[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C09K 5/04

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96199139.9

[45]授权公告日 2002 年 12 月 11 日

[11]授权公告号 CN 1095866C

[22]申请日 1996.10.21 [21]申请号 96199139.9
[30]优先权
[32]1995.11.1 [33]GB [31]9522377.2
[86]国际申请 PCT/GB96/02574 1996.10.21
[87]国际公布 WO97/16501 英 1997.5.9
[85]进入国家阶段日期 1998.6.19
[73]专利权人 英尼奥斯弗罗控股有限公司
地址 英国汉普郡
[72]发明人 J·D·莫里森
审查员 那 英

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 马崇德 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54]发明名称 制冷剂组合物

[57]摘要

一种类共沸组合物,它含有:(A)1,1,1,2-四氟乙烷和(B)正戊烷。还记载了含有这种类共沸组合物的热传导装置。

ISSN1008-4274

1. 一种类共沸组合物，其特征在于在－40～＋45℃的温度和 0.5×10^5 N/m^2～12×10^5 N/m^2 的压力下具有类共沸性质，并且含 97.0～99.8 重量%的 1,1,1,2-四氟乙烷和 0.2～3.0 重量%的正戊烷。
2. 权利要求 1 的类共沸组合物，其中含有 97.2 重量%的 1,1,1,2-四氟乙烷和 2.8 重量%的正戊烷。
3. 权利要求 1 的类共沸组合物，其中含有 97.0 重量%的 1,1,1,2-四氟乙烷和 3.0 重量%的正戊烷。
4. 一种提供冷却的方法，其中包括冷凝权利要求 1 到 3 中任意一个所说的组合物，之后将其蒸发，与要冷却的热传导流体进行热交换。
5. 权利要求 4 的方法，其中冷却是在汽车空调体系或者家用制冷体系中提供。
6. 一种热传导装置，其中包括蒸发器，冷凝器，压缩器和膨胀装置，其中含有权利要求 1 到 3 中任意一个所说的类共沸组合物。
7. 权利要求 6 的热传导装置，其中该装置是一种空调体系或者制冷体系。
8. 权利要求 6 的热传导装置，其中该装置是一种汽车空调体系或者家用制冷体系。
9. 权利要求 1 到 3 中任意一个所说的类共沸组合物作为制冷剂二氯二氟甲烷的替代物在制冷方法中的用途，其中包括冷凝该类共沸制冷剂组合物，之后将其蒸发，与要冷却的热传导流体进行热交换。
10. 权利要求 1 到 3 中任意一个所说的类共沸组合物作为二氯二氟甲烷和 1,1-二氟乙烷混合物制冷剂的替代物在制冷方法中的用途，其中包括冷凝该类共沸制冷剂组合物，之后将其蒸发，与要冷却的热传导流体进行热交换。

制冷剂组合物

本发明涉及制冷剂组合物，并涉及这种组合物在热传导装置，如冷冻和空调系统中的应用．特别是本发明涉及可用于目前采用二氯二氟甲烷（制冷剂R－12）的汽车空调和冷冻用途的制冷剂组合物．

机械压缩类型，如冷冻器、冷却器、热泵和空调系统的热传导装置是已知的．在这些装置中，具有合适沸点的制冷液在低压下蒸发，从周围的热传导流体中获得热量．接着将生成的蒸汽压缩并通入冷凝器，在此其被冷凝并将热量释放给另一种热传导流体．冷凝物再通过膨胀阀返回到蒸发器以完成一个循环．压缩蒸汽和输送液体所需的机械能可以由电机或者内燃机来提供．

除了具有合适的沸点和蒸发的高潜热之外，制冷剂优选具有的性质还包括低毒性、无可燃性、无腐蚀性、稳定性高并且没有难闻的气味．

迄今为止，热传导装置趋于采用全部和部分卤化的含氯氟烃制冷剂，如三氯氟甲烷（制冷剂R－11）、二氯二氟甲烷（制冷剂R－12）、氯二氟甲烷（制冷剂R－22）和氯二氟甲烷和氯五氟乙烷（制冷剂R－115）的共沸混合物；这些共沸物是制冷剂R－502．特别是制冷剂R－12被发现可广泛用于汽车空调和家用制冷体系．

但是，全部和部分卤化的含氯氟烃被认为会破坏地球的保护性臭氧层，结果它的使用和生产受到国际上的一致限制．

当本发明涉及的这类热传导装置基本上是密封体系时，由于在该设备的操作过程中或者在维修过程中的泄漏，制冷剂可能会流失到空气中．因此用不消耗或者很少消耗臭氧的物质来代替全部和部分卤化的含氯氟烃制冷剂是重要的．

现已开始替换一些目前使用的含氯氟烃制冷剂．这些替代的制冷剂包括选择性的氢氟烃，即在其结构中只含有碳、氢和氟原子的化合物．因此制冷剂R－12通常用1,1,1,2－四氟乙烷（R－134a）来代替．

在热传导装置中，制冷剂构成还含有润滑剂的工作流体组合物的一部分．这种润滑剂与制冷剂一起沿着该装置的周围循环并对压缩机进行

持续润滑．除了在存在制冷剂时具有良好的润滑性之外，润滑剂所需的性质还包括良好的水解稳定性和良好的热稳定性。而且，为了使润滑剂返回到压缩机，润滑剂应与制冷剂互容，这实际上是指润滑剂和制冷剂应该具有一定的互溶性，就是说润滑剂和制冷剂应该至少部分地互溶．

目前，热传导装置趋于采用矿物油作为润滑剂．含氯氟烃与矿物油良好的可溶性使得矿物油可与含氯氟烃一起沿着热传导装置循环，这反过来确保了有效地润滑压缩机．但是不利的是这种替代制冷剂具有与目前采用的含氯氟烃不同的溶解性的特性，其不足以溶解在矿物油中以使后者可用作润滑剂。

因此，在工业上替换这种含氯氟烃的制冷剂是很困难的，这是因为不仅存在寻找消耗少的或者不消耗臭氧的可行替代制冷剂的问题，而且，在许多情况下，还存在开发具有与替代制冷剂相容的润滑剂的问题．

本发明提供一种制冷剂组合物，它含有一种具有零臭氧消耗的化合物的混合物，该混合物在目前采用制冷剂R－12的汽车空调和制冷应用中可以与矿物油或烷基苯类润滑剂一起使用．

本发明提供一种含有1,1,1,2－四氟乙烷（R－134a）和正戊烷的类共沸组合物，它可用于热传导装置，如汽车空调和家用制冷体系．

本发明还提供了一种热传导装置，如制冷或空调体系，它包括蒸发器、冷却器、压缩器和膨胀阀，其中它含有一种含有1,1,1,2－四氟乙烷和正戊烷的类共沸制冷剂组合物．本发明的这种组合物可特别用于家用制冷体系和汽车空调体系。

本发明的类共沸组合物含有1,1,1,2－四氟乙烷和正戊烷．正戊烷能够溶解于矿物油或烷基苯润滑剂中，而这种性质使得本发明的这种组合物可沿着热传导装置的周围输送这类润滑剂并返回到压缩机．结果，采用本发明的组合物作为制冷剂的热传导装置可以采用以矿物油或者烷基苯为主要成分的廉价润滑剂来润滑压缩机．

术语共沸在制冷领域中是已知的，它是指含有两个或几个组分、具有恒定沸腾性质并且通过沸腾或者蒸发不会分馏或分离成其构成组分的组合物．因此，当采用共沸制冷剂时，在制冷循环过程中相遇的液体和蒸汽具有相同或者基本上相同的组分．在此所说的术语类共沸物是指其

性质类似于真正的共沸物的组合，表现为具有恒定沸腾或者基本上恒定沸腾的性质并且通过沸腾不会有任何较大程度的分馏．因此，采用类共沸组合物，在制冷循环过程中相遇的液体和蒸汽相也趋于具有相似的组成．

本发明的类共沸组合物优选地含有95.0～99.9重量％的1,1,1,2－四氟乙烷和0.1～5.0重量％的正戊烷．特别优选的组合物含有97.0～99.8重量％的1,1,1,2－四氟乙烷和0.2～3.0重量％的正戊烷，它在汽车空调和家用制冷体系中一般所具有的温度和压力下具有类共沸性质，即温度为－40～＋45℃，压力为0.5－12巴（$0.5\times10^5N/m^2$～$12\times10^5N/m^2$）．

本发明的类共沸组合物可用于在热传导装置，如汽车空调和家用制冷体系中通过一种方法来提供冷却，该方法包括冷凝该组合物，之后将其蒸发，与要冷却的热传导流体，如空气或水进行热交换．本发明的类共沸组合物可特别用于替代制冷剂R－12．本发明的组合物也可被用于代替制冷剂R－500，制冷剂R－500是制冷剂R－12和1，1－二氟乙烷（R－152a）以特定比例的混合物．

参考下面的实施例来说明本发明，但是其不限定本发明．

实施例1

对1,1,1,2－四氟乙烷（此后称为R－134a）和正戊烷进行热力学研究，来检测是否存在其类共沸混合物．首先测定含有各种含量的R－134a和正戊烷的一系列组合物的蒸汽/液体平衡（VLE）性质．接着采用该测定的VLE数值与纯TR－134a和纯正戊烷的已知性质一起来得到与这些测定的VLE数据相应的R－134a/正戊烷混合物的改进的Huron-Vidal(MHV-2)状态方程，以确定与该混合物理想状态的偏离状态有关的各种相互作用的参数．产生的状态方程可用于更确切地确定从－20到＋30℃的多种不同温度下任何R－134a和正戊烷的类共沸混合物的存在情况和组成．这是通过在待测定的每个温度下改变R－134a/正戊烷混合物的蒸汽压和组成，直至实现液体和蒸汽的组成基本上相同而达到的．结果列于表1．对于表1所说的每个温度来说，记录产生基本上相同液体和蒸汽组成（即以摩尔％计的第一位小数）的R－134a/正戊烷混合物的蒸汽压和组成．

表1

温度（℃）	压力（巴）	R-134a/正戊烷混合物的组成	
		摩尔%	重量%
-20.00	1.36	96.1/3.9	97.2/2.8
0.00	2.96	96.7/3.3	97.6/2.4
20.00	5.70	98.4/1.6	98.9/1.1
30.00	7.66	99.6/0.4	99.7/0.3