

新型制冷剂 HFO-1234ze

王 博 张 伟 吕 剑

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘 要 1, 1, 1, 3-四氟丙烯(HFO-1234ze)作为 1, 1, 1, 2-四氟乙烷(HFC-134a)的较为理想的替代品而被关注。介绍了新型制冷剂 HFO-1234ze 的各种性能、用途以及合成研究进展。展望了 HFO-1234ze 的开发应用前景。

关键词 1, 1, 1, 3-四氟丙烯, 氢氟烯烃, 制冷剂

A new refrigerant HFO-1234ze

Wang Bo Zhang Wei Lv Jian

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract 1, 1, 1, 3-Tetrafluoropropene (HFO-1234ze) have attracted the attention of the whole world in recent years as one of new substitute for HFC-134a. The various characteristics, applications and advances in the synthesis were introduced. The developmental prospect of new refrigerant HFO-1234ze were discussed.

Key words 1, 1, 1, 3-tetrafluoropropene, hydrofluoroolefin, refrigerant

氯氟烃(Chlorofluorocarbons 缩写 CFCs), 俗称氟里昂, 具有优异的物化性能, 广泛应用于制冷, 空调, 发泡, 清洗, 消防气雾剂等行业。但 CFCs 臭氧消耗潜值(Ozone Depleting Potential, ODP)高, 在大气中停留时间很长, 温室效应潜值(Global Warming Potential, GWP)高, 是破坏大气臭氧层, 产生温室效应的主要化学物质。国际社会已决定逐步淘汰并最终禁止使用 CFCs。近年来, CFCs 替代产品的开发一直是有机氟化工和催化领域最为活跃的研究课题之一。

目前, 在工业上使用的制冷剂替代品, 主要是以 1, 1, 1, 2-四氟乙烷(HFC-134a)为代表的氢氟烃(Hydrofluorocarbons, 缩写 HFCs), 虽然其 ODP 为零, 但大气停留时间较长, GWP 较高, 大量使用会引起全球气候变暖; HFC-134a 分子中含有 CF_3 基团, 在大气中解离后易与 OH 自由基或臭氧反应形成对生态系统危害严重的三氟乙酸^[1]; 此外作为制冷剂 HFC-134a 与许多常用的润滑剂不互溶, 其制冷系统必须使用价格昂贵的酯类润滑剂, 增加了使用成本; 且 HFC-134a 制冷效率也较低。欧盟的《移动空调指令》(Mobile Air-Conditioning Directive)已要求从 2011 年开始, 所有新的汽车平台要淘汰氢氟烃 HFC-134a; 而美国也计划在 2008 年开始逐步淘汰汽车用 HFC-134a 冷媒。

1, 1, 1, 3-四氟丙烯(1, 1, 1, 3-tetrafluoropropene, 简称 HFO-1234ze), ODP 为零, GWP 值很低, 具有优良的物化性能, 被认为是未来可替代 HFC-134a 的新一代制冷剂^[2]。本文将对 HFO-1234ze 的各种性能以及国内外最新研究进展进行简单介绍, 以期能为我国 HFO-1234ze 的开发及应用提供帮助。

1 制冷剂 HFO-1234ze 的性质

1.1 物理性质

HFO-1234ze, 分子式 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$, 分子量 114, 沸点 Z 型 -19°C , E 型 9°C , 无毒, 不燃, ODP 为零, GWP 低, 且大气停留时间短, 化学性能稳定^[3], 是一种重要的氢氟烯烃(Hydrofluoroolefins, 缩写 HFOs)。研究发现, HFO-1234ze 与 CF_3I 可形成共沸物, 该共沸物具有良好的物理性能, 被认为是最有潜力替代 HFC-134a 的新一代制冷剂。表 1 列出了部分制冷剂替代品的 ODP 值、GWP 值和大气停留时间。

表 1 常见制冷剂替代品的 ODP 值、GWP 值和大气停留时间

名称	HFC-22	HFC-32	HFC-125	HFC-134a	HFO-1234ze
ODP(R-11=1)	0.055	0	0	0	0
GWP($\text{CO}_2=1$)	1700	650	2800	1200	< 100
大气寿命/年	11.8	6	33	14	< 1

从表 1 可以看出, HFO-1234ze 的 GWP 值和大气停留时间相对于其它替代制冷剂具有明显的环境优势。

1.2 制冷效率

性能系数(COP)是一普遍接受的制冷剂性能指标, 在制冷工程中, 该术语表示有效制冷量与压缩机在压缩气体时所施加能量的比值。表 2 中列出了部分氢氟烯烃的 COP, 所述 COP 基于其 COP 值为 1.00, 容量值为 1.00, 且出口温度为 79.5°C 的 HFC-134a 的测定^[4]。

表 2 部分 HFOs 相对于 HFC-134a 的制冷性能比较

氢氟烯烃	相对 COP	相对容量	出口温度/℃
HFO-1225ye	1.02	0.76	70
Z-HFO-1234ze	1.04	0.70	73.9
E-HFO-1234ze	1.13	0.36	68.3
HFO-1234yf	0.98	1.10	75.6

从上表可看出, Z-HFO-1234ze、E-HFO-1234ze 与 HFC-134a 比较具有更佳的能量效率(1.04、1.13 与 1.00 比较), 且压缩机可产生更低的出口温度(73.9、68.3 和 79.5 比较), 大大降低设备的损耗, 减少设备的维修问题。

1.3 可燃性与毒性

ASHRAE 标准用毒性和可燃性表示制冷剂安全级别的两个关键因素。在 ASHRAE 标准 34 中将 HFO-1234ze 列为 A1 类, 即为低毒不可燃物质。HFO-1234ze 由于不燃, 无闪点, 常被添加到如环氧乙烷、可燃性氢氟碳化合物和碳氢化合物(包括 HFC-152a、HFC-143a、HFC-32、丙烷、乙烷、辛烷等)中, 用来降低这些流体的可燃性。添加 HFO-1234ze 后的大多数可燃性流体通过标准常规测试方法(如 ASTM E-681 等)表现为不可燃。也因此 HFO-1234ze 可作灭火剂使用。

1.4 换热性质

换热是制冷过程的关键。制冷剂有 3 个关键性质影响系统的总体换热能力, 它们是黏度(μ)、比热(C_p)和导热系数(λ)。这些参数在换热器设计时用于计算普朗特数($Pr = \mu \cdot C_p / \lambda$)。性能优良的制冷剂必须能够携带很多热量(比热大)且热量传递容易(导热系数高), 也容易增加紊流(低黏度)而减小运送流体时的功耗。HFO-1234ze 饱和液体在标准状态下, μ 为 2.126×10^{-5} Pas, C_p 为 1.46 J/g·K, λ 为 0.0874 W/m·K, 影响传热性能的这 3 个关键性质都优于 HFC-134a。此外, 研究还发现, 质量比 70% 的 HFO-1234ze 和一些常用润滑剂、增容剂(如丙烷、丁烷、戊烷等)的组合物具有较强的换热能力。

1.5 与润滑油的互溶性

好的制冷剂必须与润滑油有良好的互溶性。HFC-134a 与许多原来 CFC-12 使用的润滑油不互溶, 给其使用造成了很大不便。HFO-1234ze 与质量百分比为 5%、20%、50% 的矿物油(C_3)、烷基苯、聚烯醇油、改性聚烯醇油、乙醚油、聚亚烷基二醇(PAG)、多元醇酯(POE)等常见润滑油分别组合相混合, 气浴环境温度-50~70℃范围内进行观察, 结果见表 3。

表 3 HFO-1234ze 在润滑油中的溶解度(温度范围-50~70℃)

润滑油类型	混合物中 HFO-1234ze 的质量百分比/%		
	5	20	50
矿物油(C_3)	均相	均相	均相
烷基苯	均相	均相	两相
聚烯醇油	均相	均相	均相
聚烯醇油	均相	均相	均相
乙醚油	均相	均相	均相
PAG	均相	均相	均相
POE	均相	均相	均相

从表 3 可见, HFO-1234ze 与常见润滑油几乎都具有良好的互溶性。

1.6 材料相容性

制冷剂是否和制冷回路中的其他物质起反应, 在实际应用时是非常重要的, 关系到设备能否长久稳定的运行。封管研究数据显示, 在 350℃下测试不同 HFO-1234ze 润滑油组合物与铜、钢、冷冻油、垫片和电机绝缘层等相接触情况。1 周后, 试管内的物质外观颜色基本上没有什么变化, 说明制冷剂 HFO-1234ze 与铜、钢、冷冻油、垫片和电机绝缘层等具有良好的相容性, HFO-1234ze 与润滑油组合物具有显著较佳的稳定性。在室温下进行了 HFO-1234ze 与橡胶、塑料等弹性体的相容性试验, 结果表明, HFO-1234ze 与大多数橡胶塑料等材料不发生化学反应、溶解、变形。相容性较好的有: 丁腈橡胶, 丁基橡胶, 硅橡胶、天然橡胶、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、尼龙、ABS 等。与氟橡胶、聚硫橡胶、丙烯酸树脂等不相容^[5]。

2 HFO-1234ze 的用途

HFO-1234ze 除应用为制冷剂外还被用作许多其它用途。研究结果表明: HFO-1234ze 可用作加热及冷却用的制冷剂、发泡剂、清洗剂、气溶胶推进剂、溶剂组合物、绝缘材料及灭火与抑燃剂等。例如与聚氨基甲酸酯、聚异氰酸酯等可形成性能良好的发泡剂组合物; HFO-1234ze 作为结构嵌段材料常被用来生产芳香剂、香料、发胶、清洁剂、磨砂剂、抗哮喘抗口臭类药物等; HFO-1234ze 是性能良好的清洗剂, 常被用来清洗一些大规模的生产装配线; 此外 HFO-1234ze 还可以与常用的化学消毒剂如环氧乙烷、甲醛、过氧化氢、臭氧等组合, 作为某些不耐高温的如医学塑料制品、电元件等特殊材料的消毒剂等^[6]。

3 HFO-1234ze 的合成研究进展

HFO-1234ze 最早由 Haszeldine 通过 1, 1, 1-三氟-2-丙炔与 AHF 加成制得, 所用催化剂为 BF₃ 或卤化铝^[7]。近些年被提出作为可替代制冷剂 HFC-134a 的替代品后, 国外各大研究机构对其合成路线做了大量的研究工作, 目前报道的合成方法主要有: 以 1-氯-3, 3, 3-三氟丙烯(简称 HCFC-1233zd)为原料的氟氯交换法^[8-18], 以 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷(简称 HFC-245fa)为原料的脱氟化氢法^[19-24], 以卤代甲烷和卤代乙烯为原料的调聚氟化法^[3, 25-26], 以及以二氟卡宾和偏二氟乙烯单体为原料在同一高温反应器中发生卡宾反应制得 HFO-1234ze 的方法^[27]。目前, 这些方法中只有以 HCFC-1233zd 为原料的合成路线有一定的工业应用前景, 但该方法存在原料不适合市场化的化工原料, 不易购得的缺陷。

4 展 望

近几年全球气候变暖问题日益严重, 引起了人们的高度重视。由于目前工业上广泛使用的以 HFC-134a 为代表的 HFCs 制冷剂, 普遍 GWP 高, 长期使用会导致全球气候变暖,

已被国际社会列为温室气体, 是一种过渡性替代品, 欧盟及美国都计划在未来几年将其逐步淘汰。开发新的 CFCs 替代品迫在眉睫, 也必将成为未来几年氟化工界的研究热点。以霍尼韦尔为代表的国外各氟化工研究机构已将 HFO-1234ze 作为未来可替代 HFC-134a 的新一代制冷剂, 做了大量的研究工作, 而国内研究还是空白。HFO-1234ze 具备优良制冷性所必需的一些关键性质, 值得进一步研究探索。

参考文献

- [1] 王青, 孙凤龙, 王文清. 氟里昂替代物 HFC-134a 和 HFC-152a 的多光子电离研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23 (8): 1504-1506.
- [2] Rajiv R S, Hang T P, David P W, et al. Azeotrope-like compositions of tetrafluoropropene and trifluoroiodo-methane[P]. US: 6969701, 2005-11-29.
- [3] Sadip M, Hsueh S T, Michael V D P. Processes for synthesis of 1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene[P]. US20050245773, 2005-11-03.
- [4] 拉吉夫. R. 辛格, 汉. T. 范, 戴维. P. 威尔逊等. 含有氟取代烯烃的组合物[P]. CN 1732243, 2006
- [5] Rajiv R S, Hang T P, David P W, et al. Compositions containing fluorine substituted olefins[P]. US 20040119047, 2004-06-24.
- [6] Hsueh S T, Robert C J, Daniel C M. Process for the manufacture of 1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene[P]. US 20050020862, 2005-01-27.
- [7] Haszeldine R N. Reactions of fluorocarbon radicals part VII. Addition to trifluoromethyl- substituted acetylenes[J]. J Chem Soc, 1953; 3490-3497.
- [8] Yamamoto A, Shibata N, Nakada T, et al. Process for producing 1, 1, 1, 3, 3-pentafluoropropane[P]. US 6472573, 2002-10-29.
- [9] Cheminal B, Lacroix E, Lantz A. Process for the preparation of 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane[P]. EP 486333, 1992-05-20.
- [10] Yoshikawa S, Tamai R, Hibino Y. Production of 1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene[P]. JP 10007604, 1998-01-13.
- [11] Alagappan T, Hsueh S T, Robert L B, et al. Liquid phase catalytic fluorination of hydrochlorocarbon and hydrochlorofluorocarbon[P]. US 6689924, 2004-02-10.
- [12] 兰兹 A, 文德林格 L, 勒基米 B. 1-氯-3, 3, 3-三氟丙烯合成方法

及其氟化成 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷的方法[P]. CN 1166479, 1997-12-03.

- [13] Tung H S. Vapor phase process for making 1, 1, 1, 3, 3-pentafluoropropane and 1-chloro-3, 3, 3-trifluoropropene [P]. US 5710352, 1998-01-20.
- [14] Elsheikh M Y, Bolmer M S, Chen B. Preparation of 1, 1, 1, 3, 3-pentafluoropropane[P]. US 5895825, 1999-04-20.
- [15] Yasuo H, Pyouichi T, Shouzou K. Method for producing fluorinated propane[P]. EP 09039074, 1999-09-01.
- [16] Thenappan A, Tung H S, Bell R. Liquid phase catalytic fluorination of hydrochlorocarbon and hydrochloro fluorocarbon, US 6023004, 2000-02-08.
- [17] Sakyu F, Hibino Y, Tamai R, et al. Method for producing 1, 1, 1, 3, 3-pentafluoropropane[P]. US 6111150, 2000-08-09.
- [18] Yoshikawa S, Tamai R, Sakyu F, et al. Method for producing 1, 1, 1, 3, 3-pentafluoropropane [P]. US 6198010, 2001-03-06.
- [19] H S 唐, D C 默克尔, R C 约翰逊. 1, 3, 3, 3-四氟丙烯的制备方法[P]. CN1852880A, 2006-10-25.
- [20] Nair H K, Puy M V D, Nalewa J D, et al. Process for producing fluoroolefins[P]. US 6548719, 2003-04-15.
- [21] Maher Y E, Paul D F. 1234ze Preparation[P]. US6124510, 2000-09-26.
- [22] Michael V D P. Fluorinated propenes from pentafluoropropane [P]. US 5986151, 1999-11-16.
- [23] Yoshikawa S, Tamai R, Hibino Y. Production of 1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene[P]. JP10007605, 1998-01-13.
- [24] Yoshikawa S, Kaneda S. Production of 1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene[P]. JP 11140002, 1999-05-25.
- [25] Sudip M, Haridasan K N, Hsueh S T, et al. Processes for synthesis of 1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene [P]. US 2006030744, 2006-02-09.
- [26] Tung H S, Nair H K, Mukhopadhyay S M, et al. Processes for synthesis of 1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene and 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene[P]. WO 2005108334, 2005-04-29.
- [27] Sudip M, Haridasan K N, Hsueh S T, et al. Processes for synthesis of 1, 3, 3, 3-tetrafluoropropene[P]. US 20050245774, 2005-11-3.

收稿日期: 2007-09-14

(上接第 7 页)

由中科院上海硅酸盐研究所与浙江达峰汽车有限公司合作开发的金属载体纳米催化剂三元催化转换器系统, 装车试验达到国家第三阶段排放标准。该产品的创新点是: 采用新的金属载体和纳米介孔催化剂, 解决了传统催化剂大量使用贵金属成本居高不下的问题, 同时明显提高了催化剂的净化效率。

尽管在纳米催化剂方面已取得了一些成果, 但也还有许多问题需要解决, 主要包括四个方面: 一是对合成纳米催化剂的过程机理, 如对控制微粒的形状、分布、粒度等技术和纳米

微粒的收集、存放问题缺乏深入研究; 二是多数制备纳米材料的技术成果仅停留在实验室和小规模生产阶段, 缺乏对规模生产所涉及工程技术的认识; 三是系统研究纳米催化材料的实用化技术尚少, 对纳米催化材料的性能测试和表征手段有待改进; 四是缺乏系统的综合各学科的研究体系, 无法解决交叉学科的纳米技术问题。这些问题的解决不仅将为纳米材料的制备提供一套科学的方法和理论, 加速纳米材料的应用和开发, 也能为纳米催化剂产业化和市场化奠定基础。

(未完待续)