



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106893557 B

(45)授权公告日 2020.03.03

(21)申请号 201510967034.2

(22)申请日 2015.12.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106893557 A

(43)申请公布日 2017.06.27

(73)专利权人 浙江省化工研究院有限公司
地址 310023 浙江省杭州市西湖区西溪路
926号
专利权人 浙江蓝天环保高科技股份有限公
司
中化蓝天集团有限公司

(72)发明人 郭智恺

(74)专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有
限公司 33100

代理人 刘晓春

(51)Int.Cl.

C09K 5/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 102239228 A,2011.11.09,说明书第
0021-0024、0045、0094-0097段。
CN 102428129 A,2012.04.25,权利要求1、
25-28。
CN 101671542 A,2010.03.17,全文。

审查员 姜小青

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种传热组合物及其应用

(57)摘要

本发明提供了一种传热组合物,包括:(1)制冷剂,所述制冷剂包括HFC-41,和(2)润滑剂,所述润滑剂选自聚亚烷基二醇类和/或多元醇酯油。本发明提供的传热组合物能够用于替代HFC-23,具有不破坏大气臭氧层、温室效应极低、制冷量相当、能效比高和能够实现直接替换的优点。

1. 一种传热组合物替代HFC-23的应用,其特征在於所述传热组合物包括:(1) 制冷剂,其包含2~55%重量的HFC-41,和(2) 润滑剂,所述润滑剂选自聚亚烷基二醇类和/或多元醇酯油。

2. 按照权利要求1所述的传热组合物替代HFC-23的应用,其特征在於所述传热组合物包括:(1) 制冷剂,其包含5~45%重量的HFC-41,和(2) 润滑剂,所述润滑剂选自聚亚烷基二醇类和/或多元醇酯油。

3. 按照权利要求2所述的传热组合物替代HFC-23的应用,其特征在於所述传热组合物包括:(1) 制冷剂,其包含15~45%重量的HFC-41,和(2) 润滑剂,所述润滑剂选自聚烷二醇(PAG)和/或多元醇酯(POE)。

4. 按照权利要求3所述的传热组合物替代HFC-23的应用,其特征在於所述传热组合物包括:(1) 制冷剂,其包含至少15~30%重量的HFC-41,和(2) 润滑剂,所述润滑剂选自聚烷二醇(PAG)和/或多元醇酯(POE)。

5. 按照权利要求1所述的传热组合物替代HFC-23的应用,其特征在於所述传热组合物包含稳定剂,所述稳定剂选自2,2,6,6-四甲基哌啶(TMP)、4-甲氧基苯酚(PHA)、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(HMBP)、4-叔丁基邻苯二酚(TBC)、2,2-二-(4-羟基苯基)丙烷(BPA)和二苯甲酮(BP)中的一种、两种或三种以上组合。

6. 按照权利要求1所述的传热组合物替代HFC-23的应用,其特征在於所述传热组合物包含至多5%重量的稳定剂。

7. 按照权利要求1所述的传热组合物替代HFC-23的应用,其特征在於所述传热组合物用于设计使用HFC-23的制冷系统。

8. 按照权利要求7所述的传热组合物替代HFC-23的应用,其特征在於所述设计使用HFC-23的制冷系统为带有蒸发器和冷凝器的复叠式制冷系统。

9. 按照权利要求8所述的传热组合物替代HFC-23的应用,其特征在於所述复叠式制冷系统中,蒸发温度为-60~-90℃,冷凝温度为-40~20℃。

一种传热组合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种传热组合物,尤其是涉及一种能够替代HFC-23的传热组合物。

背景技术

[0002] 目前国际社会已经全面进入HCFCs的淘汰阶段,而氢氟烃(HFCs)已成为当前最主要的ODS替代品。HFCs的ODP值为零,对臭氧层没有破坏作用,具有安全性好、替代成本低的优点,但部分HFCs是高温室效应气体,被《京都议定书》列为需要控制的温室气体。目前欧盟、美国等国家和地区已出台了控制高温室气体的法规和措施,并且已经开始对高GWP值HFCs实施淘汰或减排。

[0003] 在-60℃以下低温深冷领域,难以用单级压缩的方式制取,一般均采用复叠式制冷的方式予以达到。而原先使用在复叠式制冷系统中使用最广泛的制冷剂为CFC-13,其不但ODP为1.0,且GWP值高达14420;不但会破坏大气臭氧层,而且对全球温室效应影响极大,因此已经被逐步淘汰。目前CFC-13的替代物最主要的替代物为HFC-23,但HFC-23虽然ODP等于0,对大气臭氧层不具破坏作用,但其仍具有高达14760的GWP值,对全球温室效应的影响没有丝毫减少。虽然其在性能方面与CFC-13接近,但国际社会已不鼓励选择高GWP值物质作为ODS替代品使用,高GWP值制冷剂的逐步淘汰已是一个不可逆转的发展趋势,因此HFC-23的淘汰只是一个时间问题。

[0004] 因此有必要开发一种能够替代HFC-23的传热组合物。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种传热组合物,能够替代HFC-23,且具有不破坏大气臭氧层、温室效应极低、制冷量相当、能效比高和能够实现直接替换的优点。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种传热组合物,所述传热组合物包括:(1)制冷剂,所述制冷剂包括HFC-41,和(2)润滑剂,所述润滑剂选自聚亚烷基二醇类和/或多元醇酯油。

[0008] 本发明所述HFC-41,即一氟甲烷,分子式为 CH_3F ,分子量为34.03,标准沸点为-78.3℃,临界温度为44.1℃,临界压力为5.90MPa。

[0009] 本发明提供的传热组合物,包括制冷剂和润滑剂。制冷和润滑剂之间的配比,满足使传热系统顺利运行即可。

[0010] 从提高传热系统的运行效果出发:

[0011] 优选的是,所述传热组合物包括:(1)制冷剂,其包含2~55%重量的HFC-41,和(2)润滑剂,所述润滑剂选自聚亚烷基二醇类和/或多元醇酯油;

[0012] 进一步优选的是,所述传热组合物包括:(1)制冷剂,其包含5~45%重量的HFC-41,和(2)润滑剂,所述润滑剂选自聚亚烷基二醇类和/或多元醇酯油;

[0013] 更进一步优选的是,所述传热组合物包括:(1)制冷剂,其包含15~45%重量的HFC-41,和(2)润滑剂,所述润滑剂选自聚烷二醇(PAG)和/或多元醇酯(POE);

[0014] 最为优选的是,所述传热组合物包括:(1)制冷剂,其包含至少15~30%重量的HFC-41,和(2)润滑剂,所述润滑剂选自聚烷二醇(PAG)和/或多元醇酯(POE)。

[0015] 本发明提供的传热组合物,进一步的还可以包含稳定剂。优选的是,所述稳定剂选自2,2,6,6-四甲基哌啶(TMP)、4-甲氧基苯酚(PHA)、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(HMBP)、4-叔丁基邻苯二酚(TBC)、2,2-二-(4-羟基苯基)丙烷(BPA)和二苯甲酮(BP)中的一种、两种或三种以上组合。

[0016] 上述稳定剂2,2,6,6-四甲基哌啶(TMP),分子式:C₉H₁₉N;分子量:141.25;CAS号:768-66-1;液体;熔点:28℃;沸点:152℃。

[0017] 上述稳定剂4-甲氧基苯酚(PHA),分子式:C₇H₈O₂;分子量:124.14;CAS号:150-76-5;熔点:55-57℃;沸点:243℃。

[0018] 上述稳定剂2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(HMBP),分子式:C₁₄H₁₂O₃;分子量:228.24;CAS号:131-57-7;熔点:62-64℃;沸点:150-160℃。

[0019] 上述稳定剂4-叔丁基邻苯二酚(TBC),分子式:C₁₀H₁₄O₂,分子量:166.22;CAS号:98-29-3;熔点:56~57℃;沸点:285℃。

[0020] 上述稳定剂2,2-二-(4-羟基苯基)丙烷(BPA),分子式:C₁₅H₁₆O₂,分子量:228.29;CAS号:80-05-7;熔点:155—158℃;沸点:250-252℃。

[0021] 上述稳定剂二苯甲酮(BP),其分子式为C₁₃H₁₀O,分子量为182.22,CAS号:119-61-9;熔点:47-49℃;沸点:305℃。

[0022] 本发明提供的传热组合物,其稳定剂的含量满足使所述传热组合物稳定即可。优选的是,所述传热组合物包含至多5%重量的稳定剂。通常情况下,所述传热组合物包含2~3%重量的稳定剂。

[0023] 本发明提供的传热组合物用于替代HFC-23,特别适合用于设计使用HFC-23的制冷系统。

[0024] 所述设计使用HFC-23的制冷系统,带有蒸发器和冷凝器的复叠式制冷系统。当所述设计使用HFC-23的制冷系统使用本发明提供的传热组合物时,蒸发器和冷凝器不需要更改,可直接使用本申请提供的传热组合物。

[0025] 作为一种优选的方式,所述设计使用HFC-23的制冷系统,蒸发温度为-60~-90℃,冷凝温度为-40~20℃。

[0026] 当所述设计使用HFC-23的制冷系统使用本发明提供的传热组合物时,本发明提供的传热组合物的充注量较HFC-23减少20%~30%,质量流量减少15%~25%。

[0027] 本发明提供的传热组合物与HFC-23相比,具有以下优点:

[0028] (1) 环境性能优异,ODP为0,GWP值极低,不到HFC-23的1.0%;

[0029] (2) 系统压力低于HFC-23,有能效提高系统的可靠性与使用寿命。

[0030] (3) 制冷量与HFC-23相当,能效较HFC-23提高3.0%~12.0%。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例来对本发明进行进一步说明,但并不将本发明局限于这些具体实施方式。本领域技术人员应该认识到,本发明涵盖了权利要求书范围内所可能包括的所有备选方案、改进方案和等效方案。

[0032] 实施例1:环境性能比较

[0033] 表1 环境性能比较

制冷剂	ODP	GWP
HFC-23	0	14760
HFC-41	0	92

[0035] (注:表中ODP值以CFC-11作为基准值1.0,GWP值以CO₂100年作为基准值1.0)

[0036] 从表1中可以看出,HFC-41的臭氧消耗潜能值(ODP)为0;全球变暖潜能值(GWP)极低,仅为92,不到HFC-23的1.0%,符合国际社会限制高GWP值制冷剂的要求,具有明显的环境性能优势。

[0037] 实施例2:不同工况下的热工参数和热力性能

[0038] 在原使用HFC-23的系统中仅调整循环工质充注量、质量流量,对HFC-41和HFC-23进行了对比测试,其中HFC-41的充注量为HFC-23的75%。

[0039] 表2比较了在相同冷凝温度=10.0℃、过冷温度=5.0℃、过热度=5.0℃时,不同蒸发温度下的蒸发压力 P_e 、冷凝压力 P_c 、相对COP和相对质量制冷量 q_0 和相对容积制冷量 q_v 。

[0040] 表3比较了在相同蒸发温度=-70.0℃、过冷度=5.0℃、过热度=5.0℃时,不同冷凝温度下的蒸发压力 P_e 、冷凝压力 P_c 、相对COP和相对质量制冷量 q_0 和相对容积制冷量 q_v 。

[0041] 表2和表3所列的相对COP、相对质量制冷量 q_0 和相对容积制冷量 q_v 是指采用HFC-41制冷剂的COP、质量制冷量 q_0 和容积制冷量 q_v 与HFC-23的COP、质量制冷量 q_0 和容积制冷量 q_v 的比值。

[0042] 表2 不同蒸发温度下的性能比较

制冷剂	蒸发温度/℃	P_e /MPa	P_c /MPa	相对 q_0	相对 q_v	相对 COP
HFC-23	-60	0.2525	2.6589	2.51	0.97	1.10
HFC-41		0.3119	3.2438	1.0	1.0	1.0
HFC-23	-70	0.1569	2.6589	2.54	0.99	1.11
HFC-41		0.1937	3.2438	1.0	1.0	1.0
HFC-23	-80	0.0923	2.6589	2.57	1.01	1.11
HFC-41		0.1137	3.2438	1.0	1.0	1.0
HFC-23	-90	0.0509	2.6589	2.60	1.02	1.12
HFC-41		0.0624	3.2438	1.0	1.0	1.0

[0044] 表3 不同冷凝温度下的性能比较

工质	冷凝温度/°C	Pe/MPa	Pc/MPa	相对 q_0	相对 q_v	相对 COP
HFC-23	-40	0.1569	0.5738	2.18	0.95	1.03
HFC-41		0.1977	0.7065	1.0	1.0	1.0
HFC-23	-20	0.1569	1.1385	2.28	0.98	1.03
HFC-41		0.1977	1.3953	1.0	1.0	1.0
HFC-23	0	0.1569	2.0436	2.46	0.96	1.09
HFC-41		0.1977	2.4947	1.0	1.0	1.0
HFC-23	20	0.1569	3.4052	3.04	1.03	1.11
HFC-41		0.1977	4.1610	1.0	1.0	1.0

[0045] 从表2、表3中可见,在不同工况下,使用HFC-41作为循环工质,系统压力均低于HFC-23,可提高系统的可靠性;单位质量制冷量为HFC-23的2-3倍,可减少系统制冷剂充注量;单位容积制冷量与HFC-23相当,可保证与HFC-23相当的制冷效果;能效比COP较HFC-23提高了3%~12%,可节约能源消耗。HFC-41具有明显优异的使用效果,以HFC-41作为循环工质替代HFC-23,是较理想的HFC-23替代方式。

[0046] 实施例3:不同含油率下HFC-41、稳定剂和润滑剂的可混溶性

[0047] 测试HFC-41、稳定剂和润滑剂的可混溶性。所测试的传热组合物使用稳定剂2,2,6,6-四甲基哌啶(TMP)。所测试的传热组合物使用润滑剂聚亚烷基二醇类(PAG56)和多元醇酯油(T68)。

[0048] 配置7种传热组合物,其中各组传热组合物中润滑剂的重量百分比分别为:2%、5%、15%、25%、35%、45%和55%,其余为制冷剂HFC-41和稳定剂2,2,6,6-四甲基哌啶(TMP)。

[0049] 将传热组合物放置于厚壁玻璃管中,排空所述管,添加根据本发明的传热组合物,且随后将所述管密封。接着,将所述管放于低温冷水浴环境室中,所述环境室中的温度在约-90°C至60°C之间变化。大致以5°C为间隔,目测观察管内容物以观察一种或一种以上液相的存在。在观察到一种以上液相的情况下,或出现内容物浑浊现象时,报导所述混合物不可混溶。在仅观察到一种液相的情况下,报导所述混合物可混溶。在观察到出现不混溶现象时的温度,即为两相分离温度。当本发明所述传热组合物在高于两相分离温度时使用,其与制冷润滑剂是互溶的。本发明制冷剂组合物与亚烷基二醇类(PAG56)和多元醇酯油(T68)的两相分离温度如表4所示,表明其可用于-60~-90°C温度范围。

[0050] 表4 不同含油率下两相分离温度

T68含油率	相分离温度	PAG56含油率	相分离温度
2%	-75至-80°C	2%	-70至-75°C
5%	-65至-70°C	5%	-60至-65°C
15%	-60至-70°C	15%	-60至-65°C
25%	-75至-80°C	25%	-70至-75°C
35%	-80至-85°C	35%	-75至-80°C
45%	-80至-85°C	45%	-75至-80°C

55%	-85至-90℃	55%	-80至-85℃
-----	----------	-----	----------