

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91110832.7

[51]Int.Cl⁵

C09K 5/00

[45]授权公告日 1995年6月14日

[24]颁证日 95.3.31

[21]申请号 91110832.7

[22]申请日 91.10.19

[30]优先权

[32]90.10.19[33]JP[31]282569/90

[73]专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 渡部康一 佐藤春树

大岛进 野口真裕

C09K 5/04

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 共沸和/或类似共沸的混合物以及把它们作为工作介质的制冷或空调系统

[57]摘要

本发明涉及的是含有 1, 1, 2, 2-四氟乙烷和 1, 1-二氟乙烷的共沸和/或类似的共沸的混合物, 后一种化合物的含量小于 30%摩尔, 以及将上述混合物用作制冷剂的制冷或空调系统。

权利要求书

1.一种含有 1, 1, 2, 2-四氟乙烷和 1, 1-二氟乙烷的共沸和 / 或类似共沸的二元混合物, 其中, 前者的含量为 99-70 摩尔%, 后者的含量为 1-30 摩尔%。

2.根据权利要求 1 所述的共沸和 / 或类似共沸的二元混合物, 其中前者的含量为 99-82 摩尔%, 后者的含量为 1-18 摩尔%。

3.一种用权利要求 1 或 2 所述的混合物作为制冷剂的制冷或空调系统。

本发明涉及的是共沸和 / 或类似共沸的混合物, 这些混合物可用于制冷剂、喷射推进剂等等。

迄今为止, 已知的工作流体和制冷剂有含氯氟烃、氢氯氟烃、氟烃、氢氟烃、这些组合物的至少两种共沸混合物以及组份相类似的近共沸混合组合物等等。在这些组合物中, 三氯一氟甲烷 (R-11)、二氯二氟甲烷 (R-12)、1, 2-二氯-1, 1, 2, 2-四氟乙烷 (R-114)、一氯二氟甲烷 (R-22) 等在当前主要用作制冷和 / 或空调系统的工作流体。然而, 近些年提出了下述问题, 排放到大气中的含氯氟烃由于要花很长的时间才能分解, 所以这些氯氟烃在未分解时上升到同温层, 然后在同温层中进行分解, 这就破坏了同温层的臭氧层。因此, 许多不利的影晌就会严重危及地球上包括人类在内的生态系统。近来制定的国际协定要求限制消费和生产极可能破坏同温层臭氧层的含氯氟烃。其中需控制的含氯氟烃有 R-11、R-12、R-114 以及上述的被广泛使用的类似组合物。控制消费和生产这些制冷剂, 对我们的现行社会结构和居住环境有很大的作用, 这是因为这些制冷剂的需求量随着制冷和空调系统的推广而逐年增加。因此, 就急需研制对臭氧层有益或基本有益的新制冷剂。

在这以前, 已提出过许多需要进行控制的未归成类的制冷剂。其中有主要由四氟乙烷和二氟乙烷组成的混合物, 这种混合物公开在尚未审查的日本专利申请 No308084 / 1988 中, 这种混合物作为制冷和 / 或空调系统中的工作流体。该公开文献的第 2 页左上栏这样描述: “本发明所用的是两种四氟乙烷, 即 1, 1, 2, 2-四氟乙烷 (R-134) 和 1,

1, 1, 2-四氟乙烷 (R-134), 由于这些四氟乙烷的特性彼此非常相似, 它们可以单独使用或以混合物的形式使用。”然而, 该公开文本并未专门描述过本发明的 R-134 和 1, 1-二氟乙烷 (R-152a) 的混合物。

该公开文本的第 2 页左下栏和右下栏仅仅这样谈到 R-134a 和 R-152a 的混合物: “当本发明的含有摩尔比约为 1:99 至约 70:30 的 R-134a 和 R-152a 的混合物用作制冷循环的工作流体时, 显示出制冷能力大为提高, 制冷系数并未下降, 其制冷能力远比 R-134a 和 R-152a 单独使用时的制冷能力高。”以及“摩尔比约为 40:60 至约 60:40 的 R-134a 的 R-152a 的混合物为共沸或类似共沸的混合物, 这种混合物在热交换器的进、出口的温度相同。该混合物的制冷能力比单独使用 R-152a 时增加约 3%, 而比单独使用 R-134a 时增加约 14%。另外, 所公开的文本中的其它实施例并未对具有本发明提出的摩尔比的 R-134a 和 R-152a 中的甚至一种混合物的使用提供专门资料证据, 即 R-152a 的摩尔百分比低于 30%” (见未审查的日本专利公开文本 No.308084 / 1988 第 3 页的右上的表 1)。

在未审查的日本专利公开文本 No.308084 / 1988 中, 并未具体提出采用本发明具有特殊摩尔比, 即 R-152a 少于 30% 摩尔的 R-134a 和 R-152a 的共沸或类似共沸混合物的建议, 也没有认为用该混合物能获得极好的性能或显著的效果。

日本未经审查的专利公开文本 No.308084 / 1988 阐述了 R-134 和 R-134a 的性能彼此相似, 这正如上面所述的一样。为了证实 R-134 和 R-134a 不能视为等同化合物, 下面给出大量用于证明此观点的事实。

由于 R-134 的两个碳原子都各有一个结合在其上的氢原子, 所以 R-134 的化学结构是极平衡的, 而 R-134a 只有一个碳原子有两个氢原子结合在其上, 所以 R-134a 的化学结构是不平衡的。因此, 根据分子结构决不能认为 R-134 和 T-134a 有类似的特性。作为附加证明, 为了把 R-134 和 R-134a 用于制冷和空调系统中, 还根据后面给出的表 1 所示的结果对它们的饱和蒸汽压作了测量。

结果表明, R-134a 的饱和蒸汽压约比 R-134 的高 1.25 至 1.3 倍。这就意味着使用 R-134a 的装置或系统需要的机械结构的抗压能力比 R-134 的装置的抗压能力高约 $4\text{kg} \cdot \text{f} / \text{fcm}^2$ 。为了达到相同的制冷能力, 使用 R-134 的压缩机要求的往复活塞容积约为用 R-134a 的压缩机所需容积的 1.2 至 1.25 倍。R-134 和 R-134a 之间发现的另一个差别是它们在任何制冷系统中与所需润滑油的相溶性。更具体地说, R-134a 在高达 -18°C 温度下与脂族油的相溶性极差, 此时发现它分离成两相, 而与相同的油共存时的 R-134 在 -40°C 或更高温度时都没有相分离。简言之, 从这些重大的技术问题来看, R-134 与 R-134a 是有明显差别的。因此它们彼此间不能看成是相似的。

另外, 本发明人的研究证明: R-152a/R-134a 混合物和 R-152a/R-134 混合物之间存在着很大差别。未经审查的日本专利公开文本 No.308084/1988 的表 1 说明摩尔比约为 40/60 的 R-152a/R-134a 混合物可以显示出最大制冷能力。这就可以推测 R-152a/R-134a 混合物在上述摩尔比的范围内大概有一个共沸点, 而且它是最小共沸混合物。

现已证明, R-134 和 R-152a 混合物当含有的 R-152a 稍低于 25% 摩尔时, 它就为图 1 至图 3 所示的最大共沸混合物。当 R-134/R-152a 混合物用作制冷剂并使它们含有 R-152a 的摩尔数低于 5% 时, 就如图 2 所示, 制冷能力最低。简言之, R-134a/R-152a 混合物在这些方面是具有明显差别的, 并且把这两种混合物相对于气体混合物自燃的极限作了测试。结果符合“高压气体控制条例”所规定的混合物为含 30% 至 35% 摩尔 R-152a 的 R-134a/R-152a 混合物和含 15% 至 18% 摩尔 R-152a 的 R-134a/R-152a 混合物。因此, 这两种混合物因 R-152a 的含量相差约 2 倍而不相同。

上述许多事实说明: R-134 和 R-134a 的性质彼此间并不相似, 所以不能看作等同化合物。该结论与未经审查的日本公开文本 No.308084/1988 所描述的内容相矛盾。

鉴于上述的已有技术, 本发明人作了广泛地研究, 并意外发现, 在尚未审查的日本专利公开文本 No.308084/1988 中没有专门揭示的具有特定摩尔比的 R-134/R-152a 混合物的性能可以和共沸或

类似共沸的混合物一样, 并且作为工作流体和/或制冷剂它们可以提供极好的效果。

根据本发明, 提供了:

(1) 含有 1, 1, 2, 2-四氟乙烷和 1, 1-二氟乙烷的共沸和/或类似共沸的混合物, 后一种化合物的含量少于 30% 摩尔;

(2) 根据项 (1) 所确定的共沸和/或类似共沸混合物, 它含有约 1% 至 18% 摩尔的 1, 1-二氟乙烷;

(3) 含有 1, 1, 2, 2-四氟乙烷和 1, 1-二氟乙烷的共沸和/或类似共沸混合物, 其组合物对应于图 1 中沿虚线上的表示绝热始沸点压力的点;

(4) 将上述 (1) 至 (3) 任一项确定的混合物用作制冷或空调系统的制冷剂。

用在本发明中的 1, 1, 2, 2-四氟乙烷 (以后称为“R-134”) 有下面的主要特性:

沸点	-19.8°C
临界温度	119°C
临界压力	4.62MPa
分子量	102.03
可燃性	无

用在本发明中的 1, 1-二氟乙烷 (以后称为“R-152a”) 有下面的主要特性:

沸点	-25°C
临界温度	113.3°C
临界压力	4.52MPa
分子量	66.05
可燃性	易燃

上面两种物质单独用作制冷剂可以有下面的优缺点, 而用本发明限定的特定摩尔比的混合物可以减少或消除使用单一化合物的缺点, 并可以有效地利用单一化合物的优点: (a) R-134 具有不可燃性这一很大优点。当用于制冷循环中时它的制冷系数比 R-134a 高, 但其缺点是它只与有限的合成润滑油 (例如聚乙二醇油) 相溶。R-134 因其具有零臭氧破坏能力 (零 ODP) 而可优先选用, 但它对于全球变暖的作用却类似于 R-22。 (b) R-152a 的严重缺陷是易燃, 但有相当高的制冷系数, 并在相同的往复活塞容量的情况下比 R-134 的制冷能力高。R-152a 与矿物油的相溶性低, 而与聚乙

二醇油、烷基苯油或合适的润滑油中的同类合成油具有较高的相溶性。R-152a 具有零 ODP，它对全球变暖的作用相当于 R-22 的 1/10 左右，因而理想的。

其中，零 ODP 是本发明混合物的特征。基本上说，本发明的 R-134/R-152a 混合物中，每 100 摩尔混合物含有的 R-152a 少于 30 摩尔。含有 30% 摩尔或含更多 R-152a 的 R-134/R-152a 混合物一直是易燃的，即使这种混合物从装置中漏出也是如此，哪怕与空气混合稀释到浓度为 7.8% 或更低时也是易燃的。因此，浓度超过上述范围的混合物对于使用来说是不理想的。当 R-152a 低于 30% 摩尔时，混合物就足以阻燃或不燃，这样就可确保其安全使用，并使混合物的制冷系数高于 R-134a 单独使用时的制冷系数，因而有利于使用。

本发明的优选的混合物是含有 R-134 和 R-152a 的混合物，该混合物具有相应的摩尔比（即共沸的组合物）或有接近沿图 1 绝热始沸点压力中的虚线上各点的摩尔比（即类似共沸混合物的组合物）。

本发明的 R-134/R-152a 混合物，特别从不可燃观点来考虑，每 100 摩尔混合物含有的 1 至 18 摩尔的 R-152a 是比较理想的。

本发明的共沸和/或类似共沸的混合物如果非常需要时则可以配有稳定剂。当在工作条件非苛刻的情况下要求其高度稳定时，本发明的混合物可以含有约 0.01% 至约 5% 的稳定剂，这要视混合物的重量而定。例如常用的稳定剂为环氧树脂，如氧化丙烯、1, 2-氧化丁烯和缩水甘油、象二甲亚磷酸盐、二异丙基亚磷酸盐和二甲亚磷酸盐一类的亚磷酸盐、象三月桂三硫代亚磷酸盐类的硫代亚磷酸盐、象硫代三苯氧基膦和硫化三甲基膦之类的硫化膦、象硼酸、硼酸三乙酯、三苯基硼酸盐、三乙基硼酸和苯基硼酸盐之类的硼化合物、象 2, 6-二叔丁基对甲苯酚这类的酚、象硝基甲烷和硝基乙烷这类的硝基烷、象丙烯酸甲酯和丙烯酸乙酯这类的丙烯酸盐，以及其他的稳定剂，例如二 烷、叔丁醇、季戊四醇、对异丙烯基甲苯等等。

本发明的混合物还可以含有其他只要不产生相反效果和不影响本发明预期目的的化合物，这些化合物例如有二甲醚、五氟二甲醚及类似醚、全氟乙

胺及类似的胺、液态丙烷 (LPG) 等。

本发明的共沸和/或类似共沸的混合物的成分很容易分解，它们没有会对臭氧层有不利影响的氯原子，使本发明的混合物不会造成破坏臭氧层的不良后果。

当把本发明的共沸和/或类似共沸的混合物用作制冷剂时，所制造出的制冷或空调系统的制冷能力和制冷系数就比现在广泛用作制冷剂的 R-12 的系统高。在这种情况下，从压缩机排出的气体的可能的温度升高被限制到较小范围，使得使用本发明混合物的系统可在各种较严酷条件下工作，同时可靠性增加。由于有这些特性，本发明的混合物主要用于室用空调器、汽车空调器、电动制冷机等。

当把本发明的共沸和/或类似共沸的混合物用作制冷或空调系统中的制冷剂时，则制冷剂就可以象单组份制冷剂一样很容易地被输入高压侧或从高压侧排出，因为在高压侧，蒸汽相中的组份与液相中的组份基本相同。在本发明的混合物中，作为易燃组份的 R-152a 的分子量较低，其分压比非可燃组份的 R-134 高，这样，R-152a 可以容易地从哪怕很小的空隙中漏出。因此，如果采用本发明的混合物作为制冷剂的系统产生逸漏，留在系统中的制冷剂中的不可燃组份就会增加，在这种情况下，如果发现气体逸漏，就把漏的地方修好，然后再充制冷剂，再充的制冷剂与开始所充的制冷剂量相同，在重新充过制冷剂以后而在系统中得到的制冷剂就会变得更不易燃烧。这就意味着，即使反复地对气体逸漏的地方进行修理和进行重新充制冷剂的工作，制冷剂也不会变得更容易燃烧。

另外，由于本发明的共沸和/或类似共沸的混合物会在较低程度上分解聚合物组份，所以这种混合物用于所设计的制冷机中时，不需要变换通常所用的材料。

此外，因为本发明的共沸和/或类似共沸的混合物有很好的热稳定性，而且是非可燃和阻燃的，因此可以对通常使用 R-12 或类似制冷剂的制冷机采用一些安全措施、安全装置和安全设计。

本发明的不易燃、耐火的共沸和/或类似共沸的混合物也可用作喷射推进剂。

R-134 具有的优点是：它能用比 R-134a 更容易买到的材料制成，产生的副产品量也比 R-134a 的副产品量低，因此成本低廉。

图 1 是说明具有本发明特定组合物的混合物的图表, 该混合物具有共沸特性;

图 2 和图 3 是说明本发明的混合物具有类似共沸的混合物的典型特征的图表;

图 4 是说明 R-134 和 R-152a 混合物的可燃极限的图表。

实施例

下面给出的实施例和参考实施例用以详尽描述本发明的特征。

参考实施例 1

下面的表 1 说明了 R-134 和 R-134a 的饱和蒸汽压和 R-134a / R-134 的压力比。

表 1

温度℃	R-134	R134a	R134a / R134
-40	0.407	0.528	1.30
020	1.030	1.361	1.32
0	2.272	2.994	1.32
+20	4.500	5.835	1.30
+40	8.167	10.363	1.27
+60	13.799	17.131	1.24

实施例 1

用下面的方法来证明本发明的混合物是共沸混合物。

首先, 使用具有不同组合物的 R-134 和 R-134a 的混合物, 在 280K 和 380K 之间的任一温度测定每个混合物的始沸点压力, 并画出始沸点压力曲线。具体地说, 利用对各组份进行称重的方法把样品混合物调节到预定的组合, 然后将该样品混合物封装到抗压密封的玻璃管中, 利用控制施加到金属波纹式变容管 (该管通过一些导管与玻璃制成的样品管相连) 上的背压的方法, 测量当玻璃管中样品的蒸汽相和液相之间的界面消失时 (即气泡消失时) 的压力。根据每个数据来画出始沸点压力曲线。

图 1 显示了各组合物的 R-134 与 R-152a 的混合物的始沸点压力之间在各温度下的关系。在

320K 或更高温度时, 我们就可观察到各组合物的最小压力的各点, 这些在各温度下具有最小压力的各点边起来画出了图中的虚线, 该虚线随温度增加而趋向于 R-152a 高浓度侧。由于具有对应于虚线各点的各组合物的混合物的蒸汽压低于 R-134 和 R-152a 任一组合物的饱和蒸汽压, 因此就与最大的共沸物的形成十分相似。鉴于这个缘故, 我们做了下面的实验, 来证明具有虚线各点给出的各组合物的混合物是否为共沸混合物。

先准备好随意组合的 R-134 和 R-152a 的样品混合物, 然后再把样品混合物封装到抗压密封的样品玻璃管中, 让样品分别进行液相变到蒸汽相和蒸汽相变到液相的相变, 再把这种相变化开始时观察到的压力测量下来。在 330K 和 320K 时测量的结果分别示于图 2 和图 3。在每一种情况下, 显然蒸汽相线和液相线之间的差异相当小, 对应于最小压力点的各组合物的蒸汽相线和液相线之间没有差异。

另外, 对与最小压力对应的各组合物的各混合物在汽-液两相同时存在时进行彻底搅动。此后用气相色谱法检查样品的各组份, 这就证明液相和汽相的各混合物彼此间是相一致的。

这样也就证实了在对应于最小压力处的各组合物的各点处构成最大共沸混合物。

实施例 2

在让仅用 R-134a 或 R-134 和 R-152a 的混合物当作制冷剂的输出功率为 1 马力 (1-PS) 的制冷机工作时, 其制冷系数和制冷能力以及运行条件均列于表 2, 在每一种情况下, 都用聚乙二醇油作润滑油。

只有在仅使用 R-134a 的情况下, 采用的是比较小的往复活塞容量 (约 20%) 压缩机。

根据表 2 所示的结果, 可以很清楚地看到本发明的混合物相对于单一的 R-134a 来说制冷系数较高。

参考实施例 2

图 4 为 R-134 和 R-152a 混合物的可燃极限。

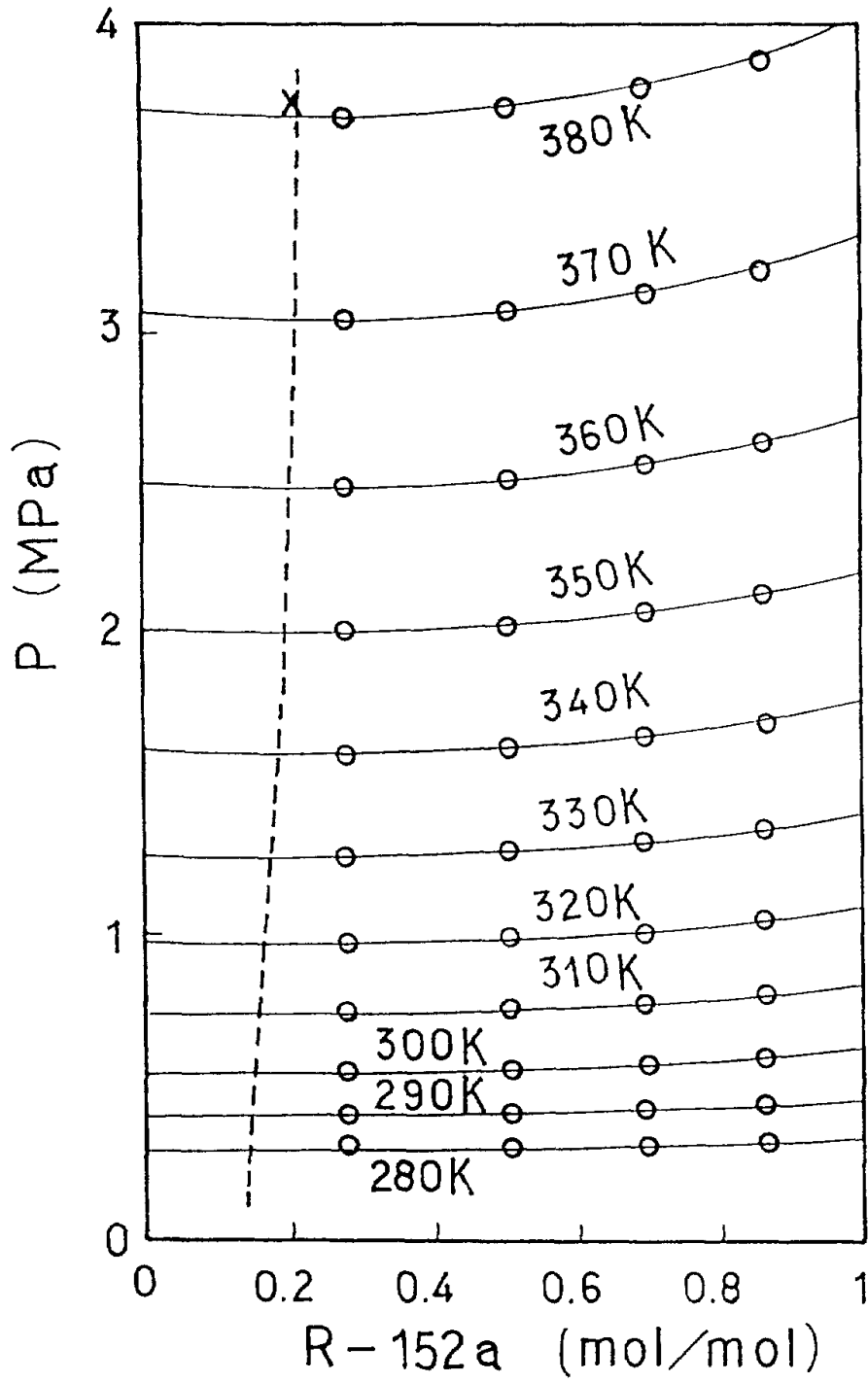
为了确定可燃极限, 用“容器安全规则”中第二款规定的方法对“通用高压气体安全规则”第二款第 1 节 (a) 和 (b) 项所述的爆炸极限作了测量。准确地说, 把 R-134 和 R-152a 混合物输入

容积为 2 升的球形容器中，并对混合物充分搅拌，同时用压力计观察混合物的压力大小。再用类似的方法把空气输入到容器中，当容器中的样品组合物变均匀后，用发火器发出火星以检查各组合物的样品是否会燃烧。

在图 4 中，横坐标为 R-134 组合物（摩尔 %），而纵坐标为 R-152a 组合物（摩尔 %），在所有的情况下，其余部分是空气。

在图 4 中，从图的左下部到右上部延伸的直线 1 的下方的面积中，混合物即使与任何比例的空气混合也不会燃烧。另外，相对于具有直线 2 以下面积中的各种组合物的混合物，燃烧的最低极限决不会达到 10% 摩尔或更低，组合物中的最高极限和最低极限之间的差决不会超过 20% 摩尔，因此，这种混合物并不属于“高压气体控制条例”所确定的可燃气体。

图 1



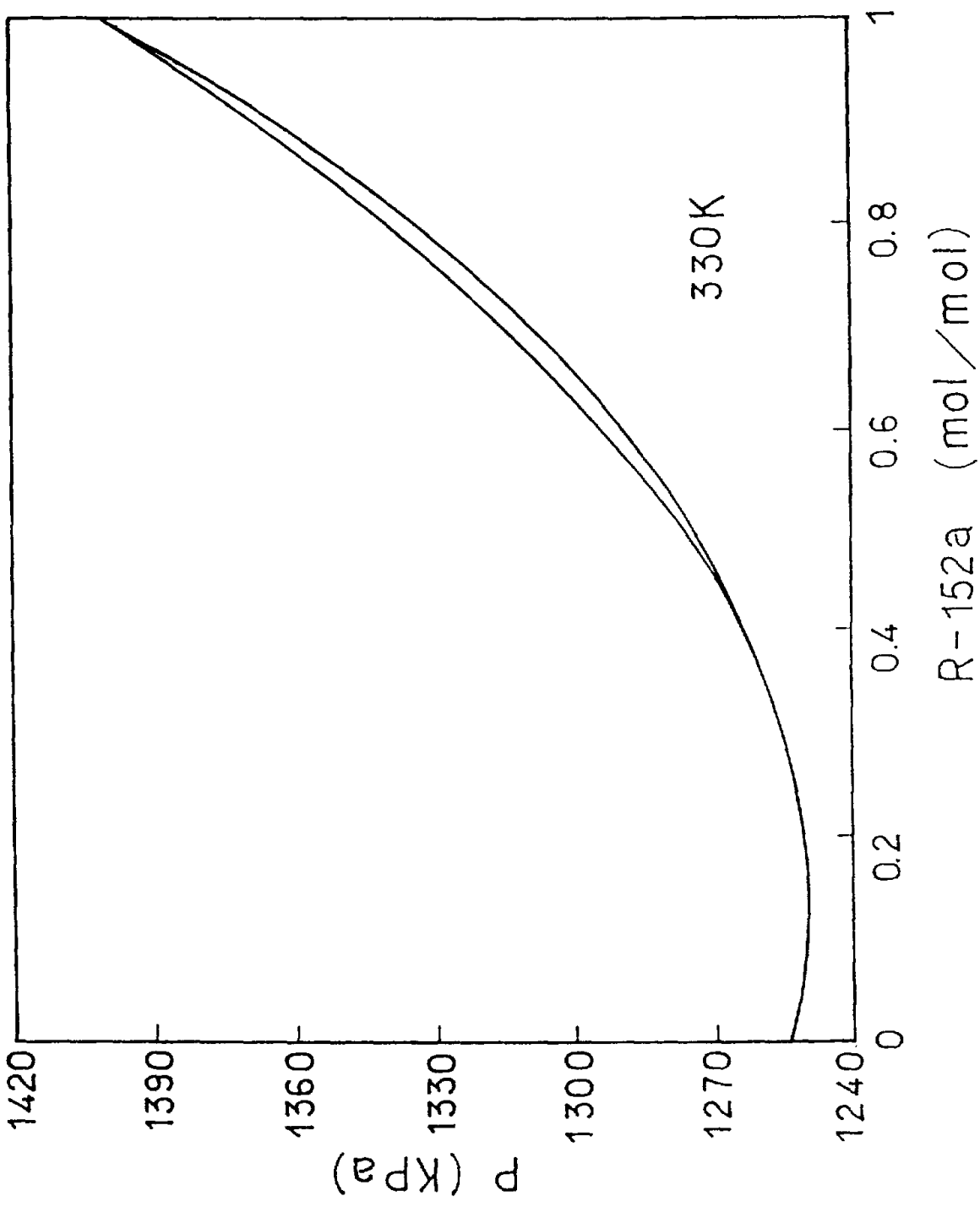


图 2

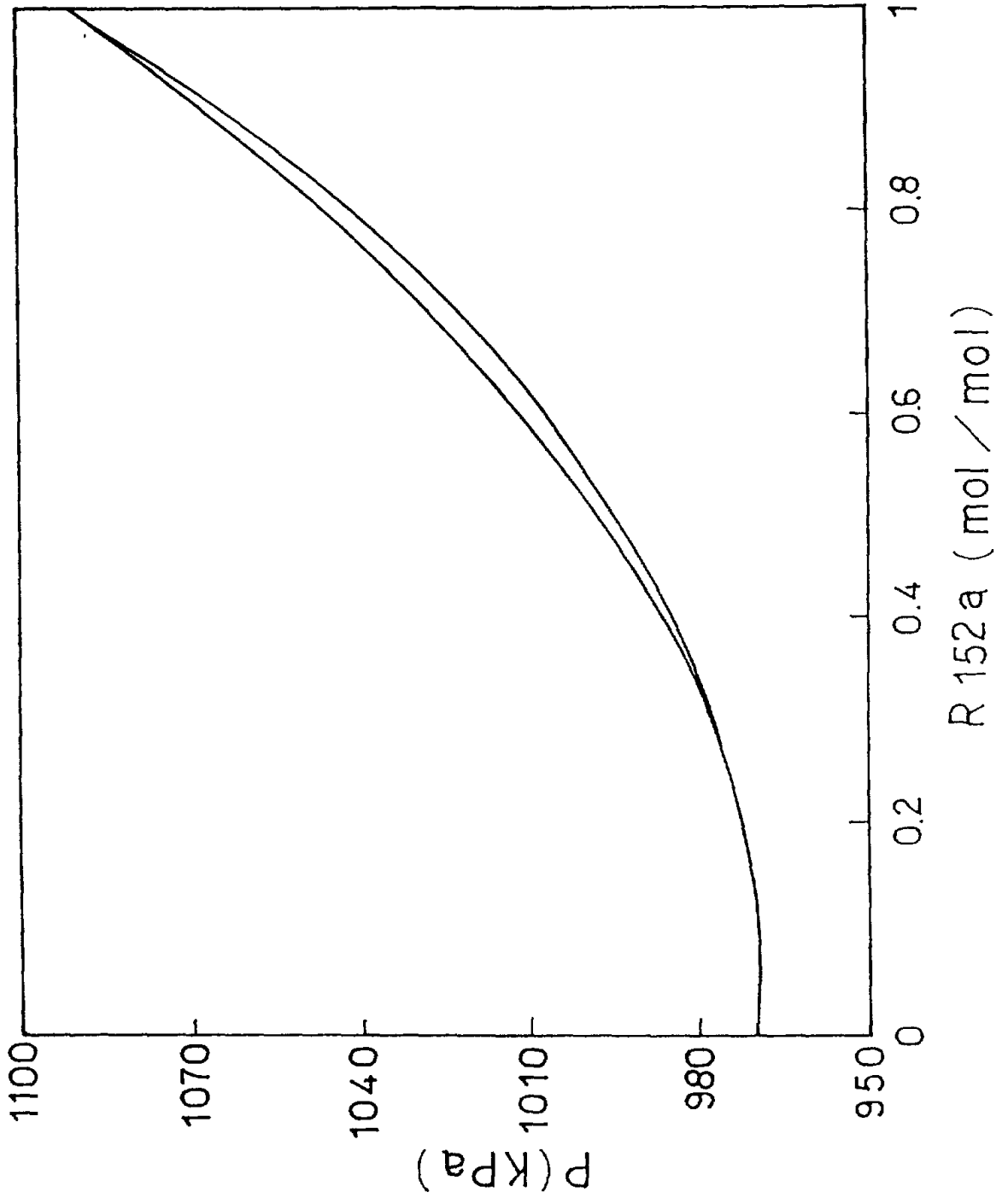


图 3

图 4

