

环保型制冷剂

氢氟烃的生产、性质及应用

李惠黎

任建纲

编著



化学工业出版社

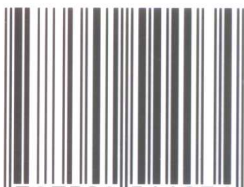
工业装备与信息工程出版中心





环保型制冷剂
——氢氟烃的生产、性质及应用

ISBN 7-5025-4403-8



9 787502 544034 >

ISBN 7-5025-4403-8/TQ · 1705 定价：25.00元

环保型制冷剂——氢氟烃的 生产、性质及应用

李惠黎 任建纲 编著

化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环保型制冷剂——氢氟烃的生产、性质及应用/李惠黎,
任建纲编著. —北京: 化学工业出版社, 2003.4
ISBN 7-5025-4403-8

I. 环… II. ①李…②任… III. 制冷剂 IV. TB64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 030840 号

环保型制冷剂——氢氟烃的生产、性质及应用

李惠黎 任建纲 编著

责任编辑: 戴燕红

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 洪雅姝 崔世芳

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行

工业装备与信息工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 8 $\frac{3}{4}$ 字数 232 千字

2003 年 6 月第 1 版 2003 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4403-8/TQ·1705

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

臭氧层破坏是当今关系到人类生存环境的全球性问题之一。从 20 世纪 70 年代以来,就引起世界各国的关注,并召开了一系列的国际会议商讨对策,1985 年制定了《保护臭氧层维也纳公约》,1987 年制定了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》,1990 年建立了保护臭氧层多边基金,推动了全球保护臭氧层行动。保护环境是我国基本国策之一,我国政府一贯倡导在公平、公正、合理的基础上解决全球环境问题,先后于 1989 年和 1991 年加入了上述国际公约。

为了全面履行国际义务,全面有效地实施《蒙特利尔议定书》的控制措施,我国政府于 1993 年批准实施了《中国逐步淘汰消耗臭氧层物质国家方案》,并相继准备并获得批准了哈龙(Halon)、汽车空调、CFCs 生产、烟草、清洗、泡沫、工商制冷、家用制冷、化工助剂等行业整体淘汰计划。多年以来,在国家环保总局和有关政府、行业部门的大力支持与推动下,批准的行业计划正按照《蒙特利尔议定书》规定的淘汰时间表卓有成效地实施我国消耗臭氧层物质(ODS)的生产和消费淘汰计划,取得了令世人瞩目的成绩。

但是在实施 ODS 消费淘汰的初期,我国对 ODS 替代技术开发的支持力度是非常薄弱的,同时多边基金的资助原则也不允许使用多边基金赠款进行 ODS 替代技术的开发,发达国家又对我国实施技术封锁,引进技术极为昂贵,使我国在 ODS 替代品生产方面出现空白,形成了 ODS 替代品主要依赖于进口的局面。直到 1997 年 ODS 替代技术的开发与应用才越来越受到我国政府及相关工业行业的重视。

从 1998 年开始,我国政府开始以行业整体淘汰的方式进行我国 ODS 的生产与消费的淘汰。至此,我国政府向多边基金争取到了多边基金赠款使用的灵活性,即我国政府可以利用部分已批准的

行业计划赠款资金支持我国的 ODS 替代品的生产，弥补国内空白。

与此同时，为满足国民经济的发展和国内消费增长的需求，在 ODS 替代品的开发、研究、生产方面也取得了可喜的成绩，成功地开发了一批具有自主知识产权的化学替代品生产技术，有的正在进行中试，有的已实现产业化，一个新兴的 ODS 替代品产业正在逐步形成。西安近代化学研究所独立开发了具有自主知识产权的 HFC-134a 的生产技术，并以该技术投资了西安金珠近代化工有限责任公司，该公司在国家环境保护总局组织的利用多边基金赠款资助替代品建设的招标活动中，以其成熟的自主开发技术争取到了多边基金赠款资助 ODS 替代品 HFC-134a 的生产装置建设。

ODS 替代技术的应用与推广将进一步保证我国履行保护臭氧层国际公约、淘汰 ODS 活动的顺利实施，为保护人类共同的生存环境做出了巨大的贡献。氢氟烃是重要的 ODS 替代物之一。本书总结了近年来国内外各种氢氟烃科技开发、生产和应用领域的部分成果，也包含了编者们在这一领域积累的实际经验，供从事这项工作的朋友们参考。

国家环境保护总局



二〇〇三年

编 者 的 话

保护臭氧层行动，是 20 世纪末全世界科技、工业界为保护地球生态环境而进行的一次成功的国际合作。在两个国际条约和有关国家、地区行动方案的推动下，在短短的 10 年时间内，开发成功一批对臭氧层无破坏作用的 ODS 替代物，实现了氟氯烃和相关化学物质的逐步淘汰。中国作为国际社会负责的一员，不折不扣地履行了自己的庄严承诺，严格按照《蒙特利尔议定书》和《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰的国家方案》的要求，分别对哈龙和 CFCs 的生产、消费进行了削减和淘汰；同时，大力支持国内企业开发和生产 ODS 替代物，有力地促进了 ODS 的淘汰，赢得了国际社会的好评。

在汽车空调、家电、哈龙、泡沫、清洗、气雾剂等行业，虽然存在多种替代方案，但从使用性能、环境和安全等方面综合考虑，氢氟烃（HFCs）仍是目前最重要的一类 CFCs 替代物。到目前为止，几乎各种用途的氟氯烃化合物都可以从氢氟烃中找到相应的替代物。随着它们的用途扩大，需求量也逐渐增长。氢氟烃类产品的生产和应用技术开发，已成为近 20 年来化工科技开发的热点之一，全世界每年申请的发明专利达数百篇，各种用途的氢氟烃相继实现产业化，为 ODS 的淘汰提供了更多的候选替代品。传统的氟里昂生产均采用液相氟化法，而氢氟烃产品的生产大多采用气相催化氟化法，这是有机氟行业近年来的一大技术进步，不仅促进了气相催化氟化技术的发展，而且改善了有机氟化工厂的生产条件。值得指出的是，氢氟烃类替代物虽然不破坏臭氧层，但仍有较高的 GWP 值，是被《京都议定书》所划定的温室效应气体之一，它将受到相关的国际公约的控制。

本书搜集了近年来发展的主要氢氟烃产品的生产方法、性质、

分析检测方法和应用技术，其中也包括了本书编者们在长期从事氢氟烃开发和生产中取得的成果和经验。为了使读者对 ODS 替代技术有一个较全面的了解，本书还对其他 CFCs 替代物的性质及应用情况进行了简要的介绍。希望对从事 ODS 替代物开发、生产和应用的科技人员有所裨益。鉴于本书所涉及的内容主要来自于专利文献和制造厂商的技术资料，某些应用技术尚处于研究开发阶段，读者在引用时应加以斟酌。

参加本书编写的还有陈蜀康、杨会娥、王军、李忠、赵智霞。本书的编写得到了中国国家环保总局的大力支持，谨表谢意。

由于有关的资料浩繁，涉及的专业面较宽，在内容的取舍和对工艺技术的评价上不可避免地包含作者主观认识的成分。限于作者的水平，疏漏、谬误之处在所难免。衷心希望专家和读者指正！

编 者

2002.12 于西安

内 容 提 要

本书较为全面、系统地介绍了环保制冷剂——氢氟烃。包括氢氟烃产品的生产方法、性质、分析检测方法等内容，并着重介绍了氢氟烃产品在汽车空调、电冰箱、气雾剂及灭火剂等方面的应用技术。附录中还介绍了制冷剂的命名和安全性分类。本书既有一定的理论水平，又有较强的实用性。

本书对从事制冷剂研究，特别是对从事消耗臭氧层替代物开发、生产和应用的科技人员有很强的参考价值和指导意义。

目 录

第 1 章 氟氯烃与臭氧层	1
1.1 大气臭氧层	1
1.2 氟氯烃对地球生态环境的影响	7
1.3 保护臭氧层的对策	16
1.4 氟氯烃的淘汰与替代	20
1.5 结束语	29
参考文献	31
第 2 章 氢氟烃的生产	32
2.1 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) 的生产	32
2.2 二氟甲烷 (HFC-32) 的生产	46
2.3 1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a) 的生产	52
2.4 五氟乙烷 (HFC-125) 的生产	55
2.5 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) 的生产	60
2.6 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea) 的生产	65
2.7 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 (HFC-236fa) 的生产	68
2.8 1,1,1,3,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa) 的生产	70
2.9 氢氟烃的联产工艺	72
2.10 氟化催化剂	76
参考文献	83
第 3 章 氢氟烃产品质量分析检测方法	87
3.1 样品采集	88
3.2 纯度分析	92
3.3 水分分析	104
3.4 酸度分析	114
3.5 蒸发残留物分析	116
3.6 产品气相不凝气分析	117
3.7 氟离子分析	119

参考文献	120
第4章 氢氟烃 (HFCs) 的性质	122
4.1 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) 的性质	122
4.2 二氟甲烷 (HFC-32) 的性质	138
4.3 五氟乙烷 (HFC-125) 的性质	147
4.4 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea) 的性质	152
4.5 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 (HFC-236fa) 的性质	156
4.6 1,1,1-三氟乙烷 (HFC-143a) 的性质	161
4.7 1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) 的性质	167
4.8 1,1,1,3,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa) 的性质	172
4.9 混合制冷剂——R-507 的性质	174
4.10 混合制冷剂——R-407C 的性质	178
4.11 混合制冷剂——R-410A 的性质	181
4.12 混合制冷剂——R-404A 的性质	185
参考文献	188
第5章 氢氟烃的应用	190
5.1 HFC-134a 在汽车空调中的应用	191
5.2 在冷水机组中的应用	201
5.3 HFC-134a 在家用电冰箱、冷柜中的应用	204
5.4 氢氟烃在气雾剂中的应用	206
5.5 哈龙灭火剂替代物	210
5.6 氢氟烃混合制冷剂的应用	213
5.7 HFC-134a 在溶剂领域的应用	221
参考文献	232
第6章 其他制冷剂替代物	234
6.1 氨制冷剂	235
6.2 异丁烷 (R-600a) 制冷剂	244
6.3 二氧化碳制冷剂	254
参考文献	260
附录 制冷剂的命名和安全性分类	262
1 制冷剂的命名	262
2 安全性分类	266
参考文献	268

第 1 章 氟氯烃与臭氧层

1.1 大气臭氧层

20 世纪 70 年代，人们发现氟氯烃是破坏大气臭氧层的“元凶”，并预期对全球生态环境将产生严重影响。经过 10 余年反复的科学考察和论证，对这一问题达成了共识，从而引发了淘汰氟氯烃和相关化学物质的全球行动。氟氯烃为什么会耗损臭氧层？臭氧层被破坏后对地球生态环境有什么危害？要回答这些问题，还得从地球大气层的构造和功能说起。

1.1.1 地球大气层的组成及对地球生态环境的作用^[1]

在晴朗的夜晚，仰视繁星闪烁的夜空，浩瀚的苍穹像一口大锅扣在地球之上，使人们对大自然的奥妙产生无尽的遐想。众所周知，我们赖以生存的这个蓝色星球——地球，是由地核、地幔及地壳组成的，它的外面覆盖着一层厚厚的棉被——“大气层”。大气层的厚度几乎达到 1000 km，而它的总质量仅占地球总质量的百万分之一。

在自然状态下，地球表面上的大气是由氮气、氧气、氩气、水蒸气及其他杂质组成的。除去水分和杂质的空气称为干洁空气。干洁空气的主要成分为 78.09% 的氮、20.94% 的氧、0.93% 的氩。这三种气体占总量的 99.96%，其余包括氦、氖、氦、氡等稀有气体，含量合计不到 0.1%。所有这些气体组成了地球的大气环境系统，维持着地球上人类、动植物及其他生命体的生存。通常接近地球表面的大气组成几乎是不变化的，称为恒定组分。而整个大气层的组成则是不稳定的。在干洁空气中，易变的成分是二氧化碳（ CO_2 ）、臭氧（ O_3 ）等，这些气体的含量受地区、季节、气象以及人类生活和生产活动的影响。在正常情况下，二氧化碳含量随着高

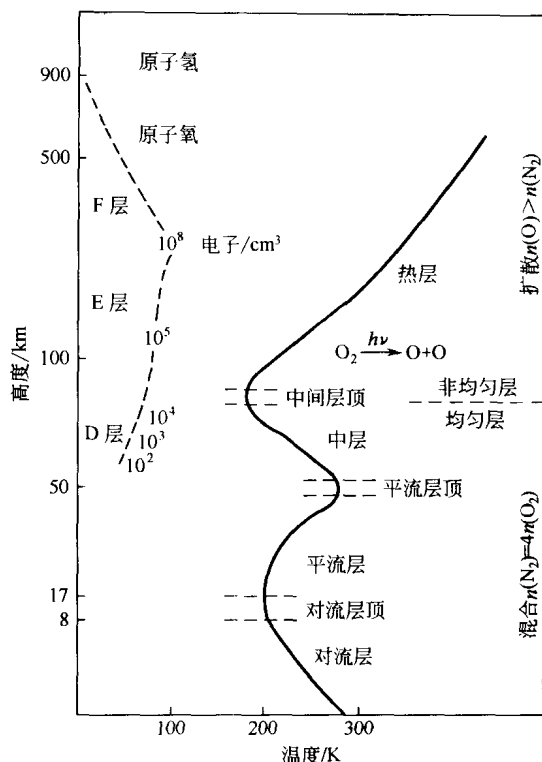
度增加而逐渐降低，在 20 km 以上高空就很难找到它的踪影了。无论是自然或人为因素的作用，使大气中出现新的物质或某种组分含量升高或降低，都会使地球生态环境发生变化，影响生物的正常发育和生长，同时对人类的生存带来危害。

1.1.2 大气层的结构

由于受重力的作用，空气浓度的垂直分布从地面到高空逐渐稀薄，整个大气质量的 50% 集中在地表以上 5 km 的范围内，75% 集中在地表以上 10 km 的范围内，98% 集中在地表以上 30 km 的范围内。根据大气在空中的分布及运动状况，大气层可分为对流层、同温层、中间层、热成层及逸散层，其中同温层又可分为平流层和臭氧层。图 1-1 是按垂直温度分布的大气层结构图。

(1) 对流层 对流层是最接近地球表面的大气层，由于和地球表面接触，从地球表面获得热量，使得大气的温度随着距地面高度的增加而降低，在稳定状况下，通常每升高 100 m 大气温度降低 0.65°C 。地球表面的能量变化，使对流层内形成强烈的空气对流，这种空气对流就形成了地球表面的雨、雪、风、雹等自然现象。空气对流随着纬度的升高而减弱，因此对流层的厚度从赤道向两极方向逐渐减小。在包括赤道在内的低纬度区，对流层厚度大约为 17~18 km，在中纬度地区为 10~12 km，在高纬度地区为 8~9 km。在距地球表面大约 3 km 以内，即对流层的下界，尤其是距地球表面 1~1.5 km 以内，受地球表面能量变化影响最大的，称为摩擦层或大气边界层。对流层对人类的生产和生活和地球表面的生态平衡的影响也最大。大气污染现象也主要发生在这一层，特别是近地面的大气边界层。

(2) 同温层 同温层也可分为平流层和臭氧层，在距地球表面约 10~60 km 之间。同温层中几乎没有水汽，因此空气比较干燥。温度随高度增加的变化很小，特别是在 30~35 km 高度范围内，温度基本保持在 -55°C 左右。但随着高度的继续增加，温度又逐渐升高，到平流层顶部温度升至 -3°C 以上。从距地球表面 15 km 开始，臭氧含量逐渐增加，到 25~35 km 区间臭氧浓度达到最大



大气圈中温度、电子密度、化学组成的垂直分布

图 1-1 按垂直温度分布的大气层结构图

值，这一层被称为臭氧层。臭氧层能吸收绝大部分太阳紫外线，阻挡强紫外线辐射到地球表面，使地球上的生物和人类免受紫外线的伤害。

(3) 中间层 在距地面 50~85 km 的空间称为中间层，在这一层中，温度随高度增加而降低，最低可降至 -100°C 左右，在该层内又出现比较强烈的垂直对流作用。

(4) 热成层 中间层之上，距地表 90 km 以上至 800 km 之间的大气层称为热成层。该层内大气直接吸收太阳辐射而获得能量，温度随着高度的升高而增加，并且日变化和季变化比较明显，昼夜

温差可达几百度。由于气体稀薄，并受到强太阳辐射的作用，大部分气体分子发生电离，因此热成层中有较高密度的带电粒子，是电离层的主要分布层。电离层能够反射无线电波，因此电离层的波动及变化，对地球的无线电通讯会产生影响。

(5) 逸散层 这一层是大气层的最外圈，在距地球表面 800 km 以上。到逸散层，气体已经很稀薄，再加上地球引力的减弱，以至于一个气体质点在运动中一旦被碰撞出这一层后，就很难有机会再被碰撞回来，而进入宇宙空间了，因此被称为逸散层。逸散层是一层相当厚的过渡层，其高度约为 2000~3000 km，该层温度也随高度增加而升高。

1.1.3 大气臭氧层的形成与作用^[1,2]

臭氧是大气中的一种气体，分子式： O_3 ，它是由 3 个氧原子通过化学共价键组成的。普通氧分子在强烈的紫外线照射下发生均裂，生成两个氧原子（自由基），氧原子再与氧分子结合生成臭氧分子。如图 1-2 所示。

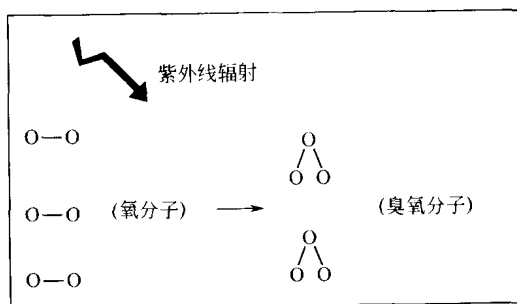


图 1-2 臭氧分子形成过程

在距离地面 15~50 km 的大气平流层中，集中了大气中 90% 的臭氧，在距地表 25~35 km 高空区域内，臭氧浓度最大，这一区域称为臭氧层。臭氧层的厚度虽然比较大，但其质量在整个大气中所占的比例很小，如果将地球上的所有的臭氧压缩到 1 个大气压 (101.3 kPa) 时，其厚度仅有 3 mm 左右。臭氧在大气空间的分布

与对流层相似，在低纬度地区臭氧含量较高，高纬度地区含量较低。臭氧含量还会随季节变化，冬春季臭氧含量的变化一般是由于对流层的运动变化而引起的。如在低纬度生成的臭氧在气流运动过程中被输送到高纬度地区并富集起来，这个过程经常发生在冬季到春季期间，在这段时间，高纬度地区的臭氧含量较高。但在一定高度的空间内，夏季的臭氧含量却显著增大，这是由于夏季强烈的太阳紫外线引发光化学反应生成臭氧的速度较快引起的。

存在于大气同温层中的臭氧层究竟有什么作用呢？科学家们经过长期科学考察和实验，发现臭氧层至少有 3 个主要的作用：①保护作用。太阳光是由可见光、红外线、紫外线所组成，这些光线提供了地球上人类及其他生命体所必需的热量和光源。其中紫外线是由短波紫外线（UV-A，波长小于 290 nm）、中波紫外线（UV-B，波长 290～320 nm）及长波紫外线（UV-C，波长 320～400 nm）所构成。一定量的紫外线辐射对于生命体来说是必需的，但太多紫外线的辐射，特别是 UV-A 和 UV-B 会对生物及人类产生伤害。臭氧层能吸收大气中其他气体所不能吸收的、波长从 200～320 nm 范围内的紫外线，主要是一部分 UV-A 和全部的 UV-B，见图 1-3^[3]。这样，只有 UV-C 和部分 UV-A 能达到地球表面，而 UV-C 对生物体细胞的伤害比 UV-A 及 UV-B 要小得多。因此，臭氧层犹如地球的一把保护伞，阻挡了太阳光中的有害紫外线，使地球上的生物得以繁衍生息。②加热作用。臭氧能够吸收太阳光中的紫外线，并将其转换为热能而加热大气，使大气温度分布在高度 50 km 处有一个峰值，这样在 15～50 km 的高空出现一个升温层。正是由于大气中臭氧的存在才有平流层的存在。平流层的气体对流较弱，使得平流层和臭氧层的温度变化很小，这也是被称之为同温层的原因。而地球以外的其他星球因不存在臭氧和氧，所以也就不存在平流层。大气的温度分布对于大气循环具有重要的影响，这一现象也起因于臭氧的高度分布。③温室气体作用。在对流层上部和平流层下部，即在气温很低的这一高度，臭氧层的存在同样非常重要。由于臭氧的吸热作用和同温层温度基本保持不变，使得低温气

体不致下沉，维持地球表面的气温。如果这一高度的臭氧减少，则会产生使地面气温下降的动力。因此，臭氧层对于地球的保护作用是极其重要的，臭氧的含量及分布、变化对地球环境的影响也是显而易见的。

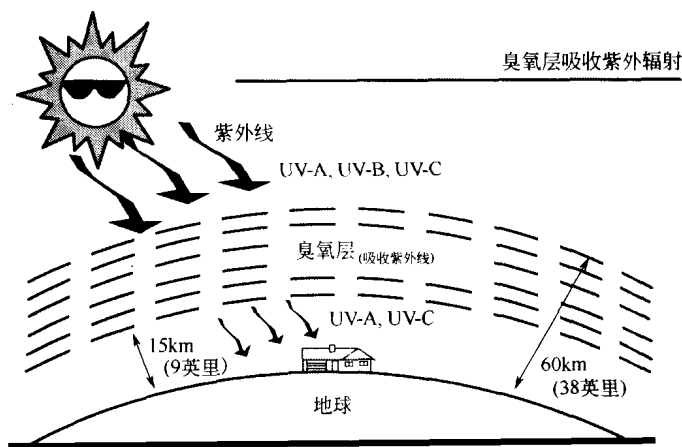


图 1-3 臭氧层吸收紫外线图

1.1.4 臭氧层的耗损

自 20 世纪 70 年代末到 80 年代初以来，分布在全球各地的地面监测点对大气臭氧含量监测发现，全球臭氧总量在逐渐减少，并推断臭氧的减少主要发生在臭氧层。

早在 1977 年，某南极考察队就发现南极上空的臭氧含量在减少，特别是在每年的 9 月下旬减少速度加快，并形成了一个“臭氧空洞”，在以后的两个月内，“空洞”才能慢慢弥合。在其后十几年不间断监测的结果表明，南极上空每年春季都会发生臭氧的大量耗损，在极地范围内的臭氧层中心地带，臭氧量减少到 10% 以下。通过大气监测数据对比发现，1987 年冬季南极上空的臭氧量减少到 1957~1978 年间的一半。1994 年监测到南极上空臭氧空洞面积继续扩大，最大时，臭氧空洞覆盖到了南美洲的上空，并且空洞持续的时间也在逐渐延长。1995 年监测到从臭氧空洞形成到复原的