



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103282461 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 04

(21) 申请号 201180064755. 2

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22) 申请日 2011. 11. 11

代理人 赵苏林 杨思捷

(30) 优先权数据

61/413000 2010. 11. 12 US

13/292374 2011. 11. 09 US

(51) Int. Cl.

C09K 5/04 (2006. 01)

C09K 5/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 07. 11

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/060308 2011. 11. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02012/065026 EN 2012. 05. 18

(71) 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 S. F. 亚纳莫塔 M. W. 斯帕茨

R. 赫尔斯

权利要求书2页 说明书8页 附图3页

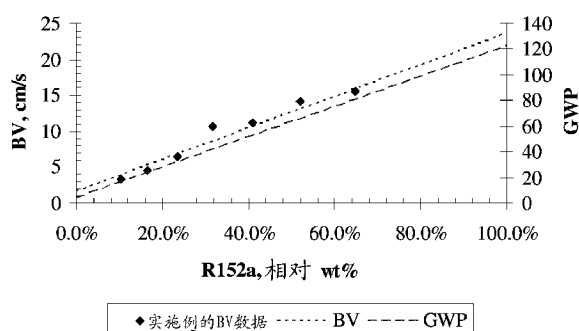
(54) 发明名称

低 GWP 的传热组合物

(57) 摘要

传热组合物和方法, 其中该组合物具有小于大约 10 的燃烧速度 (BV) 和小于大约 400 的全球变暖潜势 (GWP), 其包含: (a) 大约 0 至大约 50 重量%的 HFC-32; (b) 大约 50 重量%至大约 90 重量%的选自不饱和的 -CF₃ 封端丙烯、不饱和的 -CF₃ 封端丁烯和这些的组合的化合物; 和 (c) 大约 0 至大约 25 重量%的选自 HFO-1243zf、HFC-152a 和这些的组合的化合物, 条件是组分 (a) 和 (c) 的组合一起占该组合物的至少大约 10 重量%, 且条件进一步在于, 选择各组分 (a)、(b) 和 (c) 的量以确保该组合物的 BV 小于大约 10 且该组合物的 GWP 小于大约 400。

HFC-152a + 1234yf 的 BV



1. 一种传热组合物,其具有小于大约 10 cm/s 的燃烧速度、小于大约 300 的全球变暖潜势,且在低温制冷系统中的能力在 R-404A 冷却能力的大约 10% 以内,所述组合物包含:

(a) 大约 0 至大约 50 重量 % 的 HFC-32;

(b) 大约 50 重量 % 至大约 90 重量 % 的选自不饱和的 -CF₃ 封端丙烯、不饱和的 -CF₃ 封端丁烯和这些的组合物;和

(c) 大约 0 至大约 25 重量 % 的选自 HF0-1243zf、HFC-152a 和这些的组合物,

条件是组分 (a) 和 (c) 的组合一起占所述组合物的至少大约 10 重量 %,且条件进一步在于,选择各组分 (a)、(b) 和 (c) 的量以确保所述组合物的燃烧速度小于大约 10,所述组合物的全球变暖潜势小于大约 300,且在低温制冷系统中的能力在 R-404A 冷却能力的大约 10% 以内。

2. 权利要求 1 的传热组合物,其中所述组分 (b) 是选自 HF0-1234ze、HF0-1234yf 和这些的组合物。

3. 权利要求 1 的传热组合物,其中所述组分 (a) 以至少大约 1 重量 % 的量存在于所述组合物中,且所述组分 (c) 以至少大约 1 重量 % 的量存在于所述组合物中。

4. 一种传热组合物,其包含:

(a) 大约 0 重量 % 至大约 50 重量 % 的 HFC-32;

(b) 大约 50 重量 % 至大约 90 重量 % 的选自不饱和的 -CF₃ 封端丙烯、不饱和的 -CF₃ 封端丁烯和这些的组合物;和

(c) 大约 0 至大约 25 重量 % 的选自 HF0-1243zf、HFC-152a 和这些的组合物,

其中所述组合物的燃烧速度小于大约 10 并与所述组分 (b) 的重均燃烧速度基本线性相关。

5. 权利要求 4 的传热组合物,其中所述组分 (b) 是选自 HF0-1234ze、HF0-1234yf 和这些的组合物。

6. 权利要求 4 的传热组合物,其中所述组分 (a) 以至少大约 1 重量 % 的量存在于所述组合物中,且所述组分 (c) 以至少大约 1 重量 % 的量存在于所述组合物中。

7. 一种传热组合物,其具有小于大约 10 的燃烧速度、小于大约 300 的全球变暖潜势,且在低温制冷系统中的能力在 R-404A 冷却能力的大约 10% 以内,所述组合物包含:

(a) 大约 10 重量 % 至大约 50 重量 % 的 HFC-32;和

(b) 大约 50 重量 % 至大约 90 重量 % 的选自不饱和的 -CF₃ 封端丙烯的化合物,

条件是选择各组分 (a) 和 (b) 的量以确保所述组合物的燃烧速度小于大约 10,所述组合物的全球变暖潜势小于大约 300,且在低温制冷系统中的能力在 R-404A 冷却能力的大约 10% 以内。

8. 权利要求 7 的传热组合物,其中所述组分 (b) 是选自 HF0-1234ze、HF0-1234yf、HF0-1243zf 和这些的组合物。

9. 权利要求 13 的传热组合物,其中所述组分 (a) 以至少大约 1 重量 % 的量存在于所述组合物中,且所述组分 (c) 以至少大约 1 重量 % 的量存在于所述组合物中。

10. 一种传热组合物,其具有小于大约 10 的燃烧速度、小于大约 300 的全球变暖潜势,且在低温制冷系统中的能力在 R-404A 冷却能力的大约 10% 以内,所述组合物包含:

(a) 大约 10 重量 % 至大约 50 重量 % 的 HFC-32;

(b) 大约 50 重量 % 至大约 90 重量 % 的选自 HF0-1234ze、HF0-1234yf 和这些的组合的化合物 ; 和

(c) 大约 0 至大约 25 重量 % 的 HFC-152a,

条件是选择各组分 (a)、(b) 和 (c) 的量以确保所述组合物的燃烧速度小于大约 10, 所述组合物的全球变暖潜势小于大约 300, 且在低温制冷系统中的能力在 R-404A 冷却能力的大约 10% 以内。

低 GWP 的传热组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请涉及和要求 2010 年 11 月 12 日提交的美国临时申请 61/038,327 号的优先权，其内容经此引用并入本文。

发明领域

[0002] 本发明涉及特别可用于制冷用途的组合物、方法和系统，在特别方面中涉及特别可用在此前通常使用制冷剂 HFC-404A 用于加热和冷却用途的系统中的制冷剂组合物。

背景技术

[0003] 使用制冷剂液体的机械制冷系统和相关传热装置，如热泵和空调机在业内公知用于工业、商业和家庭用途。基于碳氟化合物的流体已广泛用于许多住宅、商业和工业用途，包括作为如空调、热泵和制冷系统之类的系统中的工作流体。由于与迄今用于这些用途的一些组合物的使用相关的某些可疑的环境问题，包括相对较高的全球变暖潜势，越来越希望使用具有低或甚至零臭氧消耗潜势的流体，如氢氟烃（“HFCs”）。此外，许多政府已签署了京都议定书以保护全球环境，其中提出降低 CO₂ 排放（全球变暖）。因此，需要用于替代某些高全球变暖 HFCs 的低可燃或不可燃的无毒替代品。

[0004] 一种重要类型的制冷系统被称作“低温制冷系统”。这种系统对食品制造、配送和零售工业特别重要，因为它们在确保消费者拿到的食物新鲜并适合食用方面起到至关重要的作用。在这样的低温制冷系统中，常用的制冷剂液体是 HFC-404A（HFC-125:HFC-143a:HFC-134a 以大约 44:52:4 重量比的组合在业内被称作 R-404A）。R-404A 具有 3922 的估算全球变暖潜势（GWP），这被认为比期望和 / 或要求的值高。

[0005] 因此越来越需要作为此前用在这些和其它用途中的组合物的有吸引力的替代品的新型碳氟化合物和氢氟烃化合物和组合物。例如，已希望通过将含氯制冷剂换成不消耗臭氧层的非含氯制冷剂化合物，如氢氟烃（HFC's）来改造含氯制冷系统。笼统而言工业，具体而言传热工业不断寻找能替代 CFCs 和 HCFCs 并被视作它们的更环保代用品的新型碳氟化合物基混合物。但是，至少就传热流体而言，通常被认为重要的是，任何可能的代用品还必须具有许多最广泛使用的流体中存在的那些性质，例如优异的传热性质、化学稳定性、低毒性或无毒性、低可燃性和 / 或润滑剂相容性等。

[0006] 就使用效率而言，重要的是指出，制冷剂热力学性能或能量效率的损失可能通过由电能需求增加造成的化石燃料用量增加而具有二次环境影响。

[0007] 此外，CFC 和 / 或 HFC 制冷剂代用品在不对目前使用 CFC 和 / 或 HFC 制冷剂的常规蒸汽压缩技术作出重大工程改变的情况下有效工作通常被认为是合意的。

[0008] 可燃性是许多用途中的另一重要性质。也就是说，在许多用途中，特别包括在传热用途中，使用不可燃或只有轻度可燃性的组合物被认为是重要或必要的。因此，在这种组合物中使用轻度可燃或甚至可燃性低于轻度可燃的化合物通常有益。本文所用的术语“轻度可燃”是指根据经此引用并入本文的 ASHRAE 标准 34（2010 年）归类为 2L 的化合物或组合

物。可惜,在其它方面适用在制冷剂组合物中的许多 HFC's 可燃并被 ASHRAE 归类为 2 和 3。例如,氟代烷二氟乙烷(HFC-152a) 是可燃 A2 并因此不可以纯形式用于许多用途。

[0009] 申请人因此已认识到需要在蒸气压缩加热和冷却系统和方法中,特别是在低温制冷剂系统包括设计成使用 HFC-404A 的系统中,非常有利的组合物,特别是传热组合物。

[0010] 概述

申请人已经发现,根据本发明的一个方面通过包含或利用多组分混合物的组合物、方法、用途和系统可满足上述需要和其它需要,所述多组分混合物包含:(a) 0 重量%至大约 50 重量%的 HFC-32;(b) 大约 50 重量%至大约 90 重量%的选自不饱和的 -CF₃ 封端丙烯、不饱和的 -CF₃ 封端丁烯和这些的组合的化合物,和(c) 0 重量%至大约 25 重量%的 HFC-152a,条件是组分(a)和(c)的组合一起占该组合物的至少大约 10 重量%。除非文中另行指明,术语“重量%”是指以该组合物中组分(a)-(c)的总量计的重量百分比。

[0011] 申请人已经发现,根据本发明的另一方面通过包含或利用多组分混合物的组合物、方法、用途和系统可满足上述需要和其它需要,所述多组分混合物包含:(a) 大约 10 重量%至大约 50 重量%的 HFC-32;和(b) 大约 50 重量%至大约 90 重量%的选自不饱和的 -CF₃ 封端丙烯、不饱和的 -CF₃ 封端丁烯和这些的组合的化合物,优选选自 HF0-1234ze、HF0-1234yf 和这些的组合的化合物。在某些优选实施方案中,这一实施方案的组合物进一步包含:(c) 大于 0 重量%至大约 25 重量%的 HFC-152a。

[0012] 本发明还提供利用本发明组合物的方法、用途和系统,包括用于传热和用于改造现有传热系统的方法、用途和系统。本发明的某些优选方法方面涉及提供相对低温冷却(如在低温制冷系统中)的方法。本发明的另一些方法方面提供改造设计成含有或包含 R-404A 制冷剂的现有低温制冷系统的方法,包括从该系统中取出 R-404A 和/或将本发明的组合物引入该系统中而不对所述现有制冷系统作实质性工程修改。

[0013] 术语 HF0-1234ze 在本文中作为统称表示 1,1,1,3- 四氟丙烯,无论是顺式-还是反式-形式。术语“顺式 HF0-1234ze”和“反式 HF0-1234ze”在本文中分别用于描述 1,1,1,3- 四氟丙烯的顺式-和反式-形式。术语“HF0-1234ze”因此在其范围内包括顺式 HF0-1234ze、反式 HF0-1234ze 和这些的所有组合和混合物。

[0014] 在某些优选实施方案中,本发明的组分(b)包含反式-HF0-1234ze(也称作 HF0-1234ze(E))、HF0-1234yf 和这些的组合。

[0015] 附图简述

图 1 图示了 HFC-152a 和 HF0-1234yf 的混合物的燃烧速度。

[0016] 图 2 图示了 HFC-152a 和 HF0-1234ze(E) 的混合物的燃烧速度。

[0017] 图 3 图示了 HFC-32 和 HF0-1234yf 的混合物的燃烧速度。

[0018] 图 4 图示了 HFC-32 和 HF0-1234ze(E) 的混合物的燃烧速度。

[0019] 图 5 图示了 40 重量% HFC-32、20 重量% HF0-1234yf、30 重量% HF0-1234ze(E) 和 10 重量% HFC-152a 的混合物的燃烧速度。

[0020] 优选实施方案详述

低温制冷系统在许多用途中是重要的,例如食品制造、配送和零售工业。这样的系统在确保消费者拿到的食物新鲜并适合食用方面起到至关重要的作用。在这样的低温制冷系统中,常用的制冷剂液体之一是具有 3922 的估算全球变暖潜势(GWP)的 HFC-404A,这比期望

和 / 或要求的值高得多。申请人已经发现,本发明的组合物以出色和出乎意料的方式满足对用于低温用途的新型组合物的需求,该组合物在环境影响方面具有改善的性能、同时提供其它重要的性能特征,如能力 (capacity)、效率、可燃性和毒性。在优选实施方案中,本发明组合物提供了目前用于低温用途的制冷剂,特别且优选 HFC-404A,的替代品和 / 或代用品,其即时具有较低 GWP 值,并提供具有轻度可燃或甚至低于轻度可燃的可燃程度并具有合意地低的毒性且优选在这样的系统中还具有与 HFC-404A 接近的冷却能力的制冷剂组合物。

[0021] 传热组合物

本发明的组合物通常适用于传热用途,即作为加热和 / 或冷却介质,但特别适合如上所述用于此前使用 HFC-404A 的低温制冷系统和 / 或此前使用 R-22 的系统。

[0022] 申请人已经发现,在所述范围内使用本发明的组分对实现本发明组合物表现出的重要但难实现的性质组合而言是重要的,特别是在优选的系统和方法中,且这些相同组分明显在所述范围外的使用对本发明组合物的一种或多种重要性质具有有害作用。

[0023] 为方便起见,当本发明的组分 (a) 包含反式 HF0-1234ze、HF0-1234yf 或这些的组合时,其有时在本文中可称作“四氟丙烯组分”或“TFC”。

[0024] 在某些优选实施方案中,HFC-32 以该组合物的大约 25 重量 % 至大约 45 重量 % 的量存在于本发明的组合物中。

[0025] 在某些优选实施方案中,选自不饱和的 -CF₃ 封端丙烯、不饱和的 -CF₃ 封端丁烯和这些的组合的化合物包含 HF0-1234ze、HF0-1234yf 和这些的组合,优选其中这样的化合物以大约 50 重量 % 至大约 80 重量 %,再更优选大约 50 重量 % 至大约 80 重量 % 的量存在于该组合物中。

[0026] 在某些优选实施方案中,该组合物包含大约 5 重量 % 至大约 20 重量 % 的量的 HFC-152a。

[0027] 在某些优选实施方案中,该多组分混合物包含:(a) 大约 10 重量 % 至大约 50 重量 % 的 HFC-32;和 (b) 大约 50 重量 % 至大约 90 重量 % 的选自 1,1,1- 三氟丙烯 (HF0-1243zf)、HF0-1234ze、HF0-1234yf、1,1,1,3,3,3- 六氟丁烯 (HF0-1336mzz) 和这些的组合的化合物,其中 HF0-1243zf 的量优选占该组合物的不大于 80 重量 %,再更优选小于大约 20%。在某些这样的优选实施方案中,HF0-1243zf 优选以该组合物的大约 5 重量 % 至大约 80 重量 %,更优选大约 5 重量 % 至大约 20% 的量存在于该组合物中。在某些这样的实施方案中,该组合物更优选包含:(c) 大于 0 重量 % 至大约 25 重量 % 的 HFC-152a。

[0028] 在某些优选实施方案中,该多组分混合物包含:(a) 大约 10 重量 % 至大约 50 重量 % 的 HFC-32;和 (b) 大约 50 重量 % 至大约 90 重量 % 的选自 HF0-1234ze、HF0-1234yf、HF0-1336mzz 和这些的组合的化合物;和 (c) 最多大约 25 重量 % 的选自 HF0-1243zf、HFC-152a 和这些的组合的化合物。在某些这样的实施方案中,组分 (b) 是选自 HF0-1234ze、HF0-1234yf 和这些的组合的化合物。

[0029] 如上所述,申请人已经发现,本发明的组合物能够实现难达到的性质组合,包括特别低的 GWP。作为非限制性实例,下表 A 显示与 HFC-404A 的 GWP (其具有 3922 的 GWP) 相比本发明的某些组合物(在括号中描述了各组分的重量分数) 的显著 GWP 优越性。

[0030] 表 A

组	#	组成	GWP	相对 R404A 的 GWP(%)
R32 与 HFOs 和 R152a 的二元对	A1	R32/R1234yf(0.3/0.7)	205	5%
	A2	R32/1234ze(E)(0.4/0.6)	274	7%
	A3	R32/R152a(0.5/0.5)	400	10%
R32 与 HFOs 的三元共混物	B1	R32/1234ze(E)/R1234yf(0.4/0.2/0.4)	273	7%
	B2	R32/1234ze(E)/R1234yf(0.4/0.3/0.3)	273	7%
	B3	R32/1234ze(E)/R1234yf(0.4/0.4/0.2)	273	7%
R32、HFOs 和 R152a 的四元共混物	C1	R32/1234ze(E)/R1234yf(0.4/0.3/0.3)	273	7%
	C2	R32/R152a/1234ze(E)/R1234yf(0.4/0.05/0.3/0.25)	279	7%
	C3	R32/R152a/1234ze(E)/R1234yf(0.4/0.1/0.3/0.2)	285	7%
	C4	R32/R152a/1234ze(E)/R1234yf(0.4/0.15/0.3/0.15)	291	7%
	C5	R32/R152a/1234ze(E)/R1234yf(0.4/0.2/0.3/0.1)	297	8%

[0031] 申请人已经意外地发现,在本发明的优选实施方案中,其中组分 (a) 是 HFC-32, 组分 (b) 选自 HFO-1234ze、HFO-1234yf 和这些的组合,且组分 (c) 选自 HFO-1243zf、HFC-152a 和这些的组合,本发明组合物的燃烧速度与组分 (a) - (c) 的重均燃烧速度根据下列公式基本线性相关:

$$BV_{comp} = \sum (wt\%i \cdot BV_i)$$

其中 BV_{comp} 是该组合物的燃烧速度,且

i 概括为该组合物中的各组分 (a) 至 (c),优选选择各组分 (a) 至 (c) 的量以确保基于所发现的这一出乎意料的公式的 BV_{comp} 小于大约 10,更优选小于大约 9,再更优选小于大约 8,同时该组合物的 GWP 小于大约 400,更优选小于大约 300,再更优选小于大约 250。

[0032] 在本发明的某些优选实施方案中,其中组分 (a) 是 HFC-32, (b) 选自 HFO-1234ze、HFO-1234yf 和这些的组合且组分 (c) 是 HFC-152a,本发明组合物的燃烧速度与组分 (a) - (c) 的重均燃烧速度根据公式 I 基本线性相关:

$$BV_{comp} = \sum (wt\%i \cdot BV_i) \quad I$$

其中 BV_{comp} 是该组合物的燃烧速度,且

i 代表该组合物中的各组分 (a) 至 (c),优选选择各组分 (a) 至 (c) 的量以确保基于所发现的这一出乎意料的公式的 BV_{comp} 小于大约 10,更优选小于大约 9,再更优选小于大约 8,同时该组合物的 GWP 优选小于大约 400,更优选小于大约 300,再更优选小于大约 250。

[0033] 本发明的组合物可包含用于为该组合物增强或提供某些功能或在一些情况下降低该组合物的成本的其它组分。例如,本发明的制冷剂组合物,尤其是用在蒸气压缩系统中的那些,包含含量通常为该组合物的大约 30 至大约 50 重量%,在一些情况中含量可能大于大约 50% 和在另一些情况中含量低至大约 5% 的润滑剂。

[0034] 制冷机械中与氢氟烃 (HFC) 制冷剂一起使用的常用制冷润滑剂,如多元醇酯 (POEs) 和聚烷二醇 (PAGs)、PAG 油、硅油、矿物油、烷基苯 (ABs) 和聚 (α -烯烃) (PAO) 可以与本发明的制冷剂组合物一起使用。市售矿物油包括来自 Witco 的 Witco LP 250 (注册商标)、来自 Shrieve Chemical 的 Zerol 300 (注册商标)、来自 Witco 的 Sunisco 3GS 和来自 Calumet 的 Calumet R015。市售烷基苯润滑剂包括 Zerol 150 (注册商标)。市售酯包括可作为 Emery 2917 (注册商标) 和 Hatcol 2370 (注册商标) 获得的新戊二醇二壬酸酯。其它可用的酯包括磷酸酯、二元酸酯和氟代酯。在一些情况下,烃基油与由碘代烃 (iodocarbon) 构成的制冷剂具有充足的溶解度,其中碘代烃和烃油的组合比其它类型的润滑剂更稳定。

这种组合因此是有利的。优选的润滑剂包括聚烷二醇和酯。聚烷二醇在某些实施方案中非常优选,因为它们目前用于特定用途,如汽车空调。当然,可以使用不同类型的润滑剂的不同混合物。

[0035] 传热方法和系统

本方法、系统和组合物因此适用于结合笼统而言多种传热系统,具体而言制冷系统,如空调(包括固定和汽车空调系统)、制冷、热泵系统等使用。在某些优选实施方案中,在原始设计成使用 HFC 制冷剂如 R-404A 的制冷系统中使用本发明的组合物。本发明的优选组合物趋向于表现出 R-404A 的许多合意特征,但具有明显低于 R-404A 的 GWP,同时具有与 R-404A 基本类似或基本匹配并优选一样高或更高的能力。特别地,申请人已认识到,本发明组合物的某些优选实施方案趋向于表现出相对较低的全球变暖潜势(“GWP”),优选小于大约 500,更优选不大于大约 300,再更优选不大于大约 250。

[0036] 在另一些优选实施方案中,在原始设计成使用 R-404A 的制冷系统中使用本发明组合物。本发明的优选制冷组合物可用在含有常规与 R-404A 一起使用的润滑剂,如多元醇酯油等的制冷系统中,或可以与传统上与 HFC 制冷剂一起使用的其它润滑剂一起使用。本文所用的术语“制冷系统”泛指使用制冷剂提供冷却的任何系统或装置或这种系统或装置的任何部件或部分。这种制冷系统包括例如空调机、电冰箱、冷冻机等。

[0037] 如上所述,本发明在称作低温制冷系统的系统中实现出色的优点。本文所用的术语“低温制冷系统”是指利用一个或多个压缩机和大约 35°C 至大约 45°C 的冷凝器温度的蒸气压缩制冷系统。在这种系统的优选实施方案中,该系统具有大约 -25°C 至大约 -35°C 的蒸发器温度,蒸发器温度优选为大约 -32°C。此外,在这种系统的优选实施方案中,该系统具有大约 0°C 至大约 10°C 的蒸发器出口过热度,蒸发器出口过热度优选为大约 4°C 至大约 6°C。此外,在这种系统的优选实施方案中,该系统具有大约 5°C 至大约 15°C 的吸入管线中的过热度,吸入管线中的过热度优选为大约 5°C 至大约 10°C。

实施例

[0038] 提供下列实施例以用于例证本发明但不限制其范围。

[0039] 实施例 1: HFC-152a 混合物的可燃性

某些 HFC-152a/HFO-1234yf 和 HFC-152a/HFO-1234ze (E) 共混物的燃烧速度 (BV) 测量显示在图 1-2 中。使用 ISO 标准 817 和 ASHRAE 标准 34 中描述的立管法进行燃烧速度测量。图 1-2 还显示了混合物的 GWP。图 1-2 中的结果图示了申请人的出乎意料的发现,即可通过与组分重量 % 的线性关系接近地粗略估计最大燃烧速度。根据某些优选实施方案,因此,根据上文提供的公式 I 选择本发明的组分含量,即使用重量 % 纯组分燃烧速度来粗略估计共混物的燃烧速度。在优选实施方案中,该组合物包含最多大约 30 重量 % 的 HFC-152a,更优选最多 20% 的 HFC-152a,同时仍表现出低于大约 10 cm/s 的共混物燃烧速度并因此构成 2L 制冷剂。

[0040] 实施例 2: HFC-32 混合物的可燃性

HFC-32/HFO-1234yf 和 HFC-32/HFO-1234ze (E) 共混物的燃烧速度 (BV) 测量显示在图 3-4 中。使用 ISO 标准 817 和 ASHRAE 标准 34 中描述的立管法进行燃烧速度测量。图 3-4 还显示了混合物的 GWP。图 3-4 中的结果证实,可通过与组分重量 % 的线性关系接近地粗略

估计最大燃烧速度。

[0041] 实施例 3: 多组分混合物的可燃性

还测量了 40 重量 % HFC-32、20 重量 % HF0-1234yf、30 重量 % HF0-1234ze(E) 和 10 重量 % HFC-152a 的混合物(其是表 A 中的混合物 # C3)的燃烧速度并显示在图 5 中。为了测定最大燃烧速度,相对制冷剂组成范围保持在 40 重量 % HFC-32、20 重量 % HF0-1234yf、30 重量 % HF0-1234ze(E) 和 10 重量 % HFC-152a,而空气的空气组成为 86 - 90 体积 %。最大燃烧速度为 5.5 cm/s,出现在 88 体积 % 空气下。由制冷剂的重量 % 乘以纯组分燃烧速度计算的最大燃烧速度为 5.3 cm/s,这与实验值极好地匹配。

[0042] 实施例 4: 混合物的燃烧速度

在下表 1 中给出了常见纯组分制冷剂的燃烧速度。如上所述已经发现,可以如上述公式 1 中所述由重量 % 乘以纯组分燃烧速度计算本发明的混合物的燃烧速度。计算表 A 中的所有混合物的燃烧速度并显示在下表 2 中。除 A3 外的所有混合物具有小于 10 cm/s 的燃烧速度,因此预计归类为 A2L 制冷剂。

[0043] 表 1: 纯组分的燃烧速度

制冷剂	BV, cm/s
HFC-152a	23
1243zf	14
HFC-32	6.7
1234yf	1.5
1234ze(E)	0
HFC-134a	0

[0044] 表 2: 混合物的燃烧速度

混合物 #	BV, cm/s
A1	3.1
A2	2.7
A3	14.9
B1	3.3
B2	3.1
B3	3.0
C1	3.1
C2	4.2
C3	5.3
C4	6.4
C5	7.4

[0045] 实施例 5: 性能参数

性能系数(COP)是制冷剂性能的公认量度,尤其可用于表示在涉及制冷剂的蒸发或冷凝的特定加热或冷却循环中的制冷剂相对热力学效率。在制冷工程中,该术语表示有效制冷与压缩机在压缩蒸气时施加的能量的比率。制冷剂的能力代表其提供的冷却或加热量并提供压缩机在制冷剂的给定体积流率下泵送热量的能力的一定量度。换言之,给定特定的压缩机,具有较高能力的制冷剂输送较多的冷却或加热量。评估制冷剂在特定运行条件

下的 COP 的一种方式是使用标准制冷循环分析技术由该制冷剂的热力学性质评估(参见例如, R. C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, 第 3 章, Prentice-Hall, 1988)。

[0046] 提供低温制冷系统。在此实施例中所示的这种系统的实例中,冷凝器温度设定为 40.55℃,这通常相当于大约 35℃的室外温度。膨胀装置入口处的过冷度设定为 5.55℃。蒸发温度设定为 -31.6℃,这相当于大约 -26℃的箱温度。蒸发器出口处的过热度设定为 5.55℃。吸入管线中的过热度设定为 10℃,压缩机效率设定为 65%。连接管线(吸入管线和液体管线)中的压降和传热被认为可忽略不计,并忽略经由压缩机壳体的热漏泄。根据本发明测定上表 A 中规定的组合物 A1 - A3、B1 - B3、C1、C5 的几个运行参数,这些运行参数报道在下表 3 中,以 COP 值为 1.00、能力值为 1.00 且排放温度为 87.6℃的 HFC-404A 为基础。

[0047] 在某些优选实施方案中,该替换不要求该系统的实质再设计并且不需要更换主要设备项就能适应本发明的制冷剂。为此,该替换优选满足一个或多个,优选所有的下列要求:

- 高侧压力(High-Side Pressure)在使用 R404A 的相同系统的高侧压力的大约 105% 以内,再更优选大约 103% 以内。这一参数在这样的实施方案中是重要的,因为其可提高在这样的系统中使用现有压力部件的能力。

[0048] • 排放温度(Discharge Temperature)优选低于大约 130℃。这种特征的一个优点在于,其允许使用现有设备而不会激活优选设计用于保护压缩机部件的该系统的热保护方面。这一参数的优点还在于,其有助于避免使用昂贵的控制措施(如液体注射)降低排放温度。

[0049] • 冷却能力(Cooling capacity)在使用 R404A 的相同系统的冷却能力的 ±6% 以内,再更优选 ±3% 以内。这一参数在某些实施方案中可能是重要的,因为其有助于确保充分冷却要冷藏的产品。还应该指出,能力过剩会导致电机过载,因此也应该避免。

[0050] • 效率(COP)优于 R404A,而不会引起如上所述的离子产能过剩。

[0051] • 蒸发器温度滑差(Evaporator glide)优选低于大约 6.6℃ (12 °F)以避免沿蒸发器盘管的过度温度变化和可能的分馏。

[0052] • 该共混物是 2L 类制冷剂。

[0053] 表 3

组	#	GWP	能力(%)	效率(%)	Ev 温度滑差, °C	排放温度 °C	排放 P (%)
R32 与 HFOs 和 R152a 的二元对	A1	205	101%	108%	4.4	108	94%
	A2	274	94%	112%	8.4	127	87%
	A3	400	101%	115%	5.7	156	87%
R32 与 HFOs 的三元共混物	B1	273	109%	110%	4.9	119	99%
	B2	273	105%	110%	5.8	121	96%
	B3	273	101%	111%	6.7	123	93%
R32、HFOs 和 R152a 的四元共混物	C1	273	105%	110%	5.8	121	96%
	C2	279	103%	111%	5.8	124	93%
	C3	285	101%	112%	5.9	127	91%
	C4	291	99%	113%	6.0	130	89%
	C5	297	97%	114%	6.0	132	87%

[0054] 从上表 3 中可以看出, 申请人已经发现, 本发明的组合物能够即时实现与 R-404A 的参数接近的许多重要的制冷系统性能参数, 特别是足够接近使得这样的组合物能够在低温制冷系统中用作 R-404A 的替代品和 / 或仅在轻微系统修改下用于这样的现有系统。

[0055] 例如, 二元组合物 A1 - A3 在这种低温制冷系统中表现出的能力在 R404A 在这种系统中的能力的大约 6% 以内。

[0056] 在另一实施方案中, 本发明的组合物包含 HFC-32、HF0-1234yf 和 HF0-1234ze (E) 的三元共混物。三种共混物 (B1、B2、B3) 表现出可接受的性能, 其中由于满足所有要求, 包括温度滑差低于可行的最大值 (6.6°C), B2 是优选的。

[0057] 在另一实施方案中, 该组合物另外包含 HFC-152a。由于优异的效率、良好的能力和低排放温度, 同时也满足 BV 低于 10 cm/s 以保持为 2L 制冷剂的要求, 这样的共混物在许多实施方案中是优选的。

[0058] 由于许多现有低温制冷系统是为 R-404A 或为性质类似于 R-404A 的其它制冷剂设计的, 本领域技术人员会认识到可以在对该系统作出相对极少修改的情况下用作 R-404A 或类似制冷剂的替代品的具有低 GWP 和优异效率的制冷剂的实质优点。此外, 本领域技术人员会认识到, 本发明组合物能够提供用于用在新的或新设计的制冷系统, 优选包括低温制冷系统中, 的实质优点。

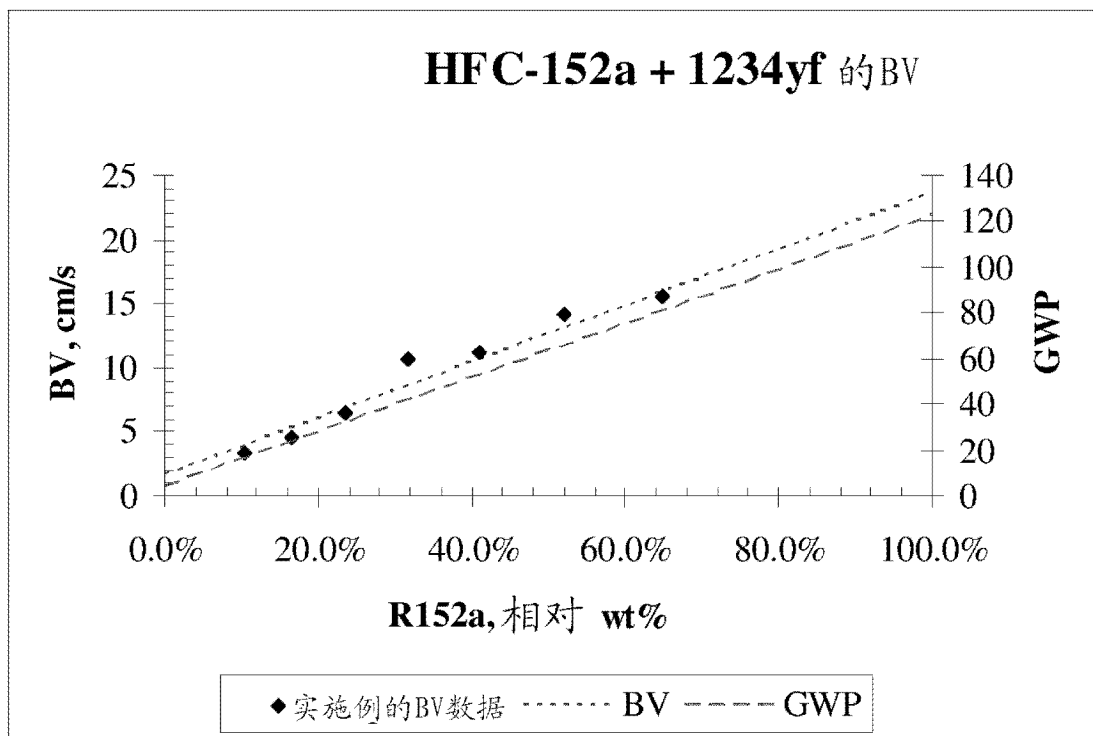


图 1

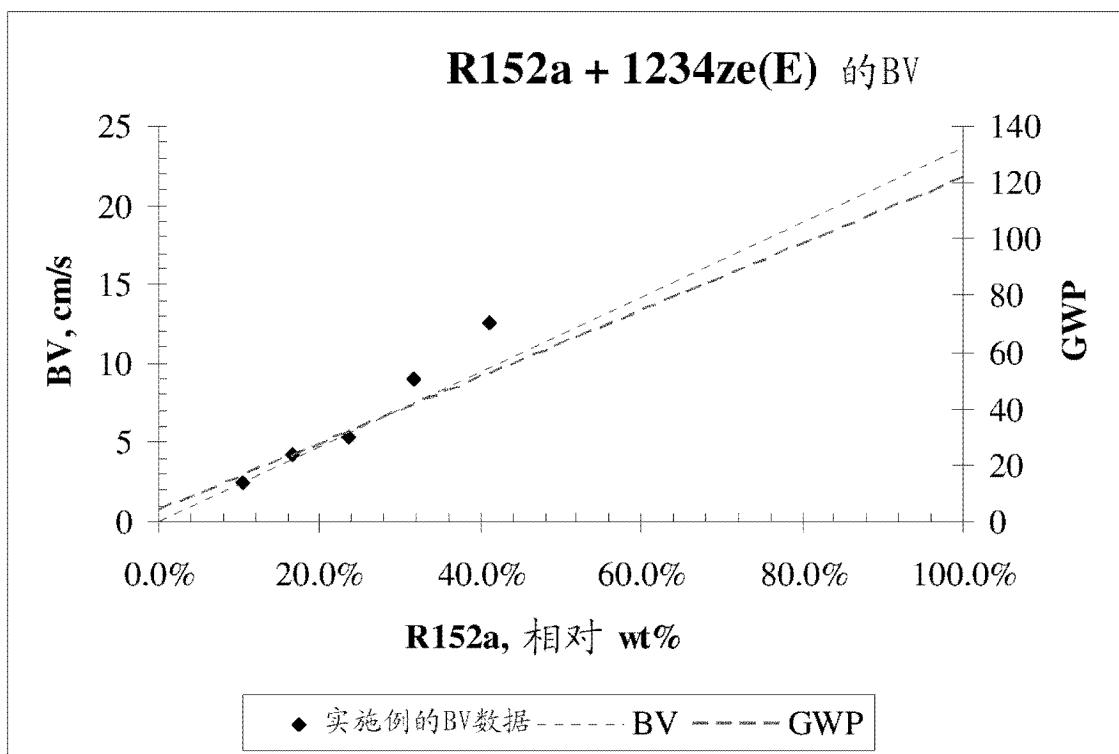


图 2

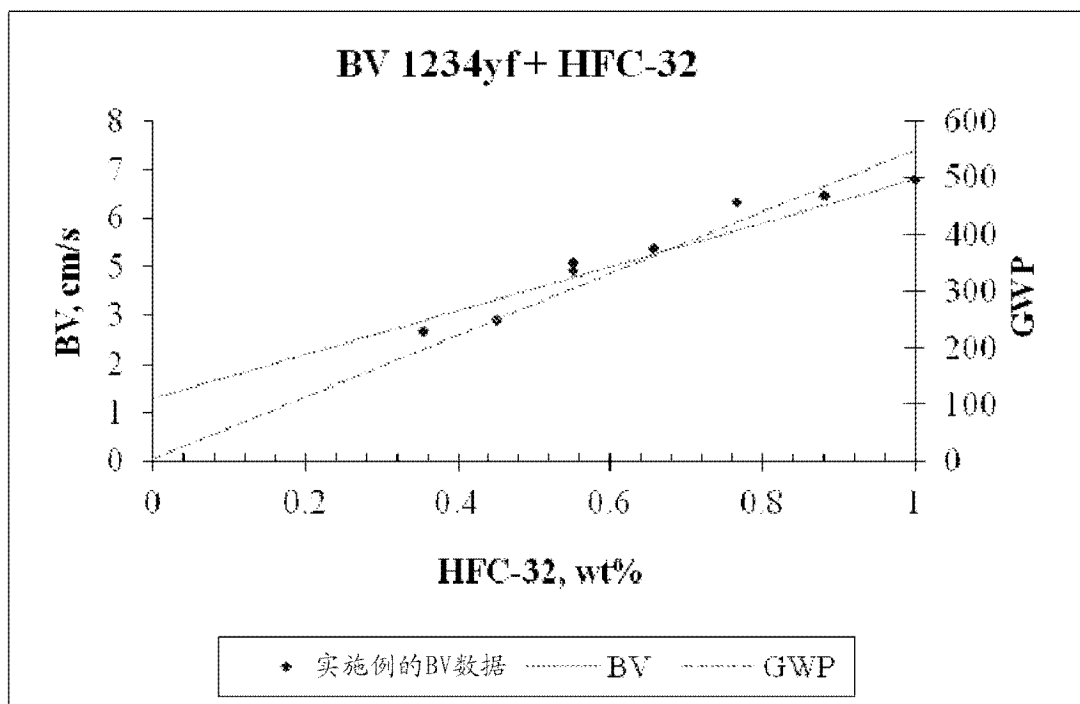


图 3

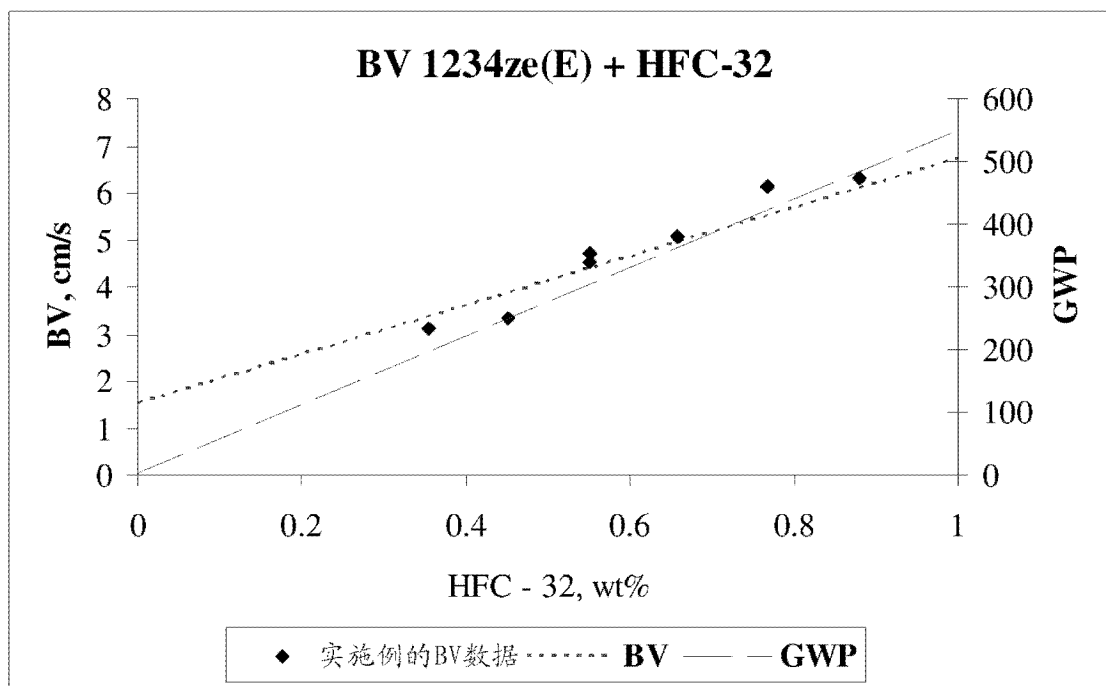


图 4

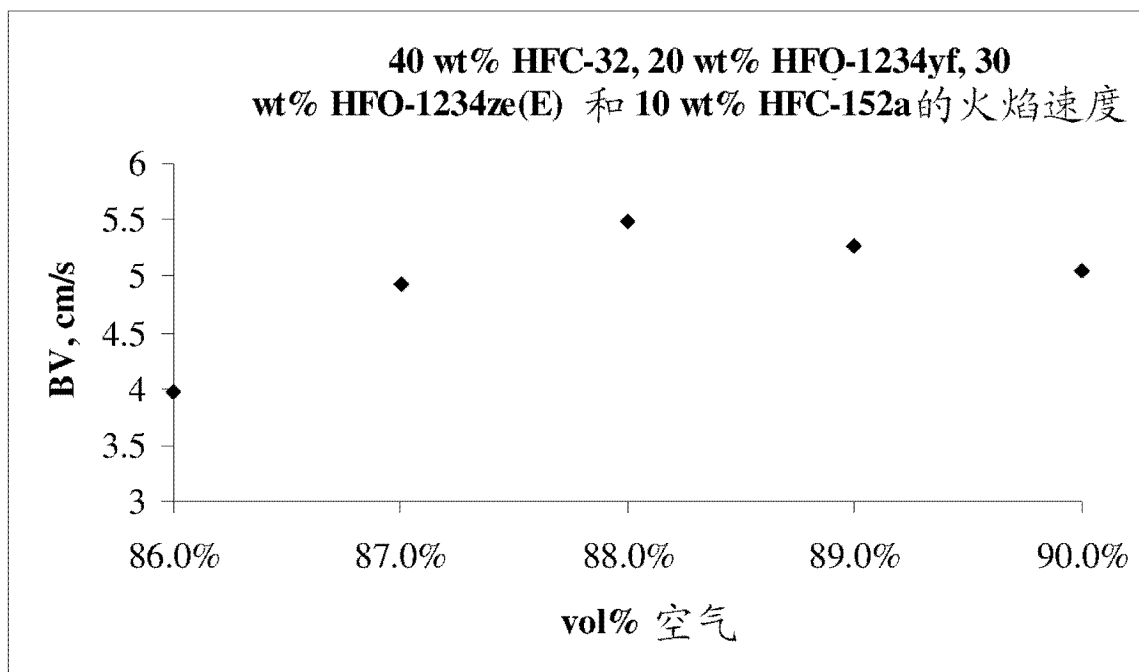


图 5