属氯化物或硝酸盐水溶液进行氟化, 将反应生成的沉淀物质分离出来, 在 100~175 °C 下干燥; 重复以上的步骤, 将催化剂中过渡金属的含

量控制在 7.5%~10% (重量百分数); 最后将沉淀物经干磨、筛分, 制备出颗粒状复合催化剂, 粒径为 0.280~0.154 mm^[11]. 当使用 FeF_3 / AlF_3 催化剂时, 反应温度 600 °C, 接触时间 13 s, 产物中 VDF 选择性为 80%.

VDC 一步法合成 VDF 工艺简单, VDC 转化率高, VDF 收率也较高, 但制备催化剂的过程较复杂、活化时间长, 催化剂需定期再生.

1.4 热裂解脱 HF 或脱氯合成 VDF

Atochem 公司公开一条合成路线^[27], 将 143 a / HCl 混合物转化为 VDF (图式 8). 他们将 36 g



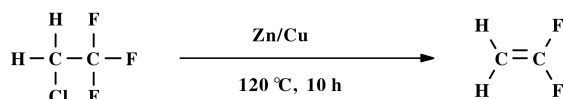
图式 8 1,1,1-三氟乙烷热裂解脱 HF 合成 VDF

Scheme 8 1,1,1-Trifluoroethane thermal cracking de-HF synthesis VDF

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 置于管状反应器中, 首先在空气气氛下 650 °C 活化, 然后在 550 °C 下采用 HF 预活化; 143 a / HCl 混合物 (30.1 : 19.9, 36.6 : 18.8; 63.8 : 30.3 (摩尔比)) 和空气或 CO_2 , 以气态连续通过管状反应器, 反应温度 503~551 °C, 反应接触时间 12~88 s, 反应在常压下进行, GC 测试结果表明, 143 a 转化率为 48.6%, VDF 选择性达到 62.3%. 当 143 a 转化率为 91.1%, VDF 产率是 32.9%. 若将纯净的 143 a 在 1200 °C 下, 在铂金管或衬白金的镍管中, 反应接触时间 0.01 s, 空速 9700 h^{-1} , 热裂解脱 HF, 143 a 的总转化率为 75.4%, 143 a 的转化率 74.0%, VDF 的选择性达 98.1%, 副产物 1.90%^[28]. 143 a 在催化剂三氟化铬存在下热裂解, 400 °C 脱除 HF, VDF 收率很低^[29]. 143 a 脱 HF 合成 VDF, 工艺简单, 催化剂不需特殊处理, 但合成反应初始物 143 a 复杂, 143 a 价格较高, 转化率和 VDF 得率不能同时兼顾, 副产物较多, 工业上用 143 a 制备 VDF 并不多见. 在 VDC 一步法制备 VDF 反应过程中, 会产生大量的 1,1,1-三氟乙烷 (143 a) 副产物.

Chen 等^[30]报道了 2-氯-1,1,1-三氟乙烷热裂解合成 VDF (图式 9). 他们使用 DMF 作为溶剂, 催化体系为: 1.5 equiv 的 Zn/10% 和 CuBr /40%, PPh_3 , 反应温度 120 °C, 反应时间 3~6 h, VDF 的收率达 99%.

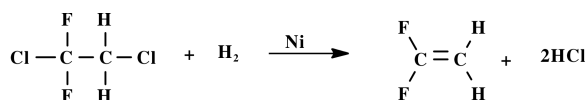
Laidler 等^[31]公开 1,2-二氯-1,1-二氟乙烷



图式 9 2-氯-1,1,1-三氟乙烷热裂解合成 VDF

Scheme 9 Synthesis of VDF by thermal cracking of 2-chloro-1,1,1-trifluoroethane

(132b) (1.0 mL, 0.010 49 mol) 溶解在钠汞齐 (100.0 g, 0.5% (重量百分数), 0.021744 mol Na) 中, 采用醇 (20 mL, 0.4916 mol) 作为氢转移试剂和蒸馏水 (8.9 mL, 0.4925 mol), 在温和条件下 (30~35 °C) 常压脱氯合成 VDF (图式 10), 产率



图式 10 1,2-二氯-1,1-二氟乙烷 (132 b) 热解脱氯合成 VDF

Scheme 10 1,2-Dichloro-1,1-difluoroethane (132 b) pyrolysis dechlorination to synthesize VDF

8.86%, 具有优异的选择性 (95.2%)。Charles B Miller 等^[32-33]以偏四氯乙烷 ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) 为反应物, 先氟化合成 1,2-二氯-1,1-二氟乙烷 (132 b), 然后在金属催化剂 Ni 存在下热裂解脱氯合成 VDF, 其合成反应条件如下: 132 b (3.3 mol) 和 H_2 (6.0 mol) 混合气体在 490~500 °C 下通过金属 Ni 催化床, 反应接触时间为 10 s, 有 43% 的 132 b 转化为 VDF。132 b 脱氯合成 VDF 工艺简单, 反应温度不高, 催化剂简单, 但 132 b 转化率较低, 对没有 132 b 原料的工厂, 需采用高毒的偏四氯乙烷制备 132 b, 不宜采用此法合成 VDF。

1.5 与甲烷共裂解合成 VDF

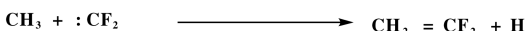
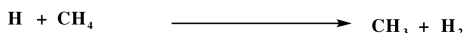
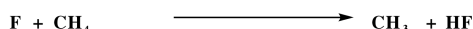
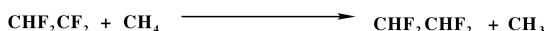
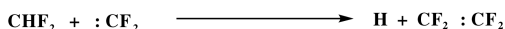
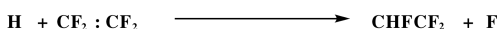
在合成制冷剂二氟二氯甲烷 (F12) 和二氟一氯甲烷 (F22) 的过程中, 会分别产生副产物三氟氯甲烷 (F13) 和三氟甲烷 (CHF_3)。若将 F12, F22, 和 F13 分别和甲烷或甲醇等进行共裂解反应, 可廉价地合成 VDF (图式 11), 但该合成方法的转化率和收率都很低, 不适于工业化生产。

Kennedy 等^[34]报道采用氧化铝管式反应器, F22 与甲烷共裂解合成 VDF, 在 400~800 °C, 常压下引入 O_2 明显增大 CH_4 的转化率, 提高 VDF 的收率, 主产物为 TFE 和 VDF, 少量副产物为 C_2HF_3 、 C_2H_2 、 CHF_3 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 、 CH_2F_2 、 C_3F_6 和 CH_3Cl , 并提出一个可能的反应机理 (图式 11)。该

Initiation



Propagation



图式 11 F22 与甲烷共裂解合成 VDF 的可能机理

Scheme 11 Possible mechanism of FDF and methane co-cracking to synthesize VDF

链引发反应为甲烷经高温热裂解得到甲基自由基和氢自由基, 然后经多个自由基反应, 得到目标产物; 他们为了验证这个可能的机理, 同时在上述氧化铝管式反应器中开展了 CH_4 的热裂解反应研究, 尽管获得低的 CH_4 转化率, 但是明显地发现形成 C_2H_6 产物, 他们认为这些表面反应引发热裂解反应。

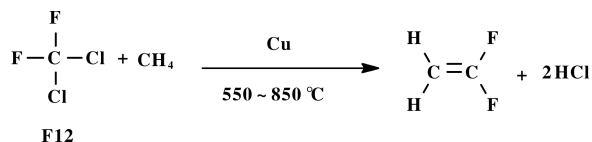
韩文锋等^[35]将廉价且需要强制处理的废弃物三氟甲烷作为原料, 在催化作用下生成具有较高附加值的偏氟乙烯, 具有较好的经济效益和社会效益。将甲烷、氧气、二氟一氯甲烷混合气或含三氟甲烷与二氟一氯甲烷的多种气体混合气进行混合后, 在温度 550~1050 °C, 总压力 1~10 bar, 空速 50~10 000 h^{-1} 的条件下进行反应, 在催化剂存在下反应生成偏氟乙烯, F22 的转化率为 96.0%, 三氟甲烷的转化率 99.0%, 甲烷转化率 99.0%, VDF 选择性为 93.0%。主催化剂为镧、铈、铈稀土金属, 载体为氧化铝、氧化镁、氧化铬、氧化锆、或石墨, 助催化剂是 Al、Fe、Zn、Mg、K、Ca、Ba、Cu (0~10% (重量百分数))。

Marquis 等^[36]报道 F22 与一氯甲烷 (CH_3Cl) 共裂解合成 VDF。反应温度 900 °C, 在 60 min 内, 31.8% 的 F22 与 18.5% 的 CH_3Cl 通过反应管, 接触时间 0.72 s, VDF 收率 60.7%, 副产物 1,1-二氟-2-氯乙烯为 1.3%。

1.6 共裂解及 F12 加氢脱氯合成 VDF

McGrew 等^[37]报道二氟二氯甲烷 (F12) 和甲烷共裂解反应合成 VDF (图式 12), 催化剂选用铜, 在

石英裂解管中, 反应物 F12/CH₄ 的摩尔比范围为 1/1~1/5, 反应温度为 550~850 °C, 反应接触时间为 1.0~3.0 s. F12 与甲烷共裂解制备 VDF 工艺简单, 但转化率和收率都较低, F12 最高转化率为 33.7%, VDF 收率最高为 19.9%.



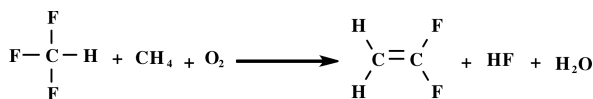
图式 12 二氟二氯甲烷 (F12) 和甲烷共裂解合成 VDF

Scheme 12 Synthesis of VDF by disulfide dichloromethane (F12) and methane co-cracking

Julie 等^[38]报道以活性炭为载体, 制备负载贵金属 Pt、Pd、Ir、Ru、Os 和 Rh 的催化剂, 将其应用于 F12 加氢脱氯反应中, 反应温度 250 °C, F12 加氢脱氯的产物发生齐聚反应合成 VDF, 稳态活性从高到低的顺序为 Pt > Pd >> Ir > Ru ≈ Os ≈ Rh. 当 F12/H₂ = 1 时, Pd/C 催化剂对产物 C₂~C₃ 烃表现出超过 75% 的选择性. 除 Pt 催化剂外, TEF 和 VDF 是主要的 C²⁺ 产物.

1.7 三氟甲烷或三氟氯甲烷 (F13) 合成 VDF

韩文峰等^[35]报道了一种将三氟甲烷与甲烷共裂解合成 VDF 的方法 (图式 13). 他们制备了一系



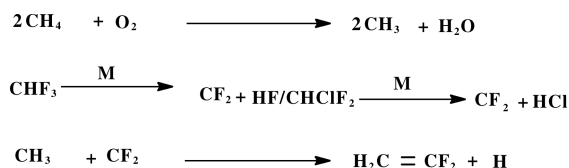
图式 13 三氟甲烷与甲烷共裂解合成 VDF

Scheme 13 Co-cracking of trifluoromethane with methane to synthesize VDF

列负载型催化剂, 主催化剂为镧、铈、铈等稀土金属, 载体为氧化铝、氧化镁、氧化铬或石墨, 助催化剂为 Al、Fe、Zn、Mg、Cu. 将三氟甲烷、甲烷和氧气的混合气体以 1 : 1 : 0.25 (摩尔比) 通入装有氧化镧催化剂的反应器, 在温度为 850 °C, 压力 2 bar, 空速 5000 h⁻¹ 的条件下反应. 三氟甲烷的转化率为 89%, 甲烷的转化率为 78%, 偏氟乙烯的选择性为 87%, 主要副产物为四氟乙烯, 其他少量副产物有乙烯、乙烷、二氟甲烷、一氟乙烯、三氟乙烯和六氟丙烯. 由于甲烷催化活化一直是个难题, 该方法为甲烷的开发利用合成 VDF 提供了可选择的方法.

催化剂的制备方法: 将 14.04 g La(NO₃)₃·6H₂O 溶于 225 mL 蒸馏水中配成溶液, 将 100 g 高比表面积 Al₂O₃ 分散在 La(NO₃)₃ 溶液中, 形成悬浊液, 向其逐滴加入 20% 的 NH₃ 水溶液, 并同时开启磁力搅拌器, 直至 pH = 9~11, 停止反应, 静止老化 12 h 后进行抽滤, 将滤饼在 100 °C 下干燥 7~10 h 后在 N₂ 气氛下 500 °C 焙烧 4 h, 得到 5.7% (重量百分数) La₂O₃/Al₂O₃ 催化剂.

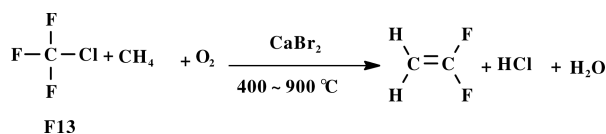
已经提出的三氟甲烷与甲烷共裂解合成 VDF 可能的反应机理如图式 14 所示, 反应同样经历了甲基自由基的生成过程:



图式 14 三氟甲烷与甲烷共裂解合成 VDF 可能的反应机理
Scheme 14 Possible reaction mechanism for the synthesis of VDF by co-cracking of trifluoromethane with methane

Olstowski 等^[39]报道预混合的 CHF₃ 和 CH₄ 气体通过镍裂解管, CHF₃ 的流速为 0.0112 m³/h, CH₄ 的流速为 0.0056 m³/h, 反应温度 700~1100 °C, 接触时间 0.1~10 s, CHF₃ 的转化率为 26%, VDF 选择性为 58%. CHF₃ 和乙烯或乙烷在上述反应条件下也能合成 VDF.

Kennedy 等^[40]报道 CClF₃ (F13) 和 CH₄ 在加入 CaBr₂ 后共裂解合成 VDF (图式 15), 反应温度 400~900 °C. 与未加入 CaBr₂ 的均相反应比较, 加入 CaBr₂ 后, 在较低温度下 CClF₃ (F13) 和 CH₄ 的转化率明显增加, 副产物 TFE 明显降低, 几乎接近零, 在 880 °C 以下, 合成 VDF 的速率明显增大. 理论和实验结果证实: CClF₃ 和 CaBr₂ 反应合成 CaF₂, 释放的活性 Br 物种选择性的形成 CBrF₃, Br、CH₄ 和 CBrF₃ 共同作用提高 VDF 的收率.



图式 15 三氟氯甲烷 (F13) 与甲烷共裂解合成 VDF

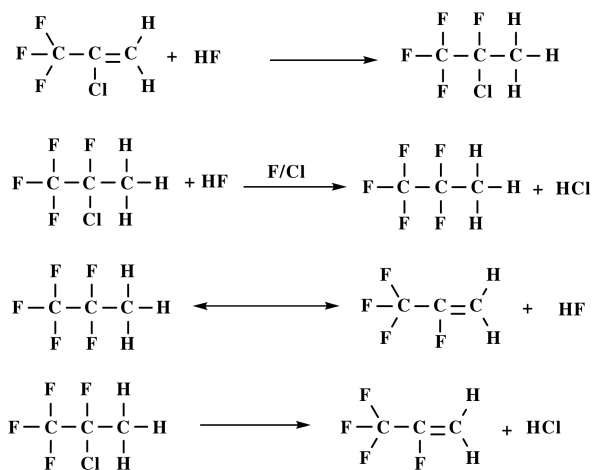
Scheme 15 Co-pyrolysis of chlorotrifluoromethane (F13) with methane to synthesize VDF

Watson 等^[41]公开 CF_3Br 与 CH_4 共裂解制备 VDF, CH_4 提供烃自由基, CF_3Br 的流量为 $0.0028 \text{ m}^3/\text{h}$, CH_4 的流量为 $0.0025 \text{ m}^3/\text{h}$, 反应物在 Ni 反应管中进行共裂解, 合成 VDF, 反应温度 700°C , 分析产物发现产物中有较多的 VDF。

除以上共裂解反应合成 VDF 外, 还有其他物质单独热裂解合成 VDF. Fozzard 等^[42]报道四氟环丁烷 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) 单独热裂解合成 VDF, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 通过四氟乙烯和乙烯共二聚合成, 它在 $500\sim 900^\circ\text{C}$ 热裂解合成 VDF, 产物中含有微量四氟乙烯和乙烯, VDF 的选择性最高为 98.7%。

2 含氟丙烯的合成方法

Luo 等^[43]报道采用沉淀法制备催化剂 Cr_2O_3 , 通过 XRD、激光拉曼、 NH_3 -TPD 和 BET 表征催化剂。研究结果表明, 提高焙烧温度, 催化剂晶粒增大, 表面酸性位减少。在 320°C , HF 气相氟化 2-氯-3,3,3-三氟丙烯合成 2,3,3,3-四氟丙烯反应中, 当催化剂焙烧温度为 500°C , 显示出最高的催化活性, 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的转化率为 63.3%, 2,3,3,3-四氟丙烯的选择性为 59.0%, 1,1,1,2,3-五氟丙烷的选择性为 38.0%。反应过程中积碳的产生是催化剂失活的主要原因。他们在上述实验数据的基础上, 提出了可能的反应途径(图式 16)。反应

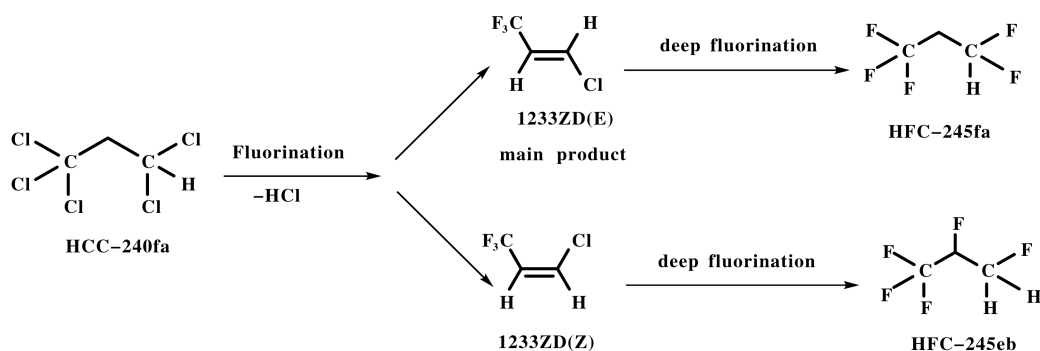


图式 16 HF 气相氟化 2-氯-3,3,3-三氟丙烯合成 2,3,3,3-四氟丙烯的可能途径

Scheme 16 Possible pathway for the synthesis of 2,3,3,3-tetrafluoropropene from HF gas phase fluorinated 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene

物首先与 HF 发生加成反应, 得到氟代和氯代饱和烷烃, 然后在 HF 气氛下发生 Cl/F 交换, 得到全氟代饱和烷烃, 再经消除反应和 Cl/F 交换, 得到目标产物。

我们课题组以 1,1,1,3,3-五氯丙烷为原料, 开展多相催化氟化合成反式 1-氯-3,3,3-三氟丙烯研究(图式 17)^[44]。以 Cr、Co、Zn、Al 的氯化物或其



图式 17 多相催化氟化合成反式 1-氯-3,3,3-三氟丙烯

Scheme 17 Heterogeneous catalytic fluorination of trans-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene

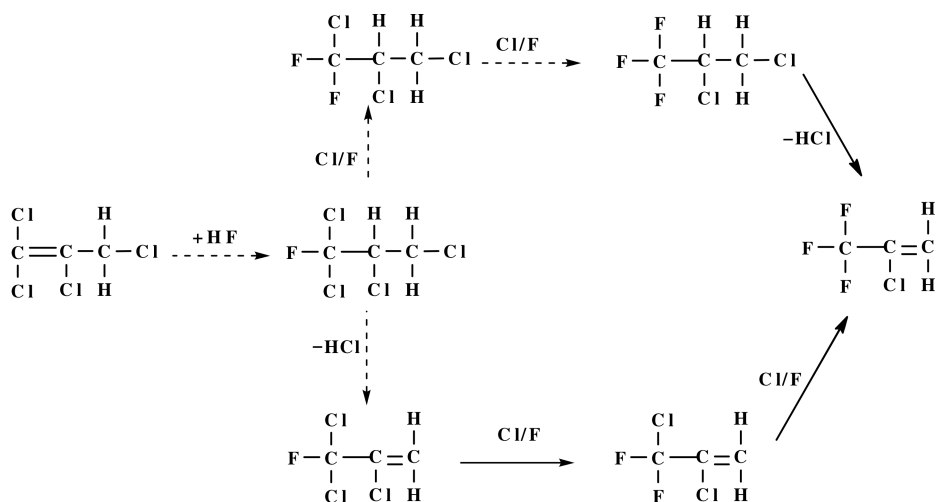
硝酸盐为原料, 共沉淀法制备一系列氧化物催化剂, $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, 通过 XRD 和 XPS 表征该系列催化剂, 将该系列氧化物催化剂与活性炭复合, 并成功应用于 1,1,1,3,3-五氯丙烷与 HF 经一步气相氟化反应中, 高选择性地合成反式 1-氯-3,3,3-三氟丙烯。反应在 304 不锈钢

管式反应器中发生, 管长 50 cm, 管径 20 mm, 填加 10~20 g 催化剂, 350°C 下采用 HF 连续预活化 10 h, 直到不再有水生成为止; 然后在反应温度 $180\sim 220^\circ\text{C}$ 下, 1,1,1,3,3-五氯丙烷与 HF 的摩尔比为 1:10, 1,1,1,3,3-五氯丙烷的进料量为 $0.6 \text{ mL}/\text{min}$, 常压下该复合氧化物催化剂催化合成

目标产物, 转化率和选择性分别可达 99.4% 和 98.2%. 值得一提的是复合氟化催化剂应用于 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷选择性合成反式 1-氯-3, 3, 3-三氟丙烯稳定性好.

Lu 等^[45]报道在主催化剂氧化物 Cr_2O_3 中引入助催化剂碱土金属 Mg、Ca 和稀土元素 La, 通过 XRD、XPS 和拉曼光谱表征发现: Cr_2O_3 在预氟化过程中形成高分散的催化活性物种 CrO_xF_y , 引入稀土元素 Y 阻止形成催化活性物种 CrO_xF_y ; BET 测试结果显示, 掺杂稀土元素 La 和 Y, 可提高氟化催化剂的比表面积. 他们将该系列催化剂成功应用于 HF

气相氟化 1, 1, 2, 3-四氯丙烯合成 2-氯-3, 3, 3-三氟丙烯的反应中, 催化剂 $\text{La}/\text{F}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 表现最好的活性和稳定性. 反应条件如温度、反应物的摩尔比和接触时间均对产物分布有较大影响, 在较高温度、较大的 $\text{HF} / 1, 1, 2, 3$ -四氯丙烯和短的接触时间下, 高选择性地合成目标产物 2-氯-3, 3, 3-三氟丙烯. 基于产物分布数据, Lu 等提出一个包含加成/消除和 Cl/F 交换的可能的反应途径 (图式 18). 反应物与 HF 经加成反应后, 一个可能途径是先发生 Cl/F 交换, 然后脱 HCl , 得到目标产物; 另一个可能途径是先脱 HCl , 然后发生 Cl/F 交换, 得到目标产物.



图式 18 气相氟化 1, 1, 2, 3-四氯丙烯合成 2-氯-3, 3, 3-三氟丙烯的可能的反应途径

Scheme 18 Possible reaction pathway for the synthesis of 2-chloro-3, 3, 3-trifluoropropene by gas phase fluorination of 1, 1, 2, 3-tetrachloropropene

3 结语

聚偏氟乙烯 (PVDF) 的含氟量和结晶度高, 具有优异的耐化学性、良好的热稳定性和较高的机械强度, 被广泛应用于航天航空、建筑涂装、医疗器械、光学仪器、核电和半导体工业等领域, 因此 VDF 单体的需求日益增加. 但是目前国内 VDF 产能严重不足, 而且部分工艺路线因固体废物污染问题面临淘汰. 特别是近年来, PVDF 薄膜材料应用于锂电池中, 制备功能性压电和热电薄膜, 这对 VDF 单体的纯度提出了更高的要求, 然而我国的制品级 PVDF 树脂基本依赖进口, 可能的原因是我们尚未突破 VDF 产物中痕量 HF 难于分离除去的技术难关, 因此 VDF 合成工艺后处理步骤中, 反应混合物首先通过酸吸收并循环利用 HF, 然后通

过碱吸收微量 HF 的方法需改进. 采用廉价的 VC 或 EDC 先制备 142 b 再合成 VDF 工艺较为简单, 可以节省大量的能源、设备投资, 但若由 VC 或 EDC 合成, VDC 直接催化合成 VDF, 可以节省氟化生成 142 b 环节, 进一步降低生产成本, 是未来发展的方向.

致谢: 感谢甘肃省重点研发计划-工业类 (18YF1 GA124) 的支持.

参考文献:

- [1] a. Mukhopadhyay S, Tung H S, Light B A, *et al.* Method for producing fluorinated organic compounds, US 0197842[P], 2007.
- b. Merkel D C, Tung H S. Method for producing 2-chloro-3, 3, 3-trifluoropropene (HCFC-1233XF), US

- 0030244[P], 2009.
- c. Mukhopadhyay S, Light B A. Processes synthesis of fluorinated olefins, WO 052064[P], 2009.
- [2] Elders G J, Ravishankara A R, Miller M K, *et al.* Preserving montreal protocol climate benefits by limiting HFCs [J], *Science*, 2012, **335**(6071): 922-923.
- [3] Ameduri B. From vinylidene fluoride (VDF) to the applications of VDF-containing polymers and copolymers: recent developments and future trends [J]. *Chem Rev*, 2009, **109**(12): 6632-6686.
- [4] a. Falireas P G, Ladmiraal V, Debuigne A, *et al.* Straightforward synthesis of well-defined poly(vinylidene fluoride) and its block copolymers by cobalt-mediated radical polymerization [J]. *Macromolecules*, 2019, **52**(3): 1266-1276.
- b. Banerjee S, Ladmiraal V, Debuigne A, *et al.* Organometallic-mediated radical polymerization of vinylidene fluoride [J]. *Angew Chem Int Edit Engl*, 2018, **57**(11): 2934-2937.
- c. Chen J, Wang Y, Xu X, *et al.* Sandwich structured poly(vinylidene fluoride)/polyacrylate elastomers with significantly enhanced electric displacement and energy density [J]. *J Mater Chem A*, 2018, **6**(47): 24367-24377.
- [5] a. Ameduri B, Fluoropolymers. The right material for the right applications [J]. *Chemistry*, 2018, **24**(71): 18830-18841.
- b. Banerjee S, Soulestin T, Patil Y, *et al.* Towards new strategies for the synthesis of functional vinylidene fluoride-based copolymers with tunable wettability [J]. *Polym Chem*, 2016, **7**(24): 4004-4015.
- c. He D, Wang Y, Song S, *et al.* Significantly enhanced dielectric performances and high thermal conductivity in poly(vinylidene fluoride)-based composites enabled by SiC@SiO₂ core-shell whiskers alignment [J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2017, **9**(51): 44839-44846.
- [6] a. Dong L, Xiong Z, Liu X, *et al.* Synthesis of carbon quantum dots to fabricate ultraviolet - shielding poly(vinylidene fluoride) films [J]. *J Appl Polym Sci*, 2019, **136**(25): 47555-47561.
- b. Venkatesan S, Hidayati N, Liu I P, *et al.* Highly efficient gel-state dye-sensitized solar cells prepared using propionitrile and poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) [J]. *J Power Sour*, 2016, **336**(30): 385-390.
- [7] Gong X, Chen Y, Tang C Y, *et al.* Crystallinity and morphology of barium titanate filled poly(vinylidene fluoride) nanocomposites [J]. *J Appl Polym Sci*, 2018, **135**(48): 46877-46885.
- [8] a. Han W, Yu H, Kennedy E M, *et al.* Conversion of CHF₃ to CH₂CF₂ via Reaction with CH₄ and CaBr₂ [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(15): 5795-5799.
- b. Han W, Kennedy E M, Kundu S K, *et al.* Experimental and chemical kinetic study of the pyrolysis of trifluoroethane and the reaction of trifluoromethane with methane [J]. *J Fluor Chem*, 2010, **131**(7): 751-760.
- [9] Jhon D C, Patrick A. Photochemical manufacture of 1,1,1-difluorochloroethane. US 2499129[P], 1946.
- [10] a. Otto S, Heinrich K, Weltzel W, *et al.* Process for the manufacture of fluoroethylenes. DE 1068695[P], 1959.
- b. Zhang Zai-li (张在利), Zeng Ben-zhong (曾本忠), Zeng Zi-min (曾子敏), *et al.* Method for producing vinylidene fluoride by cracking of difluoro-chloroethane (二氟一氯乙烷裂解生产偏氟乙烯的方法). CN 1428320A[P], 2003.
- c. Zheng Gen-tu (郑根土). Simulation study and optimization of vinylidene fluoride production process (偏氟乙烯生产过程仿真研究和优化) [J]. *Chem Produ Technol* (化工生产与技术), 2011, **18**(5): 11-14.
- d. Liu Xin-min (刘新民), Wang Bing (王兵), Jing Hai-yang (荆海洋), *et al.* Method and apparatus for preparing vinylidene fluoride by cracking R142b (用R142b裂解制备偏氟乙烯的方法和装置), CN 101003460[P], 2007.
- e. Yin Cheng-da (尹程达). The reaction kinetics study about the pyrolysis of 1,1-difluoro-1-chloroethane yields vinylidene fluoride (二氟一氯乙烷裂解制取偏氟乙烯反应规律研究) [D]. East Chin Univer Sci Technol (华东理工大学), 2013.
- [11] a. Zheng Hai-feng (郑海峰), Yin Hong (尹红), Yuan Shen-feng (袁慎峰), *et al.* Research progress in the pyrolysis of 1-chloro-1,1-difluoroethane to vinylidene fluoride (1-氯-1,1-二氟乙烷裂解制备偏氟乙烯的研究进展) [J]. *Chem Ind Engineer Prog* (化工进展), 2014, **33**(1): 16-20.
- b. Zhu You-liang (朱友良), Xu Xi-jun (许锡均). Manufacture of vinylidene fluoride monomer (偏氟乙烯单体的制备) [J]. *Organo-Fluorine Indus* (有机氟工业), 2004, **2004**(4): 16-20.
- c. Zhu Shun-gen (朱顺根). Vinylidene fluoride monomer (偏氟乙烯单体) [J]. *Organo-Fluorine Indus* (有机氟工业), 2003, **2003**(2): 11-15.
- d. Souzy R, Ameduri B, Boutevin B. Synthesis and (co)polymerization of monofluoro, difluoro, trifluoro-

- rene and ((trifluorovinyl) oxy) benzene [J]. *Prog Polym Sci*, 2004, **29**(2): 75–106.
- [12] a. Massonne, Joachim, Hannover, *et al.* Method for continuously producing vinyl fluoride, DE 2145975 [P], 1973.
b. Schultz N, Martens P. Process for the production of 1,1-difluoroethylene from acetylene. CA 1087213[P], 1980.
- [13] Atochem C. Process for the preparation of 1-chloro-1,1-difluoroethane. EP 297947[P], 1989.
- [14] a. Beil W, Hoeppener A, Wolffund H J, *et al.* Method for preparing vinylidene fluoride (Verfahren zur Herstellung von Vinylidenfluorid). DE 1253702[P], 1967.
b. William H, Gumprecht, Wilmington D, *et al.* Process for 1, 1-dichloro-1-fluoroethane. US 5051538 [P], 1991.
- [15] a. Miville M, James J E. Production of vinylidene fluoride, US 3246041[P], 1966.
b. Liedl G. Method for producing vinyl fluoride. DE 2631658[P], 1977.
c. Farken F B. Method for preparing 1,1-difluoroethylene. DE 2044370[P], 1972.
d. Meussdoerffer J N, Blecher H, Niederprum. Preparation of vinylidene fluoride, US 3830856[P], 1974.
- [16] Wang Z, Han W, Liu H, *et al.* EDTA-assisted hydrothermal synthesis of cubic SrF₂ particles and their catalytic performance for the pyrolysis of 1-chloro-1,1-difluoroethane to vinylidene fluoride [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, **21**(11): 1691–1700.
- [17] Wang Z K, Han W F, Tang H D, *et al.* Preparation of N-doped ordered mesoporous carbon and catalytic performance for the pyrolysis of 1-chloro-1,1-difluoroethane to vinylidene fluoride [J]. *Micro Mes Mater*, 2019, **2019**(275): 200–206.
- [18] Wang Z K, Han W F, Tang H D, *et al.* CaBaF_x composite as robust catalyst for the pyrolysis of 1-chloro-1,1-difluoroethane to vinylidene fluoride [J]. *Catal Commun*, 2019, **2019**(120): 42–45.
- [19] Zhou Xing-gui(周兴贵), Liang Cong-qiang(梁聪强), Wu Jun-yi(吴君毅). Preparation method of vinylidene fluoride monomer (一种偏氟乙烯单体的制备方法). CN 102838447A[P], 2012.
- [20] Dolbier W R, Romelaer J, Baker M. Anomalous elimination of HCl from 2-chloro-1,1-difluoroethane. Likely involvement of a 1,2-FCl interchange mechanism [J]. *Tetra Lett*, 2002, **43**(45): 8075–8077.
- [21] a. Litant I, Charles B, Miller, *et al.* Production of fluoroolefinic compounds. US 2723296[P], 1955.
b. Bolmer M, Sheppard, Elsheikh, *et al.* Production of vinylidene fluoride from 1, 1-difluoroethane. EP 0461297(A1)[P], 1991.
- [22] Dynamit A G. Method for preparing vinylidene fluoride from ethylene. DE 2659712[P], 1978.
- [23] Franz K, Klaus, Michaud H, *et al.* Process for preparing vinylidene fluoride. US 3600450[P], 1971.
- [24] Beil W, Hoeppener A, Wolff H J, *et al.* Process for the preparation of vinylidene fluoride (Verfahren zur Herstellung von Vinylidenfluorid). DE 1253702[P], 1967.
- [25] Tom R, Fiske, Daniel W, *et al.* Fluorination of chlorinated hydrocarbons. US 4147733[P], 1979.
- [26] Maher Y, Elsheikh. Process for preparing vinylidene fluoride. US 4827055[P], 1989.
- [27] Maher Y, Elsheikh, Michael S, *et al.* Production of vinylidene fluoride. US 5177271[P], 1993.
- [28] Murray H, Arnold H. Method for producing vinylidene. US 3188356[P], 1965.
- [29] Yasunosuke O, Masayama H. Preparation of Vinylidene Fluoride. JPS 54130507[P], 1979.
- [30] Tang X J, Chen Q Y. Ni(0) or Cu(0) catalyzed cleavage of the unactivated C-Cl bond of 2-chloro-1,1,1-trifluoroethane (HCFC-133a) via a single electron transfer (SET) process [J]. *Chem Sci*, 2012, **3**(5): 1694–1697.
- [31] Ballard D G, Farrar J, Laidler D A, *et al.* Preparing vinylidene fluoride. GB 2165241A[P], 1986.
- [32] Calfee J D, Dayton C B, Miller, *et al.* Preparation of Vinylidene Fluoride. US 2734090[P], 1956.
- [33] Earl T, McBee. Halogenation of fluorocarbons, US 2644845[P], 1953.
- [34] Han W F, Kennedy E M, Mackie J C, *et al.* Synthesis of vinylidene fluoride via reaction of chlorodifluoromethane (HCFC-22) with methane [J]. *Indus Engineer Chem Res*, 2010, **49**(13): 6010–6019.
- [35] Han Wen-feng(韩文锋), Li Yu-zhen(李雨臻), Tang Hao-dong(唐浩东), *et al.* Preparation method of vinylidene fluoride and preparation method of catalyst (一种偏氟乙烯的制备方法及其所用催化剂的制备方法), CN 104628514A[P], 2017.
- [36] David M, Marquis. Process for the pyrolysis of CHClF₂ and CH₃Cl to prepare CH₂=CF₂. US 3073870[P], 1963.
- [37] Frank C, McGrew, Edward H, *et al.* Preparation of fluorinated organic compounds. US 2687440[P], 1954.
- [38] Parag P, Ulkarni K, Subodh S, *et al.* Hydrodechlorina-

- tion of dichlorodifluoromethane on carbon-supported Group VIII noble metal catalysts [J]. *Catal Lett*, 1999, **619**(3): 161–166.
- [39] Olstowski F. Preparation of vinylidene fluoride. US 3047637[P], 1962.
- [40] Han W F, Yu H, Kennedy E M, *et al.* Conversion of CHF_3 to $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ via reaction with CH_4 and CaBr_2 [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(15): 5795–5799.
- [41] Franciszek, Olstowski, Jones C, *et al.* Watson. Preparation of vinylidene fluoride. US 3089910[P], 1963.
- [42] George B, Fozzard. Producing vinylidene fluoride substantially free from tetrafluoroethylene. US 3996301 [P], 1976.
- [43] Xie Z Y, Fan J L, Cheng Y X, *et al.* Cr_2O_3 Catalysts for Fluorination of 2-Chloro-3,3,3-trifluoropropene to 2,3,3,3-Tetrafluoropropene [J]. *Engineer Chem Res*, 2013, **52**(9): 3295–3299.
- [44] Wang Lai-lai (王来来), Gao Ping (高平), Tian Mi (田密), *et al.* Method for synthesizing trans 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene and preparation of its catalyst (一种合成反式 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法及其催化剂的制备), CN 106748626A[P], 2017.
- [45] Wei M, Kou L G, Wang B, *et al.* Catalytic gas-phase fluorination of 1,1,2,3-tetrachloropropene to 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene over the fluorinated Cr_2O_3 -based catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2015, **491**: 37–44.

Research Progress in Catalysts and Applications for the Synthesis of Vinylidene Fluoride and Fluoropropylene

ZHENG Zhi-wen^{1,2}, ZHANG Rong-hui^{1,2}, WANG Lai-lai^{*}, XIE Wen-jian³

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. Jiangsu Lee&Man Chemical Compang Limited, Changshu 215536, China)

Abstract: Due to fluorine-containing olefins easy degradation in nature, low destructive power to the ozone layer, and environmentally friendly properties, they have received extensive attention in research and industry in recent years. Vinylidene fluoride (VDF) and fluorine-containing propylene are important fluorine-containing olefins, and they are mainly used for synthesizing monomers and fluorine-containing resins of fluoroelastomer polymer functional materials. In this paper, the development history of vinylidene fluoride is introduced. The types, process conditions and results of catalysts used in the synthesis of vinylidene fluoride by catalytic, thermal cracking and co-cracking methods are introduced. The main synthetic methods of vinylidene fluoride in recent years are reviewed. And introduced the research progress of the process technology and the possible mechanism of the synthesis of fluoropropylene by direct catalytic fluorination.

Key words: vinylidene fluoride; fluoropropene; heterogeneous catalysis; thermal cracking, co-cracking

《分子催化》征稿启事

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物.主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果.辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目.内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等.工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎.读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生.欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 30.00 元.中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6.邮发代号:54-69. E-mail 信箱:FZCH@licp.cas.cn 网址:www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行.亦可向本刊编辑部直接函购.

来稿注意事项

1. 自由投稿,文责自负,来稿请附作者单位推荐信(负责稿件的保密审查).请勿一稿两投,勿将稿件寄给个人.
2. 来稿一式两份(微机打印稿).稿中外文字母应分清文种、大写、小写、上角、下角、正体、斜体,易混淆之处请注明.
3. 稿件应主题突出,论点明确,论据可靠,文字简练通顺.文稿形式包括:
 研究论文:一般不超过 6000 字(含图、表、200 字的中文摘要和约 2000 印刷字符的英文摘要).
 研究简报:约 4000 字(含图、表及英文摘要).
 研究快报:中英文皆可,2500 字左右(占两页版面),中文需提供简短的英文摘要.
4. 论文题目一般不超过 20 个字.应使用规范的缩略字、符号、代号,非常见的科技名词和化合物在第一次出现时应给出英文全称.并在正文前、英文摘要后,给出 3~5 个相对应的中、英文关键词.
5. 图、表应尽量精简.同时给出中、英文图题、表题,图、表中的注释用英文表示.
6. 参考文献的作者不超过 3 人时,全部列出;多于 3 人的一般只列主要 3 人,后加“等”或“et al”.本刊采用顺序编码制,格式如下:
 专著:作者.书名.版本(第 1 版不著录).出版地:出版者,出版年,起止页码
 期刊:作者.文题名.刊名,出版年,卷号(期号):起止页码
 论文集:作者.见:编者.论文集名.出版地:出版者,出版年,起止页码
 专利:专利申请者.题名.专利国别,专利号.年代
 * 中文文献全部用英(中)文方式列出,举例(期刊)如下:
 Zhong Shun-he(钟顺和), Kong Ling-li(孔令丽), Lei Ze(雷泽), et al. 文题名(注:一定要加文题名)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2002, 16(6):401-407.
 参考文献类型(文献类型标识):专著([M]) 论文集([C]) 报纸文章([N]) 期刊文章([J])
 学位论文([D]) 报告([R]) 标准([S]) 专利([P])
7. 文稿中的计量单位请采用我国法定计量单位.
8. 作者收到修改意见后,一般应在 2 个月内寄回修改稿,逾期请来信说明.
9. 本刊文稿中的中、英文摘要将由编辑部提供给有关文摘检索刊物编辑部及《中国学术期刊》(光盘版).如作者不同意提供,请在投稿时声明.
10. 来稿一经发表,即付稿酬,并赠送载有本文的期刊 2 本.
11. 来稿请提供第一作者的个人信息:性别、出生年月、职称、学位.
12. 请作者提供修改稿电子版文件(要求用以下编辑及排版软件:Word、华光书版、北大方正).
 来稿请寄:甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部
 邮政编码 730000;电话:(0931)-4968226;传真:(0931)8277088.