



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91112768.2

[51] Int.Cl⁵

C09K 5/00

[43] 公开日 1992 年 8 月 5 日

[22] 申请日 91.12.11

[30] 优先权

[32] 90.12.17 [33] US [31] 628,000

[32] 91.2.22 [33] US [31] 659,210

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 D·B·比文斯 M·B·希夫列特
昭道横关

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 于燕生

B01F 3/00 A62D 1/00

C08K 5/02 H01B 3/18

说明书页数: 11 附图页数:

[54] 发明名称 氟化烃的恒沸组合物

[57] 摘要

五氟乙烷和二氟甲烷的恒沸混合物用作致冷剂、喷雾式推进剂、热传递介质、电绝缘气体、灭火剂、聚烯烃和聚氨基甲酸酯的发泡膨胀剂以及作为动力循环工作液。

权 利 要 求 书

1、一种实质上恒沸的混合物，它含有大约10—90重量%的五氟乙烷和大约90—10重量%的二氟甲烷。

2、按照权利要求1的实质上恒沸的混合物，它也含有至少一种选自氯代二氟甲烷、1, 2, 2, 2-四氟乙烷、1, 1, 2, 2-四氟乙烷、1, 1, 1-三氟乙烷、氟代乙烷、八氟丙烷、丙烷、三氟甲烷和1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-七氟丙烷。

3、按照权利要求1的实质上恒沸的混合物，它含有大约13—23重量%的五氟乙烷和大约77—87重量%的二氟甲烷。

4、一种共沸混合物，它含有大约18.5重量%的五氟乙烷和大约81.5重量%的二氟甲烷，并且其沸点在70.2Psia的压力下为-15.3°C

5、一种实质上恒沸的混合物，它含有大约60.6重量%的五氟乙烷和大约39.4重量%的二氟甲烷。

6、一种实质上恒沸的混合物，它含有大约55—90重量%的五氟乙烷和大约45—10重量%的二氟甲烷。

7、按照权利要求6的实质上恒沸的混合物，它还含有至少一种选自氯代二氟甲烷、1, 2, 2, 2-四氟乙烷、1, 1, 2, 2-四氟乙烷、1, 1, 1-三氟乙烷、氟乙烷、八氟丙烷、丙烷、三氟甲烷和1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-七氟丙烷。

8、按照权利要求6的实质上恒沸的混合物，它含有大约60—85重量%的五氟乙烷和大约15—40重量%的二氟甲烷。

9、一种实质上恒沸的混合物，它含有大约70—80重量%的五氟乙烷和大约20—30重量%的二氟甲烷。

10、一种产生致冷作用的方法，该方法包括下列步骤：压缩冷凝权

利要求1的混合物，然后在待冷却的物体附近蒸发所说的混合物。

11、一种产生热的方法，该方法包括下列步骤：在待加热的物体附近压缩冷凝权利要求1的混合物然后蒸发所说的混合物。

12、一种加热或冷却的方法，该方法包括使用权利要求1的混合物作为热传递介质的步骤。

13、一种雾化流体的方法，该方法包括使用权利要求1的混合物作为气溶胶推进剂的步骤。

14、一种电绝缘的方法，该方法包括使用权利要求1的混合物作为电绝缘气体的步骤。

15、一种灭火方法，该方法包括使用权利要求1的混合物作为灭火剂的步骤。

16、一种生产发泡聚合物的方法。该方法包括使用权利要求1的混合物作为泡沫膨胀剂的步骤。

17、一种仿递动力的方法，该方法包括使用权利要求1的混合物作为动力循环工作液的步骤。

氟化烃的恒沸组合物

本发明系1990年12月17日提出的美国专利申请序列号07/628000的部分继续。

本发明涉及一种恒沸混合物，该混合物可以用作致冷剂，喷雾式推进剂、热传递介质、电绝缘气体、灭火剂、聚烯烃和聚氨基甲酸乙酯等聚合物的发泡剂或膨胀剂以及动力循环工作液。尤其是涉及氟化烃类的恒沸混合物，本发明还特别涉及到五氟乙烷(HFC-125)和二氟甲烷(HFC-32)的混合物的应用。该混合物可以替代工业上大量应用的致冷剂502(R-502)。R-502是由氯代二氟甲烷(HCFC-22)和氯代五氟乙烷(CFC-115)组成的在许多工业中应用的二元共沸混合物。

近来大量的科学研究表明：氯代氟代烃类对环境具有长期的影响。一般认为在大气同温层中，含有氯的这类物质受紫外线的辐射作用，可分解释放出氯原子。据推理，氯原子与同温层中的臭氧层发生化学反应。该反应可以耗尽臭氧层或至少使同温层的臭氧层变薄，从而使得有害的紫外线辐射穿透地球的臭氧保护层。同温层的臭氧层的显著变薄将导致地球上生物的性质受到严重的伤害。

致冷剂502，即47—50重量%HCFC-22和53—50重量% CFC-115的共沸混合物(其共沸物是由48.8%wt HCFC-22和51.2%wt CFC-115组成的)，长期以来一直作为国家市场上大多数冷藏箱中的致冷剂。可是，由于CFC-115是一种氯代氟化烃类化合物，而到2000年时这类化合物将逐步被停止生产，所以工业上需要生产出一种对环境更安

全的氟化烃以便取代致冷剂502。

四氯乙烷(HFC—134)及其异构体HCFC—134a)已被提出作为可能的替代品。可是,这些化合物的低蒸气压(相应的高沸点)限制了它们的致冷容量,使得它们不能满足在R—502使用中的各种要求,此外,五氟乙烷(HFC—125)也被建议作为R—502的替代品,但其能量效率(蒸发器带走的热量被压缩蒸气所需的能量除)比R—502低10%。因此,这就需要设计出一种新型的设备来满足目前超级市场应用中所需的致冷效果。

如果用一种简单(非恒沸)的混合物可达到所需的复合性质,那么对环境安全的物质的混合物也可以使用。可是简单的混合物可给致冷系统所用的设备的设计和操作带来问题。这些问题主要是由于气相和液相组分的分离或离析造成的。

两种或多种成分的共沸或恒沸混合物似乎可以解决此问题,因为致冷循环中,在所经历的温度和压力下,气相和液相的组成基本上是相同的。在恒沸混合物的定义中包括了近似的共沸混合物,美国专利以4810403号中讲到近似的共沸混合物甚至在蒸发损失后实质上仍保持恒定的蒸气压。因而显示出恒沸行为。

本发明的目的是提供至少由两种氢化碳氟化合物构成的一种恒沸组合物,该组合物的沸点低,不易燃烧、很适合用作致冷剂、喷雾式推进剂、热传递介质、电绝缘气体、灭火剂、聚合物的膨胀剂或发泡剂以及动力循环工作液。

按照本发明所披露的一种实质上为恒沸的组合物,它包括大约10—90重量%五氟乙烯(CF_3CHF_2 , 也称作HFC—125)和大约90—10重

量%二氟甲烷, CH_2F_2 , 也叫作HFC-32)。适用于上面提到的各种用途, 尤其适合于用在超级市场中的冷藏, 优选的组合物含大约13—61重量%的HFC-125和大约39—87重量%的HFC-32, 较优选的组合物含大约13—23重量%的HFC-125和大约77—87重量%的HFC-32; 但最优选的则是其自身含HFC-125约18.5重量%和HFC-32约81.5重量% (在 -15.3°C 在70.2psia下测定的)的共沸组合物。

以上所述的优选的、较优选的和最优选的组合物是基于它们与共沸组合物的相似性。但是, 本发明的工业应用将是作为目前工业设备中使用的R-502的代用品。出乎意料地发现, 偏离共沸组成很远的组合物实质上仍然是恒沸的, 它们不易燃烧 (因为它们含有的HFC-32远少于60%); 在致冷设备中, 可以较低的压缩温度进行操作; 而且它们的表面张力可与R-502相匹配。总之, 在目前使用R-502的工业设备中不需作任何较大的改变即可操作。

工业操作中如此吸引人的组合物是大约含有10—45重量%的HFC-32和大约55—90重量%的HFC-125的组合物。较优选的工业用组合物含有大约15—40重量%HFC-32和大约60—85重量%HFC-125; 而最优选的则含有大约20—30重量%的HFC-32和大约70—80重量%的HFC-125。

本发明的组合物尤其适用于致冷应用中, 因为它们在温度从 -30°F 到 115°F 范围内和压力从24psia到415psia的范围内仍保持它们的稳定性和它们的似共沸性 (如后面实施例3—9所示)。根据所获得的资料可见, 本发明在低至 -50°F 和高至 350°F 的温度范围内都可以成功地被使用。

本发明的新型共沸混合物和实质上为恒沸的组合物显示出露点和始沸点压力实际上没有差别。正如本技术领域的人们所知道的那样，露点和始沸点间的压差是混合物的恒沸行为的一种表示。当分别与几种已知的非共沸二元组合物即五氟乙烷(HFC—125)和1, 1, 1, 2—四氟乙烷(HFC—134a)，氯代二氟甲烷(HCFC—22)和1—氯代—1, 1—二氟乙烷(HCFC—142b)的(50+50)重量%的混合物相比较时，本发明的实质上是恒沸的混合物所显示的压力差别是很小的。与美国专利US 4810403号所描述的HCFC—22、HFC—152a和HCFC—124构成的近似共沸混合物相比，本发明的实质上为恒沸的混合物所显示的压力差别也较小。

这些数据(如表1所示)证实了在本发明中所要求保护的组合物类似共沸混合物的行为。

为了清楚公开本发明,"共沸"或"恒沸"的含义是指本质上是共沸或本质上是恒沸的。换句话说，不仅上面描述的真正共沸物(—15.3°C 70.2psia)，而且含相同组份不同比例在其它温度和压力下边是真正共沸物的其它组合物，以及那些相当的组合物(即相同的共沸体系中的一部分并且实质上也是恒沸的)也都包括在这些术语的意思中。也正如本技术领域的人们所知道的那样，在一包含与共沸物相同组分的组成范围不仅在致冷和其它应用方面显示出基本上相当的特性。而且根据恒沸特征或沸腾时无分离的趋势，该组成范围还将显示出与共沸组合物(—15.3°C, 70.2psia)基本上相当的特性。

这种新型的共沸混合物可以用来产生致冷作用,该致冷作用是通过压缩冷凝此混合物,然后在待冷却的物体附近蒸发此冷凝物而产生

的。此新型共沸混合物也可用来生热，这是通过在待加热的物体附近压缩冷凝此致冷剂，然后蒸发此致冷剂而生热的。

利用共沸混合物消除了组分分离和系统操作中的控制问题，因为共沸混合物基本上象单一物质那样起作用。几种实质上为恒沸的混合物也可显示出本质上不易燃烧的优点。

应该理解到，表2中所示的一种或多种化合物可与实质上为恒沸的HFC—125/HFC—32的二元混合物结合起来组成三元的或多元的实质上为恒沸的混合物用于相似的用途，同时增加了只有添加的各成分才有的优良性能。

通过参考下面的实施例可以更清楚地理解本发明。

实施例1

以五氟乙烷和二氟甲烷进行相研究，这里的组成是可变的。在恒温(—15.3℃)下测量蒸气压，得到的最大蒸气压为依据，评价所获得的共沸物组成如下所示：

五氟乙烷=18.5±2(重量百分数)

二氟甲烷=81.5±2(重量百分数)

蒸气压=70.2psia(—15.3℃)

实施例2

以五氟乙烷和二氟甲烷进行相研究，以便检验蒸气损失过程中最小分馏和蒸气压的变化。

在75CC不锈钢圆筒中，制备由五氟乙烷和二氟甲烷组成的混合物，该圆筒用磁力搅拌器进行搅拌，并浸泡在23.8℃的恒温浴中，允许蒸气空间慢速泄漏。实验过程中，使用压力转感器不停地测量蒸气

压，在不同的时间取蒸气为样品，使用标准气相色谱法进行分析，也用气相色谱分析最初液体和最终液体浓度。最初液体(IQ)、最终液体(FQ)、蒸气组成、蒸气压力的数据以及从最初蒸气压开始时蒸气压的变化均列入表3中。

这些数据表明，80%以上的最初混合物泄漏损失后，蒸气压基本上维持恒定(2.87%的变化)。所观察到的重要之点在于，在泄漏过程中，蒸气相和液相中二氟甲烷的浓度下降了。由于最初的浓度是不易燃烧的，所以虽然公认二氟甲烷是易燃的，但在泄漏中混合物将不能变为易燃的。

实施例3—9

将本发明的共沸混合物的致冷性质分别与HCFC—22、致冷剂R—502和五氟乙烷(HFC—125)进行评价比较，其结果列入表4中。

表 1

冷冻剂组成	压力(Psia), 25°C		
	露点	始沸点	两者之间的差
(50+50)			
HFC-125+HFC-134a	129.5	147.8	18.3
(50+50)			
HCFC-22+HCFC-142b	73.4	97.5	24.1
(36+24+40)			
HCFC-22+HFC-152a+HCFC-124	82.8	95.1	12.3
(10+90)			
HFC-125+HFC-32	245.7	245.8	0.1

(18.5+81.5)			
HFC-125+HFC-32	244.8	<u>244.8</u>	0
(25+75)			
HFC-125+HFC-32	243.2	243.7	0.5
(50+50)			
HFC-125+HFC-32	235.4	237.3	1.9
(60+40)			
HFC-125+HFC-32	230.6	<u>233.3</u>	2.7
(90+10)			
HFC-125+HFC-32	209.1	211.5	2.4

表 2

命名法	化学式
HCFC—22	CHClF_2
HFC-134a	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$
HFC-134	CHF_2CHF_2
HFC-143a	CH_3CF_3
HFC-161	CH_2FCH_3
FC-218	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$
Propane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
HFC-23	CHF_3
HFC-227ea	$\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$

表 3

样品	%损失	组 成		蒸气压 Psia	蒸气压的 变化 (%)
		HFC-32 (wt%)	HFC-125 (wt%)		
IQ	0	39.4	60.6	226.5	0
1	5.1	44.5	55.5	226.3	0.09
2	10.3	43.4	56.6	226.2	0.13
3	15.4	43.9	56.1	226.1	0.19
4	20.6	43.8	56.2	225.9	0.27
5	25.7	42.6	57.4	225.7	0.35
6	30.8	43.0	57.0	225.5	0.44
7	36.0	42.8	57.2	225.3	0.53
8	41.1	42.8	57.2	225.1	0.62
9	46.2	42.4	57.6	224.9	0.71
10	51.4	41.6	58.4	224.6	0.84
11	56.5	41.1	58.9	224.2	1.02
12	61.7	40.5	59.5	223.9	1.15
13	66.8	39.7	60.3	223.5	1.32
14	71.9	38.7	61.3	223.0	1.55
15	77.1	37.7	62.3	222.4	1.81
16	82.2	36.0	64.0	221.6	2.16
17	87.4	33.7	66.3	220.5	2.65
FQ	89.2	27.0	73.0	220.0	2.87

表 4
致冷效率的比较

	对照物	对照物	对照物	重 量					分 数			
				实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9		
				10/90	10.5/11.5	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10		
	HFC-22	R-502	HFC-125	125/32	125/32	125/32	125/32	125/32	125/32	125/32	125/32	125/32
蒸发器温度 (deg. F)	-30	-30	-30	-30	-30	-30	-30	-30	-30	-30	-30	-30
蒸发器压力 (Psia)	19.6	24.0	26.7	33.9	33.8	32.9	32.1	31.3	30.1	28.5	28.5	28.5
冷凝器 温度 (deg. F)	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115
冷凝器 压力 (Psia)	258	282	327	415	412	396	388	379	365	349	349	349
压缩机排出 温度 (deg. F)	303	239	223	357	345	300	284	269	254	239	239	239
有效系数	1.97	1.89	1.69	1.81	1.81	1.80	1.79	1.77	1.75	1.71	1.71	1.71
致冷容量 (Btu/min)	76.6	80.0	79.4	124	122	112	107	102	95	87	87	87
表面张力 (dyne/cm)	—	14.7	—	18.2	—	16.2	15.7	—	14.4	—	—	—

"效能系数" (COP, 是净致冷效果对压缩机功的比率) 是衡量致冷能量效率的尺度。

净致冷效果是指蒸发器中致冷剂的焓变化, 即蒸发器中致冷剂带走的热量。致冷容量则是以固定的压缩机排气量为依据的。

对于以表4所示蒸发器和冷凝器的条件为代表的致冷循环来说, 本发明实施例所显示的COP'S (效能系数) 比单一的五氟乙烷 (HFC-125) 的COP高。

评价效能数据时, 必须考虑压缩机的排出温度、表面张力、容量以及冷凝器的压力。最初发展R-502以取代HCFC-22, 因为在后者的使用中到压缩机所需回流管长。使用HCFC-22将导致压缩机排出温度高和压缩机过早损坏。由于R-502中CFC-115组份的较高的热容量, 所以R-502可使压缩机产生较低的排出温度。因为本发明的目的之一是对目前的工业设备不作大的改变的前提下发展一种致冷剂以取代R-502, 与使用HCFC-22相比这种致冷剂必须使压缩机产生的排出温度较低。

表4中数据表明HCFC-22的压缩机排出温度与含50%wt 的HFC-32的混合物相匹配。HFC-32的浓度越高压缩机的排出温度也越高。很显然, 使用低于50重量%的HFC-32可达到接近于R-502的排出温度。在HFC-32/HFC-125混合物中, 当HFC-32的含量约10重量%时, 该混合物的压缩机的排出温度与R-502的相匹配。压缩机的设计范围有可能允许它在较高温度 (有可能达275° F) 下进行操作, 此时HFC-32的浓度约为35重量%。

表面张力是需要考虑的另一个因素。在出现气泡和液滴的冷凝

器和蒸发器中，表面张力对致冷剂的热传递效能具有重大的影响，继而影响系统的能量效率。事实上，"表面张力是最重要的物理性质之一，特别是当表面上形成气泡或液滴而出现两相热传递时" (D. Jung and R. Radermacher, Transport Properties and Surface Tension of Pure and Mixed Refrigerants, ASHRAE TRANSACTIONS 1991, Vol. 97, Pt. 1)。因为本发明的目的是确定一致冷剂以取代R-502，并要即很适应目前工业设备使用而又无需作较大的改动。所以与R-502及其替代混合物具有相似的表面张力将是十分有利的。

表面张力可以用Brock和Bird的方法计算，AICHE Journal, Vol. 1, P. 174 (1955)，并列入表4中。HFC-32的含量大约为25%时，表面张力与R-502相匹配。较高的表面张力是不太合适的。因为这将需要更多的能量才能将气泡或液滴从热交换剂的表面带走。

表4中的数据同时也表明：较低浓度的HFC-32将提供更接近于R-502的容量和冷凝器的压力。HFC-32和HFC-125的混合物也可考虑为HCFC-22的替代品。表4中的数据还表明：较低浓度的HFC-32 (10-30%) 将提供更接近于HCFC-22的容量和冷凝器的压力。

根据多种多样目的要求，可以将润滑剂、抗蚀剂、稳定剂、染料及其它适当物质等的添加剂添加到本发明的组合物中，只要它们对本组合物的(实质上为)恒沸性质无不利的影响。