[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C09K 5/04

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92113744.3

[45]授权公告日 1999 年 10 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1045983C

[22]申请日 92.12.3 [24]颁证日 99.8.14
[21]申请号 92113744.3
[30]优先权
[32]91.12.3 [33]US[31]801,800
[73]专利权人 美国环境保护署
地址 美国华盛顿
[72]发明人 C·L·盖奇 J·C·贝尔
J·A·雷吉斯特 N·D·史密斯
审查员 那 英

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 制冷剂组合物及其应用方法

[57]摘要

本发明公开了用作制冷剂的氢氟烃和氢氟醚共沸混合物,也公开了用作制冷剂 的氢氟丙烷和氢氟醚与氢氟烃、氢氟醚和烃的非共沸混合物。本发明也包括使 用上述制冷剂的制冷和加热方法。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1.一种主要由第一和第二组分组成的共沸组合物，所述共沸组合物选自：56％重量CF_3OCH_3与44％重量CF_2HCH_3的混合物，它在1个大气压下的沸点为－25℃；以及77％重量CF_3OCF_2H与23％重量环丙烷的混合物，它在1个大气压下的沸点为－59℃。

2.权利要求1的共沸组合物，其中，所述共沸组合物主要由56％重量CF_3OCH_3与44％重量CF_2HCH_3的混合物组成，它在1个大气压下的沸点为－25℃。

3.权利要求1的共沸组合物，其中，所述共沸组合物主要由77％重量CF_3OCF_2H与23％重量环丙烷的混合物组成，它在1个大气压下的沸点为－59℃。

4.一种制冷方法，它包括下列步骤

(a)将主要由两种组分组成的共沸组合物冷凝，所述共沸组合物选自：56％重量CF_3OCH_3与44％重量CF_2HCH_3的混合物，它在1个大气压下的沸点为－25℃；以及77％重量CF_3OCF_2H与23％重量环丙烷的混合物，它在1个大气压下的沸点为－59℃；

(b)在被冷却物邻近处蒸发所述组合物。

5.权利要求4的方法，其中，所述共沸组合物主要由56％重量CF_3OCH_3与44％重量CF_2HCH_3的混合物组成，它在1个大气压下的沸点为－25℃。

6.权利要求4的方法，其中，所述共沸组合物主要由77％重量CF_3OCF_2H与23％重量环丙烷的混合物组成，它在1个大气压下的沸点为－59℃。

7.一种加热方法，它包括下列步骤

(a)在被加热物的邻近处冷凝主要由两种组分组成的共沸组合物，所述共沸组合物选自：56％重量CF_3OCH_3与44％重量CF_2HCH_3的混合物，它在1个大气压下的沸点为－25℃；以及77％重量CF_3OCF_2H与23％重量环丙烷的混合物，它在1个大气压下的沸点为－59℃；和

(b)蒸发所述组合物。

8.权利要求7的方法，其中，所述共沸组合物主要由56％重量CF_3OCH_3与44％重量CF_2HCH_3的混合物组成，它在1个大气压下的沸点为－25℃。

9.权利要求7的方法，其中，所述共沸组合物主要由77％重量CF_3OCF_2H与23％重量环丙烷的混合物组成，它在1个大气压下的沸点为－59℃。

说　　明　　书

制冷剂组合物及其应用方法

本发明一般涉及制冷剂，特别是以含氢氟丙烷和氢氟醚的共沸和非共沸混合物以及烃为基础的制冷组合物。

最常用制冷剂为含氯氟代烃（ＣＦＣｓ）如ＣＦＣ—11，ＣＦＣ—12，ＣＦＣ—114和ＣＦＣ—115。这些化合物中存在的氯，一旦放入大气中，就会使地球上的臭氧层减少。由于其有害性，所以生产中不用ＣＦＣｓ。如在美国．按照美国参加的多边Montreal Protocol，已减少使用ＣＦＣｓ，该协议条款已经1990年的Clean Air Act立法。

研究一直集中在非氯代代用制冷剂上。理想制冷剂的物理性能包括低沸点，低或非燃烧性，高热稳定性，对周围其它化合物的高化学稳定性，低毒性和高能效。已建议采用的ＣＦＣｓ代用品包括氢氟醚（ＨＦＥｓ），可参见Eiseman，Jr。，ＵＳＰ　Ｎｏ。3362180；O'Neill et al。，ＵＳＰＮｏ。4961321；Powell ＵＳＰ　Ｎｏ。4559154；氢氟烃（ＨＦＣｓ），可参见walters，ＵＳＰ№。4157979；日本专利№。2272—186；ＨＦＥｓ和ＨＦＣｓ与ＣＦＣｓ和氢氯氟烃(ＨＣＦＣｓ)的共沸混合物，可参见Fellows et al。，ＵＳＰ№4948526；Murphy et al。，ＵＳＰ　№。4054036；Snider et al。，ＵＳＰ　№，3536627；Eiscman，Jr。，ＵＳＰ　№。3409555（当然1990

Clean Air Act 也禁止使用HCFCs）以及分离的共沸混合物可参见Eiseman，USP №. 3394878（三氟甲基甲基醚和三氟甲基五氟乙基醚的混合物）；Shankland et al.，USP №. 4978467（五氟乙烷和三氟甲烷的混合物）；Hutchmson，USP №. 3922228（二氟甲基三氟甲基醚和甲醚的混合物）。

这些代用制冷剂沸点范围广，但并不存在所有CFC和HCFC制冷剂的代用品。研究人员面临的问题包括这些制冷剂制造困难并且其中许多能效低。因此，总是需要满足特殊制冷要求的新制冷剂。而且，还相应需要优化新制冷剂性能的相应方法。

本发明包括用作制冷剂的两种组分共沸物，其第一成分为式$C_3F_nH_{(8-n)}$的氢氟丙烷，其中n为2，3，4，5，6或7，或式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的氢氟醚，其中n为2，3，4或5，而第二组分为式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的氢氟醚，其中n为2，3，4或5，式$C_xF_nH_{(2x+2-n)}$的氢氟烃，其中x为2或3，n为2，3，4，5，6或7，或含3，4或5碳原子的饱和或不饱和烃。优选的共沸混合物包括CF_3OCH_3和CF_2HCH_3，CF_3OCH_3和CF_2HCF_2H，$CF_3CF_2CH_3$和CF_3CFHCF_3，$CF_3CF_2CH_3$和CF_2HCF_2H，CF_3OCF_2H和环丙烷，CF_3CFH_2和CF_3OCH_3，以及CF_3OCF_2H和CF_3CFH_2。

本发明第二方面为制冷方法，其中将上述任何共沸制冷剂冷凝后在被冷却物体附近蒸发。另外，同一方法也用于加热冷凝的制冷剂附近的物体。请注意，加热和制冷两方法特点均可描述为被加热的第一

区冷凝制冷剂而传热，将制冷剂转入被冷却的第二区和在被冷却区域中蒸发制冷剂。

本发明还包括用作制冷剂的非共沸混合物，其中包括式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的醚，其中n为2，3，4或5，以及第二化合物，选自式$C_xF_nH_{(2x-n)}$的氢氟烃，其中x为1，2或3，n为2，3，4，5，6或7，式$C_2F_nE_{(6-n)}O$的氢氟醚，其中n为2，3，4或5和含3，4或5碳原子的饱和或不饱和烃。优选的醚包括CF_3OCH_3和CF_3OCF_2H，优选的第二化合物包括$CF_2HCF_2CFH_2$，$CF_3CH_2CF_2H$和CF_2H_2。

本发明另一方面为上述以氢氟醚为基础的非共沸物冷凝后在被冷却物体附近蒸发的方法，优选的方法中经逆流换热器向制冷却剂传热或从中取热，同样优选方法中共沸物在具有不同冷却温度要求的多台蒸发器中蒸发，而且同样优选的方法中应用组成转换，其中可根据操作要求而有效地应用相同混合物的不同组成。该方法还可用来加热冷凝制冷剂附近的物体。

本发明还包括非共沸组合物，其中包括式$C_3F_nH_{(8-n)}$的氢氟丙烷，其中n为2，3，4，5，6或7，以及第二化合物，选自式$C_xF_nH_{(2x+2-n)}$的氢氟烃，其中x为1，2或3，n为2，3，4，5，6或7，和含3，4或5碳原子的饱和或不饱和烃，优选非共沸混合物为$CF_2HCF_2CFH_2$和CF_2HCH_3，$CF_3CF_2CH_3$，$CF_3CH_2CF_2H$，CF_3CFHCF_3，CF_3CFH_2，CF_2H_2，环丙烷及C_3H_8的混合物；$CF_3CH_2CF_2H$和CF_2CFH_2，CF_2H_2，

CF_2H_2，CF_2HCH_3，环丙烷及C_3H_8的混合物；$CF_3CF_2CH_3$和CF_2H_2的混合物以及CF_3CFHCF_3和CF_2H_2的混合物。

本发明另一方面为这些以氢氟丙烷为基础的非共沸物冷凝后在被冷却物体或区域附近蒸发，其中，优选包括在逆流换热器中向制冷剂传热或从中取热的方法，另一优选方法是在具有不同温度要求的多台蒸发器中进行多步骤蒸发，同样优选方法中包括组成变换。该方法也可用来加热冷凝制冷剂附近的物体。

图1为用于分析非共沸混合物的Lorenz — Meutzner 制冷系统示意图。

本发明包括氢氟醚（HFE_S），氢氟烃（HFC_S）和烃（HC_S）混合组成的新型制冷混合物，其中包括共沸混合物和非共沸混合物。应注意到的是，称为“第一组分”的任何组分不必是混合物的最低沸点组分，这在本专业是众所周知的。

从热力学上理解，共沸物为多组分混合物，在相变过程中液体和蒸气组组分组成保持不变。结果使各成分在相变过程中不会相互分离，但仍为均匀混合物，因此可适用于许多制冷操作。共沸物仅在很小的组成质量比和温度范围内才表现为严格的恒沸点行为，但许多共沸物也在相当宽的组成率和温度范围内是基本恒沸点的，这常称为“类共沸物”。应注意到，本文所用“共沸物”指上述真正的共沸物和类共沸物。

本发明包括共沸组合物，其中包括HFE，HFC或烃组分。共沸物第一组分选自式$C_3F_nH_{(8-n)}$的氢氟丙烷，其中n为2，3，4，5，6或7和式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的氢氟醚，其

中n为2，3，4或5。共沸物第二组分选自式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的氢氟醚，其中n为2，3，4或5，式$C_xF_nH_{(2x+2-n)}$的氢氟烃，其中x为2或3，n为4，5，6或7和含3，4或5碳原子的饱和或不饱和烃。应注意到，第一和第二成分可均为HFEs或均为HFCs，第一组分和第二组分不是相同化合物。

本发明优选组成共沸物包括式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的氢氟醚（n为2，3，4或5）与式$C_xF_nH_{(2x+2-n)}$的氢氟烃（x为2或3，n为4，5，6或7）的混合物。第一类更优选的这类混合物为CF_3OCH_3与CF_2HCH_3的混合物，最优选的是CF_3OCH_3与CF_2HCH_3的质量组成比率为0.5：1至1.5：1，该共沸混合物在101.3kpa下沸点约—25℃。第二类更优选的组合物包括CF_3OCH_3和CF_2HCF_2H混合物的共沸物，最优选的是CF_3OCH_3与CF_2HCF_2H的质量组成比率为1：1至4：1。该最优选共沸混合物在101.3kPa下的沸点约—26℃。第三类更优选组成共沸物包括CF_3OCF_2H和CF_3CFH_2的混合物，最优选的是CF_3OCF_2H与CF_3CFH_2的质量成比率为2.5：1至4.5：1，该混合物在101.3kPa下的沸点约为—39℃。第四类更优选组成共沸物为CF_3CFH_2和CF_3OCH_3的混合物，最优选的是CF_3OCH_3与CF_3CFH_2之质量组成比率为1：1至8：1，该共沸混合物在101.3kPa下的沸点约为—27℃。

本发明还包括式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的氢氟醚（n为2，3，4，或5）与式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的氢氟醚（n为2，3，4或5）的混合物的优选的共沸物，应注意到的是这些氢氟醚并不是相

同的化合物。

本发明另一共沸物包括式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的氢氟醚（n为2，3，4或5）和含3，4或5碳饱和或不饱和烃的混合物，更优选为CF_3OCF_2H和环丙烷的混合物，最优选的是混合物中CF_3OCF_2H与环丙烷的质量组成比率为2。5：1至9：1，该最优选的共沸混合物101。3kPa下的沸点约为—59℃。

本发明另一共沸物为包括式$C_3F_nH_{(8-n)}$的氢氟丙烷（n为2，3，4，5，6或7）和式$C_xF_nH_{(2x+2-n)}$的氢氟烃（x为2或3，n为4，5，6或7）的混合物，更优选为$CF_3CF_2CH_3$和CF_3CHFCF_3的混合物，最优选的是$CF_3CF_2CH_3$与CF_3CFHCF_3的质量组成比率为0。25：1至1：1，该最优选共沸混合物在101。3kPa下沸点约为—20℃。另一更优选组成共沸物为$CF_3CF_2CH_3$和CF_2HCF_2H的混合物，最优选的是CF_2HCF_2H与$CF_3CF_2CH_3$的质量组成比率为0。6：1至2。5：1，该最优选共沸混合物在101。3kPa下的沸点约为—21℃。

本发明还包括含式$C_3F_nH_{(8-n)}$的氢氟丙烷（n为2，3，4，5，6或7）和含3，4或5碳原子的饱和或不饱和烃的共沸物。

上述共沸混合物中具体谈到的化合物的制备对制冷剂合成专业人员而言是已知的，只是$CF_3CF_2CH_3$例外，该化合物是在碱中将$CF_3CF_2CH_2OH$与对甲苯磺酰氯反应后将产物与$LiAlH_4$于85—90℃下反应而制得，反应收率为86%$CF_3CF_2CH_3$。

本发明还包括用上述共沸混合物作为制冷剂来冷却物体或区域的方法，其步骤包括将制冷剂冷凝后在被冷却物体附近蒸发制冷剂。该方法可在采用标准制冷循环的设备中进行，该设备中一般包括气态制冷剂压缩机，制冷剂冷凝器，液态制冷剂减压膨胀阀和制冷剂回到气相的蒸发器。蒸发器中的相变使制冷剂从周围吸热而达到使最临近区域冷却的效果。但应注意到，上述共沸制冷剂适用于目前应用已知CFC或HCFC的任何制冷操作。对标准制冷循环的改进包括除蒸发器和冷凝器而外还设一台或多台换热器。能应用该法的设备例子包括离心冷却器，家用冰箱／冷冻柜，汽车空调机，制冷运输车，热泵，超级市场冷食器和样品柜以及冷藏库等，但并不仅限于此。

上述方法当其冷凝的也用来加热共沸物附近的物体或区域。在冷凝步骤中，共沸物将热传给其周围区域，因此使最邻近处变热。如上所述，应注意的是该法的应用并不仅限于应用标准制冷循环的设备，事实上该法还可用于采用CFC或HCFC制冷剂的任何加热装置。

本发明还包括用作制冷剂的非共沸混合物，与具有单一沸点的共沸混合物相比，非共沸混合物具有得以挥发的沸程温度范围。非共沸物沸腾时，气体由两种组分混合物组成，但气相混合物各组分的质量组成比与液相不同。在沸腾早期，低沸点成分（LBC）挥发比例大于高沸点成分（HBC），结果使气相中LBC与HBC之比大于液相，而液相中LBC与HBC之比则转低。液体组成的这一变化使剩余液体沸点更高。随着液体的不断挥发，该方法就这样持续下去，使挥发温度随着液相中HBC比例不断增大而提高。因此，在沸腾后期，大量HBC得以沸腾，所以这种相变温度比初期沸腾时要高。

这种沸点范围或温度“滑移”的存在在制冷和加热应用中具有很

大的优越性，可参见Didion，The Role of Refrigerant Mixtures as Alternatives，Proceedings of ASHRAE CFC Technology Conference，Gaithersburg，MaryLand（1989），用以全面分析组成转变和逆流换热。温度滑移得以有效应用的系统之一例为包括对制冷剂逆流换热的系统。非共沸物的温度滑移可用来大幅度降低用纯制冷剂或共沸物的工艺中固有的恒温传热方法的不可逆性。非共沸物还特别适用于在不同温度下冷却不同区域的多台蒸发器系统和可应用组成转变的系统加热泵。

本发明包括含至少两种组分的非共沸混合物，其中第一种为式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的氢氟醚，其中n为2，3，4或5，而第二种为式$C_xF_nH_{(2x-n)}$的氢氟烃，其中x为1，2或3，而n为2，3，4，5，6或7，或含3，4或5碳的饱和或不饱和烃。

优选组成为式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的氢氟醚（n为2，3，4或5）和或$C_xF_nH_{(2x-n)}$的氢氟烃（x为1，2或3，而n为2，3，4，5，6或7）的混合物，特别优选的第一组分为CF_3OCH_3和CF_3OCF_2H，而第二组分为$CF_2HCF_2CFH_2$，$CF_3CH_2CF_2H$和CF_2H_2，而更特别优选的为CF_3OCH_3／$CF_2HCF_2CFH_2$混合物，最优选的是质量组成比率为1：1至2：1；CF_3OCH_3／$CF_3CH_2CF_2H$混合物，最优选的是组成比为1：1至2：1；CF_3OCH_3／CF_2H_2混合物，最优选的是其质量组成比率为0。5：1至1：1；CF_3OCF_2H／$CF_2HCF_2CFH_2$混合物，最优选的

是其质量组成比率为3：1至5：1以及CF_3OCF_2H／$CF_3CH_2CF_2H$混合物，最优选的是其质量组成比率为2：1至3：1。

其它优选组成包括式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的氢氟醚（n为2，3，4或5）和式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的另一氢氟醚（n为2，3，4或5）的混合物，应注意到的是第一和第二组成并不是相同的化合物，以及式$C_2F_nH_{(6-n)}O$的氢氟醚（n为2，3，4或5）和含3，4或5碳原子的饱和或不饱和烃的混合物。

这些以氢氟醚为基础的非共沸物各组分的制备对制冷剂合成专业人员而言是已知的，只是$CF_3CH_2CF_2H$例外。该化合物可将$CF_3CH=CF_2$与0.5%碳载Pd在500psi H_2存在下在100℃反应而制得，该反应收率大致为90%$CF_3CH_2CF_2H$。

本发明包括这些非共沸物作为制冷剂的冷却工艺，其中包括非共沸物制冷剂冷凝后在被冷却物体或区域附近让制冷剂蒸发。更优选为在逆流换热器中向制冷剂传热和从中取热的方法。另一优选方法中制冷剂经多步骤蒸发，其中每一步蒸发一部分制冷剂。同样优选的是应用组成转变的方法。更优选的是向制冷剂传热和从中取热并要求具有多种制冷温度的蒸前蒸发的方法。该方法的例子已示于例1，可参见Lorenz & Meutzner，On Application of Non-Azeotropic Two-Component Refrigerants 的 Domestic Refrigerators aud Home Freezers，Proceedings Fron He International Insritute of Refrigeration Convention，Moscow（1975）。

该系统包括单一压缩机，冷凝器和膨胀阀，但包括两台蒸发器。图1所示系统表示了两台换热器，一台在蒸发器之间，另一台在第二蒸发器和压缩机之间，必要时可选用其中一台或两台并用。在第一蒸发器中，与液体相比，含HBC／LBC高百分比的部分制冷剂在此蒸发，使蒸发器附近的区域或物体冷却。该混合物经过被加热的逆流换热器，其中由从冷凝器流入膨胀阀的冷凝的混合物加热。经加热，该混合物逆入第二台蒸发器，其中含较高百分比的HBC的剩余制冷剂在高于第一次蒸发的温度下挥发。因此，对周围物体的冷却也处在高于第一次蒸发达到的温度下。本专业人员可以看出，该方法优选点是可使用相同制冷剂混合物将两个区域冷却至不同的温度。作为例子，该方法可用于冷藏—冷冻组合机，其中低沸点组分在冷冻箱中蒸发，而高沸点组分在冷藏箱中蒸发。

该方法还用于加热冷凝制冷剂附近的物体，更优选的是在逆流换热器中向制冷剂传热和从中取热的方法。同样更优选的是应用组成变换和应用多台蒸发器的方法。热力泵特别适宜于该操作，因为其中要求既能冷却又能加热的制冷剂，因此具有相应大的温度滑移的非共沸物可提供加热所需体积容量和有效冷却所要求的高效率。

本发明还包括双组分非共沸物，其第一组分为式$C_3F_nH_{(8-n)}$的氢氟丙烷，其中n为2，3，4，5，6或7，其第二组分为式$C_xF_nH_{(2x+2-n)}$的氢氟烃，其中n为1，2或3，n为2，3，4，5，6或7，或含3，4或5碳原子的饱和或不饱和烃，优选为式$C_3F_nH_{(8-n)}$的氢氟丙烷（n为2，3，4，5，6或7）和式$C_xF_nH_{(2x+2-n)}$的氢氟烃（x为1，2或3，n为2，3，4，5，6或7）的混合物以及式

$C_3FnH_{(8-n)}$的氢氟丙烷（n为2，3，4，5，6或7）和含3，4或5碳原子的饱和或不饱和烃的混合物。特别优选的氢氟丙烷为$CF_2HCF_2CFH_2$，$CF_3CH_2CF_2H$，$CF_3CF_2CH_3$和CF_3CFHCF_3。特别优选的氢氟烃为CF_2HCH_3，$CF_3CF_2CH_3$，$CF_3CH_2CF_2H$，CF_3CFHCF_3，CF_3CFH_2和CF_2H_2，当然应当注意到，若用$CF_3CH_2CF_2H$，$CF_3CF_2CH_3$或CF_3CFHCF_3作第一组分，则不也用其作第二组分。特别优选烃为环丙烷和C_3H_8。更优选为$CF_2HCF_2CFH_2$和CF_2HCH_3，$CF_3CF_2CH_3$，$CF_3CH_2CF_2H$，CF_3CFHCF_3，CF_3CFH_2，CF_2H_2，环丙烷或C_3H_8的非共沸混合物；$CF_3CH_2CF_2H$和CF_3CFH_2，CF_2H_2，CF_2HCH_3，环丙烷或C_3H_8的非共沸混合物$CF_3CF_2CH_3$和CF_2H_2的非共沸混合物以及CF_3CFHCF_3和CF_2H_2的非共沸混合物。这些混合物的最优选的质量组成比列于表1。

本发明还包括用上述非共沸物冷却物体或区域的冷却方法，其步骤包括制冷剂冷凝后在被冷却物体附近让制冷剂蒸发。更优选为可进行多步蒸发或向制冷剂逆流传热和从中取热的方法的各实施方案。同样优选的是应用组成变换的方法。更优选的是该方法包括至少一个传热步骤，设于如上述Lorenz — Meutzner系统中制冷剂从冷凝器向膨胀阀流动和制冷剂从第一台蒸发器向第二台蒸发器流动的操作过程之间。

本发明详见于以下非限制性实例，其中“KPa”指千帕，“kJ”指千焦耳，“m”指米，温度为摄氏度，体积为$m^3/kg-mol$，偶极矩为debeyes，而压力为kPa。

实例1

说明用来预测共沸物存在的经验分析和计算机循环模拟

本发明共沸物可用计算机程序进行预测，程序中包括Carnahan—Starling — Desantis（CSD）状态方程（EOS），能预测混合物热力学性质的状态方程，可参见Application of a Hard Sphere Equation of State to Refrigerants and Refrigerant Mixtures，NBS Technical Note 1226，U。S。Department of Commerce，用以说明该模型的应用。对于纯净的化合物，CSD方程要求给定材料的经验数据以一套与温度有关的EOS参数输入，这些参数可使该化合物的压力一体积一温度关系很精确地经CSD EOS预测，其中EOS具有以下形式：

$$\frac{PV}{RT} = \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} = \frac{a}{RT(V+b)}$$

其中“P”为压力，“V”为体积，“R”为气体常数，“T”为温度，“y”＝b／4V，而“a”和“b”为与物料温度有关的参数，代表分子相互作用和分子体积。对于给定温度，“a”和“b”计算如下：

$$a = a_0 \exp(a_1 T + a_2 T^2)$$

$$b = b_0 + b_1 T + b_2 T^2$$

其中“a_0”，“a_1”，“a_2”，“b_0”，“b_1”和“b_2”为给定物料根据其热力学性质确定的常数。这些值对于大多数最常用

制冷材料是已知的；而未知的参数可计算，如表2所示。

对于混合物，CSD EOS要求另外输入与温度无关的“相互作用参数”，其中将混合物组分分子间的分子相互作用作成模型。对于本发明，12种已知制冷剂的偶极矩和分子体积的经验数据进行数学回归而形成计算相互作用参数的以下函数：

$$f_{12} = f_0 + f_1 (DP_1 - DP_2) + f_2 (DP_1 - DP_2)^2 + f_3 / V_1 V_2$$

其中“f_{12}”为混合物的相互作用参数，“DP_1”为LBC偶极矩，“DP_2”为HBC偶极矩，“V_1”为25℃时LBC分子体积，“V_2”为25℃时HBC分子体积。“f_0”，“f_1”，“f_2”和“f_3”为上述数学回归得到的常数，分别等于-0.010582，0.0198274，$0.0331645$1和0.000102909。将f_{12}的值代入以下方程，该方程确定了输入CSD EOS的适当“a”值：

$$a_{12} = (1 - f_{12})(a_{11} a_{22})^{1/2}$$

其中“a_{11}”和“a_{22}”代表各个别组分材料的“a”值。a_{12}值然后作为“a”输入CSD方程而对混合物进行热力学计算。

该方法结果是可以计算给定混合物的相互作用参数，其中仅以名单独组分的偶极矩和分子体积，这两者可不经试验而用各样品组分进行计算的量。然后将这些相互作用参数输入CSD EOS以对混合物进一步进行计算。

对于本发明，应用CDS方程确定混合物共沸组成的存在方法从

液体组成和混合物样品温度开始。同样需要说明的是，条件是液相和气相之间处于平衡状态。然后确定压力上下限以确定出现计算收敛的饱和压力。在收敛环的每一步（即对于每一压力估计），应用CSD EOS计算特定温度和压力估计值下的液体和气体体积。在每一混合物的气液相间化学热能相等时，可达到向饱和压力收敛。在气体组成与液体组成的配匹在0.1%内时，就可确定有共沸物存在。若液相和气相间不出现组成上的匹配时，则不存在共沸物。然后在所选温度下重复该方法。

在分析过程中，某些混合物在气压平衡下发明液相组成基本上等同（0.1%范围内）于气相组成。这一现象就表明有共沸混合物。

实例2

共沸混合物的质量组成比率

本发明的共沸混合物的质量组成比率是按实例1中所述方法计算的，表3叙述了在两种不同的温度下每一组成的近似比率，比率近似是因为预测的热力学数据可能不精确。

实例3

共沸混合物的热力学特性计算

将共沸物质的热力学特性通过用基于典型制冷循环的计算机模型与已知制冷剂进行比较，模型体系包括压缩机、冷凝器、膨胀阀和蒸发器。使用逆流换热器使离开蒸发器的制冷剂与离开冷凝器的制冷剂之间进行热交换，假定压缩机是百分之百等熵的，制冷剂设计在32℃于冷凝器中冷凝，并在其中继续冷却至27℃。制冷剂于—40℃进入蒸发器，并在其中过热至—35℃。离开蒸发器的制冷剂蒸气在逆流换热器中被进一步加热至28℃。与蒸发的制冷剂逆行的冷凝制

冷剂自冷凝器出口温度27℃被进一步冷却至在换热器总能量平衡中用制冷剂的液体和蒸气的热容量计算出来的温度。

将样品的热力学性质输入模型，根据CSD物态方程分析这一体系中各样品的性能，计算的制冷剂的体积冷却容量值、此体系的共沸物和已知制冷剂所要求的吸压力、压缩比（定义为制冷剂离开压缩机时的压力与进入压缩机时的压力比、特性系数（定义为蒸发器中的转换能量与由压缩机转换的能量比，其计算方法是模型预测的蒸发器中的热函变化除以模型预测的压缩机中热函变化）值均在实例4中叙述。

实例4

共沸混合物的热力学特性

典型制冷循环中本发明共沸混合物的热力学特性是按实例3所述进行计算的。每一化合物所要求的体积冷却容量、压力比率和特性系数均示于表4，表4也记载了已知的CFC制冷剂R—12的相同性能。从表4的值，特别是特性系数值，可明显看出，共沸混合物的性能是可与已知的CFC制冷剂比拟的。

实例5

醚基和氢氟丙烷基非共沸混合物的热力学性能计算

为测定醚基和氢氟丙烷基非共沸混合物的热力学特性，建立了图1中所示的Lortny — Meufyner体系模型以代表典型的制冷循环。进行模型试验，使用了CSD物态方程。模型体系指出，第二流体于—15℃进入低温蒸发器，于—20℃离开低温蒸发器，于2℃进入高温蒸发器，并于—2℃离开高温蒸发器。第二流体于32℃进入冷凝器，于40℃离开冷凝器。如在高温换热器上有10℃的对数

平均温度差一样，在低温换热器上假设有10℃的对数平均温差。假设压缩机的工作有55%的等熵效果。低温蒸发器与高温蒸发器的负荷比为1.0。

将醚基和氢氟丙烷基的非共沸混合物的热力学性能输入模型，用CSD物态方程计算的热力学性质预测体系中每一混合物的特性。将每一非共沸混合物的特性值与相同体系的已知制冷剂的特性进行比较。

实例6

醚基和氢氟丙烷基非共沸混合物的热力学性质

实例5所述的模型体系内的醚基和氢氟丙烷基非共沸混合物的热力学特性示于表5和表6。表中列出了压缩机的压力比、吸压力、制冷剂的体积冷却容量和上述非共沸混合物的特性系数，同时也列出了已知制冷剂R—12的预测特性。从表中所示的特性系数值可明显看出，所有的醚基和氢氟丙烷基非共沸混合物显示了与模型体系中的R—12相比拟的或更优越的特性。

上述各实例只是为了说明本发明，不能认为是对本发明的限制。本发明由所附的权利要求书所限定，包括其中的等同物。

表　1

以氢氟丙烷为基础的非共沸物优选质量组成比率

组分 1	组分 2	组分 1：组分 2 的质量组成比率
$CF_2HCF_2CH_3$	CF_2HCH_3	0.5:1 to 1:1
	$CF_3CF_2CH_3$	0.75:1 to 1.25:1
	$CH_3CH_2CF_2H$	0.33:1 to 0.75:1
	CF_3CFHCF_3	0.75:1 to 1.25:1
	CF_3CFH_2	0.5:1 to 1:1
	C_3H_6	0.5:1 to 1:1
	CF_2H_2	0.2:1 to 0.33:1
	C_3H_8	0.5:1 to 1:1
$CF_3CH_2CF_2H$	CF_3CFH_2	0.5:1 to 1:1
	C_3H_6	1:1 to 2:1
	CF_2H_2	0.33:1 to 0.5:1
	C_3H_8	0.75:1 to 1.25:1
	CF_2HCH_3	0.5:1 to 1.25:1
$CF_3CF_2CH_3$	CF_2H_2	0.75:1 to 1.25:1
CF_3CFCF_3	CF_2H_2	0.75:1 to 2:1

表 2

CSD状态方程参数

化合物	a_0	a_1	a_2
CF_3CFHCF_3	4.974321e+3	-2.533395e-3	-2.177726e-6
$CF_2HCF_2CFH_2$	8.510839e+3	-4.498621e-3	1.782586e-6
$CF_3CF_2CH_3$	6.380049e+3	-4.663384e-3	1.843722e-6
$CF_3CH_2CF_2H$	8.729749e+3	-5.020118e-3	2.332009e-6
CF_3OCF_2H	3.112309e+3	-1.323961e-3	-4.487269e-6
CF_3OCH_3	3.039967e+3	-1.254090e-3	-3.718424e-6

表 2

CSD状态方程参数

化合物	b_0	b_1	b_2
CF_3CFHCF_3	2.05114e-1	-2.274395e-4	-1.455371e-7
$CF_2HCF_2CFH_2$	2.343665e-1	-4.192604e-4	2.416012e-7
$CF_3CF_2CH_3$	2.216142e-1	-4,094399e-4	2.210597e-7
$CF_3CH_2CF_2H$	2.358726e-1	-4.540089e-4	2.967103e-7
CF_3OCF_2H	1,578207e+1	-1.234799e-4	-2.510972e-7
CF_3OCH_3	1.309991e-1	-2.421642e-5	-3.156926e-7

表　3

共沸混合物的质量组成比率

共沸混合物	质量组成比率	温　度	t_{12}
CF_3OCH_3/CF_3HCH_3	56/44	-40°C	0.0067
	44/56	20°C	
CF_3OCH_3/CF_2HCF_2H	60/40	-40°C	0.0592
	56/44	20°C	
$CF_3CF_2CH_3/CF_3CFHCF_3$	23/77	-40°C	0.0092
	30/70	20°C	
$CF_2HCF_2H/CF_3CF_2CH_3$	53/47	-40°C	0.0145
	68/32	20°C	
CF_3OCF_2H/C_3H_6	77/23	-40°C	0.120
	79/21	20°C	
CF_3CFH_2/CF_3OCH_3	66/34	-40°C	0.0174
	84/16	-20°C	
CF_3OCF_2H/CF_3CFH_2	81/19	-40°C	0.0681
	76/24	20°C	

表 4

共沸混合物特性数据

冷凝温度＝32℃

共沸混合物	组 成	蒸发器温度 (℃)	特性系数	体积容量 (kj/m³)	吸压力 (KPa)	压力比率
CF_3CFH_2/CF_3OCH_3	68/32	-20	4.118	1062	136	5.98
		0	7.690	2353	295	2.75
CF_3OCH_3/CF_2HCH_3	54/46	-20	4.116	993	126	5.91
		0	7.702	2186	272	2.73
CF_3OCH_3/CF_2HCF_2H	59/41	-20	4.143	1059	137	5.81
		0	7.719	2314	294	2.71
$CF_3CF_2CH_3/CF_3CFHCF_3$	30/70	-20	4.260	775	99	6.00
		0	7.881	1722	215	2.75
CF_3OCF_2H/CF_3CFH_2	79/21	-20	4.101	1546	223	5.12
		0	7.584	3198	451	2.53
$CF_2HCF_2H/CF_3CF_2CH_3$	60/40	20	4.185	858	107	6.16
		0	7.796	1927	236	2.79
CF_3OCF_2H/C_5H_8	78/22	-20	4.028	1878	292	4.60
		0	7.471	3710	563	2.39
R-12	100	-20	4.079	3093	151	5.21
		0	7.642	2278	308	2.55

表 4

共沸混合物特性数据

冷凝温度= 4 3 ℃						
CF_3CFH_2/CF_3OCH_3	68/32	-20	3.208	972	136	8.05
		0	5.406	2151	296	3.70
CF_3OCH_3/CF_2HCH_3	54/46	-20	3.231	919	126	7.95
		0	5.454	2020	272	3.68
CF_3OCH_3/CF_2HCF_2H	60/40	-20	3.223	968	137	7.79
		0	5.421	2113	294	3.63
$CF_3CF_2CH_3/CF_3CFHCF_3$	30/70	-20	3.250	689	99	8.06
		0	5.430	1529	215	3.70
CF_3OCF_2H/CF_3CFH_2	79/21	-20	3.126	1382	223	6.75
		0	5.217	2850	451	3.34
$CF_2HCF_2H/CF_3CF_2CH_3$	60/40	-20	3.255	781	107	8.32
		0	5.471	1753	236	3.77
CF_3OCF_2H/C_3H_6	75/25	-20	3.093	1695	292	5.96
		0	5.173	3340	563	3.09
R-12	100	-20	3.198	1010	151	6.86
		0	5.406	2104	308	3.35

表　5

醚基非共沸物的特性数据

非共沸物	特性系数	体积容量（kj／m^3）	吸压力（KPa）	压力比
CF_3OCH_3/ $CF_2HCF_2CFH_2$	1.484	450	62	12.1
CF_3OCH_3/ $CF_3CH_2CF_2H$	1.428	402	55	13.2
CF_3OCF_2H/ $CF_2HCF_2CFH_2$	1.422	657	103	10.6
CF_2H_2/ CF_3OCH_3	1.397	1395	227	8.7
CF_3OCF_2H/ $CF_3CH_2CF_2H$	1.380	562	86	11.8
R-12	1.316	747	127	9.3

表 6

氢氟丙烷基非共沸物特性数据

非共沸物	特性系数	体积容量 (kj/m³)	吸压力 (KPa)	压力比
C_3H_6/ $CF_2HCF_2CFH_2$	1.615	841	124	8.2
CF_2HCH_3/ $CF_2HCF_2CFH_2$	1.562	509	66	11.5
C_3H_6/ $CF_3CH_2CF_2H$	1.552	824	123	8.6
CF_3CFH_2/ $CF_2HCF_2CFH_2$	1.531	541	74	11.5
CF_2H_2/ $CF_3CH_2CF_2H$	1.525	1689	251	8.1
CF_2HCH_3/ $CF_3CH_2CF_2H$	1.502	446	58	12.7
C_3H_8/ $CF_2HCF_2CFH_2$	1.480	993	168	7.8
CF_2H_2/ $CF_2HCF_2CFH_2$	1.480	1885	293	7.7
CF_3CFH_2/ $CF_3CH_2CF_2H$	1.455	453	61	13.3
C_3H_8/ $CF_3CH_2CF_2H$	1.453	982	168	7.9
CF_2H_2/ $CF_3CF_2CH_3$	1.379	1589	274	8.0
$CF_3CF_2CH_3$/ $CF_2HC_2CFH_2$	1.362	217	29	17.0
CF_2H_2/ CF_3CFHCF_3	1.351	1504	269	8.1
$CF_3CH_2CF_2H$/ $CF_2HCF_2CFH_2$	1.340	100	12	23.4
CF_3CFHCF_3/ $CF_2HCF_2CFH_2$	1.337	209	28	17.9

说　明　书　附　图

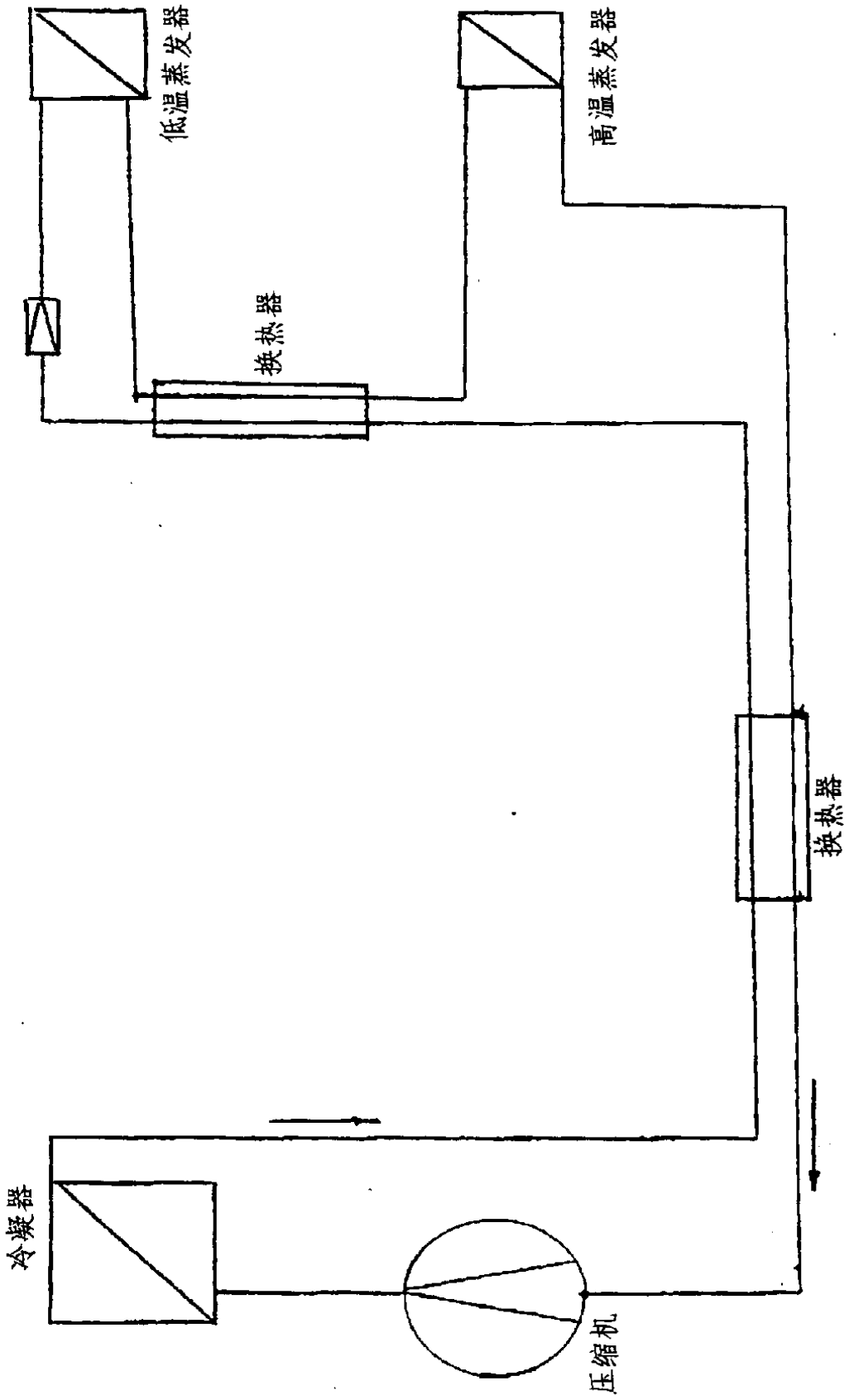


图 1