



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111004610 B

(45) 授权公告日 2021.06.25

(21) 申请号 201911310047.7

(56) 对比文件

(22) 申请日 2019.12.18

AU 2006218376 A1, 2007.09.20

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 焦若冰

申请公布号 CN 111004610 A

(43) 申请公布日 2020.04.14

(73) 专利权人 湖北绿冷高科节能技术有限公司

地址 430000 湖北省武汉市洪山区东湖开发区珞瑜路889号光谷中心花园第B栋办公楼B座9层913号

(72) 发明人 黄迨 苏静 李清辉

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司

11212

代理人 徐琪琦

(51) Int. Cl.

C09K 5/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

替代R134a的制冷剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于制冷剂技术领域,具体涉及一种替代R-134a的制冷剂及其制备方法和应用。该替代R-134a的制冷剂包括以下重量份数的各组分:16-38份氟乙烷,10-28份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯,40-75份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷。其制备方法包括步骤:按照配方的量,将各组分在抽真空的混配罐中混配,得到所述替代R-134a的制冷剂。本发明所提供的替代R-134a的制冷剂(R-469)具有零臭氧耗损值(ODP)和极低温室效应(GWP)的效果,节能、环保。

1. 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂,其特征在于,其由以下重量份数的各原料充分混合制成:22份的氟乙烷、16份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯、62份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷。

2. 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂,其特征在于,其由以下重量份数的各原料充分混合制成:24份的氟乙烷、18份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯、58份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷。

3. 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂,其特征在于,其由以下重量份数的各原料充分混合制成:26份的氟乙烷、15份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯、49份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷。

4. 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂,其特征在于,其由以下重量份数的各原料充分混合制成:22份的氟乙烷、18份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯、60份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷。

5. 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂,其特征在于,其由以下重量份数的各原料充分混合制成:24份的氟乙烷、20份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯、56份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷。

6. 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂,其特征在于,其由以下重量份数的各原料充分混合制成:26份的氟乙烷、14份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯、60份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷。

7. 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂,其特征在于,其由以下重量份数的各原料充分混合制成:34份的氟乙烷、16份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯、50份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷。

8. 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂,其特征在于,其由以下重量份数的各原料充分混合制成:30份的氟乙烷、26份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯、44份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷。

9. 一种根据权利要求1至8任一所述的替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 对三种原料在生产线上进行精馏提纯,精馏塔满足99.96%制冷剂原材料的高度和标准;

S2. 三种原料纯度采用安捷仑色谱仪进行检测,确保其纯度达到制冷剂级99.96%;

S3. 对全自动、多功能微波真空混配罐进行连接,全自动、多功能微波真空混配罐的型号为YDL--6000L;

S4. 对全自动混配罐进行抽真空,达到负压状态;

S5. 按照重量份数配比将达标的原料加入全自动混配罐,具体操作为关闭进料阀门,抽真空,抽真空后开启进料阀门,并开启进料泵,即可送入原料;

S6. 启动全自动混配装置运行搅拌五个小时;

S7. 将搅拌五个小时后的成品-混合制冷剂进行检测,检测其各组分重量份数配比的准确度;

S8. 将混合制冷剂泵入自动充装系统,充装入混合压力容器中,得到成品。

10. 一种根据权利要求1至8任一所述的替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂的

应用,其特征在于:作为中央空调、中央冷水系统或模块机组的制冷剂。

替代R134a的制冷剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于制冷剂技术领域,具体涉及一种替代R-134a的制冷剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 今年国家工业和信息化部、国务院机关事务管理局、国家能源局根据国务院提出“绿色制冷”发展战略,结合2019年国家发展与改革委员会印发的《绿色高效制冷行动方案》的通知,为了绿色经济、循环经济与保护环境协调一致的核心要求,国家寻求绿色环保、高效节能的先进节能技术产品。

[0003] 自《蒙特利尔议定书》签订以来,各国纷纷展开了节能环保制冷剂的研究,这期间提出的替代制冷剂主要考虑的是以保护臭氧层为目的,研制HFCs类制冷剂是其中的热点内容之一。但《京都议定书》签订以后,人们转而同时注重臭氧层保护和减小温室效应,不但要求制冷剂的ODP为零,GWP也要很小。

[0004] 近年来CFC(氟里昂)和HCFC等含氟制冷工质的大量使用,对地球臭氧层产生了严重破坏,南北两极相继发现存在臭氧空洞或臭氧亏损。随着经济不断发展,含氟制冷工质使用量不断增加,我国已成为发展中国家最大的ODS(臭氧层耗损物质)生产国和消费国。如果任由臭氧低谷现象发展下去,世界屋脊——青藏高原上空将有可能继南北两极之后出现世界第三大臭氧空洞,给人类带来极大的危害。2009年哥本哈根世界气候变化峰会后,我国政府正式批准了《哥本哈根协议》,并承诺立即开始执行低碳排放的约束性指标。按照《蒙特利尔议定书》的规定,我国将在2010年1月1日全面禁用HCFCs(含氢氟氯烃)类物质,国家在推行“十二五”规划以来,也要求单位GDP能耗降低20%左右,主要污染物排放总量减少10%左右。

[0005] 为有效履行自身的国际义务,为实现自己庄重的国际承诺,我国迫切需要按照可持续发展中经济发展与保护资源、保护生态环境协调一致的核心要求,寻求绿色环保、高效节能的天然制冷工质。为了我们的子孙后代,我们的出路只有一条,就是:全面停止生产和使用ODS(臭氧层耗损物质)制冷剂,开发和使用绿色环保型制冷剂。

[0006] 国家在推行“十二五”规划以来,着重提出建筑节能,如商业项目中耗电最大是制冷设备,占总项目耗电量的70%以上,办公场所以及家庭空调用电是总耗电中的85%。我国目前市面上的空调以2016年6月份前生产的三级能效以上的空调,都属于高耗能、高污染的制冷设备。发达国家以政府财政补贴来更换节能环保的新空调,而我国到目前为止只环保不节能的空调只占空调总数的5%,当前我国经济状态无法做到用国家财政补贴来更换新型空调,以达到建筑节能要求。

发明内容

[0007] 为解决现有技术的不足,本发明提供了一种替代R-134a的制冷剂及其制备方法和应用。本发明所提供的替代R-134a的制冷剂(R-469)具有零臭氧耗损值(ODP)和极低温室效

应 (GWP) 的效果, 节能、环保。

[0008] 本发明所提供的技术方案如下:

[0009] 一种替代R-134a的制冷剂, 包括以下重量份数的各组分: 16-38份氟乙烷 (R161), 10-28份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯 (Z-R1225ye), 40-75份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (R227ea)。

[0010] 本发明所提供的替代R-134a的制冷剂以R161、Z-1,2,3,3,3Z-R1225ye、1,1,1,2,3,3,3-R227ea的三元混合物作为制冷剂时的系统性能极为优势。原因如下: R161具有潜热大、导热性能好等特点, Z-1,2,3,3,3Z-R1225ye、1,1,1,2,3,3,3-R227ea单位冷量大, 能够提高制冷剂的潜热, 提高系统运行效率, 而R161具有微燃性, Z-1,2,3,3,3Z-R1225ye、1,1,1,2,3,3,3-R227ea具有阻燃性, 相互配合效果极好。

[0011] 据国家工业和信息化部能源数据管理中心显示, 工业制冷设备用电占总耗能的40%, 商业的制冷设备用电占总耗能的70%、本发明专利产品R-469应用在大型工业、商业制冷设备上, 平均节能率达25%以上, 节能改造后产生的经济效益相当可观。而且本发明专利产品R-469所独有与原来润滑油完全兼容的特点, 使其成为唯一不需要更换任何品牌的润滑油、不做调整就可投入使用的技术产品, 这一优点, 尤其适用于发展中国家, 由于经济能力等多方面限制, 各大型工业、商业又迫切寻求绿色制冷, 在无需增加额外投资的情况下, 解决发展中国家新老制冷设备替代问题。

[0012] 进一步的, 替代R-134a的制冷剂包括以下重量份数的各组分: 16-22份的氟乙烷 (R161), 10-16份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯 (Z-R1225ye), 65-75份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (R227ea)。

[0013] 进一步的, 替代R-134a的制冷剂包括以下重量份数的各组分: 18-24份的氟乙烷 (R161)、12-18份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯 (Z-R1225ye)、70-75份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 R227ea。

[0014] 进一步的, 替代R-134a的制冷剂包括以下重量份数的各组分: 20-26份的氟乙烷 (R161)、12-18份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯 (Z-R1225ye)、60-65份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 R227ea。

[0015] 进一步的, 替代R-134a的制冷剂包括以下重量份数的各组分: 22-28份的氟乙烷 (R161)、12-18份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯 (Z-R1225ye)、60-70份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 R227ea。

[0016] 进一步的, 替代R-134a的制冷剂包括以下重量份数的各组分: 24-30份的氟乙烷 (R161)、12-18份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯 (Z-R1225ye)、60-65份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 R227ea。

[0017] 进一步的, 替代R-134a的制冷剂包括以下重量份数的各组分: 26-32份的氟乙烷 (R161)、14-20份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯 (Z-R1225ye)、55-60份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 R227ea。

[0018] 进一步的, 替代R-134a的制冷剂包括以下重量份数的各组分: 28-34份的氟乙烷 (R161)、16-22份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯 (Z-R1225ye)、50-55份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 R227ea。

[0019] 进一步的, 替代R-134a的制冷剂包括以下重量份数的各组分: 30-36份的氟乙烷 (R161)、20-26份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯 (Z-R1225ye)、45-50份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷

R227ea。

[0020] 进一步的,替代R-134a的制冷剂包括以下重量份数的各组分:32-38份的氟乙烷(R161)、22-28份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯(Z-R1225ye)、40-50份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷R227ea。

[0021] 本发明还提供替代R-134a的制冷剂的制备方法,包括以下步骤:按照配方的量,将各组分在抽真空的混配罐中混配,得到所述替代R-134a的制冷剂。

[0022] 基于上述技术方案,可以制备得到替代R-134a的制冷剂。

[0023] 具体的,各组分的纯度大于或等于99.96%;

[0024] 本发明还提供了替代R-134a的制冷剂的应用,作为商用中央空调、中央冷水系统、家用中央空调、模块机组系统的制冷剂。

[0025] 本发明所提供的替代R-134a的制冷剂适应于亚热带气候,具有零臭氧耗损值(ODP)和极低温室效应(GWP)的R-469制冷剂,适用于商用中央空调、中央冷水系统、家用中央空调、模块机组系统。

[0026] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0027] 1) 本发明所提供的直接替代原来使用的R-134a制冷设备,本发明提供的制冷剂就可直接使用,不需要更换制冷设备的任何零部件。本发明提供的制冷剂原材料氟乙烷、五氟丙烯、七氟丙烷的水溶性小,不会与原设备中润滑油发生化学作用,与原设备中的润滑油兼容,故其不需要更换任何原有制冷设备和润滑油,不做调整就可投入使用的制冷剂,避免了因制冷剂替换造成的巨大设备浪费而给用能单位带来的不必要的经济损失。

[0028] 2) 本发明提供的R-469制冷剂直接替代R-134a后在原设备上测试,因其蒸发潜热大,单位时间降温速度更快,故其制冷效率高,绿冷高科工程研究中心经过三年测试数据证明,其节能率达到20-30%,节能效果良好;本发明提供的制冷剂不燃和不破坏臭氧层的同时,也不会产生温室效应。

[0029] 3) 本发明提供的制冷剂因制冷效率高,故其充装量为R-134a的80%,操作更为便携。

[0030] 4) 本发明提供的制冷剂的制冷量比R-134a高出5%-8%以上,可使压缩机提前卸载,同时本发明提供的制冷剂为混合制冷剂分子量与R-134a相同,本发明工作压力低,减轻了压缩机的工作压力,提前卸载及减轻工作压力均可有效延长压缩机的使用寿命。

[0031] 5) 本发明提供的固定式制冷压缩机使用制冷剂的各组分化学性质均较稳定,不含有化学活性好的烯烃,故其性能更稳定。

具体实施方式

[0032] 以下对本发明的原理和特征进行描述,所举实施例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0033] 实施例1

[0034] 替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂,其由以下重量份数的各原料充分混合制成:22份的氟乙烷(R161)、16份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯(Z-R1225ye)、62份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷R227ea,其制备方法如下:

[0035] S1.对三种原料在生产线上进行精馏提纯,精馏塔满足99.96%制冷剂原材料的高

度和标准；

[0036] S2. 三种原料纯度采用安捷仑色谱仪进行检测，确保其纯度达到制冷剂级99.96%；

[0037] S3. 对全自动、多功能微波真空混配罐进行连接，全自动、多功能微波真空混配罐的型号为；YDL--6000L；

[0038] S4. 对全自动混配罐进行抽真空，达到负压状态；

[0039] S5. 按照重量份数配比将达标的原料加入全自动混配罐，具体操作为关闭进料阀门，抽真空，抽真空后开启进料阀门，并开启进料泵，即可送入原料；

[0040] S6. 启动全自动混配装置运行搅拌五个小时；

[0041] S7. 将搅拌五个小时后的成品-混合制冷剂进行检测，检测其各组分重量份数配比的准确度；

[0042] S8. 将混合制冷剂泵入自动充装系统，充装入混合压力容器中，得到成品。

[0043] 实施例2

[0044] 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂，其由以下重量份数的各原料充分混合制成：24份的氟乙烷(R161)、18份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯(Z-R1225ye)、58份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷R227ea。其制备方法与实施例1相同。

[0045] 实施例3

[0046] 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂，其由以下重量份数的各原料充分混合制成：26份的氟乙烷(R161)、15份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯(Z-R1225ye)、49份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷R227ea。其制备方法与实施例1相同。

[0047] 实施例4

[0048] 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂，其由以下重量份数的各原料充分混合制成：22份的氟乙烷(R161)、18份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯(Z-R1225ye)、60份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷R227ea。其制备方法与实施例1相同。

[0049] 实施例5

[0050] 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂，其由以下重量份数的各原料充分混合制成：24份的氟乙烷(R161)、20份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯(Z-R1225ye)、56份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷R227ea。其制备方法基本与实施例1相同。

[0051] 实施例6

[0052] 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂，其由以下重量份数的各原料充分混合制成：26份的氟乙烷(R161)、14份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯(Z-R1225ye)、60份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷R227ea。其制备方法基本与实施例1相同。

[0053] 实施例7

[0054] 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂，其由以下重量份数的各原料充分混合制成：34份的氟乙烷(R161)、16份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯(Z-R1225ye)、50份1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷R227ea。其制备方法基本与实施例1相同。

[0055] 实施例8

[0056] 一种替代固定式制冷压缩机使用R-134a的制冷剂，其由以下重量份数的各原料充分混合制成：30份的氟乙烷(R161)、26份Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯(Z-R1225ye)、44份1,1,1,

2,3,3,3-七氟丙烷R227ea。其制备方法基本与实施例1相同。

[0057] 以实施例8制备的制冷剂为测试对象,按照现有技术的相关标准进行测试,R-134a与本发明R-469物性参数对比如下表1:

[0058] 表1

| 物理性质 | 单位 | R134a | R469 |
|----------|-------------------|---------|--------|
| 5℃饱和压力 | MPa | 0.3497 | 0.3364 |
| 40℃饱和压力 | MPa | 1.0166 | 0.9363 |
| 压缩比 | - | 2.907 | 2.96 |
| 分子量 | g/mol | 102.032 | 101.32 |
| 压缩机排气温度 | ℃ | 48.75 | 45.23 |
| 标准沸点 | ℃ | -26.1 | -26.54 |
| 临界压力 | MPa | 4.06 | 3.71 |
| 临界温度 | ℃ | 101.06 | 104.58 |
| 临界密度 | Kg/m ³ | 511.9 | 640.3 |
| 大气压下滑移温度 | ℃ | 0 | 4.39 |
| 0℃时气化潜热 | Kj/Kg | 198.6 | 234.14 |

[0060] 由上表的物性参数表明,本发明提供的制冷剂与R-134a相接近,可替换R-134a,且其相对而言有如下优势:不破坏臭氧层(ODP为零)、极低的温室效应(GWP小于3)。

[0061] 该配方根据美国国家标准局REFPROP模型上计算出在标准大气压力下的滑移温度为4.39℃,可视为类共沸制冷剂。

[0062] R-469与R-134a制冷剂在5度蒸发温度和40度冷凝温度下的理论循环计算各个参数数据如下表2:

[0063] 表2

| 制冷剂 | 5℃压力 (MPa) | 40℃压力 (MPa) | 单位制 冷量 | 压力比 | 排气温 度 | 分子量 |
|--------|---------------|----------------|-----------|-------|----------|---------|
| R-134a | 0.3497 | 1.0166 | 3677W | 2.907 | 48.75 | 102.032 |
| R-469 | 0.3364 | 0.9363 | 3987W | 2.96 | 45.23 | 101.32 |

[0065] 为了进一步说明本发明提供的制冷剂在节能方面的优势,本发明在绿冷高科工程研究中心具体测试内容为例进行说明。绿冷高科工程研究中心实验室安装两台40KW/H美国约克模块机组,一台160KW/H约克水冷螺杆机组,两个压缩机,编号为一号和二号机组;水冷螺杆机组编号为一号压缩机和二号压缩机,一号机组采用原R-134a,二号机组为新型节能环保制冷剂R-469,两台机组同型号、同功率、同出厂日期。

[0066] 现就两台机组进行测试,一号机组和二号机组(投入实施例1至8制备的制冷剂)做对比,算出节能率,共计运行120周,目前一号机组和二号机组的压缩机都正常工作。水冷螺杆机组编号为一号压缩机和二号压缩机同样工作正常。具体节能率数据如下表3和表4;

[0067] 表3、R-134a与R-469在美国约克模块机组节能率对比

| | | | | | | | | | |
|--------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| [0068] | 组别 | 实施 例 1 | 实施 例 2 | 实施 例 3 | 实施 例 4 | 实施 例 5 | 实施 例 6 | 实施 例 7 | 实施 例 8 |
| | 节能率 (%) | 31.4 3 | 29.13 | 28.27 | 27.09 | 26.25 | 25.76 | 24.9 8 | 23.4 5 |

[0069] 表4、R-134a与R-469在美国约克水冷螺杆机组节能率对比

| | | | | | | | | | |
|--------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| [0070] | 组别 | 实施 例 1 | 实施 例 2 | 实施 例 3 | 实施 例 4 | 实施 例 5 | 实施 例 6 | 实施 例 7 | 实施 例 8 |
| | 节能率 (%) | 29.8 7 | 28.67 | 27.54 | 26.84 | 25.34 | 24.76 | 23.25 | 21.6 3 |

[0071] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。