



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0003961
(43) 공개일자 2017년01월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 5/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 5/045 (2013.01)
C09K 2205/106 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7033939
(22) 출원일자(국제) 2015년05월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년12월02일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/029131
(87) 국제공개번호 WO 2015/171538
국제공개일자 2015년11월12일
(30) 우선권주장
61/988,363 2014년05월05일 미국(US)
14/703,128 2015년05월04일 미국(US)

(71) 출원인
허니웰 인터내셔널 인코포레이티드
미국 뉴저지 모리스타운 콜롬비아로드 101
(72) 발명자
야나 모타, 사무엘, 에프.
미국 뉴저지 07962-2245 모리스타운 피. 오. 박스
2245 콜럼비아 로드 101 허니웰 인터내셔널 인코
포레이티드 페이턴트 서비스 앤/에스 에이비/2
비
포트커, 구스타보
미국 뉴저지 07962-2245 모리스타운 피. 오. 박스
2245 콜럼비아 로드 101 허니웰 인터내셔널 인코
포레이티드 페이턴트 서비스 앤/에스 에이비/2
비
스파츠, 마크, 더블유.
미국 뉴저지 07962-2245 모리스타운 피. 오. 박스
2245 콜럼비아 로드 101 허니웰 인터내셔널 인코
포레이티드 페이턴트 서비스 앤/에스 에이비/2
비
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

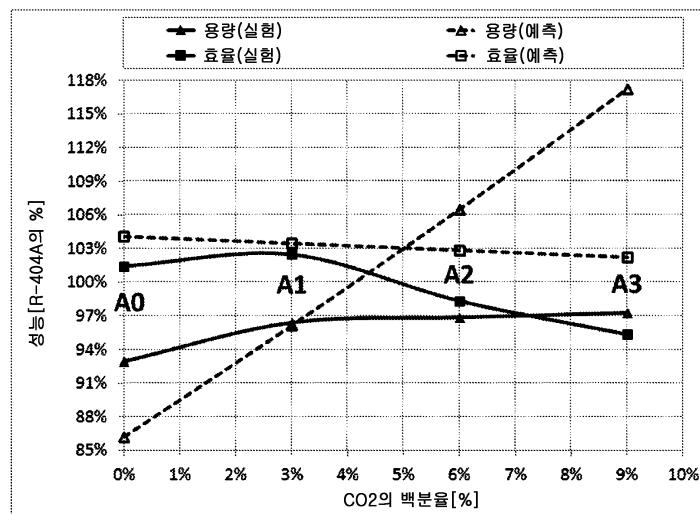
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 낮은 GWP 열 전달 조성물

(57) 요약

본 발명은, 부분적으로, (a) HFC-32 약 17중량% 내지 약 40중량%; (b) 테트라플루오로프로펜 약 51중량% 내지 약 83중량%; 및 (c) CO2 약 0중량% 초과 내지 약 9중량% 미만을 포함하는 열 전달 조성물들, 방법들 및 용도들에 관한 것이다. 성분 (c)의 양은, 성분 (c)가 부족한 조성물들 및/또는 냉매 R-404A와 비교하여, 저온 또는 중온 냉장 시스템에서 특별히 조성물의 용량, 효율, 배출 온도, 배출 압력 또는 에너지 소모 중 하나 이상을 개선시킨다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09K 2205/122 (2013.01)

C09K 2205/126 (2013.01)

C09K 2205/22 (2013.01)

C09K 2205/40 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) HFC-32 약 17중량% 내지 약 40중량%;
- (b) 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 약 51중량% 내지 약 83중량%; 및
- (c) CO₂ 약 0중량% 초과 내지 약 9중량% 미만

을 포함하되,

성분 (c)의 양은, 성분 (c)가 부족한 조성물들과 비교하여, 저온 또는 중온 냉장 시스템에서 조성물의 용량 (capacity), 효율, 배출 온도, 배출 압력 또는 에너지 소모 중 하나 이상을 개선시키는 데 효과적인 열 전달 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 조성물은

- (a) HFC-32 약 17중량% 내지 약 22중량%;
- (b) 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 약 73중량% 내지 약 83중량%; 및
- (c) CO₂ 약 0중량% 내지 약 5중량%

를 포함하는

열 전달 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 조성물은

- (a) HFC-32 약 18중량% 내지 약 22중량%;
- (b) 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 약 74중량% 내지 약 80중량%; 및
- (c) CO₂ 약 2중량% 내지 약 4중량%

를 포함하는

열 전달 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은, 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 용량의 약 90% 또는 약 90% 초과 내지 약 110% 또는 약 110% 미만의 용량을 나타내는 열 전달 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은, 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 용량의 약 95% 또는 약 95% 초과 내지 약 110% 또는 약 110% 미만의 용량을 나타내는 열 전달 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은, 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 효율의 적어도 95%의 효율을 나타내는 열 전달 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은, 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 배출 압력의 약 95% 또는 약 95% 초과 내지 약 105% 또는 약 105% 미만의 고측(high-side) 배출 압력을 나타내는 열 전달 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은, 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 배출 온도보다 15°C 이하 높은 고측 배출 온도를 나타내는 열 전달 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

윤활제를 추가로 포함하는 열 전달 조성물.

청구항 10

저온 또는 중온 냉장 시스템에서 HFC-404A를 포함하는 현존하는 열 전달 유체를 대체하는 방법으로서,

상기 시스템으로부터 상기 현존하는 열 전달 유체의 적어도 일부를 제거하는 단계;

상기 시스템 내에 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 열 전달 조성물을 도입시킴으로써 상기 현존하는 열 전달 유체의 적어도 일부를 대체하는 단계

를 포함하는

방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 본원에 전반적으로 참고로 인용되고 있는, 2014년 5월 5일자 출원된 미국 가출원 61/988,363의 우선

권 이점에 관한 것이며 이를 주장하고 있다.

[0002] 발명의 분야

[0003] 이 발명은 냉장 용도들에서 특별히 유용성(utility)을 갖는 조성물들, 방법들 및 시스템들, 그리고 특정 양태들에서는 가열 및/또는 냉장(냉각) 용도들을 위한 냉매 R-404A를 전형적으로 이용하는 시스템들에서 유용한 열 전달 및/또는 냉매 조성물들에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 배경

[0005] 플루오로카본(fluorocarbon) 기반 유체들에서는, 에어로졸 추진제(aerosol propellant)로서, 블로잉제(blowing agent)로서 및 기체상 유전체(gaseous dielectric)로서와 같은 다른 용도들 중에서 공조(air conditioning), 열 펌프 및 냉장 시스템들과 같은 작동 유체로서 포함하는 다수의 상업적 및 산업적 용도들에서의 넓은 용도가 밝혀져 있다.

[0006] 상업적으로 실행 가능한 열 전달 유체들은 물리적, 화학적 및 경제적 성질들의 매우 특이적 조합들을 충족시켜야 하며, 특정한 경우들에서는 이들의 매우 엄격한 조합들을 충족시켜야 한다. 더욱이, 다수의 여러 유형의 열 전달 시스템들 및 열 전달 장비가 존재하며, 다수의 경우들에서는 이러한 시스템들에서 사용된 열 전달 유체가 개별 시스템의 요건들을 매칭하는 성질들의 특정 조합을 보유하는 것이 중요하다. 예를 들어, 증기 압축 사이클에 기초한 시스템들은, 통상적으로 상대적으로 낮은 압력에서 열 흡수를 통한 액체로부터 증기 상까지의 냉매의 상 변화, 그리고 증기를 상대적으로 상승된 압력으로 압축하고, 이 상대적으로 상승된 압력과 온도에서 열 제거를 통해 증기를 액체 상으로 응축시킨 후, 사이클을 다시 시작하기 위해 압력을 감소시키는 것을 포함한다.

[0007] 특정 플루오로카본들은 예전대 다수의 용도에서 수년 동안 다수의 열 교환 유체들, 예전대 냉매들에서 바람직한 성분이었다. 클로로플루오로메테인 및 클로로플루오로에테인과 같은 플루오로알케인은, 열 용량(capacity), 가연성, 작동 조건들에서의 안정성, 및 시스템에서 사용된 윤활유(존재하는 경우)와의 혼화성과 같은 그들의 화학적 및 물리적 성질들의 고유한 조합으로 인해, 공조 및 열 펌프 용도들을 포함하는 용도들에서 냉매로서의 폭넓은 용도를 가져 왔다. 더욱이, 증기 압축 시스템들에서 통상적으로 이용되는 다수의 냉매는 단일 성분 유체들, 또는 제오트로픽(zeotropic), 공비(azeotropic) 혼합물들이다.

[0008] 최근에 지구의 대기와 기후에 대한 잠재적인 피해에 대한 우려가 증가되어 왔으며, 염소-기반 특정 화합물들은 이와 관련하여 특히 문제가 있는 것으로 확인되었다. 공조 및 냉장 시스템들에서 냉매로서 염소-함유 조성물들(예를 들어, 클로로플루오로카본(chlorofluorocarbon)(CFC), 하이드로클로로플루오로카본(hydrochlorofluorocarbon)(HCFC) 등)의 사용은, 이러한 다수의 화합물들과 관련된 오존-고갈 성질들로 인해 싫어하게 되었다(disfavor). 따라서, 냉장 및 열 펌프 용도들을 위한 대안들을 제공하는 새로운 플루오로카본 및 하이드로플루오로카본 화합물들에 대한 필요성이 증가되어 왔다. 예로써, 특정 양태들에서, 염소-함유 냉매들을 하이드로플루오로카본(HFC)과 같이 오존층을 고갈시키지 않는 비염소-함유 냉매 화합물들로 대체함으로써 염소-함유 냉장 시스템들을 재장착하는 것(retrofit)이 바람직해졌다.

[0009] 다수의 현존하는 냉매들을 둘러싼 또 다른 우려는 지구 온난화를 일으키는 이러한 다수의 생성물들의 경향이다. 이 특성은 통상적으로 지구온난화지수(global warming potential)(GWP)로서 측정된다. 화합물의 GWP는 공지된 기준 분자, 즉, GWP = 1을 갖는 CO₂에 대하여 화학물질의 온실 효과에 대한 잠재적 기여의 척도이다. 예를 들어, 다음과 같은 공지된 냉매들은 하기 지구온난화지수를 갖는다:

| 냉매 | GWP (IPCC AR5) |
|-------|----------------|
| R410A | 2088 |
| R-507 | 3985 |
| R404A | 3943 |
| R407C | 1774 |

[0010]

[0011] 앞서 언급한 각각의 냉매들이 많은 관점에서 효과가 있는 것으로 입증되었지만, 상대적으로 높은 GWP를 갖는 물질들을 사용하는 것이 종종 바람직하지 않기 때문에, 이들 물질은 점차 덜 선호되고 있다. 따라서, 바람직하지

않은 GWP를 갖는 이들 및 다른 현존하는 냉매들의 대체물들에 대한 필요성이 존재한다.

[0012] 따라서, 이들 및 다른 용도들에서 지금까지 사용된 조성물들에 대한 매력적인 대안들인 새로운 플루오로카본 및 하이드로플루오로카본 화합물들 및 조성물들에 대한 필요성이 증가되어 왔다. 예를 들어, 오존층을 고갈시키지 않고, 원치않는 수준의 지구 온난화를 일으키지 않고, 동시에 열 전달 물질로서 사용되는 물질들에 대한 이러한 시스템의 다른 모든 엄격한 요건들을 만족시키는 냉매 조성물들로 현존하는 냉매를 대체함으로써, 염소-함유 및 특정 HFC-함유 냉동기 시스템들을 포함하는 특정 시스템들을 재창작하는 것이 바람직해졌다.

[0013] 성능 성질들과 관련하여, 본 출원인은, 임의의 잠재적인 대체 냉매가 다른 것들 중에서 탁월한 열 전달 성질들, 화학적 안정성, 저독성 또는 무독성, 저가연성 또는 불연성 및 윤활제 상용성과 같이 가장 널리 사용되는 다수의 유체들에 존재하는 성질들을 또한 보유해야 한다는 것을 알게 되었다.

[0014] 사용시 효율과 관련하여, 냉매 열역학 성능에서의 또는 에너지 효율에서의 손실은 전기 에너지에 대한 증가된 수요로 인한 증가된 화석 연료 사용을 통해 2차적 환경 영향들을 미칠 수 있다는 점을 주지하는 것이 중요하다.

[0015] 더욱이, 대체로, CFC-함유 냉매들과 같은 현존하는 냉매들과 함께 사용되는 종래의 증기 압축 기술에 대해 주요 기술적 변화(engineering change) 없이 효과적인 냉매 대체물이 바람직하다고 생각되고 있다.

[0016] 가연성은 다수의 용도들에서 또 다른 중요한 성질이다. 즉, 연소 불가능하거나 또는 상대적으로 낮은 가연성을 갖는 조성물들을 사용하기 위해 특히 열 전달 용도들을 포함하는 다수의 용도들에서 중요하거나 또는 필수적으로 고려된다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "연소 불가능한(nonflammable)"은, 본원에 참고로 인용되고 있는, 2002년의 ASTM 표준 E-681에 따라 결정될 때 연소 불가능한 것으로 결정되는 화합물 또는 조성물을 의미한다. 불행하게도, 냉매 조성물들에 사용되기에 바람직할 수 있는 다수의 HFC는 고도로 연소 가능하다. 예를 들어, 플루오로알케인 디아플루오로에테인(fluoroalkane difluoroethane)(HFC-152a)은 연소 가능하며, 따라서 다수의 용도에서 단독으로 사용할 수 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 따라서, 출원인들은, 앞서 주지된 단점들 중 하나 이상을 회피하면서, 증기 압축 가열 및 냉각 시스템들 및 방법들을 포함하는 수많은 용도들에서 잠재적으로 유용한 조성물들, 특히 열 전달 조성물들에 대한 필요성을 알게 되었다.

과제의 해결 수단

개요

[0019] 특정 양태들에서, 본 발명은, (a) HFC-32 약 17중량% 내지 약 40중량%; (b) 테트라플루오로프로펜 약 51중량% 내지 약 83중량%; 및 (c) CO₂ 약 0중량% 또는 약 0중량% 초과 내지 약 9중량% 또는 약 9중량% 미만을 포함하되, 성분 (c)의 양은, 이 성분이 부족한 조성물들과 비교하여, 특히 오직 성분 (a) 및 (b)만을 포함하는 조성물들과 비교하여, 조성물의 용량(capacity), 에너지 소모, 효율, 배출 온도 및/또는 배출 압력 중 하나 이상을 개선시키는 데 효과적인, 다성분 혼합물을 포함하거나 또는 이를 이용하는, 조성물들, 방법들, 용도들 및 시스템들에 관한 것이다.

[0020] 대안 양태들에서, 조성물은 (a) HFC-32 약 17중량% 내지 약 25중량%; (b) 테트라플루오로프로펜 약 69중량% 내지 약 83중량%; 및 (c) CO₂ 약 0중량% 또는 약 0중량% 초과 내지 약 6중량% 또는 약 6중량% 미만을 포함하되, 성분 (c)의 양은, 이 성분이 부족한 조성물들과 비교하여, 특히 오직 성분 (a) 및 (b)만을 포함하는 조성물들과 비교하여, 조성물의 용량, 에너지 소모, 배출 온도 및/또는 배출 압력 중 하나 이상을 개선시키는 데 효과적이다.

[0021] 추가의 대안 양태들에서, 조성물은 (a) HFC-32 약 17중량% 내지 약 22중량%; (b) 테트라플루오로프로펜 약 73중량% 내지 약 73중량%; 및 (c) CO₂ 약 0중량% 또는 약 0중량% 초과 내지 약 5중량% 또는 약 5중량% 미만을 포함하되, 성분 (c)의 양은, 이 성분이 부족한 조성물들과 비교하여, 특히 오직 성분 (a) 및 (b)만을 포함하는 조성물들과 비교하여, 조성물의 용량, 에너지 소모, 배출 온도 및/또는 배출 압력 중 하나 이상을 개선시키는 데 효과적이다.

[0022] 또 다른 추가의 대안 양태들에서, 조성물은 (a) HFC-32 약 17중량% 내지 약 22중량%; (b) 테트라플루오로프로펜

약 73중량% 내지 약 82중량% 또는 약 82중량% 미만; 및 (c) CO2 약 1중량% 또는 약 1중량% 초과 내지 약 5중량% 또는 약 5중량% 미만을 포함하되, 성분 (c)의 양은, 이 성분이 부족한 조성물들과 비교하여, 특히 오직 성분 (a) 및 (b)만을 포함하는 조성물들과 비교하여, 조성물의 용량, 에너지 소모, 배출 온도 및/또는 배출 압력 중 하나 이상을 개선시키는 데 효과적이다.

[0023] 또 다른 추가의 대안 양태들에서, 조성물은 (a) HFC-32 약 18중량% 내지 약 22중량%; (b) 테트라플루오로프로펜 약 74중량% 내지 약 80중량% 또는 약 80중량% 미만; 및 (c) CO2 약 2중량% 또는 약 2중량% 초과 내지 약 4중량% 또는 약 4중량% 미만을 포함하되, 성분 (c)의 양은, 이 성분이 부족한 조성물들과 비교하여, 특히 오직 성분 (a) 및 (b)만을 포함하는 조성물들과 비교하여, 조성물의 가열 용량, 효율, 배출 온도 및/또는 배출 압력 중 하나 이상을 개선시키는 데 효과적이다.

[0024] 특정의 비제한적인 양태들에서, 테트라플루오로프로펜은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 포함하거나, 이것으로 필수적으로 이루어지거나, 또는 이것으로 이루어진다.

[0025] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 이용하는 방법들 및 시스템들, 예컨대 열을 전달하기 위한 방법들 및 시스템들, 및 현존하는 열 전달 시스템에서 현존하는 열 전달 유체를 대체하기 위한 방법들 및 시스템들, 및 하나 이상의 현존하는 열 전달 유체들을 대체하기 위한 본 발명에 따른 열 전달 유체를 선택하는 방법을 제공한다. 특정 실시양태에서, 본 발명의 조성물들, 방법들 및 시스템들은 임의의 공지된 열 전달 유체를 대체하는 데 사용될 수 있으며, 추가의 및 일부 경우의 바람직한 실시양태들에서, 본원의 조성물들은 R-404A의 대체물로서 사용될 수 있다.

[0026] 본 발명에 따라 고려되는 냉장 시스템들은, 자동차 공조 시스템들, 주거용 공조 시스템들, 상업용 공조 시스템들, 주거용 냉장기 시스템들, 주거용 냉동기 시스템들, 상업용 냉장기 시스템들, 상업용 냉동기 시스템들, 냉각기(chiller) 공조 시스템들, 냉각기 냉장 시스템들, 수송 냉장 시스템들, 열 펌프 시스템들 및 이들 중 2개 이상의 조합들을 포함하지만 이에 국한되지 않는다. 특정의 비제한적 양태들에서, 본 발명의 조성물들은 저온 및 중온 냉장 시스템들에서 R-404A 대체물로서 사용될 수 있다. 특정 양태들에서, 이러한 시스템들은 자체-내장형(self-contained) 또는 "플러그-인(plug-in)" 유형의 냉장기들 또는 냉동기들 또는 "리치 인(reach-in)" 유형의 냉장기들 또는 냉동기들과 같이 냉동된 또는 냉장된 물품들의 저장을 위해 사용될 수 있다. 이러한 시스템의 비제한적인 예는 식당, 편의점, 주유소, 식료품점 등과 같은 장소들에서의 실내 또는 실외를 위해 전형적으로 사용되는 것을 포함한다.

[0027] 추가적인 실시양태들, 용도 및 장점들은 본원에서 제공된 개시내용에 기초하여 통상의 기술자에게 쉽게 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 0% 내지 9%의 CO2의 증가하는 양을 갖는 시스템들에서 측정된(실험적인) 용량 및 효율에 대한 예측된 것 (COP)의 그래프를 제공한다.

도 2는 혼합물에서의 CO2의 양에 대한 실험적인 에너지 소모의 그래프를 제공한다.

도 3은 혼합물에서의 CO2의 양에 대한 예측된 대 측정된(실험적인) 압축기 배출 압력의 그래프를 제공한다.

도 4는 혼합물에서의 CO2의 양에 대한 압축기 배출 온도의 그래프를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

바람직한 실시양태의 상세한 설명

[0029] R-404A는 통상적으로 냉각 시스템, 특히 예컨대 이하 한정된 것과 같은 저온 및 중온 냉장 시스템들에서 사용된다. 이것은 3943의 예측된 지구온난화지수(GWP)를 가지며, 이는 바람직하거나 또는 요구되는 것보다 훨씬 높은 것이다. 출원인들은, 본 발명의 조성물들이 환경적 영향과 관련하여 개선된 성능을 가지면서 이와 동시에 용량, 효율, 배출 온도, 배출 압력, 에너지 소모, 가연성 및/또는 독성과 같은 다른 중요한 성능 특성들을 갖는 특별히 배타적이지 않은 냉장 시스템들을 통해 이러한 용도들을 위한 새로운 조성물에 대한 필요성을 예외적이고 예기치 않은 방식으로 충족한다는 것을 밝혀냈다. 바람직한 실시양태들에서, 본 조성물들은 이러한 용도들에서 현재 사용되는 냉매들, 특히 그리고 바람직하게는 이러한 시스템들에서 R-404A에 대한 가열 및 냉각 용량

에서 근접한 매칭을 갖고 더욱 낮은 GWP 값을 갖는 R-404A에 대한 대안들 및/또는 대체물들을 제공한다.

[0031] 열 전달 조성물

본 발명의 조성물들은 일반적으로 열 전달 용도들에서, 즉 가열 및/또는 냉각 매체로서 사용하기 위해 개조 가능하지만, 앞서 언급한 바와 같이, 지금까지 R-404A를 사용한 냉장 시스템들에서(특히, 배타적이지 않을지라도, 저온 및 중온 냉장 시스템들에서) 사용하기 위해 개조 가능하다.

출원인들은, 중요한 것을 달성하기 위하여 명시된 범위 내에서의 본 발명의 성분들의 사용이 중요하지만, 특히 바람직한 시스템들 및 방법들에서 본 조성물들에 의해 나타나는 성질들의 조합들을 달성하는 것이 중요하며, 식별된 범위의 실질적으로 외측에 존재하는 이러한 동일한 성분의 사용은 본 발명의 조성물들의 하나 이상의 중요한 성질들에 대해 해로운 영향을 가질 수 있다는 것을 밝혀냈다. 특히, 그리고 본원에서 입증된 바와 같이, 출원인들은, 이러한 시스템들에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A와 비교하여, 조성물이 개선된 용량, 효율, 배출 압력, 배출 온도 및/또는 에너지 소모를 나타내는 경우, 놀랍고 예기치 않게도 본 성분들에 대한 범위를 발견하였다.

특정 실시양태들에서, HFC-32는 본 발명의 조성물에서 조성물의 약 17중량% 내지 약 40중량%의 양으로, 특정의 바람직한 양태들에서, 조성물의 약 17중량% 내지 약 25중량%의 양으로, 특정의 바람직한 양태들에서, 조성물의 약 17중량% 내지 약 22중량%의 양으로, 특정의 바람직한 양태들에서, 조성물의 약 18중량% 내지 약 22중량%의 양으로 존재한다.

추가의 실시양태들에서, 테트라플루오로프로펜은 조성물의 약 51중량% 내지 약 83중량%의 양으로, 특정의 바람직한 양태들에서, 조성물의 약 69중량% 내지 약 83중량%의 양으로, 특정의 바람직한 양태들에서, 조성물의 약 73중량% 내지 약 83중량%의 양으로, 특정의 바람직한 양태들에서, 조성물의 약 73중량% 내지 약 82중량%의 양으로, 특정의 바람직한 양태들에서, 조성물의 약 70중량% 또는 약 70중량% 미만 내지 약 80중량% 또는 약 80중량% 미만의 양으로, 특정의 바람직한 양태들에서, 조성물의 약 74중량% 내지 약 80중량% 또는 약 80중량% 미만의 양으로 제공된다. 특정 실시양태들에서, 제 2 성분은 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(HFO-1234yf)을 포함하거나, 이것으로 필수적으로 이루어지거나, 또는 이것으로 이루어진다.

또 다른 추가의 실시양태들에서, 본 발명의 조성물들은 조성물의 약 0중량% 또는 약 0중량% 초과 내지 약 9중량% 또는 약 9중량% 미만의 양으로, 특정의 바람직한 실시양태들에서, 조성물의 약 0중량% 또는 약 0중량% 초과 내지 약 6중량% 또는 약 6중량% 미만의 양으로, 특정의 바람직한 실시양태들에서, 조성물의 약 0중량% 또는 약 0중량% 초과 내지 약 5중량% 또는 약 5중량% 미만의 양으로, 특정의 바람직한 실시양태들에서, 조성물의 약 1중량% 또는 약 1중량% 초과 내지 약 5중량% 또는 약 5중량% 미만의 양으로, 특정의 바람직한 실시양태들에서, 조성물의 약 2중량% 또는 약 2중량% 초과 내지 약 4중량% 또는 약 4중량% 미만의 양으로 CO2를 포함한다.

본 발명의 특정 양태들에서, 출원인들은, 본 발명의 조성물에서 CO2를 포함 시키면, R-404A와 및/또는 R-404A가 부족한 조성물들과 비교하여, 저온 및 중온 냉장 시스템과 함께 이러한 조성물들의 사용이 놀랍고 예기치 않게 개선된다는 것을 밝혀냈다. 더욱 구체적으로, 본 출원인은, 하기 실시예에서 여러 성질들이 조성물의 총 중량에 기초하여 9% 미만, 바람직하게는 6% 미만, 더욱더 바람직하게는 약 2 내지 4%의 CO2의 양들로 개선되는 것을 입증한다. 특히, 이러한 범위 내에서, 본원의 데이터는 열역학 계산을 사용하는 예측된 값들과 비교하여, 용량, 효율, 배출 압력, 배출 온도, 에너지 소모 및 이들의 조합과 같은 다음 성질들 중 하나 이상에서 놀랍고 예기치 않은 경험적인 개선을 나타낸다. 특정 양태들에서, 및 이하 상세하게 설명되는 바와 같이, 조성물의 관찰된 값들은 R-404A에 대해 입증된 값들의 15% 내, 일부 바람직한 실시양태들에서는 R-404A의 10% 내, 일부 특정 실시양태들에서는 R-404A의 5% 내에 존재한다.

출원인들은 또한 본 발명의 조성물들이 낮은 GWP를 달성할 수 있음을 밝혀냈다. 비제한적인 예로써, 하기 표 1은 본 발명의 특정 조성물들의 실질적인 GWP 우수성을 예시하며, 이는 3943의 GWP를 갖는 R-404A의 GWP와 비교하여 각 성분의 중량 분율로 괄호 안에 기재된다.

[0039]

[표 1]

| CO ₂ 의 양(%) | 조성 | 명칭 | GWP (ARS 값) | GWP (R-404A의 %) |
|------------------------|--|-------------|-------------|-----------------|
| . | R125/R143a/R134a (0.44/0.52/0.04) | R404A (기준선) | 3943 | 100% |
| 0% | R32/R1234yf (0.215/0.785) | A0 | 146 | 4% |
| 3% | R32/R1234yf/CO ₂ (0.215/0.755/0.03) | A1 | 146 | 4% |
| 6% | R32/R1234yf/CO ₂ (0.215/0.725/0.06) | A2 | 146 | 4% |
| 9% | R32/R1234yf/CO ₂ (0.215/0.695/0.09) | A3 | 146 | 4% |

[0040]

[0041]

본 발명의 조성물들은 조성물에 대한 특정 작용기를 강화시키거나 또는 제공하기 위한 목적으로, 또는 조성물의 비용을 감소시키기 위한 목적으로 다른 성분들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 냉매 조성물들은, 특히 증기 압축 시스템들에서 사용되는 조성물들은, 일반적으로 조성물의 약 30중량% 내지 약 50중량%의 양으로, 일부 경우에는 잠재적으로 약 50중량% 초과의 양으로, 다른 경우들에서는 약 5중량% 정도로 낮은 양으로 윤활제를 포함한다.

[0042]

하이드로플루오로카본(HFC) 냉매들과 함께 냉장 기계에서 사용되는 폴리올 에스테르(Polyol Ester)(POE) 및 폴리 알킬렌 글라이콜(Poly Alkylen Glycol)(PAG), PAG 오일, 실리콘 오일, 광유, 알킬 벤젠(alkyl benzene)(AB) 및 폴리(알파-올레핀)(poly(alpha-olefin))(PAO)과 같은 통상적으로 사용되는 냉장 윤활제들은 본 발명의 냉매 조성물들과 함께 사용될 수 있다. 상업적으로 입수 가능한 광유들로는 Witco로부터의 Witco LP 250(등록 상표), Shrieve Chemical로부터의 Zerol 300(등록 상표), Witco로부터의 Sunisco 3GS 및 Calumet로부터의 Calumet R015가 포함된다. 상업적으로 입수 가능한 알킬 벤젠 윤활제들로는 Zerol 150(등록 상표)이 포함된다. 상업적으로 입수 가능한 에스테르로는 Emery 2917(등록 상표) 및 Hatcol 2370(등록 상표)으로서 입수 가능한 네오펜틸 글라이콜 디아벨아르고네이트가 포함된다. 다른 유용한 에스테르로는 포스페이트 에스테르, 이염기성 에스테르 및 플루오로에스테르가 포함된다. 일부 경우들에서, 탄화수소계 오일은 아이오도카본(iodocarbon)으로 구성된 냉매와의 충분한 용해도를 가지며, 여기서 아이오도카본과 탄화수소 오일의 조합은 다른 유형의 윤활제보다 더욱 안정적이다. 따라서, 이러한 조합들이 유리하다. 바람직한 윤활제들로는 폴리올 에스테르(polyol ester)(POE)를 포함한다. 폴리올 에스테르는 특정 실시양태들에서 매우 바람직한 데, 그 이유는 이들이 이동식(mobile) 공조와 같은 특정 용도들에서 현재 사용되고 있기 때문이다. 물론, 상이한 유형의 윤활제들의 여러 혼합물들이 사용될 수 있다.

[0043]

열 전달 방법 및 시스템

[0044]

본 방법들, 시스템들 및 조성물들은 일반적으로 광범위한 열 전달 시스템들 및 특히 공조, 냉장, 열-펌프 시스템들 등과 같은 냉장 시스템들과 관련하여 사용하기 위하여 개조할 수 있다. 일반적으로, 본 발명에 따라 고려된 이러한 냉장 시스템들은, 자동차 공조 시스템들, 주거용 공조 시스템들, 상업용 공조 시스템, 주거용 냉장기 시스템들, 주거용 냉동기 시스템들, 상업용 냉장 시스템들, 소형 냉장 시스템들, 상업용 냉동기 시스템들, 수송 냉장, 냉각기 공조 시스템들, 냉각기 냉장 시스템들, 열 펌프 시스템들 및 이들 중 2개 이상의 조합들을 포함하지만 이에 국한되지 않는다.

[0045]

특정의 바람직한 실시양태들에서, 본 발명의 조성물들은 R-404A와 같은 HFC 냉매와 함께 사용하도록 원래 설계된 냉장 시스템들에서 사용된다. 이러한 냉장 시스템들은 저온 및 중온 냉장 시스템들, 특히 증기 압축 냉장 시스템들을 포함하지만 이에 국한되지 않는다. 특정 양태들에서, 이러한 시스템들은 자체-내장형(self-contained), "플러그-인(plug-in)" 또는 밀폐형(hermetic type) 냉장기들 또는 냉동기들 또는 "리치 인(reach-in)" 유형의 냉장기들 또는 냉동기들과 같이 냉동된 또는 냉장된 물품들의 저장을 위해 사용될 수 있다. 이러한 시스템의 비제한적인 예들은 식당, 편의점, 주유소, 식료품점 등과 같은 장소들에서의 실내 또는 실외를 위해 전형적으로 사용되는 것을 포함한다.

[0046]

특정의 바람직한 실시양태들에서, 본 발명의 조성물들은 저온 및/또는 중온 냉장 시스템 내에서 특별히 R-

404A의 것에 상당하거나, 또는 그것보다 양호한 용량, 효율, 에너지 소모, 배출 온도 및/또는 배출 압력 중 하나 이상을 나타낸다. 특정 양태들에서, 본 발명의 조성물들은 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 용량의 약 90% 또는 약 90% 초과 내지 약 110% 또는 약 110% 미만의 용량을 나타낸다. 특정의 바람직한 양태들에서, 본 발명의 조성물들은 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 용량의 약 95% 또는 약 95% 초과 내지 약 105% 또는 약 105% 미만의 용량을 나타낸다.

[0047] 추가의 양태들에서, 본 발명의 조성물들은 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 COP의 적어도 90%의 효율(또는 COP)을 나타낸다. 특정 양태들에서, 본 발명의 조성물들은 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 COP의 적어도 95%의 COP를 나타낸다. 특정 양태들에서, 본 발명의 조성물들은 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 COP의 적어도 100%의 COP를 나타낸다.

[0048] 추가의 양태들에서, 본 발명의 조성물들은 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 배출 압력의 약 85% 또는 약 85% 초과 내지 약 115% 또는 약 115% 미만의 고측(high-side) 배출 압력을 나타낸다. 특정 양태들에서, 본 발명의 조성물들은 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 배출 압력의 약 90% 내지 약 110%의 고측 배출 압력을 나타낸다. 특정 양태들에서, 본 발명의 조성물들은 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 배출 압력의 약 95% 내지 약 105%의 고측 배출 압력을 나타낸다.

[0049] 추가의 양태들에서, 본 발명의 조성물들은 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 배출 온도보다 15°C 이상 높은 고측 배출 온도를 나타낸다. 특정 양태들에서, 본 발명의 조성물들은 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 그리고 동일한 조건들에서 R-404A의 배출 온도보다 10°C 이상 높은 고측 배출 온도를 나타낸다. 특정 양태들에서, 본 발명의 조성물들은 동일한 저온 및/또는 중온 냉장 시스템에서 및 동일한 조건 하에서 R-404A의 배출 온도보다 5°C 이상 높은 고측 배출 온도를 나타낸다.

[0050] 본 발명의 바람직한 조성물들은, R-404A의 다수의 바람직한 특성을 나타내지만, R-404A의 것보다 실질적으로 낮은 GWP를 가지면서, 이와 동시에 R-404A와 실질적으로 유사하거나 또는 실질적으로 매칭하며, 바람직하게는 이것만큼 높거나 또는 이것보다 높은 용량, 효율, 에너지 소모, 배출 온도 및/또는 배출 압력을 갖는다. 특히, 출원인들은, 본 조성물들의 특정의 바람직한 실시양태들은 상대적으로 낮은 지구온난화지수("GWP"), 바람직하게는 약 1000 미만, 바람직하게는 약 500 이하, 더욱 바람직하게는 약 250 이하, 더욱더 바람직하게는 약 150 이하의 것을 나타내는 경향이 있음을 인식하였다.

[0051] 특정 실시양태들에서, 본원에서 저온 냉장 시스템은, 하나 이상의 압축기들을 이용하고, 다음의 조건들에서 또는 내에서 작동하는 냉장 시스템을 지칭하는 데 사용된다:

[0052] a. 약 20°C 내지 약 50°C, 특정 바람직한 양태들에서는 약 25°C 내지 약 45°C의 콘덴서 온도;

[0053] b. 약 -45°C 내지 약 -10°C 또는 약 -10°C 미만, 특정 바람직한 양태들에서는 약 -40°C 내지 약 -25°C의 증발기 온도, 바람직하게는 약 -32°C의 증발기 온도;

[0054] c. 약 0°C 내지 약 10°C의 증발기 출구에서의 과열도(degree of superheat), 약 1°C 내지 약 6°C의 증발기 출구에서의 과열도;

[0055] d. 약 15°C 내지 약 40°C의 흡입 라인에서의 과열도, 약 20°C 내지 약 30 도의 흡입-라인에서의 과열도를 갖는 시스템. 또한 (또는 대안적으로), 시스템 성능을 개선시키기 위하여, 전형적으로 흡입-라인/액체-라인 열 교환기로서 공지되어 있는 액체-라인(콘덴서와 팽창 장치 사이의 냉매 라인)과 흡입-라인(압축기와 증발기 사이의 냉매 라인) 사이의 열 교환기에 의해 흡입 라인을 따르는 과열이 발생될 수 있다. 흡입-라인/액체-라인 열 교환기는 팽창 장치의 입구에서의 실질적인 과냉도(degree of subcooling) 및 압축기 입구에서의 과열도를 제공한다.

[0056] 특정 실시양태들에서, 본원에서 중온 냉장 시스템은 하나 이상의 압축기를 이용하고, 다음의 조건들에서 또는 내에서 작동하는 냉장 시스템을 지칭하는 데 사용된다:

[0057] a. 약 20°C 내지 약 60°C, 특정 바람직한 양태들에서는 25°C 내지 45°C의 콘덴서 온도;

[0058] b. 약 -25°C 내지 약 0°C 또는 약 0°C 미만, 특정 바람직한 양태들에서는 약 -20°C 내지 약 -5°C의 증발기

온도, 바람직하게는 약 -10°C 의 증발기 온도;

[0059] c. 약 0°C 내지 약 10°C 의 증발기 출구에서의 과열도, 약 1°C 내지 약 6°C 의 증발기 출구에서의 과열도;

[0060] d. 약 5°C 내지 약 40°C 의 흡입 라인에서의 과열도, 약 15°C 내지 약 30°C 도의 흡입-라인에서의 과열도를 갖는 시스템. 또한, 항목 3)에서 기재된 바와 같은 열 교환기에 의해 흡입 라인을 따르는 과열이 발생될 수 있다.

[0061] 이러한 냉장 시스템의 예들은 하기 실시예 1 내지 3에 제공된다. 이를 위해, 이러한 시스템들은 냉동된 물품들의 저장 및 유지에 사용될 수 있는 상업용 냉동기들 또는 시스템들을 포함하는 저온 냉장 용도들(실시예 1 및 2)을 포함할 수 있다. 이들은 또한 신선한 물품들의 저장을 위한 시스템들을 포함하는 상업용 냉장기들과 같은 중온 상업용 용도들(실시예 3)을 포함할 수 있다. 하기 실시예들은 이러한 용도들을 위해 사용되는 전형적인 조건들 및 파라미터들을 제공한다. 그러나, 통상의 기술자가 주변 조건들, 의도된 용도, 시간 등을 포함하지만 이에 국한되지 않는 다수의 인자들 중 하나 이상에 기초하여 이들이 변할 수 있다는 것을 이해할 것이므로, 이들 조건은 본 발명을 제한하는 것으로 고려되지 않는다.

[0062] 특정의 다른 바람직한 실시양태들에서, 본 발명의 냉장 조성물들은, 상기 더욱 상세하게 논의된 바와 같이, 폴리울에스테르 오일 등과 같은 R-404A와 함께 통상적으로 사용된 윤활제를 함유하는 냉장 시스템들에서 사용될 수 있거나, 또는 HFC 냉매들와 함께 전통적으로 사용된 다른 윤활제들과 함께 사용될 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 일반적으로 용어 "냉장 시스템(refrigeration system)"은, 가열 또는 냉각을 제공하기 위해 냉매를 이용하는, 임의의 시스템 또는 장치, 또는 이러한 시스템 또는 장치의 임의의 부품 또는 부분을 지칭한다. 이러한 공기 냉장 시스템들은 예컨대 공조기(air conditioner), 전기 냉장기, 냉각기, 또는 본원에서 식별되거나 또는 달리 당해 분야에 공지되어 있는 임의의 시스템들을 포함한다.

실시예

[0064] 하기 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 목적으로 제공되지만, 본 발명의 범위를 제한하지는 않는다.

실시예 1: 저온 냉장 용도 - 성능

[0066] R404A 냉매를 함유하거나 또는 함유하도록 설계된 특별히 저온 냉장 시스템들을 포함하는 냉장 시스템들의 특정 특성들로 인해, 특정 실시양태들에서 이러한 시스템들은 R404A와 관련하여 충분한 성능 파라미터 시스템을 나타낼 수 있는 것이 중요하다. 이러한 작동 파라미터들에는 다음의 것들이 포함된다:

[0067] · R404A로 작동하는 시스템의 용량의 적어도 90%, 더욱 바람직하게는 95% 초과의 용량. 이 파라미터는 R404A를 위해 설계된 현존하는 압축기들 및 구성요소들의 사용을 허용한다.

[0068] · R404A와 동등하거나 또는 더욱 우수한 효율은 새로운 혼합물로 에너지 절감을 이끌어 냐.

[0069] · 동등하거나 또는 더욱 낮은 에너지 소모

[0070] 이 실시예는, 저온 냉장 시스템에서 R404A의 대체물로 사용될 때, 본 발명의 A0 - A3으로 표지된 조성물들의 COP 및 용량 성능을 예시한다. 성능의 계수(coefficient of performance)(COP)는 냉매의 증발 또는 응축과 관련된 특정 냉각 사이클에서 냉매의 상대적 열역학적 효율을 나타내는 데 특히 유용한 냉매 성능의 보편적으로 허용된 척도이다. 냉장 공학에서, 이 용어는 증기를 압축할 때 압축기에 의해 그리고 (적용 가능한 경우) 팬에 의해 적용된 에너지에 대한 유용한 냉장의 비율을 나타낸다. 냉매의 용량은 이것이 제공하는 냉각 또는 가열의 양을 나타내며, 소정의 체적 유량의 냉매에 대해 다량의 열을 펌프하기 위한 압축기의 능력(capability)의 일부 척도를 제공한다. 즉, 특정 압축기가 주어지면, 용량이 더욱 큰 냉매는 더욱 많은 냉각하는 힘(cooling power)을 전달할 것이다. 특정 작동 조건들에서 냉매의 COP를 예측하는 방법들 중 하나는 표준 냉장 사이클 분석 기술들을 사용하는 냉매의 열역학적 성질들로부터 유래된다(예컨대, R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, Chapter 3, Prentice-Hall, 1988 참조).

[0071] 냉동된 식품의 냉장에 사용된 상업적으로 입수 가능한 저온 냉장 "리치-인 냉동기(reach-in freezer)"는 기준선 냉매 R404A 및 혼합물 A0, A1, A2 내지 A3으로 평가되었다. 이 실시예에서 예시된 이러한 시스템의 경우, 콘덴서 온도는 약 25°C 의 실내 온도에 일반적으로 상응하는 약 34°C 에서 작동하였다. 증발 온도는 약 -18°C 의 생성물 온도에 상응하는 약 -35°C 이었다. 증발기 출구에서의 과열도는 약 5°C 이었다. 이러한 저온 냉장 시스템에는 일반적으로 흡입-라인/액체-라인 열 교환기가 장착되어 있다. 흡입-라인/액체-라인 열 교환기에 의해 제공된 과냉도 및 과열도의 양은 전형적으로 열 교환기의 냉매 열역학 성질들 및 열 전달성(heat transfer goodness)에 의존한다. 흡입-라인/액체-라인 열 교환기의 열 전달성의 척도는 0%(최소 열 전달)로부터 100%(최

대 열 전달)까지 변하는 이의 유효성(effectiveness)에 의해 제시된다. 이 특정 실시예에서, 흡입-라인/액체-라인 열 교환기의 유효성은 약 50%이었다. 흡입-라인/액체-라인 열 교환기와 압축기 입구 사이의 냉매 라인을 따라 추가적인 냉매 온도 획득(gain)은 전형적으로 2°C이다.

[0072] 성능 평가들은, 해당 시스템들을 시험하기 위한 요건들 및 작동 조건들을 확립한, ASHRAE standard 72-2005 "Method of Testing Commercial Refrigerators and Freezers"에 기재된 바와 같은 표준 시험들을 사용하여 실시되었다. 이들 시험 동안, 압축기 및 팬의 동력 소모 뿐 아니라 사이클 압력 및 온도가 측정된다. 이들 시험은 적어도 24-h의 기간을 가지며, 이 기간 동안 시스템은 ON 및 OFF를 순환한다(cycle). 시스템은 또한 해동(defrost) 사이클을 경험한다.

[0073] 이들 시험에서, 2개 세트의 결과들이 얻어졌다:

1) 단일 사이클에 대한 데이터를 취하면, 평균 용량 및 COP는 사이클의 기간 동안 통합에 의해 얻어졌다.

[0075] 2) 성능을 평가하는 또 다른 수단은, 해동 사이클 뿐만 아니라 ON/OFF 작동의 효과들을 포함할 수 있는 24 h 기간에 걸친 전체 에너지 소모를 측정하는 것이다.

[0076] 하기 표 2는, 용량 및 COP 둘다에 대하여, 냉장 사이클에 적용된 열역학 성질들을 통해 계산된 예측된 값들, 및 표준화된 시험들을 통해 실험적으로 얻어진 "실험" 값들을 나란히 제시한다. 도 1은 표 2의 결과를 차트의 형태로 혼합물에서의 CO2의 % 양의 함수로서 예시한다. 표 3 및 도 2는 24 h 시스템 에너지 소모의 측면에서 성능 결과들을 제시한다. 모든 결과들은 용량 및 COP에 대해 100%인 R-404A를 기준으로 한다.

[0077] [표 2] 용량 및 COP 결과

| CO2의 양(%) | 명칭 | 용량 [R-404A의 %] | | COP [R-404A의 %] | |
|-----------|--|----------------|------|-----------------|------|
| | | 예측 | 실험 | 예측 | 실험 |
| - | R404A | 100% | 100% | 100% | 100% |
| 0% | A0 R32/R1234yf (0.215/0.785) | 86% | 93% | 104% | 101% |
| 3% | A1 R32/R1234yf/CO2 (0.215/0.755/0.03) | 96% | 96% | 103% | 102% |
| 6% | A2 R32/R1234yf/CO2 (0.215/0.725/0.06) | 105% | 97% | 102% | 98% |
| 9% | A3 R32/R1234yf/CO2 (0.215/0.695/0.09) | 115% | 97% | 101% | 95% |

[0078]

[0079]

[표 3] 실험적 에너지 소모 결과

| CO2의 양(%) | 명칭 | 실험적 24h 에너지 소모 [R-404A의 %] |
|-----------|--|----------------------------|
| - | R404A (기준선) | 100% |
| 0% | A0 R32/R1234yf (0.215/0.785) | 98% |
| 3% | A1 R32/R1234yf/CO2 (0.215/0.755/0.03) | 97% |
| 6% | A2 R32/R1234yf/CO2 (0.215/0.725/0.06) | 100% |
| 9% | A3 R32/R1234yf/CO2 (0.215/0.695/0.09) | 104% |

[0080]

표 2 및 도 1에서 예시된 바와 같이, 예측된 용량은 CO2의 양과 선형적으로 증가한다. 그러나, 출원인들은, 실제 용량(실험)이 최초 CO2의 3%로 증가한 후, 더욱 높은 양의 CO2로 거의 변하지 않게 잔존한다는 것을 예기치 않게 밝혀냈다. 표 2 및 도 2에서 또한 예시된 바와 같이, 예측된 COP는 CO2의 양에서의 증가에 따라 약간 감소한다. 그러나, 출원인들은 실제 COP(실험)가 CO2의 증가에 따라 증가하고, CO2의 약 3%에서 최고점을 나타내는 것을 예기치 않게 밝혀냈다. 그 다음, 이것은 CO2 양으로 3% 초과으로 급격하게 낙하한다.

[0082]

도 3 및 표 2에 예시된 바와 같이, 24h 에너지 소모는 예기치 않게도 CO2의 약 3%의 혼합물로 최소에 도달한다.

[0083]

실시예 2: 저온 냉장 용도 - 신뢰성 파라미터

[0084]

R404A 냉매를 함유하거나 또는 함유하도록 설계된 특별히 저온 냉장 시스템들을 포함하는 냉장 시스템들의 특정 특성들로 인해, 특정 실시양태들에서 이러한 시스템들은 R404A와 관련하여 신뢰 가능한 시스템 작동 파라미터들을 나타낼 수 있는 것이 중요하다. 이러한 작동 파라미터들에는 다음의 것들이 포함된다:

[0085]

- R404A를 사용하는 시스템의 고측 압력의 약 115% 내, 더욱더 바람직하게는 약 105% 내에 속하는 고측 압력.
- 이 파라미터는 R404A를 위해 설계된 현존하는 압축기 및 구성요소들의 사용을 허용한다.

[0086]

- R-404A 배출 온도를 15°C 초과, 그리고 10°C 이하까지 초과하지 않는 압축기 배출 온도. 이러한 특성의 장점은, 압축기의 구성요소들을 보호하도록 설계되어 있는 시스템의 열적 보호 관점들의 활성화 없이 현존하는 장비의 사용을 허용한다는 것이다.

[0087]

배출 압력 및 온도는 실시예 1에서 기재된 동일한 작동 조건들에서 그리고 동일한 방법들에 의해 R404A (기준선) 및 혼합물 A0 - A3에 대해 평가하였다. 이들 파라미터는 또한 실시예 1에서 기재된 동일한 리치-인 냉동기, 절차들 및 표준을 사용하여 실험적으로 측정하였다.

[0088]

하기 표 4는 냉장 사이클에 적용된 열역학적 성질들을 통해 계산된 예측된 값들, 및 배출 압력 및 압축기 배출 온도에 대해 실험적으로 얻어진 실험 값들 둘다를 나란히 제시한다. 도 3 및 4는 표 4의 결과를 차트의 형태로 혼합물에서 CO2의 % 양의 함수로서 예시한다.

[0089]

[표 4] 배출 압력 및 압축기 배출 온도의 결과

| CO2의 양(%) | 명칭 | 배출 압력 [R-404A의 %] | | 배출 온도 [R-404A와의 차이, °C] | |
|-----------|--|----------------------|------|----------------------------|-----|
| | | 예측 | 실험 | 예측 | 실험 |
| - | R404A (기준선) | 100% | 100% | 0 | 0 |
| 0% | A0 R32/R1234yf (0.215/0.785) | 85% | 87% | +8 | +1 |
| 3% | A1 R32/R1234yf/CO2 (0.215/0.755/0.03) | 96% | 103% | +13 | +8 |
| 6% | A2 R32/R1234yf/CO2 (0.215/0.725/0.06) | 106% | 117% | +17 | +12 |
| 9% | A3 R32/R1234yf/CO2 (0.215/0.695/0.09) | 116% | 132% | +21 | +17 |

[0090]

[0091]

표 4 및 도 3에서 예시된 바와 같이, 예측된 그리고 실제 (실험적) 배출 압력은 둘다 CO2의 양과 선형적으로 증가하였다. 그러나, 출원인들은, 실제 배출 압력은 예측된 것보다 CO2의 양에 대해 유의적으로 더욱 민감하였다는 것을 예기치 않게 밝혀냈다. 실제 배출 압력은 CO2 양이 3 - 4%의 CO2인 경우 105%에, 그리고 5 - 6%의 CO2인 경우 115%에 도달하였다.

[0092]

표 4 및 도 4에서 예시된 바와 같이, 예측된 그리고 실제 (실험적) 배출 온도는 CO2의 양에 따라 일정하게 증가하였다. 그러나, 출원인들은, 실제 배출 온도가 예측된 값들보다 7 - 4°C 낮았다는 것을 예기치 않게 밝혀냈다. 실제 배출 온도는 CO2의 양이 약 4% 미만의 CO2인 경우 R404A의 10°C 내이고, 약 7% 미만의 CO2인 경우 15°C이다.

[0093]

실시예 3: 중온 냉장 용도

[0094]

이 실시예는, 중온 냉장 시스템에서 R-404A의 대체물로서 사용될 때, 본 발명의 실시양태들 A0 - A3의 COP, 용량, 배출 압력 및 온도를 예시한다.

[0095]

전형적인 중온 냉장 용도는, 실시예 1에 기재된 바와 같이, 저온 용도에서의 성능을 예측하기 위해 기재된 동일한 방법들을 사용하여 기준선 냉매 R-404A 및 혼합물들 A0, A1, A2 내지 A3로 평가하였다. 이 실시예에서 예시된 이러한 중온 냉장 시스템의 경우, 콘덴서 온도는, 약 25°C의 실내 온도에 일반적으로 상응하는 약 35°C로 작동하였다. 증발 온도는, 약 0°C의 생성물 온도에 상응하는 -10°C이었다. 증발기 출구에서의 과열도는 약 5°C 이었다. 이러한 중온 냉장 시스템들에는 통상적으로 실시예 1에서 기재된 바와 같이 흡입-라인/액체-라인 열교환기가 구비된다. 이 특정 실시예에서, 흡입-라인/액체-라인 열교환기의 유효성은 약 50%이다. 흡입-라인/액체-라인 열교환기와 압축기 입구 사이의 냉매 라인을 따라 추가적인 냉매 온도 획득은 전형적으로 2°C이다. 압축기 효율은 약 70%이었다.

[0096]

하기 표 5는 냉장 사이클에 적용된 열역학적 성질들을 통해 예측된 R404A 값들에 대한 4개의 혼합물의 용량, COP, 배출 압력 및 온도를 제시한다.

[0097]

[표 5] 중간 온도에서의 용량, COP, 배출 압력 및 온도

| CO2의 양(%) | 명칭 | 용량 [R-404A의 %] | COP [R-404A의 %] | 배출 압력 [R-404A의 %] | 배출 온도 [R-404A와의 차이, °C] |
|-----------|---|----------------|-----------------|-------------------|-------------------------|
| - | R404A (기준선) | 100% | 100% | 100% | 0 |
| 0% | A0 R32/R1234yf (0.215/0.755) | 88% | 103% | 84% | +5 |
| 3% | A1 R32/R1234yf/CO2 (0.215/0.755/0.03) | 98% | 102% | 95% | +7 |
| 6% | A2 R32/R1234yf/CO2 (0.215/0.725/0.06) | 108% | 102% | 106% | +10 |
| 9% | A3 R32/R1234yf/CO2 (0.215/0.695/0.09) | 118% | 101% | 117% | +12 |

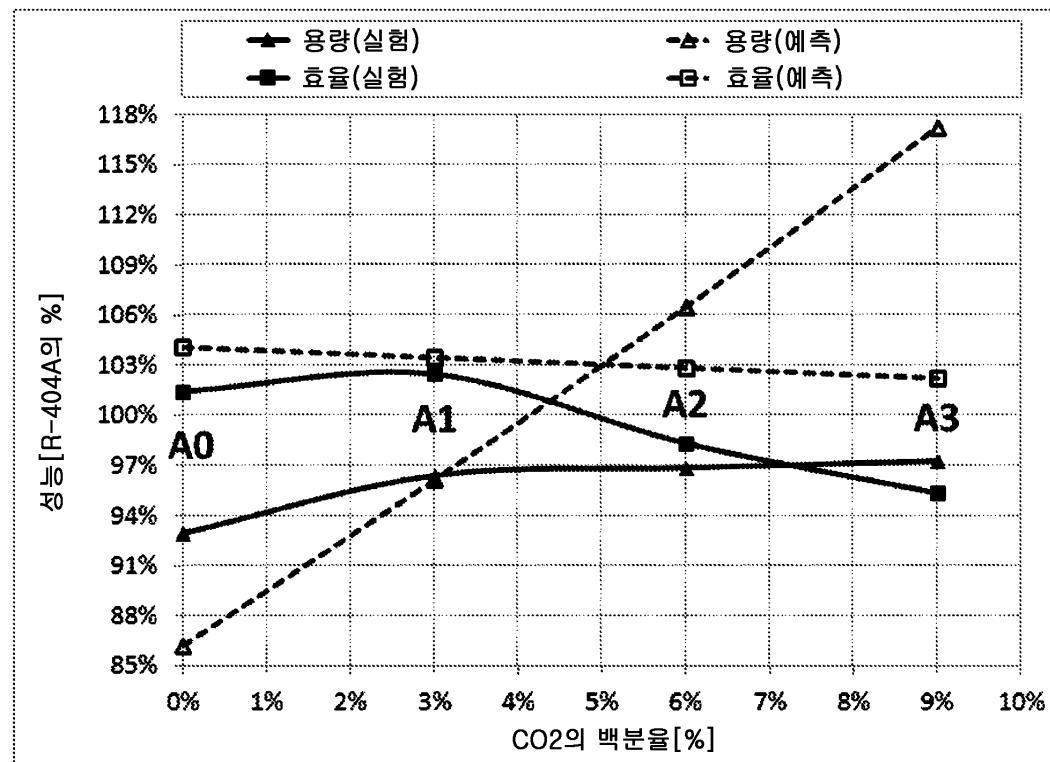
[0098]

[0099]

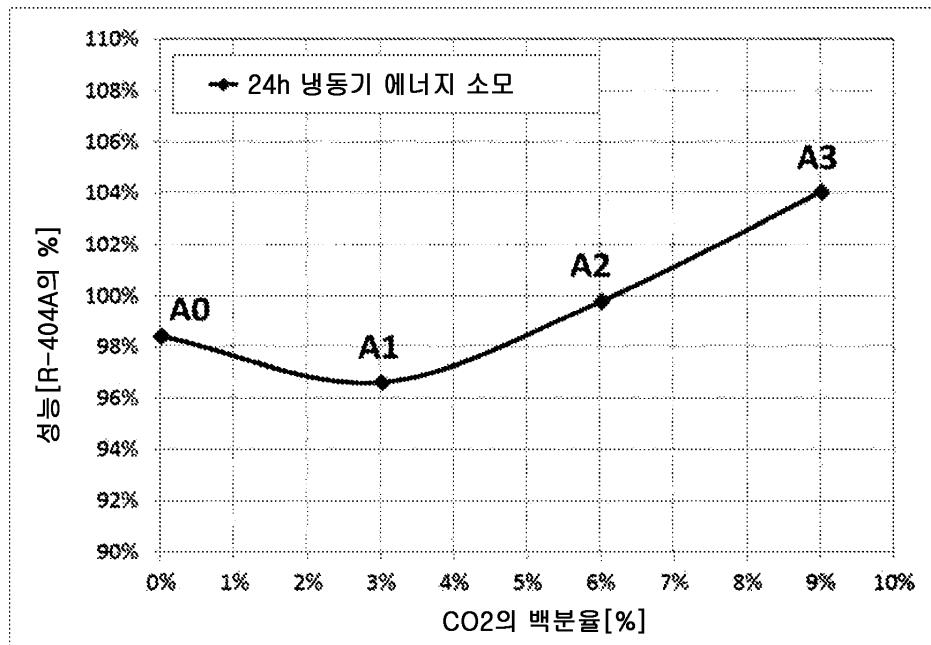
표 5에서 예시된 바와 같이, 예측된 용량 및 COP는 CO2의 양과 선형적으로 증가한다. COP가 약간 더 우수한 용량에서의 더욱 근접한 매칭은 CO2의 약 3%에서 발생시킨다. 배출 압력 및 온도는 둘다 CO2의 양으로 일정하게 증가하는 것으로 입증된다. 배출 압력은 CO2 양이 약 3 - 6%인 R-404A와 거의 일치한다. 배출 온도는 CO2의 양이 6% 미만인 경우 R404A의 10°C 내이다.

도면

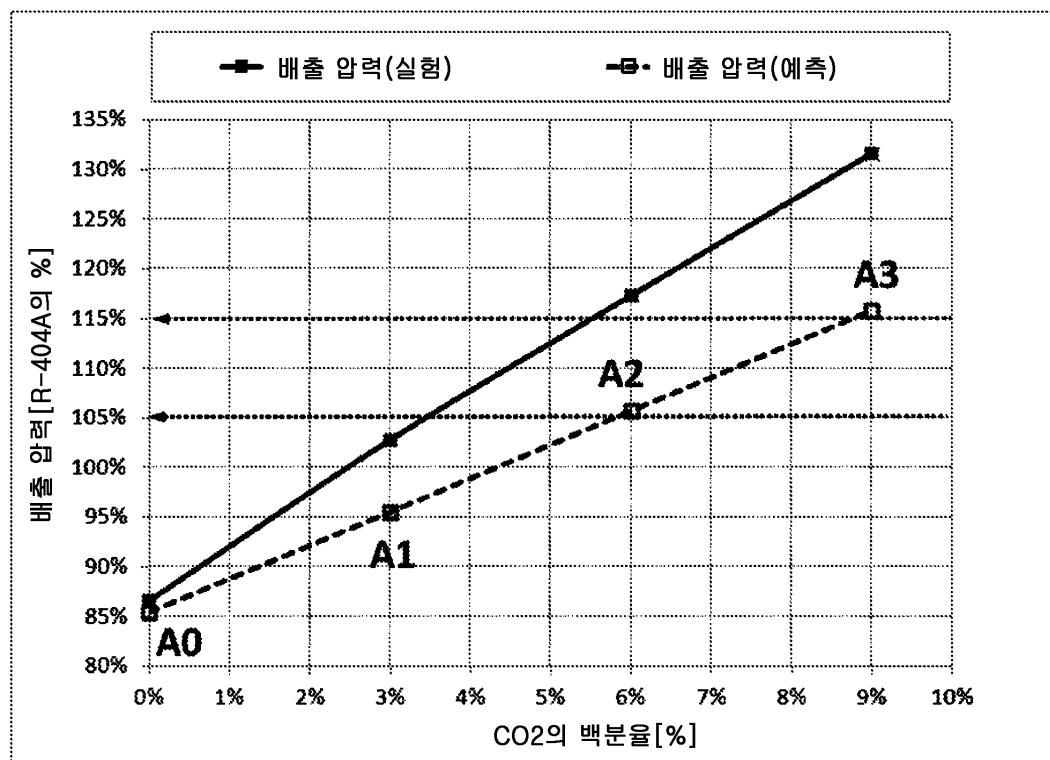
도면1



도면2



도면3



도면4

