

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 5/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00816588.2

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1322089C

[22] 申请日 2000.12.1 [21] 申请号 00816588.2
[30] 优先权
[32] 1999.12.3 [33] US [31] 60/168,931
[86] 国际申请 PCT/US2000/042477 2000.12.1
[87] 国际公布 WO2001/040397 英 2001.6.7
[85] 进入国家阶段日期 2002.5.31
[73] 专利权人 赫力思科技公司
地址 美国麻萨诸塞州
[72] 发明人 K·P·弗林 M·波伊尔斯基
T·V·V·R·阿帕劳
O·波德特切尔尼埃夫
V·莫戈里奇尼
[56] 参考文献
US5401504 1995.4.4
US4957652 1990.9.18

审查员 周勇毅
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 郭广迅

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

[54] 发明名称
用于超低温致冷的不含 R-22 的制冷剂混合物
[57] 摘要

用使用 R-125、或者 R-125 与 R-124、或者 R-218、或者 R-218 与 R-124 代替 R-22 的新混合物代替含 R-22 的制冷剂。不需要改变硬件或油组合物来维持制冷体系中的温度、压力和性能基本不变。

表 I
以摩尔分数表示的混合物组成

所有范围 (混合物 A-D)		混合物 A (PFC-1101 HC PFC-661 HC PFC-551 HC)	混合物 B (PFC 331)	混合物 C (PFC-1101 LT)	混合物 D (PGC-151)	
A	R-123	0.05-0.40	0.09-0.14	0.29-0.35	0.12	0.29
F	R-124	0.0-0.20	0.06-0.13	0.0	0.08	0.0
G	R-125	0.0-0.20	0.1-0.16	0.10	0.0	0.10
H	R-218	0.0-0.15	0.0	0.0	0.09	0.0
B	R-23	0.0-0.35	0.09-0.14	0.11	0.0	0.31
C	R-170	0.0-0.25	0.11-0.14	0.11	0.20	0.0
D	R-14	0.15-0.30	0.25-0.29	0.17	0.25	0.22
E	氟	0.0-0.30	0.09-0.15	0.16	0.26	0.08

1. 用在制冷体系中的不含 R-22 的制冷剂混合物，所述制冷剂混合物包含：

组分	摩尔分数范围
A	0.01-0.45
B	0.00-0.40
C	0.00-0.30
D	0.10-0.35
E	0.00-0.35
F	0.00-0.25
G	0.10-0.25,

其中 A 为 R-123, B 为 R-23, C 为 R-170, D 为 R-14, E 为氦, F 为 R-124, G 为 R-125。

2. 权利要求 1 的制冷剂混合物，其中各自的摩尔分数为：

	混合物 1	混合物 2	混合物 3	混合物 4
A 为 R-123	0.09-0.14	0.29-0.35	0.12	0.29
B 为 R-23	0.09-0.14	0.11	0.00	0.31
C 为 R-170	0.11-0.14	0.11	0.20	0.00
D 为 R-14	0.25-0.29	0.17	0.25	0.22
E 为氦	0.09-0.15	0.16	0.26	0.08
F 为 R-124	0.06-0.13	0.00	0.08	0.00
G 为 R-125	0.10-0.16	0.10	0.10	0.10。

3. 权利要求 2 的制冷剂混合物，在各所述混合物中还包含至少一种添加组分，在加入所述添加组分后组分 A-G 仍维持彼此之间相同的比例。

4. 权利要求 2 的制冷剂混合物，其用于选自自动制冷级联制冷体系、单独膨胀装置制冷体系和 Klimenko 型制冷体系的单级压缩机循环制冷体系。

5. 权利要求4的制冷剂混合物, 其中所述混合物被用来实现在-60 °C 和-163 °C 之间的制冷温度。

6. 权利要求4的制冷剂混合物, 其用于允许冷的制冷剂和热的制冷剂交替流向蒸发器的制冷体系。

7. 权利要求1的不含R-22的制冷剂混合物, 其在所述制冷体系中提供基本上与由组分A、B、C、D、E、R-22组成的混合物所提供的相同的热力学效果, 在所述混合物中组分A-E各自等于或大于0%摩尔, R-22大于0%摩尔。

8. 权利要求2的不含R-22的制冷剂混合物, 其在所述制冷体系中提供基本上与由组分A、B、C、D、E、R-22组成的混合物所提供的相同的热力学效果, 在所述混合物中组分A-E各自等于或大于0%摩尔, R-22大于0%摩尔。

用于超低温致冷的不含 R-22 的制冷剂混合物

本申请要求在先申请和待审批的临时申请 60/168,931 号的利益。

发明背景

本文中参考的制冷剂在欧洲很快会不合法，因为它们含有 R-22。但是它们在 2020 年前在世界上其他地方仍是合法的。此外，欧洲法律要求公开制冷剂的组成。对于含 R-22 的混合物的生产者来说，先有组合物仍是一个商业秘密。但是如果焦点集中在识别用来代替 R-22 的 R-125 和 R-218 上，则本发明将可以应用于可预见的未来。

本发明概述

本发明的一个目的是开发一种制冷剂混合物，它不含 R-22，并可在不要求压缩机、压缩机油、制冷剂液-气相分离器或者换热器布置改变的情况下，被用来提供与先有混合物相同的制冷效果。

德国法律要求消除 R-22。但是，没有一种可提供同样的制冷效果、低的凝固点温度以及与矿物油和烷基苯油的良好溶混性的 R-22 替代品。在没有 R-22 的情况下实现相同的效果通常要求压缩机油的改变和系统组成如膨胀装置的改变。

开发出了一种新的填入物，它不需要不同的油、不同的压缩机或改变膨胀装置、换热器或相分离器。所述布置不是显而易见的，需要有效的开发和实验效果。考虑了两种方案来代替 R-22。第一种方案基于 R-125 与 R-123 和 R-124 的结合使用。第二种方案基于与 R-123 和 R-124 混合的 R-218。与 R-218 相比，纯的制冷剂 R-125 具有较高的凝固点温度。但 R-125 与其他组分如 R-23、R-124 和 R-123 更可溶。该特性有助于降低混合物在系统中低温下的凝固温度。

对于这两种方案来说，R-124 与 R-123 的适当的比例是重要的。

该比例是 R-123 的较高制冷能力、R-124 的较低凝固温度和更好的油处理之间的平衡。所述油处理是依靠 R-124 的较高的蒸汽压由第一个相分离器下游的 R-124 提供的。

用上述制冷剂完成了新体系的开发。新的填入物维持了类似的操作压缩机的温度和压力。提供的温度在所有类型的旧额定效果的 4 C 之内。使用含 R-22 的混合物和不含 R-22 的混合物的体系的代表性数据如表 II 所示。在自动制冷串级系统(Missimer 专利 3,768,273 号)上进行混合物的开发。该循环是 Klimenko 循环(A.P. Klimenko "One-flow cascade cycle", IIR Int'l Congress of Refrig./Copenhagen, Denmark, 1959)的一个修改配置。但是, 在一个类似于 5,44,658 号专利类型体系的单独膨胀装置体系上进行测试。因此, 新的混合物可以被用于 5,441,658 号专利体系。预期这些混合物也可应用于 Klimenko 循环的任何配置。

将具有下述组成的制冷剂混合物用在闭环蒸汽压缩制冷循环中。在单级压缩机的基础上选择所述循环以实现在-70 C 至-165 C 范围内的制冷。所述混合物通过使用 R-125、或者 R-125 与 R-124、或者 R-218、或者 R-218 与 R-124 来代替 R-22。相对于 R-22 混合物, 替代混合物的易燃性相同或更小。开发了这些替代混合物以与过去与 R-22 一起使用的压缩机油如矿物油或烷基苯油一起使用。

本发明单独开发的混合物如表 I(图 1)所示, 被表示为混合物 A、混合物 B 等。表中也列出了开发的商品的型号(IGC Polycold Systems, Inc., San Rafael, California), 所述商品使用这些混合物。

例如, 先有技术制冷单元使用一种含 R-123、R-22、R-23、R-170、R-14 和氩的混合物。用混合物 B(表 I)成功地取代了该混合物, 从而在不使用 R-22 的条件下实现了提供同等制冷效果的目标。

而且, 根据本发明, 也可以向上述组合物中加入另一种组分, 条件是所列组分(表 I)的比例仍保持彼此之间相同的比例。此外, 认识到互相独立使用的 R-218 和 R-125 也可以被结合入相同的混合物。

Weng 在美国专利 5,408,848 中描述了一种不含 CFC 的混合物, 该混合物使用 HCFC's。Weng 发明人提到了当使用它们的混合物时, 在维持可接受的排气温度时的困难。在先有设备中需要对硬件进行修改来使它们的混合物起作用。本发明可以在不进行如 Weng 专利所述的硬件修改的条件下提供相同的效果。

因此, 本发明的一个目的是开发改进的制冷剂混合物, 所述混合物不含 R-22, 并且可以在不要求压缩机、压缩机油、制冷剂液-气相分离器和换热器布置改变的条件下, 被用于提供与含 R-22 的先有混合物相同的制冷效果。

因此, 本发明包含多种制冷剂混合物, 所述制冷剂具有在之后描述的混合物中举例说明的特征、性质以及组分关系, 本发明的范围如权利要求所述。

附图简述

为了更完整地理解本发明, 需要参考下述关于附图的说明, 附图中:

图 1 是本发明的制冷剂混合物组成的表 I;

图 2 是使用本发明的制冷剂混合物的对照制冷体系效果的表 II;

图 3 是制冷体系的概图, 该体系是自动制冷级联的, 可以使用本发明的制冷剂混合物在不进行修改的条件下操作。

优选实施方案的描述

先有混合物包括 R-123、R-22、R-23、R-24 和氩。在其他混合物中 R-170 被用来与 R-23 一起使用或者代替 R-23。本发明的新混合物替换了 R-22, 而是包括用 R-125, 或者使用 R-125 与 R-124 来代替 R-22, 或者 R-218 来代替 R-22, 或者使用 R-218 与 R-124 来代替 R-22。各混合物必须具有这些制冷剂中的一种来代替先前使用的 R-22。

本发明提供了一种用在制冷体系中的不含 R-22 的制冷剂混合物，所述制冷剂混合物包含：

组分	摩尔分数范围
A	0.01-0.45
B	0.00-0.40
C	0.00-0.30
D	0.10-0.35
E	0.00-0.35
F	0.00-0.25
G	0.10-0.25,

其中 A 为 R-123，B 为 R-23，C 为 R-170，D 为 R-14，E 为氫，F 为 R-124，G 为 R-125。本发明用在制冷体系中的不含 R-22 的制冷剂混合物中各自的摩尔分数优选为：

	混合物 1	混合物 2	混合物 3	混合物 4
A 为 R-123	0.09-0.14	0.29-0.35	0.12	0.29
B 为 R-23	0.09-0.14	0.11	0.00	0.31
C 为 R-170	0.11-0.14	0.11	0.20	0.00
D 为 R-14	0.25-0.29	0.17	0.25	0.22
E 为 氫	0.09-0.15	0.16	0.26	0.08
F 为 R-124	0.06-0.13	0.00	0.08	0.00
G 为 R-125	0.10-0.16	0.10	0.10	0.10。

本发明还提供了一种用在制冷体系中的不含 R-22 的制冷剂混合物，所述制冷剂混合物包含：

组分	摩尔分数范围
A	0.01-0.45
B	0.00-0.40
C	0.00-0.30
D	0.10-0.35
E	0.00-0.35
F	0.00-0.25
H	0.09-0.20,

其中 A 为 R-123, B 为 R-23, C 为 R-170, D 为 R-14, E 为氫, F 为 R-124, H 为 R-218。在本发明上述制冷剂混合物中, 各自的摩尔分数优选为:

	混合物 5	混合物 6	混合物 7	混合物 8
A 为 R-123	0.09-0.14	0.29-0.35	0.12	0.29
B 为 R-23	0.09-0.14	0.11	0.00	0.31
C 为 R-170	0.11-0.14	0.11	0.20	0.0
D 为 R-14	0.25-0.29	0.17	0.25	0.22
E 为氫	0.09-0.15	0.16	0.26	0.08
F 为 R-124	0.06-0.13	0.00	0.08	0.00
H 为 R-218	0.10-0.16	0.10	0.09	0.10。

在本发明的一个实施方案中, 各所述制冷剂混合物中还包含至少一种添加组分, 在加入所述添加组分后组分 A-G 仍维持彼此之间相同的比例。本发明的制冷剂混合物优选用于自动制冷级联、单独膨胀装置制冷体系和 Klimenko 型体系之一中的一个单级压缩机循环, 其中所述不包括 R-218 的混合物优选被用来实现在 -60 °C 和 -163 °C 之间的制冷温度。本发明的制冷剂混合物优选用于允许冷的制冷剂和热的制冷剂交替流向蒸发器的制冷体系。

在本发明的另一个实施方案中，各所述制冷剂混合物中还包含至少一种添加组分，在加入所述添加组分后组分 A-F 和 H 仍维持彼此之间相同的比例。本发明的制冷剂混合物优选用于自动制冷级联、单独膨胀装置制冷体系和 Klimenko 型体系之一中的一个单级压缩机循环，其中所述包括 R-218 的混合物优选被用来实现在-60 °C 和-183 °C 之间的制冷温度。本发明的制冷剂混合物优选用于允许冷的制冷剂 and 热的制冷剂交替流向蒸发器的制冷体系。

本发明不含 R-22 的制冷剂混合物优选作为制冷体系中的一个替代品进行运转, 以在所述体系中提供基本上与由组分 A、B、C、D、E、R-22 组成的混合物提供的相同的热力学效果, 在所述混合物中组分 A-E 各自等于或大于 0% 摩尔, R-22 大于 0% 摩尔。

本发明制冷剂混合物中的所述制冷体系优选包括一个被制冷剂冷却的物体, 所述物体至少为下述物体之一:

- (a) 在真空室中冻析并收集不必要的气体如水蒸汽的金属管,
- (b) 从包括至少一种液体、气体、冷凝气和冷凝气混合物的二次流体物流中移出热量的换热器,
- (c) 具有内部制冷剂流动通道, 并且冷却至少一种硅晶片、玻璃片、塑料片和有或没有磁涂层的铝片的金属元件,
- (d) 对生物组织至少进行冷冻和储藏之一的生物冷冻装置。

本发明还提供了一种不含 R-22 并且在通常使用 R-22 的制冷循环中代替 R-22 的制冷剂混合物, 所述混合物包含选自 R-123、R-124、R-218、R-23、R-170、R-14 和氩的至少五种组分。

由使用含 R-22 的旧混合物或者本文所述的新混合物的体系提供的制冷效果具有多种不同的用途。所述体系可以被用来例如提供气体的水蒸汽低温抽吸, 以增加在物理蒸汽沉积工艺期间的产品收率。与此类似, 这些制冷体系可以被用于经水蒸汽低温抽吸从食品中除去水的冷冻干燥工艺。所述体系也可以被用于冷却二次液体或气体, 或者液化二次气体或气体混合物。

所述制冷体系也可以被用于冷却物体, 在该物体结构中, 制冷剂流经处于通常为金属的材料中的通道(散热器), 然后将热量从待冷却的物体(负载)中导出。例子包括冷却处理硅晶片时所用的压盘, 冷却用于平板显示装置的玻璃或塑料板以及冷却在硬盘驱动器的生产中所用的铝片。所述体系也可以被用于冷冻和储藏需在极低温下长期保存的生物标本。

除了基本的制冷效果外, 任何制冷体系都必须能够在启动模式

期间操作。存在许多混合的制冷剂样品以预测多种给出的混合物的制冷效果。但是，开发实际硬件和对照物的工作体系需要那种模拟混合物，所述混合物可以是明显干燥的(obvious-to-dry)，是经筛选用于各种过渡态如启动态的，而对所述过渡态的具有任何显著可信度的模拟常常很难。

此外，一些体系要求对正被冷却的管子或热界面进行快速解冻。在解冻期间和之后的操作条件显示出一个性能过渡态，这是更难以预知的。一些含 R-22 的先有技术体系提供了解冻功能。本发明的新替代混合物提供了相同的快速解冻能力。提供快速解冻的布置如图 3 所示。在这个构造中，两个阀 20、22 被用来选择是将冷的制冷剂还是热的压缩机气体输送给消费者的蒸发器 24。当通过打开阀 20，关闭阀 22 选择热气体时，通常是蒸发器被加温，直到返回制冷体系 10 的气体温度达到+20 C。这时，随着阀 20 和 22 的关闭有一个待机时期，此时没有冷的制冷剂或热的气体流向蒸发器。但是，压缩机 26 继续运行，自动制冷体系 10 继续为制冷剂提供流动道路，以对制冷剂自身进行冷却。为了冷却蒸发器 24，将阀 20 关闭，阀 22 打开。

四种不同的基础混合物如表 I(图 1)所示。希望表 I 所示范围的组合物可应用于上述多种不同的制冷循环。混合物 A-D 是在评估本发明时在自动制冷级联中实际开发的混合物的例子。每一种混合物都是基于它所针对的制冷单元的具体要求而进行变化的结果。包括混合物 A-D 的所有混合组合物显示在表 I 的左边一栏，以确定在本发明的范围内的组合物的范围。在这些范围中，组合物的数目和它们的性能是潜在无尽的。本领域技术人员将理解如何去调整混合组合物以使每个具体硬件布置的性能最佳化。

将混合物用在三种不同的可买到的对其进行最小修改的制冷体系中，如 Missimer 专利中所描述的。不同体系间的变化是各单元的性能说明书中轻微差异的结果。表 II(图 2)给出了当用含 R-22 的先有混合物和混合物 A 对制冷体系交替进行操作时重要的体系操作条

件。由数据明显可以看出，两种混合物的性能几乎一致。另一个用混合物 C 作为替代制冷剂的例子也包括在表 II 中。

将上面提到的临时申请 60,168,931 号完全地结合到本文作为参考。

由此，在由前述说明而变得显而易见的内容中，可明显看出有效地获得了上述的各项目的，并且由于在不背离本发明的精神和范围的条件下可以对上述制冷剂混合物做某些改变，倾向于将上面的说明书中所包含的所有物质解释为用于说明而不是用于限制。

也应当理解下面的权利要求是要覆盖本文所描述的发明的所有一般和具体性质以及对于本发明范围的所有声明，可以说这些都在权利要求范围内。

表 I
以摩尔分数表示的混合物组成

		所有范围 (混合物 A-D)	混合物 A (PFC-1101 HC PFC-661 HC PFC-551 HC)	混合物 B (PFC 331)	混合物 C (PFC-1101 LT)	混合物 D (PGC-151)
A	R-123	0.05-0.40	0.09-0.14	0.29-0.35	0.12	0.29
F	R-124	0.0-0.20	0.06-0.13	0.0	0.08	0.0
G	R-125	0.0-0.20	0.1-0.16	0.10	0.0	0.10
H	R-218	0.0-0.15	0.0	0.0	0.09	0.0
B	R-23	0.0-0.35	0.09-0.14	0.11	0.0	0.31
C	R-170	0.0-0.25	0.11-0.14	0.11	0.20	0.0
D	R-14	0.15-0.30	0.25-0.29	0.17	0.25	0.22
E	氫	0.0-0.30	0.09-0.15	0.16	0.26	0.08

图 1

表 II

与含 R-22 的先有混合物相比，由两种不含 R-22 的新混合物提供的性能

参数 (蒸发器热负荷)	混合物* 含 R-22 PFC-1100 HC		混合物 A PFC-1101 HC		混合物* 含 R-22 PFC-1100 LT		混合物 C PFC-1101 LT	
	最小负荷 (90 瓦特)	最大负荷 (3600 瓦特)	最小负荷 (90 瓦特)	最大负荷 (3600 瓦特)	最小负荷 (90 瓦特)	最大负荷 (800 瓦特)	最小负荷 (90 瓦特)	最大负荷 (800 瓦特)
蒸发器入口温度,C	-134	-108	-134	-108	-152	-150	-156	-150
蒸发器出口温度,C	-128	-97	-133	-92	-151	-139	-155	-139
压缩机排气温度,C	105	127	97	118	116	122	109	120
液体管线温度,C	24	27	26	26	26...28	26...28	27	27
压缩机吸入温度,C	-4	7	7	13	1	2	5	9
压缩机电流,A	25	49	30	50	x	x	14	16
排气压力,psig	161	350	200	365	189	250	209	265
吸入压力,psog	15	44	22	44	22	31	18	25
电压,V	230	230	230	230	460	460	460	460

* R-123、R-22、R-23、R-170、R-14、氘

** R-123、R-22、R-170、R-14、氘

图 2

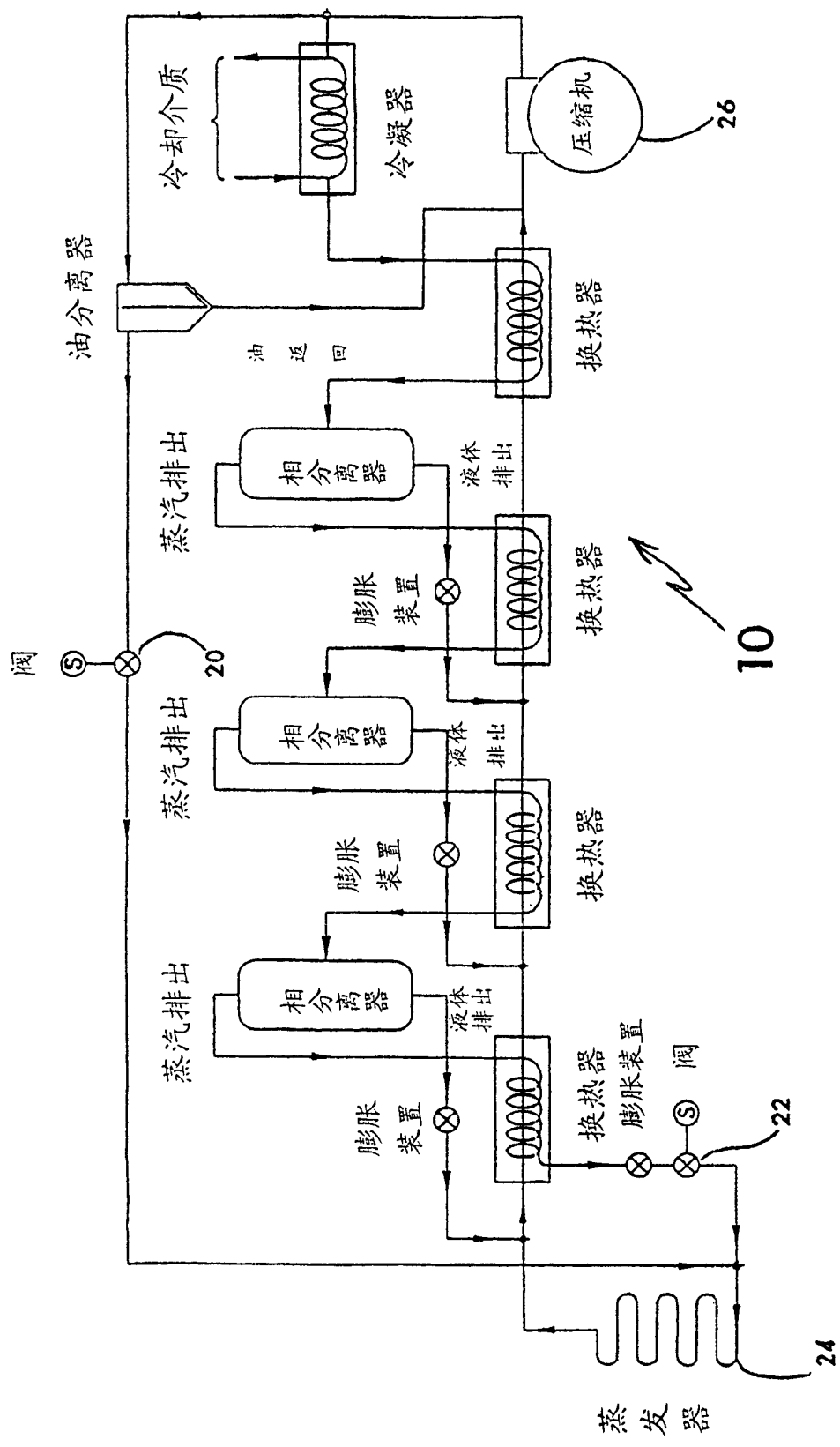


图 3