



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102695771 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201080051750. 1

(22) 申请日 2010. 09. 15

(30) 优先权数据

61/242875 2009. 09. 16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/048944 2010. 09. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/034929 EN 2011. 03. 24

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 K·孔托马里斯 J. 休斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

C09K 5/04(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2008134061 A2, 2008. 11. 06, 表 14.

审查员 封志强

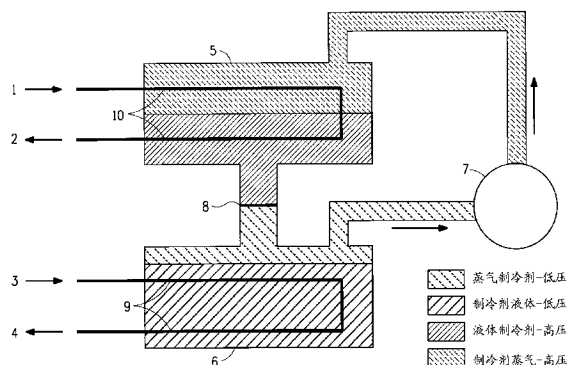
权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

包含顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和反式-1,2-二氯乙烯的组合物、装有所述组合物的设备以及在所述设备中制冷的方法

(57) 摘要

本文公开了空调或制冷设备,并且具体地讲公开了装有组合物的冷却器设备,所述组合物包含1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和1,2-二氯乙烯,其中所述1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯为顺式异构体或主要为顺式异构体,并且其中所述1,2-二氯乙烯为反式异构体或主要为反式异构体。这些冷却器可为采用离心式压缩机的溢流式蒸发器或直接膨胀式蒸发器。本文还公开了制冷方法,所述方法包括在待冷却主体附近蒸发包含顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和反式-1,2-二氯乙烯的组合物。本文还公开了包含顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和反式-1,2-二氯乙烯的组合物,其中所述顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯以50重量%至约60重量%存在。



1. 装有组合物的冷却器设备, 所述组合物由顺式 -1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯和反式 -1, 2- 二氯乙烯组成, 其中所述冷却器包括离心式压缩机并且适于与 HCFC-123 一起运行, 并且其中所述组合物由 67 重量%至 87 重量%的顺式 -1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯和 33 重量%至 13 重量%的反式 -1, 2- 二氯乙烯组成。

2. 权利要求 1 的冷却器设备, 其中所述冷却器为溢流式蒸发冷却器。

3. 权利要求 1 的冷却器设备, 其中所述冷却器为直接膨胀式冷却器。

4. 用于在冷却器中制冷的方法, 包括在待冷却主体附近的蒸发器中蒸发由顺式 -1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯和反式 -1, 2- 二氯乙烯组成的组合物, 从而制冷, 其中所述制冷是通过具有离心式压缩机的冷却器产生的, 并且所述冷却器适于与 HCFC-123 一起运行, 并且其中所述组合物由 67 重量%至 87 重量%的顺式 -1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯和 33 重量%至 13 重量%的反式 -1, 2- 二氯乙烯组成。

5. 权利要求 4 的方法, 还包括使冷却介质通过所述蒸发器的步骤, 其中所述蒸发步骤使所述冷却介质冷却, 并且将离开所述蒸发器的冷却介质传送至所述待冷却主体。

6. 用于在冷却器中替代 HCFC-123 或 CFC-11 制冷剂的方法, 所述方法包括向所述冷却器提供由顺式 -1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯和反式 -1, 2- 二氯乙烯组成的组合物以替代所述制冷剂, 其中所述冷却器包括离心式压缩机, 并且其中所述组合物由 67 重量%至 87 重量%的顺式 -1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯和 33 重量%至 13 重量%的反式 -1, 2- 二氯乙烯组成。

7. 权利要求 6 的方法, 其中所述离心式压缩机具有叶轮, 并且所述方法还包括提高所述叶轮的转速。

8. 权利要求 6 的方法, 其中所述离心式压缩机具有叶轮, 并且所述方法还包括用更大直径的叶轮替代所述压缩机叶轮。

包含顺式 -1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯和反式 -1,2- 二氯乙烯的组合物、装有所述组合物的设备以及在所述设备中制冷的的方法

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本公开涉及用于空调或制冷设备中的制冷剂领域。具体地讲,本公开涉及用于空调或制冷设备(尤其是冷却器,包括溢流式蒸发冷却器或直接膨胀式冷却器)中的制冷剂。

背景技术

[0003] 一直在寻求对环境即使有也是极小影响的可用于多种应用的工作流体。用作氯氟烃(CFC)工作流体替代物的氢氯氟烃(HCFC)和氢氟烃(HFC)工作流体具有较低或没有臭氧损耗潜势(ODP),但已发现其有助于全球变暖。此外,由于具有 ODP, HCFC 最终将达到蒙特利尔协议书所规定的逐步淘汰最后期限。随着各种法规基于全球变暖潜势而迅速生效,即使是具有零 ODP 的 HFC,也将成为环境不可接受的工作流体。

[0004] 因此,寻求目前用作制冷剂、热传递流体、清洁溶剂、气溶胶推进剂、泡沫发泡剂和灭火剂或抑燃剂的 CFC、HCFC 和 HFC 的替代物。

[0005] 为了可在现有设备中用作直接替代物,替代物必须具有与设备设计使用的原工作流体相近或相符的特性。期望发现可提供平衡性能的组合物,该组合物能够替代现有制冷剂,并且还可用作设计用于相似应用的新型设备中的制冷剂。

[0006] 在寻找 2,2- 二氯 -1,1,1- 三氟乙烷(HCFC-123)和三氯氟甲烷(CFC-11)的替代物时,具体地讲在冷却器应用中,期望考虑不饱和氟烃。不饱和氟烃具有零 ODP 和比目前使用的现有制冷剂显著较低的 GWP。

[0007] 发明概述

[0008] 已发现,包含顺式 -1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯和反式 -1,2- 二氯乙烯的组合物在所需参数内(是指良好的能量效率和冷却容量)提供冷却效果,并且具有低 GWP 和低 ODP。此外,这些组合物的一些实施方案可被配制成共沸和类共沸组合物,这为在冷却器中的使用提供了优点。此外已发现,这些组合物的一些实施方案是不易燃的,这通常是制冷和空调工业内的要求。

[0009] 因此,根据本发明的一个实施方案,本文公开了空调或制冷设备,并且具体地讲公开了装有组合物的冷却器设备,所述组合物包含 1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯和 1,2- 二氯乙烯,其中所述 1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯为顺式异构体或主要为顺式异构体,并且其中所述 1,2- 二氯乙烯为反式异构体或主要为反式异构体。

[0010] 在另一个实施方案中公开了制冷的的方法,所述方法包括在待冷却主体附近的蒸发器中蒸发包含顺式 -1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯和反式 -1,2- 二氯乙烯的组合物,从而制冷。当在冷却器中制冷时,使冷却介质通过蒸发器,从而冷却所述冷却介质,并且使所述冷却介质从蒸发器环流至待冷却主体附近。尤其值得注意的是冷却器,其中在离心式压缩机

中压缩蒸气组合物。

[0011] 在另一个实施方案中,公开了在冷却器中替代 HCFC-123 或 CFC-11 制冷剂的方法,所述方法包括向所述冷却器提供包含 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和 1,2-二氯乙烯的组合物以替代所述制冷剂,其中所述 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯为顺式异构体或主要为顺式异构体,并且其中所述 1,2-二氯乙烯为反式异构体或主要为反式异构体。所述冷却器可包含离心式压缩机。

[0012] 在另一个实施方案中,公开了基本上由 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和 1,2-二氯乙烯组成的不易燃组合物,其中所述 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯基本上为顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯,其中所述 1,2-二氯乙烯基本上为反式-1,2-二氯乙烯,并且基于所述 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和 1,2-二氯乙烯的总重量计,其中所述顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的含量为 50 重量%至约 60 重量%。

[0013] 附图简述

[0014] 图 1 为溢流式蒸发冷却器的一个实施方案的示意图,所述溢流式蒸发冷却器使用包含顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和反式-1,2-二氯乙烯的组合物。

[0015] 图 2 为直接膨胀式冷却器的一个实施方案的示意图,所述直接膨胀式冷却器使用包含顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和反式-1,2-二氯乙烯的组合物。

[0016] 优选实施方案详述

[0017] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0018] 全球变暖潜势 (GWP) 是由大气排放一千克具体温室气体与排放一千克二氧化碳相比而得的评估相对全球变暖影响的指数。计算不同时间范围的 GWP,显示指定气体的大气寿命效应。100 年时间范围的 GWP 通常是参考值。

[0019] “The Scientific Assessment of Ozone Depletion,2002, A report of the World Meteorological Association’s Global Ozone Research and Monitoring Project”第 1.4.4 部分,第 1.28 至 1.31 页(参见该部分的第一段)中定义了臭氧损耗潜势 (ODP)。ODP 代表一种化合物相对于同质量的三氯氟甲烷 (CFC-11) 在平流层中导致的臭氧消耗程度。

[0020] 制冷量(有时被称为冷却容量)是定义蒸发器中制冷剂焓变/磅循环制冷剂的术语,或是定义被蒸发器中制冷剂移除的热量/单位体积离开蒸发器的制冷剂蒸气的术语(体积容量)。制冷量是制冷剂或热传递组合物制冷能力的量度。因此,体积容量越高,产生的冷却效果就越大。冷却速率是指每单位时间内被蒸发器内制冷剂移除的热量。

[0021] 性能系数 (COP) 是移除的热量与运转循环所需的能量输入的比值。COP 越高,能量效率越高。COP 与能量效率比率 (EER) 直接相关,所述能量效率比率为制冷设备或空调设备在一组具体内温和外温下的效率等级。

[0022] 如本文所用,热传递系统可为冷藏机、空调系统、空调、热泵、冷却器等使用热传递组合物的任何制冷系统。

[0023] 如本文所用,热传递组合物、热传递流体或冷却介质包括用于从热源载热至散热器或从冷却器送冷至待冷却主体的组合物。

[0024] 如本文所用,制冷剂包含用作循环中热传递组合物的化合物或化合物的混合物,其中所述组合物经历反复循环的从液体到蒸气再回至液体的相变。

[0025] 使用术语易燃性来表示组合物点燃和 / 或蔓延火焰的能力。对制冷剂和其他热传递组合物而言, 易燃下限 (“LFL”) 是指在 ASTM(American Society of Testing and Materials)E681-2001 中规定的测试条件下能够通过所述组合物和空气的均匀混合物使火焰蔓延的空气中热传递组合物最小浓度。易燃上限 (“UFL”) 是指根据 ASTM E-681 测定能够通过所述组合物与空气的均匀混合物使火焰蔓延的空气中热传递组合物的最大浓度。随着包含易燃和不易燃组分的混合物中不易燃组分含量的增加, LFL 和 UFL 彼此接近。当混合物中的不易燃组分的含量达到临界值时, 混合物的 LFL 和 UFL 变得相等。包含比临界值更多的不易燃组分的组合物是不易燃的。就单一组分制冷剂或共沸制冷剂混合物而言, 组成在裂漏期间不会改变, 因此裂漏期间的组成变化不是确定易燃性的考虑因素。对许多制冷和空调应用而言, 需要制冷剂或工作流体不易燃。

[0026] 共沸组合物是两种或更多种不同组分的混合物。当在给定压力下为液体形式时, 所述混合物将在基本上恒定的温度下沸腾, 所述温度可以高于或低于单独组分的沸腾温度, 并且将提供基本上与经历沸腾的整个液体组成相同的蒸气组成。(参见例如 M.F.Doherty 和 M.F.Malone 的 “Conceptual Design of Distillation Systems”, McGraw-Hill(New York), 2001, 185-186, 351-359)。

[0027] 因此, 共沸组合物的基本特征是: 在给定压力下, 液体组合物的沸点是固定的, 并且沸腾组合物上方的蒸气组成基本上就是整个沸腾液体组合物的组成 (即, 未发生液体组合物组分的分馏)。认识到, 当共沸组合物在不同压力下经历沸腾时, 共沸组合物中每种组分的沸点和重量百分比均可变化。因此, 特征在于在特定压力下具有固定的沸点的共沸组合物可从以下几方面进行定义: 存在于组分之间的独特关系、或所述组分的组成范围、或所述组合物中每种组分的精确重量百分比。

[0028] 如本文所用, 类共沸组合物是指行为类似共沸组合物的组合物 (即沸腾或蒸发时具有恒沸特性或无分馏趋势)。因此, 在沸腾或蒸发期间, 如果蒸气和液体组成发生一些变化, 则也仅发生最小程度或可忽略程度的变化。这与非类共沸组合物形成对比, 在所述非类共沸组合物中, 蒸气和液体组成在沸腾或蒸发期间发生显著程度的变化。

[0029] 此外, 类共沸组合物表现出几乎无压差的露点压和泡点压。也就是说, 在给定温度下, 露点压和泡点压的差值是很小的值。就本文所述组合物而言, 露点压和泡点压的差值小于或等于 5% (基于泡点压) 的组合物被认为是类共沸的。

[0030] 非共沸组合物或非类共沸组合物是行为如同混合物而不是单一物质的两种或更多种物质的混合物。表征非共沸组合物的一种方法是, 由液体部分蒸发或蒸馏产生的蒸气与从其中蒸发或蒸馏的液体具有显著不同的组成, 即所述混合物蒸馏 / 回流, 同时基本组成改变。表征非共沸组合物的另一种方法是, 具体温度下组合物的泡点蒸气压和露点蒸气压显著不同。本文中, 如果露点压和泡点压差值大于或等于 5% (基于泡点压), 则组合物是非共沸的。

[0031] 如本文所用, 术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如, 包括要素列表的方法、方法、制品或设备不必仅限于那些要素, 而是可以包括未明确列出的或该方法、方法、制品或设备所固有的其它要素。此外, 除非有相反的明确说明, “或”是指包含性的“或”, 而不是指排他性的“或”。例如, 以下任何一种情况均满足条件 A 或 B: A 是真实的 (或存在的) 且 B 是虚假的 (或不存在的), A 是虚假的 (或不存在的) 且 B 是真实的 (或存在的), 或 A 和 B 都是真实的 (或存在的)。

的)且B是真实的(或存在的),以及A和B都是真实的(或存在的)。

[0032] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便,并且对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个,并且该单数也包括复数,除非很明显地另指他意。

[0033] 除非另有定义,本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所描述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明实施方案的实施或测试中,但是下文描述了合适的方法和材料。除非引用具体段落,本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其它参考文献全文均以引用方式并入本文。如发生矛盾,以本说明书及其包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是示例性的,并不旨在进行限制。

[0034] 本公开提供了使用包含顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和反式-1,2-二氯乙烯的组合物作为制冷剂在冷却器体系中制冷的方法。已发现,包含顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和反式-1,2-二氯乙烯的该组合物在所需参数内(是指良好的能量效率和适当的冷却容量),在冷却器中提供冷却效果,并且具有低GWP和低ODP。

[0035] 组合物

[0036] 顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(还被称为顺式-HF0-1336mzz或Z-HF0-1336mzz)可通过本领域已知的方法来制备,例如美国专利申请公开US2009/0012335 A1中所述的通过2,3-二氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的加氢脱氯反应来制备。

[0037] HF0-1336mzz以两种构型(顺式和反式)异构体中的一种存在。在任一种“纯”异构体的样品中,均会存在一定含量的其他异构体。如本文所用,顺式-HF0-1336mzz旨在涉及纯顺式异构体(Z异构体)和主要为顺式-HF0-1336mzz的两种构型异构体的任何混合物,所述组合物剩余部分的大部分包含反式-HF0-1336mzz(E异构体)。所谓主要为顺式-HF0-1336mzz的混合物是指顺式-HF0-1336mzz和反式-HF0-1336mzz的混合物,其中顺式-HF0-1336mzz以组合物的至少50重量%存在。尤其值得注意的是基本上为顺式异构体的HF0-1336mzz,使得它在冷却器体系应用中起到与纯顺式异构体相当或基本相当的作用。

[0038] 反式-1,2-二氯乙烯(还被称为反式-1,2-DCE)得自多个化学品供应商,例如Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, MO, USA)。反式-1,2-DCE是1,2-二氯乙烯两种异构体中的一种,并且可包含一定量的另一种异构体顺式-1,2-二氯乙烯。如本文所用,反式-1,2-二氯乙烯是指具有至少50重量%的反式-1,2-二氯乙烯,但是也可包含顺式-1,2-二氯乙烯的组合物。尤其值得注意的是基本上为反式异构体的1,2-二氯乙烯,使得它在冷却器体系应用中起到与纯反式异构体相当或基本相当的作用。

[0039] 在一个实施方案中,用于空调或制冷设备中的组合物包含顺式-HF0-1336mzz和反式-1,2-二氯乙烯。在特定实施方案中,所述设备可为冷却器,其或者为溢流式蒸发冷却器,或者为接膨胀式冷却器。在另一个实施方案中,所述组合物包含顺式-HF0-1336mzz和反式-1,2-二氯乙烯,其中所述组合物具有至少10重量%的顺式-HF0-1336mzz。在另一个实施方案中,所述组合物包含顺式-HF0-1336mzz和反式-1,2-二氯乙烯,其中所述组合物具有大于50重量%的顺式-HF0-1336mzz。在另一个实施方案中,所述组合物包含顺式-HF0-1336mzz和反式-1,2-二氯乙烯,其中所述组合物具有大于57.5重量%的顺式-HF0-1336mzz。尤其值得注意的是基本上由1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HF0-1336mzz)

和 1,2-二氯乙烯组成的组合物,其中所述 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯基本上为顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯,其中所述 1,2-二氯乙烯基本上为反式-1,2-二氯乙烯,并且基于 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和 1,2-二氯乙烯的总重量计,其中所述顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的含量为 50 重量%至约 60 重量%。

[0040] 在一些实施方案中,可用于空调或制冷设备(尤其是冷却器,为溢流式蒸发冷却器或直接膨胀式冷却器)中的包含顺式-HFO-1336mzz 和反式-1,2-二氯乙烯的组合物是共沸或类共沸的。在一个实施方案中,共沸和类共沸组合物尤其可用于溢流式蒸发冷却器中。

[0041] 在一个实施方案中,共沸或类共沸组合物包含约 55 重量%至约 99 重量%的顺式-HFO-1336mzz,和约 45 重量%至约 1 重量%的反式-1,2-二氯乙烯。在另一个实施方案中,共沸或类共沸组合物包含约 67 重量%至约 99 重量%的顺式-HFO-1336mzz,和约 33 重量%至约 1 重量%的反式-1,2-二氯乙烯。在另一个实施方案中,共沸或类共沸组合物包含约 67 重量%至约 87 重量%的顺式-HFO-1336mzz,和约 33 重量%至约 13 重量%的反式-1,2-二氯乙烯。

[0042] 在一些实施方案中,包含顺式-HFO-1336mzz 和反式-1,2-二氯乙烯的组合物是不易燃的。在一个实施方案中,可用于冷却器中的包含顺式-HFO-1336mzz 和反式-1,2-二氯乙烯的组合物是包含大于 50 重量%顺式-HFO-1336mzz 的不易燃组合物。在另一个实施方案中,可用于冷却器中的不易燃组合物包含大于 57.5 重量%的顺式-HFO-1336mzz。在另一个实施方案中,可用于冷却器中的不易燃组合物包含约 50 重量%至约 99 重量%的顺式-HFO-1336mzz 和约 50 重量%至约 1 重量%的反式-1,2-二氯乙烯。在另一个实施方案中,可用于冷却器中的组合物是不易燃组合物,包含约 58 重量%至约 99 重量%的顺式-HFO-1336mzz 和约 42 重量%至约 1 重量%的反式-1,2-二氯乙烯。

[0043] 在一个实施方案中,本文所公开的包含顺式-HFO-1336mzz 和反式-1,2-DCE 的组合物可与干燥剂组合用于冷却或空调设备(包括冷却器)中以有助于移除水分。干燥剂可由活性氧化铝、硅胶或基于沸石的分子筛构成。代表性的分子筛包括 MOLSIV XH-7、XH-6、XH-9 和 XH-11(UOP LLC(Des Plaines, IL))。

[0044] 在一个实施方案中,如本文所公开的包含顺式-HFO-1336mzz 和反式-1,2-DCE 的组合物可与至少一种润滑剂组合使用,所述润滑剂选自聚亚烷基二醇、多元醇酯、聚乙烯醚、矿物油、烷基苯、合成链烷烃、合成环烷烃和聚(α)烯烃。

[0045] 在一些实施方案中,可与本文所公开的组合物组合使用的润滑剂可包括适于和冷却或空调设备一起使用的那些。这些润滑剂为通常用于利用氯氟烃制冷剂的蒸汽压缩制冷设备中的润滑剂。在一个实施方案中,润滑剂包括在压缩制冷润滑领域中通常称为“矿物油”的那些润滑剂。矿物油包括链烷烃(即直链和支链饱和烃)、环烷烃(即环状链烷烃)和芳烃(即包含一个或多个环的不饱和环状烃,所述环的特征在于交替的双键)。在一个实施方案中,润滑剂包含在压缩制冷润滑领域中通常称为“人造油”的那些润滑油。人造油包括烷基芳烃(即直链和支链烷基苯)、合成石蜡和环烷烃、以及聚(α -烯烃)。代表性的常规润滑剂为可商购获得的 BVM 100N(由 BVA Oils 出售的石蜡矿物油)、以商品名 Suniso[®] 3GS 和 Suniso[®] 5GS 从 Crompton Co. 商购获得的环烷烃矿物油、以商品名 Sontex[®] 372LT 从 Pennzoil 商购获得的环烷烃矿物油、以商品名 Calumet[®] R0-30 从

Calumet Lubricants 商购获得的环烷烃矿物油、以商品名 **Zerol[®] 75**、**Zerol[®] 150** 和 **Zerol[®] 500** 从 Shrieve Chemicals 商购获得的直链烷基苯、以及 HAB 22(由 Nippon Oil 出售的支链烷基苯)。

[0046] 在其它实施方案中,润滑剂还包括设计与氢氟烃制冷剂一起使用并且可在压缩制冷和空调设备操作条件下与本发明制冷剂混溶的那些。此类润滑剂包括但不限于,多元醇酯 (POE) 诸如 **Castrol[®] 100** (Castrol, United Kingdom)、聚亚烷基二醇 (PAG) 诸如得自 Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan) 的 RL-488A、聚乙烯醚 (PVE) 和聚碳酸酯 (PC)。

[0047] 考虑指定压缩机的规格以及润滑剂将接触的环境,来选择与包含顺式 -HF0-1336mzz 和反式 -1,2-DCE 的组合物一起使用的润滑剂。

[0048] 在一个实施方案中,本文所公开的包含顺式 -HF0-1336mzz 和反式 -1,2-DCE 的组合物还可包含添加剂,所述添加剂选自增容剂、紫外染料、增溶剂、示踪剂、稳定剂、全氟聚醚 (PFPE) 和官能化全氟聚醚。

[0049] 在一个实施方案中,所述组合物可与约 0.01 重量%至约 5 重量%的稳定剂、自由基清除剂或抗氧化剂一起使用。其他此类添加剂包括但不限于硝基甲烷、受阻酚、羟胺、硫醇、亚磷酸盐、或内酯。可以使用单一的添加剂或添加剂的组合。

[0050] 任选地,在另一个实施方案中,可按需要向包含顺式 -HF0-1336mzz 和反式 -1,2-DCE 的组合物中加入某些冷却或空调体系添加剂以增强性能和体系稳定性。这些添加剂是制冷和空调领域中已知的,并且包括但不限于抗磨剂、极压润滑剂、腐蚀和氧化抑制剂、金属表面减活化剂、自由基清除剂、以及泡沫控制剂。一般来讲,这些添加剂能够以占总组合物较小的量存在于本发明的组合物中。通常各种添加剂所用的浓度为小于约 0.1 重量%至大致约 3 重量%。这些添加剂分别根据系统要求来选择。这些添加剂包括磷酸三芳基酯系列的 EP(极压)润滑添加剂,例如丁基化磷酸三苯基酯 (BTPP),或其他烷基化磷酸三芳基酯(如得自 Akzo Chemicals 的 Syn-0-Ad 8478)、磷酸三甲苯酯以及相关的化合物。此外,二烷基二硫代磷酸金属盐(例如二烷基二硫代磷酸锌或 ZDDP)、Lubrizol 1375 以及此类化学物质的其它成员可被用于本发明的组合物中。其他抗磨添加剂包括天然成品油和非对称性多羟基润滑添加剂,例如 Synergol TMS (International Lubricants)。类似地,可以加入稳定剂,例如抗氧化剂、自由基清除剂、以及水清除剂。此类化合物可以包括但不限于丁基化羟基甲苯、环氧化物、以及它们的混合物。腐蚀抑制剂包括十二烷基琥珀酸 (DDSA)、磷酸胺 (AP)、油酰肌氨酸、咪唑衍生物和取代的磺酸酯。金属表面减活化剂包括草酰基双(亚苄基)酰肼 (CAS 注册号 6629-10-3)、N, N' - 双 (3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰肼) (CAS 注册号 32687-78-8)、2,2, ' - 草酰胺基双-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸乙酯) (CAS 注册号 70331-94-1)、N, N' -(二亚水杨基)-1,2-二氨基丙烷 (CAS 注册号 94-91-7) 和乙二胺四乙酸 (CAS 注册号 60-00-4) 及其盐,以及它们的混合物。

[0051] 在其它实施方案中,附加添加剂包括稳定剂,所述稳定剂包括至少一种选自下列的化合物:受阻酚、硫代磷酸盐、丁基化硫代磷酸三苯酯、有机磷酸酯或亚磷酸酯、芳基烷基醚、萘烯、萘类化合物、环氧化物、氟化环氧化物、氧杂环丁烷、抗坏血酸、硫醇、内酯、硫醚、胺、硝基甲烷、烷基硅烷、二苯甲酮衍生物、芳基硫醚、二乙烯基对苯二甲酸、二苯基对苯二甲酸、离子液体、以及它们的混合物。代表性的稳定剂化合物包括但不限于生育酚;对苯二酚;叔丁基对苯二酚;单硫代磷酸酯;和以商品名 **Irgalube[®] 63** 从 Ciba Specialty

Chemicals(Basel, Switzerland)(以下称为“Ciba”)商购获得的二硫代磷酸酯;分别以商品名Irgalube[®] 353 和Irgalube[®] 350 从 Ciba 商购获得的二烷基硫代磷酸酯;以商品名Irgalube[®] 232 从 Ciba 商购获得的丁基化硫代磷酸三苯酯;以商品名Irgalube[®] 349(Ciba) 从 Ciba 商购获得的磷酸胺;以Irgafos[®] 168 从 Ciba 商购获得的位阻亚磷酸酯;磷酸酯,例如以商品名Irgafos[®] OPH 从 Ciba 商购获得的(三-(二叔丁基苯基))磷酸酯;(亚磷酸二正辛酯);以及以商品名Irgafos[®] DDPP 从 Ciba 商购获得的亚磷酸异癸基二苯基酯;苯甲醚;1,4-二甲氧基苯;1,4-二乙氧基苯;1,3,5-三甲氧基苯;右旋柠檬烯;视黄醛;蒎烯;薄荷醇;维生素 A;萜品烯;二戊烯;番茄红素; β -胡萝卜素;苧烷;1,2-环氧丙烷;1,2-环氧丁烷;正丁基缩水甘油醚;三氟甲基环氧乙烷;1,1-双(三氟甲基)环氧乙烷;3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷,例如 OXT-101(Toagosei Co., Ltd);3-乙基-3-((苯氧基)甲基)氧杂环丁烷,例如 OXT-211(Toagosei Co., Ltd);3-乙基-3-((2-乙基-己氧基)甲基)-氧杂环丁烷,例如 OXT-212(Toagosei Co., Ltd);抗坏血酸;甲硫醇(甲基硫醇);乙硫醇(乙基硫醇);辅酶 A;二巯基琥珀酸(DMSA);圆柚硫醇((R)-2-(4-甲基环己-3-烯基)丙烷-2-硫醇));半胱氨酸((R)-2-氨基-3-硫烷基-丙酸);硫辛酰胺(1,2-二硫戊环-3-戊酰胺);以商品名Irganox[®] HP-136 从 Ciba 商购获得的 5,7-双(1,1-二甲基乙基)-3-[2,3(或 3,4)-二甲基苯基]-2(3H)-苯并呋喃酮;苄基苯基硫醚;二苯硫醚;二异丙胺;以商品名Irganox[®] PS 802(Ciba) 从 Ciba 商购获得的 3,3'-硫代二丙酸双十八烷基酯;以商品名Irganox[®] PS 800 从 Ciba 商购获得的 3,3'-硫代丙酸双十二烷基酯;以商品名Tinuvin[®] 770 从 Ciba 商购获得的二-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯;以商品名Tinuvin[®] 622LD(Ciba) 从 Ciba 商购获得的聚-(N-羟乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基-哌啶基琥珀酸酯);甲基二牛脂胺;二牛脂胺;苯酚- α -萘胺;双(二甲氨基)甲基硅烷(DMAMS);三(三甲基甲硅烷基)硅烷(TTMSS);乙烯基三乙氧基硅烷;乙烯基三甲氧基硅烷;2,5-二氟苯甲酮;2',5'-二羟基苯乙酮;2-氨基二苯甲酮;2-氯二苯甲酮;苄基苯基硫醚;二苯硫醚;二苄基硫醚;离子液体、以及其他。

[0052] 在一个实施方案中,离子液体稳定剂包括至少一种离子液体。离子液体是为液体或具有低于 100℃ 的熔点的有机盐。在另一个实施方案中,离子液体稳定剂包含盐,所述盐包含选自吡啶鎓、哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、噻唑鎓、噁唑鎓和三唑鎓的阳离子和选自 [BF₄]⁻、[PF₆]⁻、[SbF₆]⁻、[CF₃SO₃]⁻、[HCF₂CF₂SO₃]⁻、[CF₃HFCCF₂SO₃]⁻、[HCC1FCF₂SO₃]⁻、[(CF₃SO₂)₂N]⁻、[(CF₃CF₂SO₂)₂N]⁻、[(CF₃SO₂)₃C]⁻、[CF₃CO₂]⁻ 和 F⁻ 的阴离子。代表性的离子液体稳定剂包括 emim BF₄(1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐)、bmim BF₄(1-丁基-3-甲基咪唑四硼酸盐)、emim PF₆(1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐)和 bmim PF₆(1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐),以上所有均得自 Fluka(Sigma-Aldrich)。

[0053] 在一个实施方案中,本文所公开的包含顺式-HF0-1336mzz 和反式-1,2-DCE 的组合物可与全氟聚醚添加剂一起使用。全氟聚醚的共同特征是存在全氟烷基醚部分。全氟聚醚与全氟聚烷基醚同义。经常使用的其他同义术语包括“PFPE”、“PFAE”、“PFPE 油”、“PFPE 流体”和“PFAE”。例如,具有式 CF₃-(CF₂)₂-O-[CF(CF₃)-CF₂-O]_j-R'^f 结构的全氟聚醚

可以商品名**Krytox**[®]从 DuPont 商购获得。在该式中, j' 为 2 至 100, 包括端点在内, $R'f$ 为 CF_2CF_3 、 C_3 至 C_6 全氟烷基, 或它们的组合。

[0054] 还可使用以商品名**Fomblin**[®]和**Galden**[®]从 Ausimont (Milan, Italy) 商购获得的以及由全氟烯烃光致氧化反应制得的其它 PFPE。可以商品名**Fomblin**[®]-Y 商购获得的 PFPE 可具有式 $CF_3O(CF_2CF(CF_3)-O)_m'(CF_2-O)_n'-R1f$ 。还适宜的是 $CF_3O[CF_2CF(CF_3)O]_m'(CF_2CF_2O)_o'(CF_2O)_n'-R1f$ 。在该式中, $R1f$ 为 CF_3 、 C_3F_7 、 C_2F_5 、或它们中两个或更多的组合。 $(m' + n')$ 为 8 至 45, 包括端点在内; m/n 为 20 至 1000, 包括端点在内, o' 为 1; $(m' + n' + o')$ 为 8 至 45, 包括端点在内; m'/n' 为 20 至 1000, 包括端点在内。

[0055] 可以商品名**Fomblin**[®]-Z 商购获得的 PFPE 可具有式 $CF_3O(CF_2CF_2-O)_p'(CF_2-O)_q'CF_3$ 结构, 其中 $(p' + q')$ 为 40 至 180, 而 p'/q' 为 0.5 至 2, 包括端点在内。

[0056] 还可使用以商品名 DemnumTM 从 Daikin Industries (Japan) 商购获得的另一类 PFPE。它可通过 2,2,3,3-四氟氧杂环丁烷的连续低聚和氟化制备, 获得式 $F-[(CF_2)_3-O]t'-R2f$, 其中 $R2f$ 为 CF_3 、 C_2F_5 、或它们的组合, 并且 t' 为 2 至 200, 包括端点在内。

[0057] 可独立地将全氟聚醚的两个端基官能化或非官能化。在非官能化全氟聚醚中, 所述端基可以是支链或直链的全氟烷基端基。此类全氟聚醚的实例可具有式 $C_{r'}F_{(2r'+1)}-A-C_{r'}F_{(2r'+1)}$ 结构, 其中每个 r' 独立地为 3 至 6; A 可为 $O-(CF(CF_3)CF_2-O)_w'$ 、 $O-(CF_2-O)_x'(CF_2CF_2-O)_y'$ 、 $O-(C_2F_4-O)_w'$ 、 $O-(C_2F_4-O)_x'(C_3F_6-O)_y'$ 、 $O-(CF(CF_3)CF_2-O)_x'(CF_2-O)_y'$ 、 $O-(CF_2CF_2CF_2-O)_w'$ 、 $O-(CF(CF_3)CF_2-O)_x'(CF_2CF_2-O)_y'-(CF_2-O)_z'$ 、或它们中两个或更多的组合; A 优选为 $O-(CF(CF_3)CF_2-O)_w'$ 、 $O-(C_2F_4-O)_w'$ 、 $O-(C_2F_4-O)_x'(C_3F_6-O)_y'$ 、 $O-(CF_2CF_2CF_2-O)_w'$ 、或它们中两个或更多的组合; w' 为 4 至 100; x' 和 y' 各自独立地为 1 至 100。具体实例包括但不限于 $F(CF(CF_3)-CF_2-O)_9-CF_2CF_3$ 、 $F(CF(CF_3)-CF_2-O)_9-CF(CF_3)_2$ 、以及它们的组合。在此类 PFPE 中, 最多 30% 的卤素原子可以是不同于氟的卤素, 诸如氯原子。

[0058] 还可独立地将全氟聚醚的两个端基官能化。典型的官能化端基选自酯、羟基、胺、酰胺、氰基、羧酸和磺酸。

[0059] 代表性的酯端基包括 $-COOCH_3$ 、 $-COOCH_2CH_3$ 、 $-CF_2COOCH_3$ 、 $-CF_2COOCH_2CH_3$ 、 $-CF_2CF_2COOCH_3$ 、 $-CF_2CF_2COOCH_2CH_3$ 、 $-CF_2CH_2COOCH_3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2COOCH_3$ 、 $-CF_2CH_2CH_2COOCH_3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2COOCH_3$ 。

[0060] 代表性的羟基端基包括 $-CF_2OH$ 、 $-CF_2CF_2OH$ 、 $-CF_2CH_2OH$ 、 $-CF_2CF_2CH_2OH$ 、 $-CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2OH$ 。

[0061] 代表性的胺端基包括 $-CF_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CH_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2CH_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CH_2CH_2NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2NR^1R^2$, 其中 R^1 和 R^2 独立地为 H、 CH_3 或 CH_2CH_3 。

[0062] 代表性的酰胺端基包括 $-CF_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CH_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2CH_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CH_2CH_2C(O)NR^1R^2$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2C(O)NR^1R^2$, 其中 R^1 和 R^2 独立地为 H、 CH_3 或 CH_2CH_3 。

[0063] 代表性的氰基端基包括 $-CF_2CN$ 、 $-CF_2CF_2CN$ 、 $-CF_2CH_2CN$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CN$ 、 $-CF_2CH_2CH_2CN$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2CN$ 。

[0064] 代表性的羧酸端基包括 $-CF_2COOH$ 、 $-CF_2CF_2COOH$ 、 $-CF_2CH_2COOH$ 、 $-CF_2CF_2CH_2COOH$ 、 $-CF_2CH_2CH_2COOH$ 、 $-CF_2CF_2CH_2CH_2COOH$ 。

[0065] 代表性的磺酸端基包括 $-S(O)(O)OR^3$ 、 $-S(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CH_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CH_2CH_2OS(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CH_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CF_2CH_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2CH_2CH_2S(O)(O)OR^3$ 、 $-CF_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CF_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CH_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CF_2CH_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CH_2CH_2OS(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2S(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CF_2S(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CH_2S(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2CF_2CH_2S(O)(O)R^4$ 、 $-CF_2OS(O)(O)R^4$ ，其中 R^3 为 H、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 CH_2CF_3 、 CF_3 、或 CF_2CF_3 ， R^4 为 CH_3 、 CH_2CH_3 、 CH_2CF_3 、 CF_3 、或 CF_2CF_3 。

[0066] 设备

[0067] 在一个实施方案中提供了装有组合物的空调或制冷设备，所述组合物包含顺式-HFO-1336mzz 和反式-1,2-DCE。此类设备可为闭合回路热传递系统，如 2008 年 12 月 25 日公布的美国专利公布 US 2008/0314073 中公开的那些。

[0068] 冷却器

[0069] 在本发明的一个实施方案中提供了装有组合物的冷却器设备，所述组合物包含 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和 1,2-二氯乙烯，其中所述 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯为顺式异构体或主要为顺式异构体，并且其中所述 1,2-二氯乙烯为反式异构体或主要为反式异构体。

[0070] 在一个实施方案中，装有组合物的空调或制冷设备为冷却器，所述组合物包含顺式-HFO-1336mzz 和反式-1,2-DCE。冷却器是一种空调/制冷设备。本发明公开涉及蒸气压缩式冷却器。此类蒸气压缩冷却器可为溢流式蒸发冷却器（其一个实施方案示于图 1 中）或直接膨胀式冷却器（其一个实施方案示于图 2 中）。溢流式蒸发冷却器和直接膨胀式冷却器可以是气冷的或水冷的。在其中冷却器为水冷式的实施方案中，此类冷却器一般与冷却塔相联合，所述冷却塔用于排来自系统的热量。在其中冷却器为气冷式的实施方案中，所述冷却器配备有制冷剂至空气翅式管冷凝器旋管和风扇，以排来自系统的热量。气冷式冷却器系统一般比同等制冷量的包括冷却塔和水泵的水冷式冷却器系统更加经济。然而，在许多运转条件下，水冷式系统由于更低的冷凝温度而更加有效。

[0071] 包括溢流式蒸发冷却器和直接膨胀式冷却器的冷却器可与空气处理和分配系统耦合，以向大型商业建筑物（包括宾馆、办公楼、医院、大学等）提供舒适的空调（制冷和空气除湿）。在另一个实施方案中，已发现冷却器（尤其是气冷直接膨胀式冷却器）在海军潜艇和海军水面舰艇中的额外用途。

[0072] 为图示冷却器如何运行，参见附图。水冷式溢流式蒸发冷却器示于图 1 中。在该冷却器中，第一冷却介质为包含水的温热液体，并且在一些实施方案中，添加剂如二醇（例如乙二醇或丙二醇）以箭头 3 所示进入冷却系统（例如建筑物冷却系统）的冷却器，穿过具有入口和出口的蒸发器 6 中的旋管 9。温热的第一冷却介质被递送到蒸发器中，它其中被示于蒸发器下部的液体制冷剂冷却。所述液体制冷剂在比流动通过旋管 9 的温热第一冷却介质温度更低的温度下蒸发。如箭头 4 所示，冷却的第一冷却介质经过旋管 9 的返回部分重新循环回到建筑物冷却系统中。图 1 中蒸发器 6 下部所示的液体制冷剂蒸发并进入到压缩机 7 中，该压缩机使制冷剂蒸气的压力和温度升高。所述压缩机压缩此蒸气，使得在冷凝器 5 中，它可在比制冷剂蒸气离开蒸发器时的压力和温度更高的压力和温度下冷凝。在水冷式冷却器情况下为液体的第二冷却介质从图 1 箭头 1 处的冷却塔经由冷凝器 5 的旋管

10 进入到冷凝器中。所述第二冷却介质在进程中升温,并且经由旋管 10 归回路和箭头 2 返回至冷却塔或至环境中。该第二冷却介质使冷凝器中的蒸气冷却,并将蒸气冷凝为液体制冷剂,使得如图 1 所示的冷凝器下部存在液体制冷剂。冷凝器中冷凝的液体制冷剂经过膨胀装置 8 流回到蒸发器中,该膨胀装置可为孔口、毛细管或膨胀阀。膨胀装置 8 降低了液体制冷剂的压力,并且将液体制冷剂部分地转化为蒸气,换句话讲,当冷凝器与蒸发器之间的压力降低时,液体制冷剂瞬间气化。在蒸发器压力下,瞬间气化使制冷剂(即液体制冷剂和制冷剂蒸气)冷却至饱和温度,以使液体制冷剂和制冷剂蒸气同时存在于蒸发器中。

[0073] 应当指出的是,对于单组分制冷剂组合物而言,蒸发器中蒸气制冷剂的组成与蒸发器中液体制冷剂的组成相同。在此情况下,蒸发将在恒定温度下发生。然而,如果如本发明中一样使用制冷剂共混物(或混合物),则蒸发器(或冷凝器)中的液体制冷剂和制冷剂蒸气可具有不同的组成。这可导致系统无效和设备服务困难,因此单一组分的制冷剂更为可取。共沸或类共沸组合物在冷却器中起到基本上如同单一组分制冷剂的作用,使得液体组成和蒸气组成基本上相同,减少了可能因使用非共沸或非类共沸组合物而造成的任何低效能。

[0074] 制冷量高于 700kW 的冷却器通常使用溢流式蒸发器,其中蒸发器和冷凝器中的制冷剂围绕旋管或其他导管以冷却介质(即制冷剂在壳程上)。溢流式蒸发器需要更高的制冷剂负荷,但是可产生更近的接近温度,并且效率更高。制冷量低于 700kW 的冷却器一般使用这样的蒸发器,其中制冷剂在管内流动并且冷却介质位于蒸发器和冷凝器中并围绕管道,即冷却介质在壳程上。此类冷却器被称为直接膨胀式(DX)冷却器。水冷直接膨胀式冷却器的一个实施方案示于图 2 中。在如图 2 所示的冷却器中,第一液体冷却介质为温热流体诸如温水,其从入口 14 处进入蒸发器 6' 中。大多数液体制冷剂(包含少量制冷剂蒸气)在箭头 3' 处进入蒸发器中的旋管 9' 中并且蒸发,转化为蒸气。因此,第一液体冷却介质在蒸发器中被冷却,冷却的第一液体冷却介质从出口 16 处离开蒸发器并被送至待冷却主体,例如建筑物。在图 2 的该实施方案中,该冷却的第一液体冷却介质冷却建筑物或其他待冷却主体。该制冷剂蒸气在箭头 4' 处离开蒸发器,并且送至压缩机 7' 中,其中它被压缩并且作为高温高压的制冷剂蒸气离开。该制冷剂蒸气通过 1' 处的冷凝器旋管 10' 进入冷凝器 5'。所述制冷剂蒸气由冷凝器内的第二液体冷却介质如水冷却,并且变成液体。该第二液体冷却介质经过冷凝器冷却介质入口 20 进入冷凝器中。该第二液体冷却介质吸取来自冷凝制冷剂蒸气的热量,冷凝制冷剂蒸气变为液体制冷剂,这温暖了冷凝器中的第二液体冷却介质。第二液体冷却介质通过冷凝器冷却介质出口 18 离开。冷凝的制冷剂液体通过如图 2 所示的较低的旋管 10' 离开冷凝器并流经膨胀装置 12,所述膨胀装置可为孔口、毛细管或膨胀阀。膨胀装置 12 降低液体制冷剂的压力。由于膨胀而产生的少量蒸气与液体制冷剂一起通过旋管 9' 进入到蒸发器中,并且反复循环。

[0075] 蒸气压缩式冷却器可根据它们所用的压缩机类型来辨别。在一个实施方案中,包含顺式-HF0-1336mzz 和反式-1,2-DCE 的组合物可用于使用离心式压缩机的冷却器中,下文中将其称为离心式冷却器,将在下文中描述。

[0076] 在一个实施方案中提供了装有组合物的离心式冷却器,所述组合物包含顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和反式-1,2-二氯乙烯。离心式压缩机使用旋转元件来径向加速制冷剂,并且通常包括封装于壳体中的叶轮和扩散器。离心式压缩机通常在叶轮入口处或

循环叶轮的入口中心吸入流体,并且将其径向离心加速。一定的静压升出现于叶轮中,但是大多数压升出现于壳体的扩散器段,其中速度被转化成静压。每个叶轮-扩散器组为压缩机的一级。离心式压缩机可由1至12级或更多的级组成,这取决于所需的最终压力以及待处理的制冷剂体积。

[0077] 压缩机的压力比率或压缩比为绝对出口压力与绝对入口压力的比率。由离心式压缩机递送的压力在较宽的容量范围内几乎是恒定的。离心式压缩机可产生的压力取决于叶轮的端速。端速是在叶轮顶端处测定的叶轮速度,并且与叶轮直径及其每分钟转速相关。离心式压缩机的容量由通过叶轮的通道尺寸决定。这使得压缩机的尺寸比容量更依赖于所需的压力。

[0078] 方法

[0079] 在一个实施方案中,制冷方法包括在待冷却主体附近的蒸发器中蒸发包含顺式-HFO-1336mzz和反式-1,2-DCE的组合物,从而制冷。制冷方法还可包括在离心式压缩机中压缩包含顺式-HFO-1336mzz和反式-1,2-DCE的所述组合物,之后在冷凝器中冷凝包含顺式-HFO-1336mzz和反式-1,2-DCE的所述组合物。

[0080] 在一个实施方案中,待冷却主体可为可被冷却的任何空间、物体或流体在一个实施方案中,待冷却主体可为房间、建筑物、汽车乘客室、冷藏机、冷冻机、或超市或便利店陈列柜。或者,在另一个实施方案中,待冷却主体可为冷却介质或热传递流体。

[0081] 在一个实施方案中,制冷方法包括在如上所述的与图1相关的溢流式蒸发冷却器中制冷。在该方法中,在第一冷却介质附近蒸发包含顺式-HFO-1336mzz和反式-1,2-DCE的组合物以形成制冷剂蒸气。所述冷却介质为温热液体诸如水,其经由导管从冷却系统传送到蒸发器中。将温热液体冷却,并且传送至待冷却主体诸如建筑物。然后将制冷剂蒸气在第二冷却介质附近冷凝,该第二冷却介质为从例如冷却塔中引入的冷却的液体。该第二冷却介质冷却制冷剂蒸气,使得制冷剂蒸气被冷凝以形成液体制冷剂。在此方法中,溢流式蒸发冷却器还可用于宾馆、办公楼、医院和大学的制冷。

[0082] 在另一个实施方案中,制冷方法包括在如上所述的与图2相关的直接膨胀式冷却器中制冷。在该方法中,使包含顺式-HFO-1336mzz和反式-1,2-DCE的组合物通过蒸发器,并且蒸发形成制冷剂蒸气。第一液体冷却介质被蒸发中的制冷剂冷却。该第一液体冷却介质从蒸发器被传送至待冷却主体。在此方法中,直接膨胀式冷却器还可用于宾馆、办公楼、医院、大学以及海军潜艇或海军水面舰艇的制冷。

[0083] 在用于在溢流式蒸发冷却器中或在直接膨胀式冷却器中制冷的方法中,所述冷却器包括压缩机,所述压缩机为离心式压缩机。

[0084] 在另一个实施方案中,本发明公开了在冷却器中替代HCFC-123或CFC-11制冷剂的方法,所述方法包括向所述冷却器提供包含1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和1,2-二氯乙烯的组合物以替代所述制冷剂,其中所述1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯为顺式异构体或主要为顺式异构体,并且其中所述1,2-二氯乙烯为反式异构体或主要为反式异构体。

[0085] 根据政府间气候变化专门委员会(IPCC)所公布的GWP计算,需要替代的制冷剂和热传递流体包括但不限于HCFC-123。因此,根据本发明,提供了在冷却器中替代HCFC-123制冷剂的方法。所述方法包括向所述冷却器提供包含1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和1,2-二氯乙烯的组合物以替代所述制冷剂,其中所述1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯为顺式异构

体或主要为顺式异构体,并且其中所述 1,2-二氯乙烯为反式异构体或主要为反式异构体。本发明方法中的冷却器可为溢流式蒸发冷却器或直接膨胀式冷却器。

[0086] 在替代 HCFC-123 的该方法中,包含顺式 -HF0-1336mzz 和反式 -1,2-DCE 的组合物可用于离心式冷却器中,所述离心式冷却器中最初设计和制造用于与 HCFC-123 一起运行。

[0087] 在一个实施方案中,替代 HCFC-123 的方法还包括提高离心式压缩机叶轮的转速,以更好地匹配用 HCFC-123 制冷剂达到的冷却容量。

[0088] 作为另外一种选择,在另一个实施方案中,替代 HCFC-123 的方法还包括用具有较大直径的叶轮替代离心式压缩机叶轮以更好地匹配用 HCFC-123 制冷剂达到的冷却容量。

[0089] 由于 ODP (ODP = 1) 和 GWP (GWP = 4750),需要替代的另一种制冷剂为 CFC-11。由于 HCFC-123 性能与 CFC-11 性能极其相似,因此 HCFC-123 最初作为 CFC-11 的替代物用于冷却器中。但世界上某些地区可能仍然在应用 CFC-11。因此,根据本发明,提供了在冷却器中替代 CFC-11 制冷剂的方法。所述方法包括向所述冷却器提供包含 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和 1,2-二氯乙烯的组合物以替代所述制冷剂,其中所述 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯为顺式异构体或主要为顺式异构体,并且其中所述 1,2-二氯乙烯为反式异构体或主要为反式异构体。本发明方法中的冷却器可为溢流式蒸发冷却器或直接膨胀式冷却器。本发明组合物相对于 CFC-11 的性能预计与相对于 HCFC-123 的性能相似。

[0090] 在替代 CFC-11 的该方法中,包含顺式 -HF0-1336mzz 和反式 -1,2-DCE 的组合物可用于离心式冷却器中,所述离心式冷却器中最初设计和制造用于与 CFC-11 一起运行。

[0091] 在一个实施方案中,替代 CFC-11 的方法还包括提高离心式压缩机叶轮的转速,以更好地匹配用 CFC-11 制冷剂达到的冷却容量。

[0092] 作为另外一种选择,在另一个实施方案中,替代 CFC-11 的方法还包括用具有较大直径的叶轮替代离心式压缩机叶轮,以更好地匹配用 CFC-11 制冷剂达到的冷却容量。

[0093] 在更换现有设备中的 HCFC-123 或 CFC-11 时,通过调整设备或操作条件或二者可实现额外的益处。例如,可调节其中使用顺式 -HF0-1336mzz 组合物作为制冷剂替代物的离心式冷却器中的叶轮直径和叶轮速率。

[0094] 作为另外一种选择,在替代 HCFC-123 或 CFC-11 的该方法中,本文所公开的包含顺式 -HF0-1336mzz 和反式 -1,2-DCE 的组合物可用于新型设备如新型溢流式蒸发冷却器或新型直接膨胀式冷却器中。在此类新型设备中,可使用离心式压缩机以及与其一起使用的蒸发器和冷凝器。

实施例

[0095] 实施例 1

[0096] 在离心式冷却器中,包含顺式 -HF0-1336mzz 和反式 -1,2-DCE 的组合物的冷却性能

[0097] 在离心式冷却器中测定包含顺式 -HF0-1336mzz 和反式 -1,2-二氯乙烯的组合物性能并且与 HCFC-123 的性能进行比较。数据示于表 1 中。数据基于下列条件:

[0098] 蒸发器温度 * 4.4°C

[0099] 冷凝器温度 * 37.8°C

[0100] 压缩机效率 70%

[0101] 注意到,这些值是 58 重量%顺式 -HF0-1336mzz 的组合物的平均值。

[0102] 表 1

[0103]

	HCFC-123	顺式-1336mzz/反式-1,2-DCE (58/42 重量%)	58/42, 相对于 HCFC-123(%)	顺式-1336mzz/反式-1,2-DCE (74.7/25.3 重量%)	74.7/25.3, 相对于 HCFC-123(%)
蒸发器压力(kPa)	39.8	33.6	84.4	37.1	93.2
冷凝器压力(kPa)	143.9	127.0	88.2	136.2	94.6
COP	5.15	5.12	99.5	5.16	100.2
体积容量(kJ/m ³)	392.7	343.8	87.6	370.6	94.4
压缩机叶轮边缘速度(m/s)	168.6	189.7	112.5	177.3	105.2
GWP	77*	~<10		~<10	
ODP	0.02**	~<0.005		~<0.005	

[0104] *如 IPCC 第四次评估报告 (2007) 中所报道的 HCFC-123 在 100 年时间范围内的 GWP 值。由大气寿命预测评估的顺式 -HF0-1336mzz 的 GWP 值。

[0105] **HCFC-123 的 ODP 值报道于“The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association’s Global Ozone Research and Monitoring Project”第 1.30 页,表 1-5 由更新后的寿命 (参见脚注 b) 确定。

[0106] 由顺式 -HF0-1336mzz 的预期大气寿命现有数据来评估本发明的组合物 (58/42 重量%和 74.7/25.3 重量%顺式 -1336mzz/反式 -1,2-DCE) 的 GWP 和 ODP 值。

[0107] 表 1 中的数据表明,包含顺式 -HF0-1336mzz 和反式 -1,2- 二氯乙烯的具有大于 50 重量%顺式 -HF0-1336mzz 的组合物可提供与 HCFC-123 令人惊奇地相似的能量效率 (COP) 和体积冷却容量。它们还需要令人惊奇地相似的叶轮端速以将制冷剂从蒸发器条件提升至冷凝器条件。具体地讲,74.7/25.3 共混物的性能非常接近 HCFC-123 的性能。因此,研发使新型冷冻剂共混物最优化的新型冷却器设计的成本和风险得以降低。由表 1 中包含顺式 -HF0-1336mzz 的组合物产生的蒸发器和冷凝器压力低于由 HCFC-123 产生的那些压力。因此,设计承受由 HCFC-123 产生的压力的冷却器设备将适于和表 1 中包含顺式 -HF0-1336mzz 的组合物一起使用。

[0108] 在现有 HCFC-123 冷却器的一个改型方案中,HCFC-123 制冷剂将被包含 74.7 重量%顺式 -HF0-1336mzz 的新型冷冻剂共混物替代,但是压缩机叶轮将保持不变。在该方案中,叶轮转速的微小增加 (5.2%) 将产生稍高的将新型制冷剂从蒸发器条件提升至冷凝器条件所需的端速,以及稍高的恢复冷却器标称冷却能力所需的制冷剂体积流量。一系列新操作条件下的压缩机效率不会显著不同于改型前的压缩机效率。假定改型前压缩机在最大效率下运作,则仅需接受效率的微小损失,就可在最小转换成本下得到新型冷冻剂有益效果的回报。

[0109] 实施例 2[0110] 易燃性测试

[0111] 包含顺式 -HF0-1336mzz 和反式 -1,2- 二氯乙烯的组合物的不易燃范围是根据 ASTM E681-2001 测试方法来测定的,如 ASHRAE 标准 34-2007 中所要求和 ASHRAE 标准 34-2007 附录 p 中所描述的。测试条件为 100℃,相对湿度为 50%,与 23℃ 下准备时相同。结果在表 2 中给出。

[0112] 表 2

[0113]

组合物	LFL (体积%, 空气中)	UFL (体积%, 空气中)
顺式-1336mzz/反式-1,2-DCE (50/50 重量%)	8.0	11.0
顺式-1336mzz/反式-1,2-DCE (55/45 重量%)	8.0	9.5
顺式-1336mzz/反式-1,2-DCE (57.5/42.5 重量%)	9.0	9.0

[0114] 这些测试结果表明,包含顺式 -HF0-1336mzz 和反式 -1,2-DCE 的具有大于 57.5 重量%顺式 -HF0-1336mzz (此点处 LFL 和 UFL 的值相同) 的任何组合物在 100℃ 下将是不易燃的。

[0115] 实施例 3[0116] 易燃性测试

[0117] 如实施例 2 中所述测试包含 50 重量%顺式 -HF0-1336mzz 和 50 重量%反式 -1,2-DCE 的组合物,但是温度为 60℃,并且发现是易燃的,空气中 LFL 和 UFL 均为 9.0 体积%。因此,在 60℃ 下,该组合物的易燃界限为 50 重量%顺式 -HF0-1336mzz,并且包含顺式 -HF0-1336mzz 和反式 -1,2-DCE 的具有大于 50 重量%顺式 -HF0-1336mzz 的组合物将是不易燃的。

[0118] 实施例 4- 比较[0119] 在离心式冷却器中,顺式 -HF0-1336mzz 的冷却性能

[0120] 在离心式冷却器中,测定顺式 -HF0-1336mzz 的性能并且与 HCFC-123 的性能进行比较。数据示于表 1 中。数据基于下列条件:

[0121] 蒸发器温度 * 4.4℃

[0122] 冷凝器温度 * 37.8℃

[0123] 压缩机效率 70%

[0124] 注意到,这些值是 58 重量%顺式 -HF0-1336mzz 的组合物的平均值。

[0125] 表 3

[0126]

	HCFC-123	顺式-HFO-1336mzz	顺式-HFO-1336mz 相对于 HCFC-123(%)
冷却速率(kJ/s)	3,517	3,517	100
COP	7.36	7.26	98.6
体积容量(kJ/m ³)	394	311	78.9
压缩机叶轮边缘速度(m/s)	190	187	98.4
叶轮直径(m)	0.762	0.864	113.4
GWP*	77	<10	
ODP**	0.02	0	

[0127] *如 IPCC 第四次评估报告 (2007) 中所报道的 HCFC-123 在 100 年时间范围内的 GWP 值。由大气寿命预测评估的顺式 -HFO-1336mzz 的 GWP 值。

[0128] **HCFC-123 的 ODP 值报道于“The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association’s Global Ozone Research and Monitoring Project”第 1.30 页,表 1-5 由更新后的寿命 (参见脚注 b) 确定。

[0129] 将表 3 中的数据与表 1 中的数据进行比较表明,与单独的顺式 -HFO-1336mzz 相比,本发明的共混物可更有效地用作 HCFC-123 的替代物。

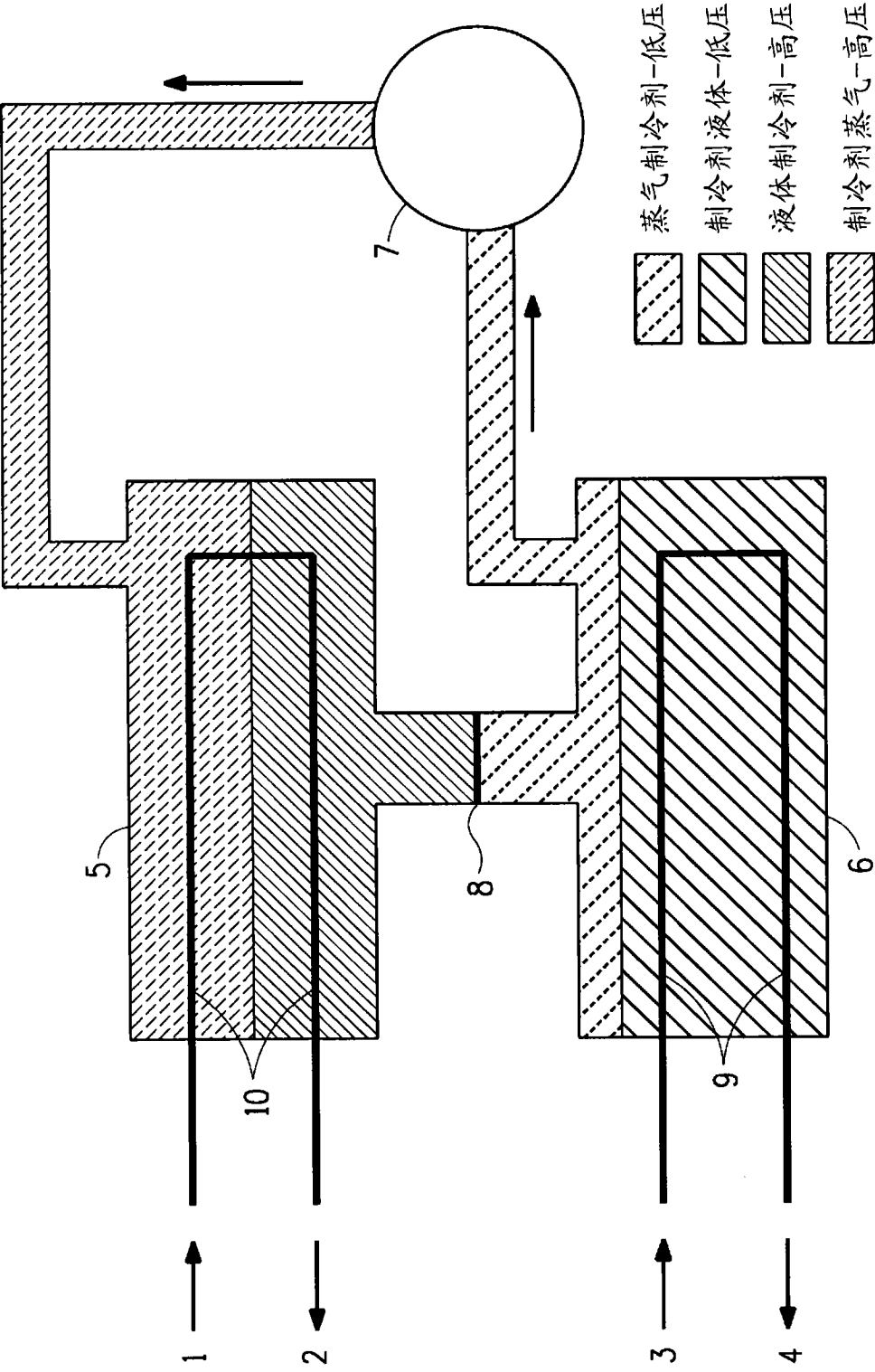


图 1

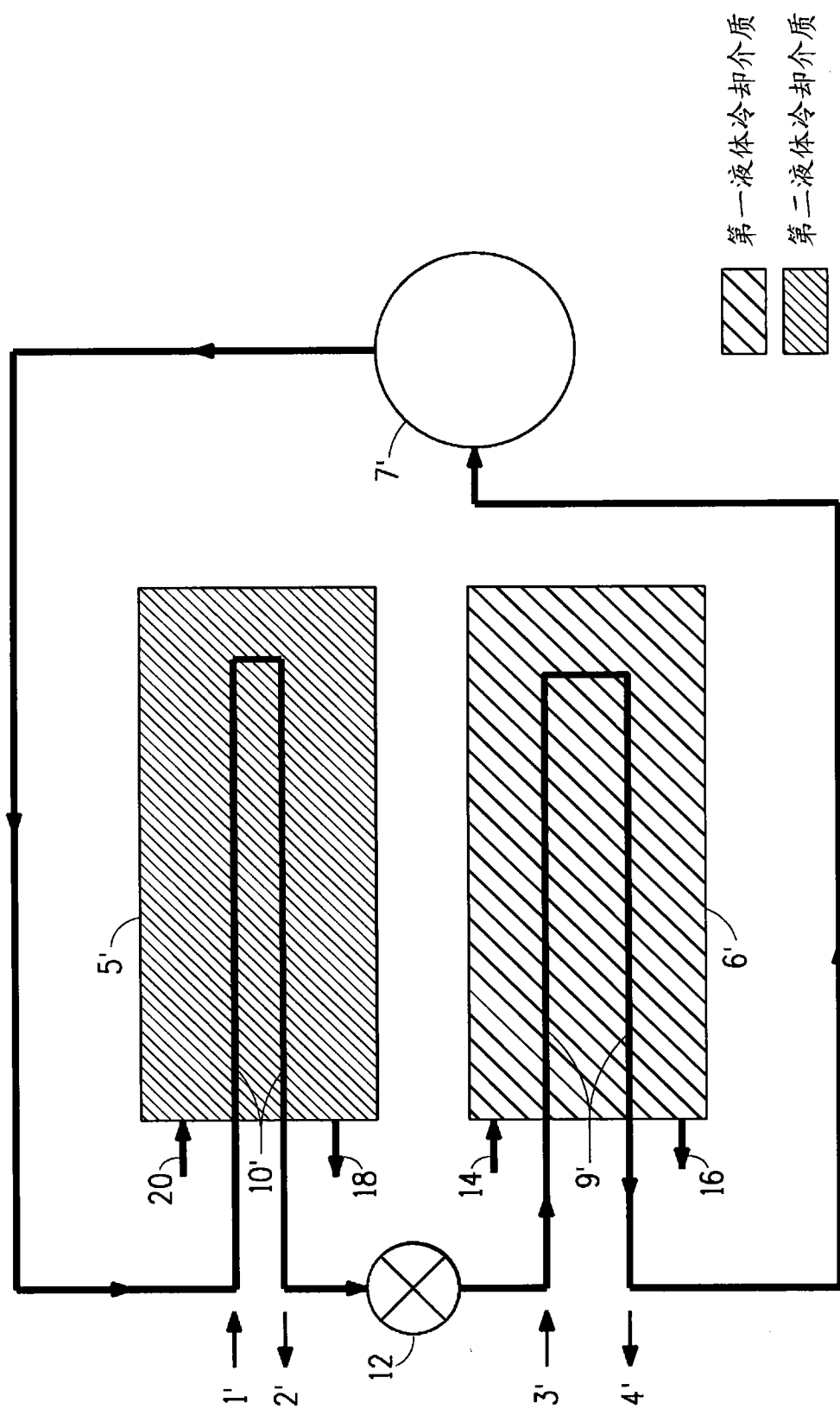


图 2