

Some Thoughts on the Development of Environment Friendly Organic Working Fluids Based on Group Contribution Method

Xinxin Zhang^{1,2*}, Maogang He³, Jingfu Wang^{1,2}

¹MOE Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing

²Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing

³MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an Shaanxi

Email: xinxinzhang@bjut.edu.cn

Received: Nov. 7th, 2019; accepted: Nov. 22nd, 2019; published: Nov. 29th, 2019

Abstract

Working fluid plays a very important role in thermodynamic cycle. The development of organic working fluids, which have been widely used in refrigeration systems and organic Rankine cycle, has entered an environment protection era. Ozone depletion potential (ODP) and global warming potential (GWP) are two most important indices for the evaluation of organic working fluid. Radiative efficiency is an intermediate parameter for GWP calculation and an inherent property of a substance as a constant value. From the perspective of ODP and radiative efficiency, this paper gives some thoughts on the future development of environment-friendly organic working fluids based on group contribution method. Groups that may be used in the future development of environment friendly organic working fluids are also given in this paper.

Keywords

Group Contribution Method, Environment Friendly, Organic Working Fluids, Ozone Depletion Potential, Global Warming Potential, Radiative Efficiency

基于基团贡献法对环保有机工质开发的一些思考

张新欣^{1,2*}, 何茂刚³, 王景甫^{1,2}

*通讯作者。

¹北京工业大学环境与能源工程学院传热强化与过程节能教育部重点实验室, 北京
²北京工业大学环境与能源工程学院传热与能源利用北京市重点实验室, 北京
³西安交通大学能源与动力工程学院热流科学与工程教育部重点实验室, 陕西 西安
Email: xinxinzhang@bjut.edu.cn

收稿日期: 2019年11月7日; 录用日期: 2019年11月22日; 发布日期: 2019年11月29日

摘要

工质在热力学循环中起着至关重要的作用。被广泛用于制冷系统及有机朗肯循环系统中的有机工质其发展现今已经进入了环保时代。有机工质环保性能中最重要的两个指标是臭氧消耗潜势(ODP)和全球变暖潜势(GWP)。而物质的辐射效率是计算GWP的一个很重要的中间参数, 且其作为一个强度量, 是物质固有的属性。本文从ODP和辐射效率的角度对未来环保有机工质的开发进行了一些思考, 给出了未来开发环保有机工质可能会用到的基团。

关键词

基团贡献法, 环保, 有机工质, ODP, GWP, 辐射效率

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

有机工质在热力学上的应用领域主要有两个: 一是作为制冷剂用于逆循环的制冷循环, 这也是有机工质最早的用途; 另一个是用于正循环的有机朗肯循环来进行低品位热能的回收利用。有机工质用于制冷循环最早始于 19 世纪 30 年代, 第一代的有机工质多数是可燃的或有毒的, 甚至两者兼具, 而且有些还有很强的腐蚀和不稳定性; 而从 20 世纪 30 年代起的 40 多年, 第二代有机工质含氟有机物在制冷剂领域占据了统治地位, 直到其与环境问题联系在了一起, 可以说, 从《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》和《联合国气候变化框架公约的京都议定书》签订之后, 开发环保新工质的呼声越来越高, 有机工质的发展随之进入了第三代, 即环保时代。

有机工质的环保指标主要有两个, 即: 臭氧消耗潜势(Ozone Depletion Potential, ODP)和全球变暖潜势(Global Warming Potential, GWP)。ODP 用于考察化合物对同温层臭氧破坏的潜在影响程度, 其是一个相对值, 以 CFC-11 对臭氧破坏的影响作为基准, 定义其 ODP 值为 1, 其它物质的 ODP 值是相对于 CFC-11 的比值[1]。由于 ODP 是一个相对值, 故很“坚挺”, 对输入数据的变化和模型计算的细节并不十分敏感。GWP 定义为“瞬间释放 1 kg 温室气体在一定时间段产生的辐射强迫与对应于 1 kg 参照气体辐射强迫的比值[2]”, 其计算涉及了大气辐射传输和大气化学反应等地表与大气之间的相互作用, 是一个极其复杂的过程。且物质 GWP 的值与其大气丰度有关, 是一个变化的值。而物质的辐射效率是计算 GWP 的一个很重要的中间参数, 且其作为一个强度量, 是物质固有的属性, 是不变的定值。

任何物质的宏观性质都是通过其内部的微观特性来体现的, 有机物亦不例外。且较大较复杂的有机分子都是通过较小较简单的有机分子通过化合而形成的。基团贡献法具有普遍性和高预测性的特点, 可

以用来估算物质的多种热物理性质[3]-[9]。基于此,本文试图使用在热物理性质计算中较为成功的基团贡献法来估算组成有机工质的各个基团对工质 ODP 和辐射效率的贡献值,在此基础上,对未来环保有机工质的开发进行一些思考,给出了未来开发环保有机工质可能会用到的基团。

2. 基团的划分及对有机工质 ODP 的贡献值

分子间的键能受其组成原子和基团所带静电量的影响,如果原子的静电量发生变化,则由它所组成的化学键的键能也将随之发生变化,从而最终导致按化学键的连接所划分的基团对物性的贡献值发生变化。根据世界气象组织全球臭氧研究和监测项目[10]和相关研究者[11]所公布的 ODP 数值,按照各种物质所属的不同种类,本文划分了各种基团。考虑到现今开发的新型有机工质多为多 C 工质(分子中 C 原子的个数大于 1),故下面的计算未考虑单 C 有机物的 ODP,计算范围为含有 2 至 4 个 C 原子的有机物的 ODP。各种划分出来的基团及其对有机物 ODP 的贡献值详见表 1。

Table 1. Contribution value of various groups to ODP of organic working fluid

表 1. 各种基团对有机工质 ODP 的贡献值

序号	基团	对有机工质 ODP 的贡献值
1	-CH ₃	0
2	-CCl ₃	0.16
3	-CF ₃	0
4	-CClF ₂	0.047
5	-CCl ₂ F	0.13
6	-CHCl ₂	0
7	-CHClF	0.001
8	-CHF ₂	0
9	-CH ₂ F	0.001
10	-CH ₂ Cl	0

采用基团贡献法对有机工质 ODP 的估算结果列于表 2。表 2 亦给出了世界气象组织全球臭氧研究和监测项目和相关研究者公布的数值。从表所列的计算结果可以看出,采用基团贡献法估算有机物的辐射效率在大部分情况下与标准值比较接近。各种基团对有机工质 ODP 的贡献值从大到小依次为: -CCl₃ > -CCl₂F > -CClF₂ > -CHClF = -CH₂F > -CH₃ = -CF₃ = -CHCl₂ = -CHF₂ = -CH₂Cl。

Table 2. Estimation of ODP of organic working medium by group contribution method and comparison with the values published by the World Meteorological Organization Global Ozone research and monitoring project and relevant researchers

表 2. 采用基团贡献法对有机工质 ODP 的估算结果及与世界气象组织全球臭氧研究和监测项目和相关研究者公布的数值之间的对比

制冷剂编号	化学式	基团组合(序号)	世界气象组织全球臭氧研究和监测项目和相关研究者公布的数值[3] [4]	估算数值
120	CHCl ₂ CCl ₃	2 + 6	0.001	0.16
121	CHCl ₂ CCl ₂ F	6 + 5	0.004	0.13
121a	CHClFCCl ₃	2 + 7	0.16	0.161
122	CHCl ₂ CClF ₂	6 + 4	0.009	0.047

Continued

122a	CHClFCCl ₂ F	7 + 5	0.14	0.131
122b	CHF ₂ CCl ₃	2 + 8	0.23	0.16
123	CHCl ₂ CF ₃	6 + 3	0.013	0
123a	CHClFCClF ₂	7 + 4	0.09	0.048
123b	CHF ₂ CCl ₂ F	8 + 5	0.13	0.13
124	CHClFCF ₃	7 + 3	0.035	0.001
124a	CHF ₂ CClF ₂	8 + 4	0.047	0.047
125	CHF ₂ CF ₃	8 + 3	0.00	0
130	CHCl ₂ CHCl ₂	6 + 6	<0.001	0
130a	CH ₂ CICCl ₃	10 + 2	0.052	0.16
131	CHClFCHCl ₂	7 + 6	<0.001	0.001
131a	CH ₂ CICCl ₂ F	10 + 5	0.060	0.13
131b	CH ₂ FCCl ₃	9 + 2	0.20	0.161
132	CHClFCHClF	7 + 7	0.002	0.002
132a	CHF ₂ CHCl ₂	8 + 6	<0.001	0
132b	CH ₂ CICClF ₂	10 + 4	0.049	0.047
132c	CH ₂ FCCl ₂ F	9 + 5	0.12	0.131
133	CH ₂ CICF ₃	10 + 3	0.023	0
133a	CHClFCHF ₂	7 + 8	0.008	0.001
133b	CH ₂ FCClF ₂	9 + 4	0.043	0.048
134	CHF ₂ CHF ₂	8 + 8	0.00	0
134a	CH ₂ FCF ₃	9 + 3	0.00	0.001
140	CH ₂ ClCHCl ₂	10 + 6	<0.001	0
140a	CH ₃ CCl ₃	1 + 2	0.16	0.16
141	CHClFCH ₂ Cl	7 + 10	<0.001	0.001
141a	CH ₂ FCHCl ₂	9 + 6	<0.001	0.001
141b	CH ₃ CCl ₂ F	1 + 5	0.10	0.13
142	CH ₂ CICHF ₂	10 + 8	<0.001	0
142a	CHClFCH ₂ F	7 + 9	<0.001	0.002
142b	CH ₃ CClF ₂	1 + 4	0.038	0.047
143	CH ₂ FCHF ₂	9 + 8	0.020	0.001
143a	CH ₃ CF ₃	1 + 3	0.00	0
150	CH ₂ ClCH ₂ Cl	10 + 10	<0.001	0
150a	CH ₃ CHCl ₂	1 + 6	<0.001	0
151	CH ₂ ClCH ₂ F	10 + 9	<0.001	0.001
151a	CH ₃ CHClF	1 + 7	<0.001	0.001
152	CH ₂ FCH ₂ F	9 + 9	0.00	0.002
152a	CH ₃ CHF ₂	1 + 8	0.00	0
160	CH ₃ CH ₂ Cl	1 + 10	<0.001	0
161	CH ₃ CH ₂ F	1 + 9	0.00	0.001

3. 基团的划分及对有机工质辐射效率的贡献值

根据政府间气候变化专门委员会 IPCC 所公布的物质辐射效率,按照各种物质所属的不同种类,本文划分了各种基团。本节同样未考虑单 C 有机物的辐射效率,计算范围为含有 2 至 4 个 C 原子的有机物的辐射效率。各种划分出来的基团及其对不同种类有机物的贡献值详见表 3。

Table 3. Contribution value of various groups to radiative efficiency of organic working fluid
表 3. 各种基团对不同有机工质辐射效率的贡献值

序号	基团	对 CFC、HCFC、哈龙(Halon)等蒙特利尔公约禁用的物质的辐射效率贡献值/ $W \cdot m^{-2} \cdot ppb^{-1}$	对 HFC 的辐射效率贡献值/ $W \cdot m^{-2} \cdot ppb^{-1}$	对氟化醚的辐射效率贡献值/ $W \cdot m^{-2} \cdot ppb^{-1}$
1	-CH ₃	0.005	0.015	0.005
2	-CCl ₃	0.015	/	/
3	-CF ₃	0.025	0.115	0.115
4	-CF ₂ -	0.06	0.03	0.01
5	-CClF ₂	0.155	/	/
6	-CCl ₂ F	0.145	/	/
7	-CBrF ₂	0.165	/	/
8	-CHCl ₂	0.115	/	/
9	-CHClF	0.195	/	/
10	-CH ₂ -	/	0.05	0.002
11	-CHF ₂	/	0.095	0.095
12	-CH ₂ F	/	0.145	/
13	-CHF-	/	0.03	/
14	-CHCl-	/	/	0.002
15	-O-	/	/	0.23

采用基团贡献法对 CFC、HCFC、哈龙(Halon)等蒙特利尔公约禁用的物质的辐射效率,对氢氟化碳的辐射效率以及对氟化醚的辐射效率的估算结果列于表 4。表 4 亦给出了基团贡献法的估算值与 IPCC 公布的数值之间的相对误差。

对于表 5 所列出的全氟化合物的辐射效率,拟合出的计算公式为:

$$RE = 0.06133 + 0.07057n_c \quad (1)$$

式中:

RE ——全氟化合物的辐射效率/ $W \cdot m^{-2} \cdot ppb^{-1}$;

n_c ——全氟化合物中 C 原子的个数。

从表所列的计算结果可以看出,采用基团贡献法估算有机物的辐射效率在大部分情况下与标准值比较接近,较大的估算误差发生在对含有多 C 原子的氟化醚的辐射效率的估算上,这是由于醚类相比烃类结构要复杂且结构群组较烃类要多所造成的。基于基团贡献法的有机物辐射效率的估算精度与其他学者对有机物对流层寿命及其臭氧消耗潜势(ODP)的估算精度相当[4]。

各种基团对有机工质辐射效率的贡献值从大到小依次为: 1) 对 CFC、HCFC、哈龙(Halon)等蒙特利尔公约禁用的物质的辐射效率贡献值: $-CHClF > -CBrF_2 > -CClF_2 > -CCl_2F > -CHCl_2 > -CF_2- > -CF_3 > -CCl_3 > -CH_3$; 2) 对 HFC 的辐射效率贡献值: $-CH_2F > -CF_3 > -CHF_2 > -CH_2- > -CF_2- = -CHF- > -CH_3$; 3) 对氟化醚的辐射效率贡献值: $-O- > -CF_3 > -CHF_2 > -CF_2- > -CH_3 > -CH_2- = -CHCl-$; 4) 对全氟化合物,则在于 C 原子的个数,个数越多,工质的辐射效率越高。

Table 4. Estimation of radiative efficiency of organic working fluid by group contribution method and relative error with IPCC value**表 4.** 采用基团贡献法对有机工质辐射效率的估算结果及与 IPCC 数值之间的相对误差

有机工质	化学式	基团组合(序号)	IPCC 数值 $[2]/W\cdot m^{-2}\cdot ppb^{-1}$	估算数值 $/W\cdot m^{-2}\cdot ppb^{-1}$	相对误差/%
CFC、HCFC、哈龙(Halon)等蒙特利尔公约禁用的物质					
CFC-113	CCl_2FCClF_2	5 + 6	0.3	0.3	0
CFC-114	$CClF_2CClF_2$	5 + 5	0.31	0.31	0
CFC-115	$CClF_2CF_3$	3 + 5	0.18	0.18	0
Halon-2402	$CBrF_2CBrF_2$	7 + 7	0.33	0.33	0
三氯乙烷	CH_2CCl_2	1 + 2	0.06	0.02	66.67
HCFC-123	$CHCl_2CF_3$	3 + 8	0.14	0.14	0
HCFC-124	$CHClCF_2CF_3$	3 + 9	0.22	0.22	0
HCFC-141b	CH_2CCl_2F	1 + 6	0.14	0.15	7.14
HCFC-142b	CH_2CClF_2	1 + 5	0.2	0.16	20
HCFC-225ca	$CHCl_2CF_2CF_3$	3 + 4 + 8	0.2	0.2	0
HCFC-225cb	$CHClCF_2CClF_2$	4 + 5 + 9	0.32	0.41	28.13
氢氟化碳					
HFC-125	CHF_2CF_3	3 + 11	0.23	0.21	8.70
HFC-134a	CH_2FCF_3	3 + 12	0.16	0.26	62.5
HFC-143a	CH_3CF_3	1 + 3	0.13	0.13	0
HFC-152a	CH_3CHF_2	1 + 11	0.09	0.11	22.22
HFC-227ea	CF_3CHFCF_3	3 + 3 + 13	0.26	0.26	0
HFC-236fa	$CF_3CH_2CF_3$	3 + 3 + 10	0.28	0.28	0
HFC-245fa	$CHF_2CH_2CF_3$	3 + 10 + 11	0.28	0.26	7.14
HFC-365mfc	$CH_3CF_2CH_2CF_3$	1 + 3 + 4 + 10	0.21	0.21	0
氟化醚					
HFE-125	CHF_2OCF_3	3 + 11 + 15	0.44	0.44	0
HFE-134	CHF_2OCHF_2	11 + 11 + 15	0.45	0.42	6.67
HFE-143a	CH_3OCF_3	1 + 3 + 15	0.27	0.35	29.63
HCFE-235da2	$CHF_2OCHClCF_3$	3 + 11 + 14 + 15	0.38	0.442	16.32
HFE-245cb2	$CH_3OCF_2CHF_2$	1 + 4 + 11 + 15	0.32	0.34	6.25
HFE-245fa2	$CHF_2OCH_2CF_3$	3 + 10 + 11 + 15	0.31	0.442	42.58
HFE-254cb2	$CH_3OCF_2CHF_2$	1 + 4 + 11 + 15	0.28	0.34	21.43
HFE-347mcc3	$CH_3OCF_2CF_2CF_3$	1 + 3 + 4 + 4 + 15	0.34	0.37	8.82
HFE-347pcf2	$CHF_2CF_2OCH_2CF_3$	3 + 4 + 10 + 11 + 15	0.25	0.452	80.8
HFE-356pcc3	$CH_3OCF_2CF_2CHF_2$	1 + 4 + 4 + 11 + 15	0.93	0.35	62.37

Table 5. Radiative efficiency of perfluorinated compounds
表 5. 全氟化合物的辐射效率

全氟化合物名称	化学式	IPCC 辐射效率数值/ $W \cdot m^{-2} \cdot ppb^{-1}$
PFC-14	CF ₄	0.10
PFC-116	C ₂ F ₆	0.26
PFC-218	C ₃ F ₈	0.26
PFC-3-1-10	C ₄ F ₁₀	0.33
PFC-4-1-12	C ₅ F ₁₂	0.41
PFC-5-1-14	C ₆ F ₁₄	0.49

4. 未来开发环保有机工质可供考虑的基团及元素

从上述两节的计算及分析可知,未来在开发新的环保有机工质时,同时考虑工质的 ODP 和辐射效率,则如下的基团可供考虑: 1) CHClF; 2) CH₂F; 3) CH₃; 4) CF₃; 5) CHCl₂; 6) CHF₂; 7) CH₂Cl; 8) CCl₃; 9) CH₂-; 10) CF₂-; 11) CHF-; 12) CHCl-。

此外未来在寻找可以同时满足热力学性能、环保指标及安全性要求的理想有机工质时可以关注那些在元素周期表中位于 C、H 及卤素原子周围的原子。具体可以考虑现今使用不多的属于卤素一族的原子 I、在元素周期表中处于 C 下方的 Si 以及具有降低 ODP 和 GWP 的作用的 O 原子与 C 原子以及 H 原子来合成新的有机工质。而当分子中无卤素原子存在的时候亦可考虑加入 N 原子。

5. 结论

自 19 世纪 30 年代有机工质被用于制冷开始,在经历了 20 世纪 30 年代氟利昂工质的问世及 20 世纪 60 年代末的有机朗肯循环问世之后,现今有机工质的发展已经进入了环保时代。

有机工质的环保指标主要有两个,臭氧消耗潜势 ODP 和全球变暖潜势 GWP。物质的辐射效率是计算 GWP 的一个很重要的中间参数,且其作为一个强度量,是物质固有的属性,是不变的定值。未来在开发新的环保有机工质时,同时考虑工质的 ODP 和辐射效率,则如下的基团可供考虑: 1) CHClF; 2) CH₂F; 3) CH₃; 4) CF₃; 5) CHCl₂; 6) CHF₂; 7) CH₂Cl; 8) CCl₃; 9) CH₂-; 10) CF₂-; 11) CHF-; 12) CHCl-。

基金项目

北京市教育委员会科技计划一般项目(KM201710005029)。

参考文献

- [1] Wuebbles, D.J. (1981) Relative Efficiency of a Number of Halocarbons for Destroying Stratospheric Ozone.
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change (2007) Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Cambridge University Press, Cambridge. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511546013>
- [3] Tahami, S., Movagharnejad, K. and Ghasemitabar, H. (2019) Estimation of the Critical Constants of Organic Compounds via a New Group Contribution Method. *Fluid Phase Equilibria*, **494**, 45-60. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.04.022>
- [4] Abdi, S., Movagharnejad, K. and Ghasemitabar, H. (2018) Estimation of the Enthalpy of Vaporization at Normal Boiling Temperature of Organic Compounds by a New Group Contribution Method. *Fluid Phase Equilibria*, **473**, 166-174. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.06.006>
- [5] Gani, R. (2019) Group Contribution-Based Property Estimation Methods: Advances and Perspectives. *Current Opinion in Chemical Engineering*, **23**, 184-196. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2019.04.007>
- [6] Banihashemi, M. and Movagharnejad, K. (2018) Use of Group Contribution Method and Intelligent Algorithms to Pre-

dict the Flash Temperature of Binary Mixtures. *Process Safety and Environmental Protection*, **117**, 539-550. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.04.016>

- [7] Farzi, R. and Esmailzadeh, F. (2016) Prediction of Surface Tension of Pure Hydrocarbons Using Esmailzadeh-Roshanfekar Equation of State and Group Contribution Method. *Fluid Phase Equilibria*, **427**, 353-361. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.07.029>
- [8] Randová, A. and Bartovská, L. (2016) Group Contribution Method: Surface Tension of Linear and Branched Alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, **429**, 166-176. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.09.007>
- [9] Khalifa, M. and Lue, L. (2017) A Group Contribution Method for Predicting the Solubility of Mercury. *Fluid Phase Equilibria*, **432**, 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.10.025>
- [10] United Nations (1989) Scientific Assessment of Stratospheric Ozone: 1989. World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project No. 20, Vol. 11, Appendix; AFEAS Report; United Nations Environment Program. New York.
- [11] Nimitz, J.S. and Skaggs, S.R. (1992) Estimating Tropospheric Lifetimes and Ozone-Depletion Potentials of One- and Two-Carbon Hydrofluorocarbons and Hydrochlorofluorocarbons. *Environmental Science & Technology*, **26**, 739-744. <https://doi.org/10.1021/es00028a011>