



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116568774 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 08

(21) 申请号 202180068975.6

岩阪拓马

(22) 申请日 2021.10.07

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

公司 11322

(30) 优先权数据

专利代理师 龙淳 崔仁娜

2020-171237 2020.10.09 JP

2020-217947 2020.12.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

C09K 5/04 (2006.01)

2023.04.07

F25B 9/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/037080 2021.10.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/075389 JA 2022.04.14

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 后藤智行 吉村崇 白井隆

伊藤裕子 渡边结香 高仓阳平

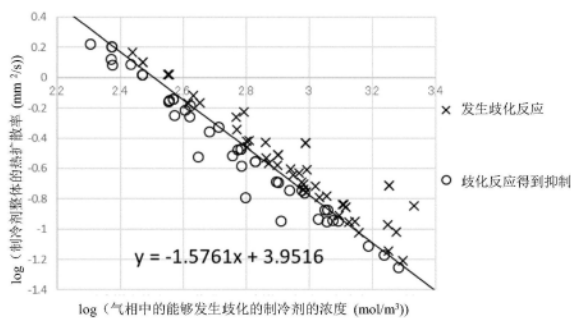
权利要求书3页 说明书26页 附图2页

(54) 发明名称

含有制冷剂的组合物

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种制冷剂的歧化反应得到抑制,制冷剂的稳定性优异的组合物。本发明的目的还在于提供一种含有在空调系统中有用的制冷剂的组合物。本发明的组合物含有制冷剂,其中,上述制冷剂含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂。



1. 一种含有制冷剂的组合物,其特征在于:

所述制冷剂含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂,

所述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HF0-1132a)、三氟乙烯(HF0-1123)和四氟乙烯(F0-1114)中的至少1种成分,

将所述组合物的气相中的所述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,

将所述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,

所述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围。

2. 一种含有制冷剂的组合物,其特征在于:

所述制冷剂含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂,

所述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HF0-1132a)、三氟乙烯(HF0-1123)和四氟乙烯(F0-1114)中的至少1种成分,

将所述组合物的气相中的所述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,

将所述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,

所述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围。

3. 如权利要求1或2所述的组合物,其特征在于:

所述不发生歧化的制冷剂包含选自3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)、三氟碘甲烷(CF_3I)、二氟甲烷(HFC-32)、2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)、反式-1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze(E))、六氟丙烯(F0-1216)、全氟甲烷(PFC-14)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、1,1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、氟乙烷(HFC-161)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、顺式-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye(Z))、反式-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye(E))、 CF_3SCF_3 、丙烷、环丙烷、丙烯、异丁烯、异丁烷、二氧化碳和氨中的至少一种成分。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的组合物,其特征在于:

所述组合物还含有冷冻机油,所述组合物作为含冷冻机油的工作流体使用。

5. 如权利要求4所述的组合物,其特征在于:

所述冷冻机油含有选自聚亚烷基二醇(PAG)、多元醇酯(POE)聚乙烯基醚(PVE)、硅油和含氟油中的至少1种聚合物。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的组合物,其特征在于:

在空调系统中使用。

7. 一种空调系统,其特征在于:

使用了权利要求1~6中任一项所述的组合物。

8. 一种冷冻方法,其特征在于,包括:

使用权利要求1~6中任一项所述的组合物,运行冷冻循环的工序。

9. 一种冷冻装置的运行方法,其特征在于:

使用权利要求1~6中任一项所述的组合物,运行冷冻循环。

10. 一种冷冻装置,其特征在于:

使用了权利要求1~6中任一项所述的组合物。

11. 如权利要求10所述的冷冻装置,其特征在于:

其为空调设备、冰箱、冰柜、冷水机、制冰机、冷藏展示柜、冷冻展示柜、冷冻冷藏机组、冷冻冷藏仓库用冷冻机、车载用空调设备、涡轮冷冻机或螺杆冷冻机。

12. 一种储存含有制冷剂的组合物的方法,其特征在于:

所述制冷剂含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂,

所述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、三氟乙烯(HFO-1123)和四氟乙烯(FO-1114)中的至少1种成分,

所述方法包括:

将所述组合物的气相中的所述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(log)设为x,

将所述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(log)设为y时,

使所述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围的工序。

13. 一种储存含有制冷剂的组合物的方法,其特征在于:

所述制冷剂含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂,

所述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、三氟乙烯(HFO-1123)和四氟乙烯(FO-1114)中的至少1种成分,

所述方法包括:

将所述组合物的气相中的所述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(log)设为x,

将所述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(log)设为y时,

使所述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围的工序。

14. 一种将制冷剂混合的方法,其特征在于:

包括作为所述制冷剂,将能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂混合的工序,

所述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、三氟乙烯(HFO-1123)和四氟乙烯(FO-1114)中的至少1种成分,

将所述组合物的气相中的所述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(log)设为x,

将所述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(log)设为y时,

使所述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围。

15. 一种将制冷剂混合的方法,其特征在于:

包括作为所述制冷剂,将能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂混合的工序,

所述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、三氟乙烯(HFO-1123)和四氟乙烯(FO-1114)中的至少1种成分,

将所述组合物的气相中的所述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,

将所述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,
使所述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围。

16. 一种抑制制冷剂的歧化反应的方法,其特征在于:

包括作为所述制冷剂,将能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂混合的工序,
所述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、三氟乙烯(HFO-1123)和四氟乙烯(FO-1114)中的至少1种成分,

将所述组合物的气相中的所述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,

将所述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,
使所述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围。

17. 一种抑制制冷剂的歧化反应的方法,其特征在于:

包括作为所述制冷剂,将能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂混合的工序,
所述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、三氟乙烯(HFO-1123)和四氟乙烯(FO-1114)中的至少1种成分,

将所述组合物的气相中的所述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,

将所述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,
使所述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围。

含有制冷剂的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含有制冷剂的组合物。

背景技术

[0002] 专利文献1公开一种热循环用工作介质,其含有由三氟乙烯(HFO-1123)和二氟甲烷(HFC-32)构成的类共沸组合物。

[0003] 专利文献2公开一种压缩机,其特征在于,使用包含三氟乙烯(HFO-1123)的制冷剂作为工作流体,使用聚乙烯基醚油作为压缩机用润滑油,具备压缩室,该压缩室通过使涡旋齿以涡旋状从盖板立起的固定涡旋与旋回涡旋啮合而以双向形成,上述压缩室设置有注入孔。

[0004] 专利文献3公开一种冷冻循环装置,其包括制冷剂回路和控制机构,上述制冷剂回路中,压缩机、第一热交换器、膨胀机构和第二热交换器相连接,循环有含有40wt%以上的三氟乙烯(HFO-1123)的、越是高压越容易发生歧化反应的连锁反应的制冷剂;上述控制机构在上述压缩机的容器内具有用于防止因上述制冷剂的歧化反应的连锁反应而发生爆炸的压力熔断器,该压力熔断器是在上述制冷剂回路的从上述压缩机至上述膨胀机构的流路中的上述制冷剂的压力达到阈值时,切断上述压缩机的电动元件的通过Y结线连接的3相的定子线圈的中性点,从而切断上述压缩机的电动元件与外部电源之间的通电的自动恢复式压力熔断器。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2015-145452号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2015-214927号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2018-112396号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的技术问题

[0011] 本发明的目的在于提供一种制冷剂的歧化反应得到抑制,制冷剂的稳定性优异的组合物。

[0012] 本发明的目的在于提供一种含有在空调系统中有用的制冷剂的组合物。

[0013] 用于解决技术方案的技术方案

[0014] 本发明提供以下所示方式的发明。

[0015] 项1.一种含有制冷剂的组合物,其特征在于,上述制冷剂含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂,上述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、三氟乙烯(HFO-1123)和四氟乙烯(FO-1114)中的至少1种成分,将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为x,将上述组合物所含的制冷剂

整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,上述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围。

[0016] 项2.一种含有制冷剂的组合物,其特征在于,上述制冷剂含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂,上述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HF0-1132a)、三氟乙烯(HF0-1123)和四氟乙烯(F0-1114)中的至少1种成分,将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,上述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围。

[0017] 项3.如上述项1或2所述的组合物,其中,上述不发生歧化的制冷剂包含选自3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)、三氟碘甲烷(CF_3I)、二氟甲烷(HFC-32)、2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)、反式-1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze(E))、六氟丙烯(F0-1216)、全氟甲烷(PFC-14)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、氟乙烷(HFC-161)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、顺式-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye(Z))、反式-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye(E))、 CF_3SCF_3 、丙烷、环丙烷、丙烯、异丁烯、异丁烷、二氧化碳和氨中的至少一种成分。

[0018] 项4.如上述项1~3中任一项所述的组合物,其中,上述组合物还含有冷冻机油,上述组合物作为含冷冻机油的工作流体使用。

[0019] 项5.如上述项4所述的组合物,其中,上述冷冻机油含有选自聚亚烷基二醇(PAG)、多元醇酯(POE)聚乙烯基醚(PVE)、硅油和含氟油中的至少1种聚合物。

[0020] 项6.如上述项1~5中任一项所述的组合物,其在空调系统中使用。

[0021] 项7.使用了上述项1~6中任一项所述的组合物的空调系统。

[0022] 项8.一种冷冻方法,其包括:使用上述项1~6中任一项所述的组合物,运行冷冻循环的工序。

[0023] 项9.一种冷冻装置的运行方法,其中,使用上述项1~6中任一项所述的组合物,运行冷冻循环。

[0024] 项10.使用了上述项1~6中任一项所述的组合物的冷冻装置。

[0025] 项11.如上述项10所述的冷冻装置,其为空调设备、冰箱、冰柜、冷水机、制冰机、冷藏展示柜、冷冻展示柜、冷冻冷藏机组、冷冻冷藏仓库用冷冻机、车载用空调设备、涡轮冷冻机或螺杆冷冻机。

[0026] 项12.一种储存含有制冷剂的组合物的方法,其中,上述制冷剂含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂,上述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HF0-1132a)、三氟乙烯(HF0-1123)和四氟乙烯(F0-1114)中的至少1种成分,上述方法包括:将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,使上述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围的工序。

[0027] 项13.一种储存含有制冷剂的组合物的方法,其中,上述制冷剂含有能够发生歧化

的制冷剂和不发生歧化的制冷剂,上述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HF0-1132a)、三氟乙烯(HF0-1123)和四氟乙烯(F0-1114)中的至少1种成分,上述方法包括:将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,使上述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围的工序。

[0028] 项14.一种将制冷剂混合的方法,其包括:作为上述制冷剂,将能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂混合的工序,

[0029] 上述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HF0-1132a)、三氟乙烯(HF0-1123)和四氟乙烯(F0-1114)中的至少1种成分,

[0030] 将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,使上述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围。

[0031] 项15.一种将制冷剂混合的方法,其包括:作为上述制冷剂,将能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂混合的工序,

[0032] 上述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HF0-1132a)、三氟乙烯(HF0-1123)和四氟乙烯(F0-1114)中的至少1种成分,

[0033] 将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,使上述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围。

[0034] 项16.一种抑制制冷剂的歧化反应的方法,其包括:作为上述制冷剂,将能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂混合的工序,

[0035] 上述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HF0-1132a)、三氟乙烯(HF0-1123)和四氟乙烯(F0-1114)中的至少1种成分,

[0036] 将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,使上述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围。

[0037] 项17.一种抑制制冷剂的歧化反应的方法,其包括:作为上述制冷剂,将能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂混合的工序,

[0038] 上述能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HF0-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HF0-1132a)、三氟乙烯(HF0-1123)和四氟乙烯(F0-1114)中的至少1种成分,

[0039] 将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,使上述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围。

[0040] 发明的效果

[0041] 本发明的含有制冷剂的组合物中,制冷剂的歧化反应得到抑制,制冷剂的稳定性优异。

[0042] 本发明的含有制冷剂的组合物在空调系统中是有用的。

附图说明

[0043] 图1是表示本发明的含有制冷剂的组合物在空调系统中运行的条件的图。

[0044] 图2是表示本发明的含有制冷剂的组合物在空调系统中运行的条件的图。

具体实施方式

[0045] 本发明的发明人为了解决上述技术问题进行深入研究后发现,在将含有制冷剂的组合物用于空调系统时,在制冷剂中含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂,且组合物的制冷剂整体在基于特定关系式的条件下运行时,在空调系统中,能够抑制所使用的制冷剂的歧化反应。

[0046] 本发明是基于上述知识并进一步进行反复研究后完成的。

[0047] 以下,对本发明所包括的实施方式进行详细说明。

[0048] <术语的定义>

[0049] 在本说明书中,术语“制冷剂”至少包括ISO817(国际标准化机构)所定义的、标注有表示制冷剂种类的以R开头的制冷剂编号(ASHRAE编号)的化合物,还包括虽尚未标注制冷剂编号但具有与它们同等的作为制冷剂的特性的物质。

[0050] 从化合物的结构方面考虑,制冷剂大致分为“氟烃系化合物”和“非氟烃系化合物”。“氟烃系化合物”中包含氢氯氟烃(HCFC)和氢氟烃(HFC)。作为“非氟烃系化合物”,可以列举丙烷(R290)、丙烯(R1270)、丁烷(R600)、异丁烷(R600a)等。

[0051] 在本说明书中,术语“含有制冷剂的组合物”中至少包括(1)制冷剂本身(包括制冷剂的混合物(refrigerant mixtures));(2)还含有其它成分、且能够用于通过至少与冷冻机油混合来得到冷冻机用工作流体的组合物;(3)含有冷冻机油的冷冻机用工作流体(refrigeration working fluid)。

[0052] 在本说明书中,在这三种方式中,将(2)的组合物与制冷剂本身(包括制冷剂的混合物)区别而表述为“制冷剂组合物(refrigerant composition)”。

[0053] 并且,在本说明书中,将(3)的冷冻机用工作流体与“制冷剂组合物”区别而表述为“含有冷冻机油的工作流体(working fluid containing refrigeration oil)”。

[0054] 在本说明书中,术语“替代”在用第二制冷剂“替代”第一制冷剂这样的语境中使用的情况下,作为第一类型,是指在设计为使用第一制冷剂进行运行的设备中,根据需要通过仅进行少量部件(冷冻机油、垫片(gasket)、衬垫(packings)、膨胀阀、干燥器、其他部件中的至少一种)的变更和设备调整,就能够使用第二制冷剂在最佳条件下进行运行。

[0055] 即,该类型是指“替代”制冷剂使同一设备运行。作为该类型的“替代”的方式,根据替换为第二制冷剂时所需的变更或调整的程度从小到大依次可以有“直接(drop in)替代”、“近似直接(nearly drop in)替代”和“更新(retrofit)”。

[0056] 作为第二类型,为了将设计为使用第二制冷剂进行运行的设备用于与第一制冷剂的现有用途相同的用途,而搭载第二制冷剂使用的方式,也属于术语“替代”。该类型是指

“替代”制冷剂提供相同的用途。

[0057] 在本说明书中,术语“冷冻机(refrigerator)”是指通过带走物体或空间的热量而成为比周围的外部气体低的温度并维持该低温的所有装置。换言之,冷冻机是指为了使热量从温度低的一方向温度高的一方移动,从外部得到能量并作功,从而进行能量转换的转换装置。

[0058] 在本说明书中,术语“含有”和“包含”包括“含有”、“包含”、“实质上由……构成”和“仅由……构成”的概念。

[0059] 在本说明书中,在将数值范围分段记载的情况下,某段的数值范围的上限值或下限值能够与其它段的数值范围的上限值或下限值任意组合。

[0060] 在本说明书中,记载的数值范围的上限值或下限值也可以替换为实施例示出的值或从实施例能够毫无疑问地导出的值。

[0061] 本说明书中,表示如下。

[0062] 能够发生歧化的制冷剂的例子

[0063] 反式-1,2-二氟乙烯:HF0-1132(E) ((E)-1,2-二氟乙烯);

[0064] 顺式-1,2-二氟乙烯:HF0-1132(Z) ((Z)-1,2-二氟乙烯);

[0065] (E)和/或(Z)-1,2-二氟乙烯:HF0-1132(E/Z);

[0066] “(E/Z)”是指包含E体(反式体)和/或Z体(顺式体)的意思。

[0067] 1,1-二氟乙烯:HF0-1132a;

[0068] 三氟乙烯:HF0-1123;

[0069] 四氟乙烯:F0-1114。

[0070] 不发生歧化的制冷剂的例子

[0071] 3,3,3-三氟丙烯:HF0-1243zf;

[0072] 三氟碘甲烷:CF₃I;

[0073] 二氟甲烷:HFC-32;

[0074] 2,3,3,3-四氟丙烯:HF0-1234yf;

[0075] 反式-1,3,3,3-四氟丙烯:HF0-1234ze(E);

[0076] 六氟丙烯:F0-1216;

[0077] 全氟甲烷:PFC-14;

[0078] 五氟乙烷:HFC-125;

[0079] 1,1,2,2-四氟乙烷:HFC-134;

[0080] 1,1,1,2-四氟乙烷:HFC-134a;

[0081] 1,1,1-三氟乙烷:HFC-143a;

[0082] 1,1-二氟乙烷:HFC-152a;

[0083] 氟乙烷:HFC-161;

[0084] 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷:HFC-227ea;

[0085] 反式-1,2,3,3,3-五氟丙烯:HF0-1225ye(E);

[0086] 顺式-1,2,3,3,3-五氟丙烯:HF0-1225ye(Z);

[0087] (E)和/或(Z)-1,2,3,3,3-五氟丙烯:HF0-1225ye(E/Z);

[0088] “(E/Z)”是指包含E体(反式体)和/或Z体(顺式体)的意思。

[0089] CF_3SCF_3 ;

[0090] 丙烷:R290;

[0091] 环丙烷;

[0092] 丙烯:R1270;

[0093] 异丁烯;

[0094] 异丁烷:R600a;

[0095] 二氧化碳:R744;

[0096] 氨:R717。

[0097] [1]组合物

[0098] (1) 制冷剂

[0099] 本发明的组合物含有制冷剂,上述制冷剂含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂。

[0100] 上述制冷剂中,能够发生歧化的制冷剂包含选自反式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E))、顺式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(Z))、1,1-二氟乙烯(HFO-1132a)、三氟乙烯(HFO-1123)和四氟乙烯(FO-1114)中的至少1种成分。

[0101] 上述制冷剂中,不发生歧化的制冷剂优选包含选自3,3,3-三氟丙烯(HFO-1243zf)、三氟碘甲烷(CF_3I)、二氟甲烷(HFC-32)、2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、反式-1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze(E))、六氟丙烯(FO-1216)、全氟甲烷(PFC-14)、五氟乙烷(HFC-125)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、氟乙烷(HFC-161)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、顺式-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFO-1225ye(Z))、反式-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFO-1225ye(E))、 CF_3SCF_3 、丙烷、环丙烷、丙烯、异丁烯、异丁烷、二氧化碳和氨中的至少一种成分。

[0102] 将本发明组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m^3)的常用对数(log)设为x,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(log)设为y时,上述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示范围。

[0103] 将本发明组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m^3)的常用对数(log)设为x,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(log)设为y时,上述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围。

[0104] 上述“制冷剂整体”表示“能够发生歧化的制冷剂”与“不发生歧化的制冷剂”的合计。在本发明的组合物中,所使用的制冷剂由能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂构成。

[0105] 在本发明的组合物中,所要含有的制冷剂的制造方法没有特别限定,例如能够通过公知的制造方法制造各种制冷剂。在制冷剂为HFO-1132(E/Z)的情况下,HFO-1132(E/Z)能够通过1,1,2-三氟乙烷(HFC-143)进行脱氟化氢的反应、对(E)和/或(Z)-1,2-二氟-1,2-二氟乙烯(CFO-1112(E/Z))进行氢化的反应、或对1-氯-1,2-二氟乙烷(HCFC-142a)进行脱氯化氢的反应来制造。

[0106] 在上述组合物中,制冷剂的总量可以通过气相色谱法确定。

[0107] 上述组合物所含的制冷剂优选为实质上由选自HFO-1132(E/Z)、HFO-1132a、HFO-

1123和F0-1114中的至少1种能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂构成的组合。

[0108] 在本发明的组合物中,上述制冷剂的含有比例没有特别限定,相对于组合物整体,通常优选为95质量%以下,更优选90质量%以下,更加优选80质量%以下,特别优选70质量%以下,最优选60质量%以下。相对于组合物整体,上述制冷剂的含有比例优选为5质量%以上,更优选10质量%以上,更加优选20质量%以上,特别优选30质量%以上,最优选40质量%以上。

[0109] 作为其他制冷剂,可以含有在制造上述制冷剂时有可能混入的杂质(不可避免的杂质)。

[0110] 在例如是HF0-1132(E/Z)的情况下,作为上述杂质,有氟化氢、氟乙烯、HF0-1123、1,1,1-三氟乙烷、丙烯、乙炔、HFC-32、三氟甲烷、氟甲烷、HF0-1123、HFC-152a、HFC-161、HFC-143、2-氯-1,1,1-三氟乙烷(HCFC-133b)、1-氯-1,1,2-三氟乙烷(HCFC-133)、1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷(HCFC-123)、1-氯-1,2-二氟乙烷(HCFC-142a)、1,2-二氟乙烷(HFC-152)、氯二氟甲烷(HCFC-22)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)、HFC-125、HF0-1234yf、HF0-1225ye(E/Z)、HF0-1234ze(E/Z)、氟乙烯(HF0-1141)、3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)、HF0-1132a、1-氯-2,2-二氟乙烯(HCFO-1122)、1-氯-1,2-二氟乙烯(HCFO-1122a)、乙烯等。

[0111] 在本发明组合物所含制冷剂包含上述制冷剂的杂质的情况下,其含量没有特别限定,例如可以含有以重量换算计0.1ppm以上、10,000ppm以下左右。在该范围内时,组合物中的制冷剂的稳定化作用受阻的顾虑较小。

[0112] 对于组合物所含的制冷剂,要求全球变暖潜值(Global Warming Potential:GWP)低于10、低毒性、以及不燃。

[0113] 在单独使用HF0系制冷剂(HF0-1132(E)、HF0-1132(Z)、HF0-1132a、HF0-1123、F0-1114等)作为制冷剂时,虽然从GWP低于10且毒性低的方面而言优选,但从具有可燃性、稳定性差(例如具有歧化反应性)的方面而言,存在不优选的一面。而对于这些不优选的方面,尝试了通过在制冷剂组合物中混合其他制冷剂、控制空调系统的设备侧的运行条件以及混合、储存等的操作条件来解决该问题。

[0114] 作为HF0系制冷剂的HF0-1132(E)和HF0-1132(Z)的歧化反应由以下式表示。
$$\text{CHF}=\text{CHF}\rightarrow 2\text{C}+2\text{HF}$$

[0115] 歧化反应在凑齐1.温度、2.压力和制冷剂组成、3.点火能量这3个要素时发生。

[0116] 1.温度

[0117] 例如在空调系统的温度超过规定温度时,可以想到通过泄压,控制温度来抑制歧化反应的方法。

[0118] 图1中,对于本发明的空调系统,作为一例,根据能够发生歧化的制冷剂HF0-1132(E)与不发生歧化的制冷剂HF0-1234yf的组成比,分别表示歧化发生范围,在有可能发生歧化的温度压力条件下,如果存在点火源则会发生歧化。“有可能发生歧化的温度压力条件”是各图表的横轴方向上的正的一侧。

[0119] 2.压力和制冷剂组成

[0120] 例如在空调系统的压力达到规定压力时,可以想到通过停止通电,控制压力来抑制歧化反应。关于制冷剂组成,例如可以想到通过增加不发生歧化的制冷剂的比例来抑制

歧化反应。例如可以想到将含有HFC-32的混合物作为不发生歧化的制冷剂从而抑制歧化反应。

[0121] 3. 点火能量

[0122] 没有特别限定。

[0123] 设想点火能量为30J的条件

[0124] 例如可以想到压缩机内配线的层间短路、因焦耳热的熔断、火花、滑动部的摩擦热、电机的放热、配管内制冷剂的绝热压缩、制冷剂与结构体的碰撞能量等。点火能量的大小是多样的,可以认为能量越大,则越容易发生歧化。

[0125] 一般而言,关于制冷剂的燃烧评价中采用的点火能量,在《高压气体保安法》中规定赋予20J以上,实测中为30J。

[0126] 如上述说明那样,由于歧化反应在凑齐1. 温度、2. 压力和制冷剂组成、3. 点火能量这3个要素时发生,因此在30J的点火能量下,对于含有特定的能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂的组合物,将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,以使上述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围内的方式,调整或控制温度、压力和/或制冷剂组成,由此能够抑制歧化反应。

[0127] 设想点火能量为500J的条件

[0128] 一般而言,滑动部的摩擦热的点火能量达到500J。

[0129] 在将点火能量设为500J的情况下,对于含有特定的能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂的组合物中,将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,以使上述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围的方式,调整或控制温度、压力和/或制冷剂组成,由此能够抑制歧化反应。

[0130] 在点火能量设为500J时也能够抑制上述组合物所含制冷剂的歧化反应的条件(式: $y < -1.4941x + 3.6044$),其可以说是比点火能量设为30J时的条件(式: $y < -1.5761x + 3.9516$)更优选的条件。

[0131] (2) 通式的说明

[0132] 图2表示本发明的组合物含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂,例如用于空调系统时的制冷剂的运行条件,是将不发生歧化反应的制冷剂组成、温度和压力条件进行通式化的图表。

[0133] 通过将本发明组合物用于例如空调系统时歧化反应得到抑制的制冷剂组成、温度和压力的条件进行通式化,如图2所示,能够在特定制冷剂组成、特定温度和特定压力的条件下,实现歧化反应得到抑制的空调系统的运行。

[0134] 本发明的组合物在例如空调系统中,如图2所示,通过绘制“制冷剂整体的热扩散率”和“能够发生歧化的制冷剂的浓度”,由此,“歧化得到抑制的情况”的“○”与“发生歧化的情况”的“×”隔着绘制线(graph)分别在绘制线的左下方(○)与绘制线的右上方(×)。

[0135] “绘制线的左下方”是“○”所占区域,相对于绘制线(直线的式子): $y = -1.5761x + 3.9516$,制冷剂被控制在 y 轴方向的负的一侧的位置,也就是说,被控制在 $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围。

[0136] “绘制线的右上方”是“×”所占区域,相对于绘制线(直线的式子): $y = -1.5761x + 3.9516$,制冷剂被控制在y轴方向的正的一侧的位置,也就是说,被控制在 $y > -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围。

[0137] 本发明的组合物在例如空调系统中,如图2所示,通过在比该绘制线(直线的式子)的边界线更靠左下方(○)的制冷剂组成、温度和压力条件下运行,也就是说,通过制冷剂被控制在 $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围,能够实现歧化反应得到抑制的空调系统的运行。

[0138] 上述说明也能够适用于,将本发明组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m^3)的常用对数(log)设为x,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(log)设为y时,使上述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围的情况。

[0139] (2-1)x轴的说明

[0140] x轴: $\log(\text{组合物的气相中能够发生歧化的制冷剂浓度}(\text{mol}/\text{m}^3))$ 。

[0141] 本发明组合物在例如空调系统中使用,将组合物的气相中能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m^3)的常用对数(log)设为“x”(x轴)。

[0142] 在本发明组合物中,x轴的范围,即“ $\log(\text{组合物的气相中能够发生歧化的制冷剂浓度}(\text{mol}/\text{m}^3))$ ”的范围,从例如用于空调系统时能够良好地抑制歧化反应的方面出发,优选为-0.59以上、4.23以下,更加优选2.2以上、3.4以下。

[0143] “能够发生歧化的制冷剂的合计”是指,制冷剂组成中能够发生歧化的制冷剂的合计,在单独使用1种能够发生歧化的制冷剂时,指该1种,在合并使用2种以上能够发生歧化的制冷剂时,指该合并的2种以上的总计。

[0144] 上述“x”(x轴)值的常用对数(log)中的“组合物的气相中能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m^3)”依赖于温度、压力和制冷剂组成。

[0145] (2-2)y轴的说明

[0146] y轴: $\log(\text{组合物所含的制冷剂整体的热扩散率}(\text{mm}^2/\text{s}))$ 。

[0147] 本发明组合物在例如空调系统中使用,将制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(log)设为“y”(y轴)。

[0148] 本发明组合物中,y轴的范围,即“ $\log(\text{组合物所含的制冷剂整体的热扩散率}(\text{mm}^2/\text{s}))$ ”的范围基于式子,依据上述x轴的范围。

[0149] 上述“y”(y轴)值的常用对数(log)中的“制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)”通过下式求得。

[0150] 制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s) = 导热率 [$\text{mW}/(\text{m K})$] \div (密度 [$\text{kg}/(\text{m}^3)$] \times 比热 [$\text{kJ}/\text{kg K}$])

[0151] 上述“导热率 [$\text{mW}/(\text{m K})$]”依赖于制冷剂组成、温度和压力。

[0152] 上述“密度 [$\text{kg}/(\text{m}^3)$]”依赖于制冷剂组成、温度和压力。

[0153] 上述“比热 [$\text{kJ}/\text{kg K}$]”依赖于制冷剂组成、温度和压力。

[0154] 比热是指定压摩尔比热。

[0155] 上述导热率 [$\text{mW}/(\text{m K})$]”、“密度 [$\text{kg}/(\text{m}^3)$]”、“比热 [$\text{kJ}/\text{kg K}$]”可以是实测的,也可以使用美国国家科学和技术研究院(National Institute of Science and Technology, NIST)的参考流体热力学和输运性质数据库(Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database, Refprop)实施理论计算来求得。

[0156] (2-3)x与y的关系式的说明

[0157] $y < -1.5761x + 3.9516$

[0158] $x = \log(\text{组合物的气相中能够发生歧化的制冷剂浓度}(\text{mol}/\text{m}^3))$

[0159] $y = \log(\text{组合物所含的制冷剂整体的热扩散率}(\text{mm}^2/\text{s}))$

[0160] 将本发明的组合物在例如空调系统中使用时,在制冷剂被控制在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围的条件下运行时,能够实现在例如30J的点火能量下歧化反应得到抑制的空调系统的运行。

[0161] 上述说明也能够适用于,将本发明组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,在例如500J的点火能量下,使上述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围的情况。

[0162] 将本发明组合物用于例如空调系统时,从能够良好地抑制歧化反应的方面出发,上述 x 的范围优选为 -0.59 以上、 4.23 以下,上述 y 的范围基于式子,依据上述 x 的范围。

[0163] 点火能量为500J时发生歧化反应的条件中,包括点火能量为30J时歧化反应被抑制的条件。点火能量为500J时发生歧化反应的条件是歧化反应被抑制的可允许范围的条件。

[0164] 点火能量为500J时歧化反应被抑制的条件与点火能量为30J时歧化反应被抑制的条件相比,从设备故障时或紧急事态时的更严酷状况下也能够抑制歧化的方面而言,可以说是安全性更高,更优选的条件。

[0165] (3) 制冷剂的说明

[0166] “制冷剂整体”是指制冷剂组成中能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂的合计。

[0167] 能够发生歧化的制冷剂包含选自HF0-1132(E/Z)、HF0-1132a、HF0-1123和F0-1114中的至少1种成分,可以单独使用1种,也可以合并使用2种以上。

[0168] 不发生歧化的制冷剂优选包含选自HF0-1243zf、CF₃I、HFC-32、HF0-1234yf、HF0-1234ze(E)、F0-1216、PFC-14、HFC-125、HFC-134、HFC-134a、HFC-143a、HFC-152a、HFC-161、HFC-227ea、HF0-1225ye(Z)、HF0-1225ye(E)、CF₃SCF₃、丙烷、环丙烷、丙烯、异丁烯、异丁烷、二氧化碳和氨中的至少一种成分,可以单独使用1种,也可以合并使用2种以上。

[0169] 本发明的组合物在例如空调系统中使用时,通过具有上述构成,能够提供一种制冷剂的歧化反应得到抑制的含有制冷剂的空调系统。

[0170] [2] 组合物的具体使用例

[0171] (1) 具体事例1

[0172] 作为制冷剂组成,在组合物所含的制冷剂整体中,作为能够发生歧化的制冷剂含有60质量%的HF0-1132(E/Z),作为不发生歧化的制冷剂,含有40质量%的HF0-1234yf。

[0173] 将温度条件设为150℃。

[0174] 将压力条件设为3.00MPa。

[0175] 在上述制冷剂组成、温度条件和压力条件下,验证是否发生歧化反应。

[0176] (1-1) 式:“ $y = -1.5761x + 3.9516$ ”的右边“ $-1.5761x + 3.9516$ ”的计算

[0177] 算出 x 轴的常用对数(\log)所含“组合物的气相中能够发生歧化的制冷剂浓度

(mol/m³)”。

[0178] 制冷剂整体 (HF0-1132 (E/Z)+HF0-1234yf=60+40) 的“密度”在150℃、3.00MPa下为76.912[kg/m³]。

[0179] 能够发生歧化的制冷剂 (HF0-1132 (E/Z), Mw:64.035) 的浓度为76.912[kg/m³] × 0.6 ÷ 64.035 [g/mol] = 720.66 [mol/m³]。

[0180] x轴为log(组合物的气相中能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m³)) = log(720.66) = 2.8577。

[0181] 在x与y的关系式: $y = -1.5761x + 3.9516$ 中, 向“x”代入“2.857”时“y”为“-0.55242”。

[0182] 之后, 另行算出log(组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm²/s)), 算出的值与上述“y”值“-0.55242”相比“低”时, 即, 隔着x与y的关系式的绘制线, 比该绘制线的边界线靠“左下方”时(图2), 该空调系统在上述制冷剂组成、温度和压力条件下运行时, 能够使用“歧化反应得到抑制的”组合物运行空调系统。“绘制线的左下方”是指“相对于绘制线(直线的式子)在y轴方向上的负的一侧的位置”。

[0183] 或者, 算出log(组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm²/s)), 算出的值与上述的“y”值“-0.55242”相比“高”时, 即, 隔着x与y的关系式的绘制线, 比该绘制线的边界线靠“右上方”时(图2), 该空调系统在上述制冷剂组成、温度和压力条件下运行时, 成为使用“能够发生歧化反应的”组合物运行空调系统。“绘制线的右上方”是指“相对于绘制线(直线的式子)在y轴方向上的正的一侧的位置”。

[0184] 也就是说, 通过将制冷剂控制在 $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围, 能够实现歧化反应得到抑制的空调系统的运行。

[0185] (1-2)式: “ $y = -1.5761x + 3.9516$ ”的左边“y”的计算

[0186] 算出y轴的常用对数(log)所含“组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm²/s)”。

[0187] 制冷剂整体 (HF0-1132 (E/Z)+HF0-1234yf=60+40) 的“导热率”在150℃、3.00MPa下为28.000[mW/(m K)]。

[0188] 制冷剂整体 (HF0-1132 (E/Z)+HF0-1234yf=60+40) 的“密度”在150℃、3.00MPa下为76.912[kg/m³]。

[0189] 制冷剂整体 (HF0-1132 (E/Z)+HF0-1234yf=60+40) 的“比热”在150℃、3.00MPa下为1.2482[kJ/kg K]。

[0190] 制冷剂整体 (HF0-1132 (E/Z)+HF0-1234yf=60+40) 的“热扩散率”在150℃、3.00MPa下为28.000[mW/(m K)] ÷ (76.912[kg/m³] × 1.2482[kJ/kg K]) = 0.29167[mm²/s]。

[0191] y轴为log(组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm²/s)) = log(0.29167) = -0.53511。

[0192] 该y“log(组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm²/s))”的值“-0.53511”与上述“-1.5761x+3.9516”(x: log(组合物的气相中能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m³))) 的值“-0.55242”相比更“高”时, 即, 隔着x与y的关系式的绘制线, 比该绘制线的边界线更靠“右上方”时, 换言之, “相对于绘制线(直线的式子), 在y轴方向上的正的一侧的位置”(图2)。

[0193] (1-3)具体事例1的说明

[0194] 作为制冷剂组成, 例如在空调系统所含的制冷剂整体中, 作为能够发生歧化的制

冷剂含有60质量%的HF0-1132 (E/Z), 作为不发生歧化的制冷剂含有40质量%的HF0-1234yf, 将温度条件设为150℃, 将压力条件设为3.00MPa时, 成为含有“能够发生歧化反应的”制冷剂的组合物。

[0195] (2) 具体事例2

[0196] 作为制冷剂组成, 在组合物所含的制冷剂整体中, 作为能够发生歧化的制冷剂含有60质量%的HF0-1132 (E/Z), 作为不发生歧化的制冷剂含有40质量%的HF0-1234yf。

[0197] 将温度条件设为150℃。

[0198] 将压力条件设为2.00MPa。

[0199] 在上述制冷剂组成、温度条件和压力条件下, 验证是否发生歧化反应。

[0200] (2-1) 式: “ $y = -1.5761x + 3.9516$ ”的右边“ $-1.5761x + 3.9516$ ”的计算

[0201] 算出x轴的常用对数(\log)所含“组合物的气相中能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m^3)”。

[0202] 制冷剂整体(HF0-1132 (E/Z)+HF0-1234yf=60+40)的密度在130℃、2.00MPa下为52.060 [kg/m^3]。

[0203] 能够发生歧化的制冷剂(HF0-1132 (E/Z), $M_w: 64.035$)的浓度为 $48.657 [\text{kg}/\text{m}^3] \times 0.6 \div 64.035 [\text{g}/\text{mol}] = 455.91 [\text{mol}/\text{m}^3]$ 。

[0204] x轴为 $\log(\text{组合物的气相中能够发生歧化的制冷剂浓度}(\text{mol}/\text{m}^3)) = \log(455.91) = 2.6589$ 。

[0205] 在x与y的关系式: $y = -1.5761x + 3.9516$ 中向“x”代入“2.6589”时“y”为“-0.23909”。

[0206] 之后, 另行算出 $\log(\text{组合物所含的制冷剂整体的热扩散率}(\text{mm}^2/\text{s}))$, 算出的值与上述的“y”值“-0.23909”相比“低”时, 即, 隔着x与y的关系式的绘制线, 比该绘制线的边界线更靠“左下方”时(图2), 该空调系统在上述制冷剂组成、温度和压力条件下运行时, 能够使用“歧化反应得到抑制的”组合物运行空调系统。“绘制线的左下方”是指“相对于绘制线(直线的式子)在y轴方向上的负的一侧的位置”。

[0207] 或者, 算出 $\log(\text{组合物所含的制冷剂整体的热扩散率}(\text{mm}^2/\text{s}))$, 算出的值与上述的“y”值“-0.23909”相比“高”时, 即, 隔着x与y的关系式的绘制线, 比该绘制线的边界线更靠“右上方”时(图2), 该空调系统在上述制冷剂组成、温度和压力条件下运行时, 成为使用“能够发生歧化反应”组合物运行空调系统。“绘制线的右上方”是指“相对于绘制线(直线的式子)在y轴方向上的正的一侧的位置”。

[0208] 也就是说, 通过将制冷剂控制在 $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围, 能够实现歧化反应得到抑制的空调系统的运行。

[0209] (2-2) 式: “ $y = -1.5761x + 3.9516$ ”的左边“y”的计算

[0210] 算出y轴的常用对数(\log)所含“组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)”。

[0211] 制冷剂整体(HF0-1132 (E/Z)+HF0-1234yf=60+40)的“导热率”在150℃、2.00MPa下为27.265 [$\text{mW}/(\text{m K})$]。

[0212] 制冷剂整体(HF0-1132 (E/Z)+HF0-1234yf=60+40)的“密度”在150℃、2.00MPa下为48.657 [kg/m^3]。

[0213] 制冷剂整体(HF0-1132 (E/Z)+HF0-1234yf=60+40)的“比热”在150℃、2.00MPa下

为1.1962[kJ/kg K]。

[0214] 制冷剂整体 (HF0-1132 (E/Z) + HF0-1234yf = 60+40) 的“热扩散率”在150℃、2.00MPa下为 $27.265[\text{mW}/(\text{m K})] \div (48.657[\text{kg}/\text{m}^3] \times 1.1962[\text{kJ}/\text{kg K}]) = 0.46844[\text{mm}^2/\text{s}]$ 。

[0215] y轴为 $\log(\text{组合物所含的制冷剂整体的热扩散率}(\text{mm}^2/\text{s})) = \log(0.46844) = -0.32935$ 。

[0216] 该y“ $\log(\text{组合物所含的制冷剂整体的热扩散率}(\text{mm}^2/\text{s}))$ ”的值“-0.32935”与上述“-1.5761x+3.9516”(x: $\log(\text{组合物气相中能够发生歧化的制冷剂浓度}(\text{mol}/\text{m}^3))$)的值“-0.23909”相比更“低”时,即,隔着x与y的关系式的绘制线,比该绘制线的边界线更靠“左下方”时,换言之,“相对于绘制线(直线的式子),在y轴方向上的负的一侧的位置”(图2)。

[0217] (2-3)具体事例2的说明

[0218] 作为制冷剂组成,例如在空调系统所含的制冷剂整体中,作为能够发生歧化的制冷剂含有60质量%的HF0-1132 (E/Z),作为不发生歧化的制冷剂含有40质量%的HF0-1234yf,将温度条件设为130℃,将压力条件设为2.00MPa时,成为含有“歧化反应得到抑制(不发生)”的制冷剂的组合物。

[0219] (3)具体事例3

[0220] 作为制冷剂组成,在组合物所含的制冷剂整体中,作为能够发生歧化的制冷剂含有50质量%的HF0-1132 (E/Z),作为不发生歧化的制冷剂含有50质量%的HF0-1234yf。

[0221] 将温度条件设为150℃。

[0222] 将压力条件设为5.00MPa。

[0223] 在上述制冷剂组成、温度条件和压力条件下,验证是否发生歧化反应。

[0224] (3-1)式:“ $y = -1.5761x + 3.9516$ ”的右边“-1.5761x+3.9516”的计算

[0225] 算出x轴的常用对数(log)所含“组合物气相中能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m^3)”。

[0226] 制冷剂整体 (HF0-1132 (E/Z) + HF0-1234yf = 50+50) 的密度在150℃、5.00MPa下为 $153.33[\text{kg}/\text{m}^3]$ 。

[0227] 能够发生歧化的制冷剂 (HF0-1132 (E/Z), $M_w: 64.035$) 的浓度为 $153.33[\text{kg}/\text{m}^3] \times 0.5 \div 64.035[\text{g}/\text{mol}] = 1197.2[\text{mol}/\text{m}^3]$ 。

[0228] x轴为 $\log(\text{组合物气相中能够发生歧化的制冷剂浓度}(\text{mol}/\text{m}^3)) = \log(1197.2) = 3.0782$ 。

[0229] 在x与y的关系式: $y = -1.5761x + 3.9516$ 中向“x”代入“3.0782”时“y”为“-0.89995”。

[0230] 之后,另行算出 $\log(\text{组合物所含的制冷剂整体的热扩散率}(\text{mm}^2/\text{s}))$,算出的值与上述的“y”值“-0.89995”相比“低”时,即,隔着x与y的关系式的绘制线,比该绘制线的边界线更靠“左下方”时(图2),该空调系统在上述制冷剂组成、温度和压力条件下运行时,能够使用“歧化反应得到抑制的”组合物运行空调系统。“绘制线的左下方”是指“相对于绘制线(直线的式子)在y轴方向上的负的一侧的位置”。

[0231] 或者,算出 $\log(\text{组合物所含的制冷剂整体的热扩散率}(\text{mm}^2/\text{s}))$,算出的值与上述的“y”值“-0.89995”相比“高”时,即,隔着x与y的关系式的绘制线,比该绘制线的边界线更靠“右上方”时(图2),该空调系统在上述制冷剂组成、温度和压力条件下运行时,成为使用

“能够发生歧化反应”组合物运行空调系统。“绘制线的右上方”是指“相对于绘制线(直线的式子)在y轴方向上的正的一侧的位置”。

[0232] 也就是说,通过将制冷剂控制在 $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围,能够实现歧化反应得到抑制的空调系统的运行。

[0233] (3-2)式:“ $y = -1.5761x + 3.9516$ ”的左边“y”的计算

[0234] 算出y轴的常用对数(log)所含“组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)”。

[0235] 制冷剂整体(HF0-1132(E/Z)+HF0-1234yf=50+50)的“导热率”在 150°C 、 5.00MPa 下为 $30.660[\text{mW}/(\text{m K})]$ 。

[0236] 制冷剂整体(HF0-1132(E/Z)+HF0-1234yf=50+50)的“密度”在 150°C 、 5.00MPa 下为 $153.33[\text{kg}/\text{m}^3]$ 。

[0237] 制冷剂整体(HF0-1132(E/Z)+HF0-1234yf=60+40)的“比热”在 150°C 、 5.00MPa 下为 $1.4033[\text{kJ}/\text{kg K}]$ 。

[0238] 制冷剂整体(HF0-1132(E/Z)+HF0-1234yf=50+50)的“热扩散率”在 150°C 、 5.00MPa 下为 $30.660[\text{mW}/(\text{m K})] \div (153.33[\text{kg}/\text{m}^3] \times 1.4033[\text{kJ}/\text{kg K}]) = 0.14249[\text{mm}^2/\text{s}]$ 。

[0239] y轴为 $\log(\text{组合物所含的制冷剂整体的热扩散率}(\text{mm}^2/\text{s})) = \log(0.14249) = -0.84622$ 。

[0240] 该y“ $\log(\text{组合物所含的制冷剂整体的热扩散率}(\text{mm}^2/\text{s}))$ ”的值“-0.84622”与上述“-1.5761x+3.9516”(x: $\log(\text{组合物气相中能够发生歧化的制冷剂浓度}(\text{mol}/\text{m}^3))$)的值“-0.89995”相比更“高”时,即,隔着X与y的关系式的绘制线,比该绘制线的边界线更靠“右上方”时,换言之,“相对于绘制线(直线的式子)在y轴方向上的正的一侧的位置”(图2)。

[0241] (3-3)具体事例3的说明

[0242] 作为制冷剂组成,例如在空调系统所含的制冷剂整体中,作为能够发生歧化的制冷剂含有50质量%的HF0-1132(E/Z),作为不发生歧化的制冷剂含有50质量%的HF0-1234yf,将温度条件设为 150°C ,将压力条件设为 5.00MPa 时,成为含有“能够发生歧化反应”制冷剂的组合物。

[0243] (4)具体事例4

[0244] 作为制冷剂组成,在组合物所含的制冷剂整体中,作为发生歧化的制冷剂含有50质量%的HF0-1132(E/Z),作为不发生歧化的制冷剂含有50质量%的HF0-1234yf。

[0245] 将温度条件设为 150°C 。

[0246] 将压力条件设为 4.00MPa 。

[0247] 在上述制冷剂组成、温度条件和压力条件下,验证是否发生歧化反应。

[0248] (4-1)式:“ $y = -1.5761x + 3.9516$ ”的右边“-1.5761x+3.9516”的计算

[0249] 算出x轴的常用对数(log)所含“组合物气相中能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m^3)”。

[0250] 制冷剂整体(HF0-1132(E/Z)+HF0-1234yf=50+50)的密度在 150°C 、 4.00MPa 下为 $115.46[\text{kg}/\text{m}^3]$ 。

[0251] 能够发生歧化的制冷剂(HF0-1132(E/Z), $M_w:64.035$)的浓度为 $115.46[\text{kg}/\text{m}^3] \times 0.5 \div 64.035[\text{g}/\text{mol}] = 901.54[\text{mol}/\text{m}^3]$ 。

[0252] x轴为 $\log(\text{组合物气相中能够发生歧化的制冷剂浓度}(\text{mol}/\text{m}^3)) = \log(901.54)$

=2.9550。

[0253] 在 x 与 y 的关系式： $y = -1.5761x + 3.9516$ 中向“ x ”代入“2.9550”时“ y ”为“-0.70578”。

[0254] 之后，另行算出 \log (组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s))，算出的值与上述的“ y ”值“-0.70578”相比“低”时，即，隔着 x 与 y 的关系式的绘制线，比该绘制线的边界线更靠“左下方”时(图2)，该空调系统在上述制冷剂组成、温度和压力条件下运行时，能够使用“歧化反应得到抑制的”组合物运行空调系统。“绘制线的左下方”是指“相对于绘制线(直线的式子)在 y 轴方向上的负的一侧的位置”。

[0255] 或者，算出 \log (组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s))，算出的值与上述的“ y ”值“-0.70578”相比“高”时，即，隔着 x 与 y 的关系式的绘制线，比该绘制线的边界线更靠“右上方”时(图2)，该空调系统在上述制冷剂组成、温度和压力条件下运行时，成为使用“能够发生歧化反应的”组合物运行空调系统。“绘制线的右上方”是指“相对于绘制线(直线的式子)在 y 轴方向上的正的一侧的位置”。

[0256] 也就是说，通过将制冷剂控制在 $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围，能够实现歧化反应得到抑制的空调系统的运行。

[0257] (4-2)式：“ $y = -1.5761x + 3.9516$ ”的左边“ y ”的计算

[0258] 算出 y 轴的常用对数(\log)所含“组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)”。

[0259] 制冷剂整体(HFO-1132(E/Z)+HFO-1234yf=50+50)的“导热率”在 150°C 、4.00MPa下为 $28.922[\text{mW}/(\text{m K})]$ 。

[0260] 制冷剂整体(HFO-1132(E/Z)+HFO-1234yf=50+50)的“密度”在 150°C 、4.00MPa下为 $115.46[\text{kg}/\text{m}^3]$ 。

[0261] 制冷剂整体(HFO-1132(E/Z)+HFO-1234yf=50+50)的“比热”在 150°C 、4.00MPa下为 $1.3162[\text{kJ}/\text{kg K}]$ 。

[0262] 制冷剂整体(HFO-1132(E/Z)+HFO-1234yf=50+50)的“热扩散率”在 150°C 、4.00MPa下为 $28.922[\text{mW}/(\text{m K})] \div (115.46[\text{kg}/\text{m}^3] \times 1.3162[\text{kJ}/\text{kg K}]) = 0.19031[\text{mm}^2/\text{s}]$ 。

[0263] y 轴为 \log (组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)) = $\log(0.19031) = -0.72054$ 。

[0264] 该 y “ \log (组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s))”的值“-0.72054”与上述“-1.5761 x +3.9516”(x: \log (组合物的气相中能够发生歧化的制冷剂浓度(mol/m^3)))的值“-0.70578”相比更“低”时，即，隔着 x 与 y 的关系式的绘制线，比该绘制线的边界线更靠“左下方”时，换言之，“相对于绘制线(直线的式子)在 y 轴方向上的负的一侧的位置”(图2)。

[0265] (4-3)具体事例4的说明

[0266] 作为制冷剂组成，例如在空调系统所含的制冷剂整体中，作为能够发生歧化的制冷剂含有50质量%的HFO-1132(E/Z)，作为不发生歧化的制冷剂含有50质量%的HFO-1234yf，将温度条件设为 150°C ，将压力条件设为4.00MPa时，成为含有“歧化反应得到抑制(不发生)的”制冷剂的组合物的运行。

[0267] (5)组合物的具体使用例的适用

[0268] 将本发明组合物在例如空调系统中使用时，如上述具体事例1~4所说明那样，在例如30J的点火能量下，在制冷剂被控制在式： $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示范围的条件下运

行时,能够实现歧化反应得到抑制的空调系统的运行,其中, $x = \log(\text{组合物的气相中能够发生歧化的制冷剂浓度}(\text{mol}/\text{m}^3))$, $y = \log(\text{组合物所含的制冷剂整体的热扩散率}(\text{mm}^2/\text{s}))$ 。

[0269] 上述说明也能够适用于在例如500J的点火能量下,使制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围的情况,在被控制为该范围的条件下运行时,能够实现歧化反应得到抑制的空调系统的运行。

[0270] 将本发明组合物用于例如空调系统时,从良好地抑制歧化反应的方面出发,上述x的范围优选为-0.59以上、4.23以下,更加优选为2.2以上、3.4以下。上述y的范围基于式子,依据上述x的范围。

[0271] 点火能量为500J时发生歧化反应的条件中,包括点火能量为30J时抑制了歧化反应的条件。点火能量为500J时发生歧化反应的条件是歧化反应得到抑制的可允许范围的条件。点火能量为500J时歧化反应得到抑制的条件与点火能量为30J时歧化反应得到抑制的条件相比,可以说是更优选地抑制歧化反应的条件。

[0272] [3]冷冻机油

[0273] 本发明的组合物优选还含有冷冻机油,作为冷冻机中的工作流体(冷冻机用工作流体)、或作为含冷冻机油的工作流体使用。

[0274] 具体而言,本发明的组合物通过使在冷冻机的压缩机中使用的冷冻机油与制冷剂彼此混合,作为含冷冻机油的工作流体获得。

[0275] 本发明的组合物由于含有冷冻机油,在冷冻循环中其组成发生变化。具体而言,本发明组合物中的冷冻机油含量在压缩机内比较多,在成为雾状从压缩机喷出后在冷冻循环中循环,再返回至压缩机的期间内比较少。例如,本发明组合物的冷冻机油含量在压缩机内为30质量%~70质量%,在从压缩机喷出至再次返回压缩机的期间内,优选为0~20质量%,更优选为1质量ppm~10质量%。

[0276] 冷冻机油主要为基油,是润滑油。

[0277] 上述项3所述的组合物,其中,上述冷冻机油优选含有选自聚亚烷基二醇(PAG)、多元醇酯(POE)和聚乙烯基醚(PVE)、硅油、含氟油中的至少1种聚合物。

[0278] 作为聚亚烷基二醇(PAG),例如可以列举日本太阳石油株式会社制“SUNICE P56”等。另外,作为多元醇酯(POE),例如可以列举JX日矿日石能源株式会社制“Ze-GLES RB32”等。

[0279] 冷冻机油中,除含有基油以外,优选还含有至少1种添加剂。添加剂优选为选自增容剂、紫外线荧光染料、稳定剂、阻聚剂、抗氧化剂、极压剂、酸捕捉剂、氧捕捉剂、铜钝化剂、防锈剂、油性剂和消泡剂中的至少1种成分。

[0280] 从润滑的观点出发,上述冷冻机油优选40℃时的动粘度为5cSt~400cSt。

[0281] 上述冷冻机油中,除含有上述基油以外,优选还含有添加剂。上述添加剂优选为选自增容剂、抗氧化剂、极压剂、酸捕捉剂、氧捕捉剂、铜钝化剂、防锈剂、油性剂和消泡剂中的至少1种。

[0282] 作为上述增容剂,没有特别限定,可以从通常使用的增容剂中适当选择。上述增容剂优选为聚氧亚烷基二醇醚、酰胺、腈、酮、氯代烃、酯、内酯、芳基醚、氟代醚、1,1,1-三氟烷烃等。这些中,更优选聚氧亚烷基二醇醚。冷冻机油优选可以单独含有1种增容剂,也可以含有2种以上。

[0283] 上述含冷冻机油的工作流体优选通过含有微量的水分,使制冷剂中可能含有的不饱和的氟代烃系化合物的分子内双键稳定化。此外,上述含冷冻机油的工作流体通过含有微量的水分,使不饱和的氟代烃系化合物的氧化也难以发生,因此能够提高制冷剂的稳定性。

[0284] 上述示踪剂以在含冷冻机油的工作流体发生稀释、污染、其他任何变更的情况下能够追踪该变更的方式,以能够检测的浓度添加至制冷剂中。上述示踪剂可以单独含有1种,也可以含有2种以上。

[0285] 上述紫外线荧光染料没有特别限定,可以从通常使用的紫外线荧光染料中适当选择。上述紫外线荧光染料优选列举例如蔡二甲酰亚胺、香豆素、葱、菲、咕吨、噻吨、苯并夹葱杂葱和荧光素、以及它们的衍生物。这些之中为蔡二甲酰亚胺和香豆素。紫外线荧光染料可以单独含有1种,也可以含有2种以上。

[0286] 上述稳定剂没有特别限定,可以从通常使用的稳定剂中适当选择。上述稳定剂优选为例如硝基化合物、醚类、胺类、丁基羟基二甲苯、苯并三唑等。

[0287] 上述硝基化合物优选为例如硝基甲烷、硝基乙烷等的脂肪族硝基化合物、以及硝基苯、硝基苯乙烯等的芳香族硝基化合物等。上述醚类优选为例如1,4-二噁烷等。上述胺类优选为例如2,2,3,3,3-五氟丙胺、二苯胺等。稳定剂可以单独含有1种,也可以含有2种以上。

[0288] 阻聚剂没有特别限定,可以从通常使用的阻聚剂中适当选择。上述阻聚剂优选为例如4-甲氧基-1-萘酚、对苯二酚、对苯二酚甲醚、二甲基-叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基-对甲酚、苯并三唑等。阻聚剂可以单独含有1种,也可以含有2种以上。

[0289] [4]空调系统的运行方法

[0290] 本发明的组合物优选用于空调系统的运行。

[0291] 本发明的组合物优选用于包括运行冷冻循环的工序的冷冻方法。

[0292] 本发明的组合物优选用于运行冷冻循环的冷冻装置的运行方法。上述冷冻装置优选为空调设备、冰箱、冰柜、冷水机、制冰机、冷藏陈列柜、冷冻陈列柜、冷冻冷藏机组、冷冻冷藏仓库用冷冻机、车载用空调设备、涡轮冷冻机或螺杆冷冻机。

[0293] [5]储存含有制冷剂的组合物的方法

[0294] 本发明的储存含有制冷剂的组合物的方法中,上述制冷剂含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂,上述能够发生歧化的制冷剂包含选自HF0-1132 (E/Z)、HF0-1132a、HF0-1123和F0-1114中的至少1种成分,上述方法包括:将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,使上述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示范围的工序。

[0295] 本发明的储存含有制冷剂的组合物的方法中,上述制冷剂含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂,上述能够发生歧化的制冷剂包含选自HF0-1132 (E/Z)、HF0-1132a、HF0-1123和F0-1114中的至少1种成分,上述方法包括:将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m^3)的常用对数(\log)设为 x ,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm^2/s)的常用对数(\log)设为 y 时,使上述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示范围的工序。

[0296] 本发明的储存含有制冷剂的组合物的方法中,优选上述不发生歧化的制冷剂优选包含选自HF0-1243zf、CF₃I、HFC-32、HF0-1234yf、HF0-1234ze (E)、F0-1216、PFC-14、HFC-125、HFC-134、HFC-134a、HFC-143a、HFC-152a、HFC-161、HFC-227ea、HF0-1225ye (E/Z)、CF₃SCF₃、丙烷、环丙烷、丙烯、异丁烯、异丁烷、二氧化碳和氨中的至少一种成分。

[0297] 本发明的储存含有制冷剂的组合物的方法中,优选还包括使组合物含有冷冻机油的工序。

[0298] 本发明的储存含有制冷剂的组合物的方法中使用的制冷剂、冷冻机油等各成分能够使用在上述组合物的项目中说明的成分。

[0299] [6]将制冷剂混合的方法

[0300] 本发明的将制冷剂混合的方法中,包括作为上述制冷剂,将能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂混合的工序,上述能够发生歧化的制冷剂包含选自HF0-1132 (E/Z)、HF0-1132a、HF0-1123和F0-1114中的至少1种成分,将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m³)的常用对数(log)设为x,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm²/s)的常用对数(log)设为y时,使上述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围。

[0301] 本发明的将制冷剂混合的方法中,包括作为上述制冷剂,将能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂混合的工序,上述能够发生歧化的制冷剂包含选自HF0-1132 (E/Z)、HF0-1132a、HF0-1123和F0-1114中的至少1种成分,将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m³)的常用对数(log)设为x,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm²/s)的常用对数(log)设为y时,使上述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围。

[0302] 本发明的将含有制冷剂的组合物混合的方法中,优选上述不发生歧化的制冷剂包含选自HF0-1243zf、CF₃I、HFC-32、HF0-1234yf、HF0-1234ze (E)、F0-1216、PFC-14、HFC-125、HFC-134、HFC-134a、HFC-143a、HFC-152a、HFC-161、HFC-227ea、HF0-1225ye (E/Z)、CF₃SCF₃、丙烷、环丙烷、丙烯、异丁烯、异丁烷、二氧化碳和氨中的至少一种成分。

[0303] 本发明的将含有制冷剂的组合物混合的方法中,优选还包括使组合物含有冷冻机油的工序。

[0304] 本发明的将制冷剂混合的方法中使用的制冷剂、冷冻机油等各成分能够使用在上述组合物的项目中说明的成分。

[0305] [7]抑制歧化反应的方法

[0306] 本发明的抑制制冷剂的歧化反应的方法中,包括作为上述制冷剂,将能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂混合的工序,上述能够发生歧化的制冷剂包含选自HF0-1132 (E/Z)、HF0-1132a、HF0-1123和F0-1114中的至少1种成分,将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m³)的常用对数(log)设为x,将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率(mm²/s)的常用对数(log)设为y时,使上述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围。

[0307] 本发明的抑制制冷剂的歧化反应的方法中,包括作为上述制冷剂,将能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂混合的工序,上述能够发生歧化的制冷剂包含选自HF0-1132 (E/Z)、HF0-1132a、HF0-1123和F0-1114中的至少1种成分,将上述组合物的气相中的上

述能够发生歧化的制冷剂的浓度 (mol/m^3) 的常用对数 (\log) 设为 x , 将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率 (mm^2/s) 的常用对数 (\log) 设为 y 时, 使上述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围。

[0308] 歧化是指, 2个以上同一种类的化学物质 (HF0-1132 (E) 等具有双键的乙烯系氟化烃的各自的成分) 相互反应, 生成2种以上不同种类的生成物的化学反应。

[0309] 本发明的抑制歧化反应的方法通过具有上述特征, 具有抑制选自HF0-1132 (E/Z)、HF0-1132a、HF0-1123和F0-1114中的至少一种制冷剂的歧化反应的特性。

[0310] 本发明的抑制歧化反应的方法通过将选自HF0-1132 (E/Z)、HF0-1132a、HF0-1123和F0-1114中的至少一种制冷剂 (或含有这些制冷剂的组合物) 与不发生歧化的制冷剂按照以下条件混合, 能够抑制上述制冷剂的歧化反应, 其中, 上述条件如下, 将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度 (mol/m^3) 的常用对数 (\log) 设为 x , 将上述组合物所含的制冷剂整体的热扩散率 (mm^2/s) 的常用对数 (\log) 设为 y 时, 使上述制冷剂在式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 所示的范围的条件、或者使上述制冷剂在式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 所示的范围的条件。

[0311] 本发明的抑制制冷剂的歧化反应的方法中, 优选上述不发生歧化的制冷剂包含选自HF0-1243zf、 CF_3I 、HFC-32、HF0-1234yf、HF0-1234ze (E)、F0-1216、PFC-14、HFC-125、HFC-134、HFC-134a、HFC-143a、HFC-152a、HFC-161、HFC-227ea、HF0-1225ye (E/Z)、 CF_3SCF_3 、丙烷、环丙烷、丙烯、异丁烯、异丁烷、二氧化碳和氨中的至少一种成分。

[0312] 本发明的抑制制冷剂的歧化反应的方法中, 优选包括进一步含有冷冻机油的工序。

[0313] 本发明的抑制制冷剂的歧化反应的方法中使用的制冷剂、冷冻机油等各成分能够使用在上述组合物的项目中说明的成分。

[0314] 实施例

[0315] 以下举出实施例进行更详细的说明。但是, 本发明不受这些实施例限定。

[0316] 空调系统的运行方法

[0317] 在含有制冷剂的空调系统中, 使制冷剂的制冷剂组成为含有能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂的混合制冷剂, 并调整制冷剂的温度和压力的条件。

[0318] (1) 能够发生歧化的制冷剂的例子

[0319] HF0-1132 (E): 反式-1,2-二氟乙烯;

[0320] HF0-1123: 三氟乙烯;

[0321] HF0-1132a: 1,1-二氟乙烯。

[0322] (2) 不发生歧化的制冷剂的例子

[0323] HF0-1234yf: 2,3,3,3-四氟丙烯;

[0324] HFC-32: 二氟甲烷;

[0325] HF0-1243zf: 3,3,3-三氟丙烯;

[0326] R13I1: 三氟碘甲烷 (CF_3I);

[0327] PFC-14: 全氟甲烷;

[0328] R290: 丙烷。

[0329] (3) 温度和压力的条件

- [0330] 温度:25℃~180℃;
- [0331] 压力:0.60MPa~5.34MPa;
- [0332] 在没有特别说明时,压力表示绝对压。
- [0333] (4) 点火能量的条件
- [0334] 点火能量:30J(表1~5);
- [0335] 点火能量:500J(表6);
- [0336] 关于点火能量,以在相同热量下最容易发生歧化的方式调整电压、电流、时间来进行最优化。
- [0337] (5) 结果
- [0338] 如表中所示那样,在空调系统中,通过调整混合制冷剂中的能够发生歧化的制冷剂和不发生歧化的制冷剂的组成,并调整使用混合制冷剂的温度和压力的条件,分为歧化反应得到抑制的条件(“○”的结果)与发生歧化反应的条件(“×”的结果)。
- [0339] 表中的结果○:歧化反应得到抑制的条件;
- [0340] 表中的结果×:发生歧化反应的条件。
- [0341] (6) 表1~5的点火能量:30J
- [0342] [表1]

试验条件								结果
组成 [质量%]				温度 [°C]	压力 [MPa] (绝对压)	log (组合物的 气相中的能够 发生歧化的制 冷剂的浓度) [log (mol/m ³)]	log (组合物 所含的制冷 剂整体的热 扩散率) [log (mm ² /s)]	
能够发生歧化的制冷剂		不发生歧化的制冷剂						
HFO- 1132 (E)	HFO- 1123	HFO- 1234yf	HFC- 32					
70	0	30	0	50	2.00	2.9004	-0.6907	○
58	0	42	0	100	2.10	2.7552	-0.5139	○
55	0	45	0	100	3.00	2.9361	-0.7417	○
53	0	47	0	100	3.89	3.0897	-0.9466	○
50	0	50	0	100	4.50	3.1858	-1.1089	○
51	0	49	0	100	4.75	3.2359	-1.1706	○
50	0	50	0	100	5.00	3.2808	-1.2500	○
70	0	30	0	150	1.47	2.5526	-0.1556	○
60	0	40	0	150	2.10	2.6823	-0.3534	○
54	0	46	0	150	3.00	2.8276	-0.5515	○
54	0	46	0	150	3.00	2.8276	-0.5515	○
30	0	70	0	150	4.00	2.7961	-0.7889	○
50	0	50	0	150	4.16	2.9761	-0.7430	○
45	0	55	0	150	5.00	3.0480	-0.8707	○
60	0	40	0	180	2.00	2.6198	-0.2575	○
52	0	48	0	180	3.00	2.7708	-0.4741	○
35	0	65	0	100	3.50	2.9078	-0.9444	○
35	0	65	0	180	3.00	2.6456	-0.5229	○
45	0	55	0	180	5.00	2.9842	-0.7590	○

[0343]

[0344] [表2]

表 2								结果
试验条件								
组成 [质量%]				温度 [°C]	压力 [MPa] (绝对压)	log (组合物的 气相中的能够 发生歧化的制 冷剂的浓度) [log (mol/m ³)]	log (组合物 所含的制冷 剂整体的热 扩散率) [log (mm ² /s)]	
能够发生歧化的制冷剂		不发生歧化的制冷剂						
HFO- 1132 (E)	HFO- 1123	HFO- 1234yf	HFC- 32					
70	0	0	30	50	3.00	3.0551	-0.9481	○
70	0	0	30	50	3.30	3.9388	-1.0991	○
70	0	0	30	100	1.60	2.5719	-0.2464	○
50	0	0	50	100	5.00	3.0281	-0.9338	○
70	0	0	30	150	2.00	2.6055	-0.2139	○
70	0	0	30	150	2.50	2.7115	-0.3254	○
50	0	0	50	150	5.00	2.8937	-0.6846	○
70	0	0	30	180	2.00	2.5680	-0.1392	○
70	0	0	30	180	2.00	2.5680	-0.1392	○
100	0	0	0	50	1.00	2.6155	-0.1707	×
100	0	0	0	50	3.00	3.2480	-0.9692	×
100	0	0	0	150	1.00	2.4719	0.1032	×
100	0	0	0	150	1.00	2.4719	0.1032	×
100	0	0	0	150	1.20	2.5549	0.0186	×
100	0	0	0	150	1.20	2.5549	0.0186	×
100	0	0	0	150	1.20	2.5549	0.0186	×
100	0	0	0	150	1.20	2.5505	0.0186	×
100	0	0	0	150	2.00	2.7921	-0.2255	×
100	0	0	0	150	3.00	2.9880	-0.4305	×
100	0	0	0	150	3.00	2.9880	-0.4305	×
100	0	0	0	150	3.00	2.9880	-0.4305	×
100	0	0	0	150	5.00	3.2512	-0.7129	×
100	0	0	0	150	5.00	3.2512	-0.7129	×
100	0	0	0	180	1.00	2.4386	0.1650	×

[0345]

[0346] [表3]

试验条件								结果
组成 [质量%]				温度 [°C]	压力 [MPa] (绝对压)	log (组合物的 气相中的能够 发生歧化的制 冷剂的浓度) [log (mol/m ³)]	log (组合物 所含的制冷 剂整体的热 扩散率) [log (mm ² /s)]	
能够发生歧化的制冷剂		不发生歧化的制冷剂						
HFO- 1132 (E)	HFO- 1123	HFO- 1234yf	HFC- 32					
70	0	30	0	100	2.50	2.8973	-0.5794	×
57	0	43	0	100	3.81	3.0932	-0.9116	×
60	0	40	0	100	4.04	3.1448	-0.9492	×
54	0	46	0	100	4.25	3.1572	-1.0244	×
72	0	28	0	100	4.60	3.2749	-1.0202	×
55	0	45	0	100	4.75	3.2500	-1.1437	×
55	0	45	0	100	5.00	3.2960	-1.2087	×
90	0	10	0	150	1.50	2.6320	-0.1195	×
90	0	10	0	150	2.00	2.7668	-0.2584	×
70	0	30	0	150	2.50	2.8096	-0.4154	×
70	0	30	0	150	3.00	2.8998	-0.5094	×
70	0	30	0	150	3.00	2.8998	-0.5094	×
70	0	30	0	150	3.00	2.8998	-0.5094	×
61	0	39	0	150	3.00	2.8624	-0.5325	×
70	0	30	0	150	3.60	2.9926	-0.6069	×
55	0	45	0	150	4.00	2.9823	-0.7057	×
50	0	50	0	150	4.26	2.9890	-0.7567	×
55	0	45	0	150	5.00	3.1046	-0.8366	×
90	0	10	0	150	6.00	3.3302	-0.8456	×
70	0	30	0	180	2.50	2.7683	-0.3402	×
58	0	42	0	180	3.00	2.8030	-0.4585	×
57	0	43	0	180	4.00	2.9399	-0.6061	×
46	0	54	0	180	4.92	2.9825	-0.7402	×

[0347]

[0348] [表4]

表 4								
试验条件								
组成 [质量%]				温度 [°C]	压力 [MPa] (绝对压)	log (组合物的 气相中的能够 发生歧化的制 冷剂的浓度) [log (mol/m ³)]	log (组合物 所含的制冷 剂整体的热 扩散率) [log (mm ² /s)]	结果
能够发生歧化的制冷剂		不发生歧化的制冷剂						
HFO- 1132 (E)	HFO- 1123	HFO- 1234yf	HFC- 32					
80	0	0	20	50	3.00	3.1247	-0.9551	×
70	0	0	30	100	3.50	2.9757	-0.6906	×
70	0	0	30	100	4.00	3.0537	-0.7804	×
70	0	0	30	150	3.00	2.8001	-0.4191	×
0	90	10	0	150	1.50	2.6209	-0.1843	○
0	70	30	0	150	2.50	2.7822	-0.4715	○
0	70	30	0	150	2.50	2.7822	-0.4715	○
0	50	50	0	150	5.34	3.0723	-0.9416	○
0	100	0	0	150	1.50	2.6530	-0.1652	×
0	90	10	0	150	2.50	2.8604	-0.4298	×
0	70	30	0	150	3.00	2.8717	-0.5641	×
0	75	25	0	150	3.48	2.9676	-0.6302	×
0	70	30	0	150	3.50	2.9492	-0.6447	×
0	70	30	0	150	4.00	3.0180	-0.7168	×
0	65	35	0	150	5.00	3.1150	-0.8567	×
0	65	35	0	150	5.00	3.1150	-0.8567	×
30	30	40	0	150	5.00	3.1090	-0.8396	○
30	30	40	0	130	4.00	3.0308	-0.7894	○
25	25	50	0	150	5.00	3.0566	-0.8717	×
25	25	50	0	150	3.00	2.7843	-0.5842	×
93	7	0	0	150	1.27	2.580517788	-0.023703104	×
80	20	0	0	150	1.35	2.607947373	-0.059550163	×

[0349]

[0350] [表5]

表 5

试验条件										
组成 [质量%]						温度 [°C]	压力 [MPa] (绝对压)	log (组合物的 气相中的能够 发生歧化的制 冷剂的浓度) [log(mol/m ³)]	log (组合物 所含的制冷 剂整体的热 扩散率) [log(mm ² /s)]	结果
能够发生歧化的制冷剂			不发生歧化的制冷剂							
HFO- 1132(E)	HFO- 1132a	HFO- 1243zf			R290					
93	7	0	0	0	0	150	1.27	2.5795	-0.0159	×
80	20	0	0	0	0	150	1.35	2.6052	-0.0372	×
93	0	7	0	0	0	150	1.27	2.5601	-0.0340	×
80	0	20	0	0	0	150	1.35	2.5438	-0.0899	○
85	0	0	15	0	0	150	1.27	2.5573	-0.0389	×
70	0	0	30	0	0	150	1.35	2.5540	-0.0917	○
93	0	0	0	7	0	150	1.27	2.5562	-0.0187	×
80	0	0	0	20	0	150	1.35	2.5320	-0.0448	○
93	0	0	0	0	7	150	1.27	2.5366	-0.0215	×
80	0	0	0	0	20	150	1.35	2.4766	-0.0534	○

[0351] [0352] 在表1~5中,将点火能量为30J时歧化反应得到抑制的条件标记为评价结果“○”,将发生歧化反应的条件标记为评价结果“×”。(7)表6的点火能量:500J

[0353] [表6]

表 6

试验条件										
组成 [质量%]				温度 [°C]	压力 [MPa] (绝对压)	log (组合物的 气相中的能够 发生歧化的制 冷剂的浓度) [log(mol/m ³)]	log (组合物 所含的制冷 剂整体的热 扩散率) [log(mm ² /s)]	结果		
能够发生歧化的制冷剂		不发生歧化的制冷剂								
HFO- 1132(E)	HFO- 1123	HFO- 1234yf	HFC- 32							
100	0	0	0	150	0.42	2.0866	0.4933	△		
40	0	60	0	150	5.00	3.0133	-0.8884	△		
35	0	65	0	150	5.00	2.9726	-0.9075	○		
30	0	70	0	150	5.00	2.9241	-0.9280	○		
25	0	75	0	150	5.00	2.8646	-0.9504	○		
20	0	80	0	150	5.00	2.7889	-0.9726	○		
0	40	60	0	150	5.00	2.9621	-0.9343	○		
0	100	0	0	150	1.00	2.4689	0.0220	△		
0	70	30	0	150	5.00	3.1639	-0.8430	△		

[0354] [0355] 在表6中,将点火能量为500J时歧化反应得到抑制的条件标记为评价结果“○”,表示歧化反应得到抑制的更优选的条件。在表6中,点火能量为500J时发生歧化反应的条件的的评价结果“△”,其处于点火能量为30J时歧化反应被抑制的条件的的评价结果“○”的范围内。点火能量为500J时发生歧化反应的条件的的评价结果“△”在本发明中是歧化反应得到抑制的可允许范围的条件,因此标记为“参考例”。

[0356] 根据结果, 设为y轴: 制冷剂整体的热扩散率以及x轴: 组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度, 将歧化反应得到抑制的条件(结果“○”)和发生歧化反应的条件(结果“×”)进行描点(图2), 由此能够如下述用近似式表示两者的边界。

[0357] (8) 结果考察

[0358] 根据结果能够评价如下, 将含有制冷剂的组合物用于例如空调系统时, 上述制冷剂含有HF0-1132(E)、HF0-1132a、HF0-1123等的能够发生歧化的制冷剂、以及HF0-1234yf、HFC-32、HF0-1243zf、三氟碘甲烷(CF₃I)、PFC-14、丙烷等的不发生歧化的制冷剂,

[0359] 将上述组合物的气相中的上述能够发生歧化的制冷剂的浓度(mol/m³)的常用对数(log)设为x, 将上述组合物所含的制冷剂整体(能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂的合计)的热扩散率(mm²/s)的常用对数(log)设为y时,

[0360] 在设想上述空调系统的点火能量为30J而运行时, 相对于由式: $y < -1.5761x + 3.9516$ 得到的直线,

[0361] 或者, 在设想上述空调系统的点火能量为500J而运行时, 相对于由式: $y < -1.4941x + 3.6044$ 得到的直线,

[0362] 通过在使能够发生歧化的制冷剂与不发生歧化的制冷剂相对于上述直线位于y轴方向上的负的一侧()的条件(是“○”所占区域, “绘制线的左下方”的区域)下运行, 由此在空调系统中, 制冷剂的“歧化得到抑制”。

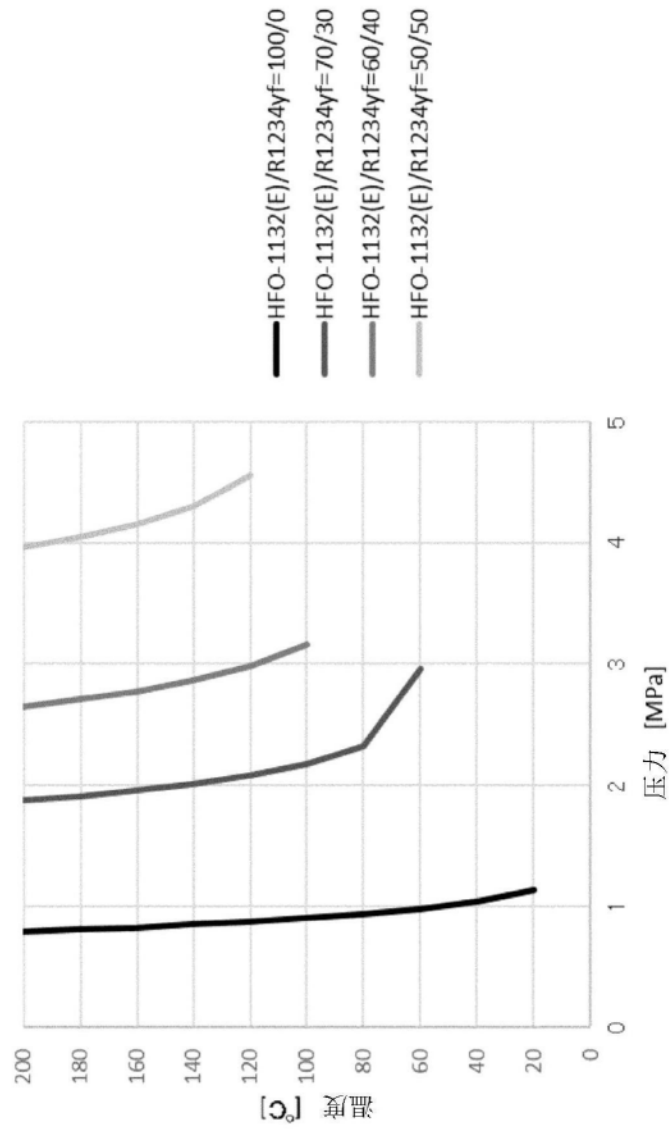


图1

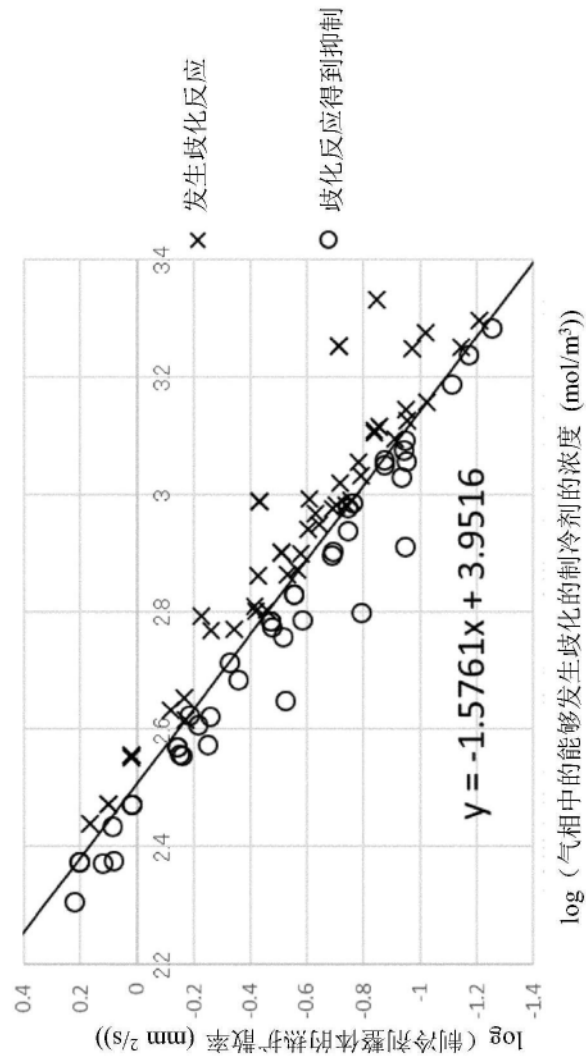


图2