(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118510866 A
(43)申请公布日 2024.08.16

(21)申请号 202380016458.3
(22)申请日 2023.02.24
(30)优先权数据
63/314,118 2022.02.25 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2023/013773 2023.02.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/164098 EN 2023.08.31
(71)申请人 科慕埃弗西有限公司
地址 美国特拉华州
(72)发明人 J·R·尤哈斯 D·M·斯奈德 L·D·西蒙尼 S·斯塔姆拉居
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 李振东
(51)Int.Cl.
C09K 5/04(2006.01)

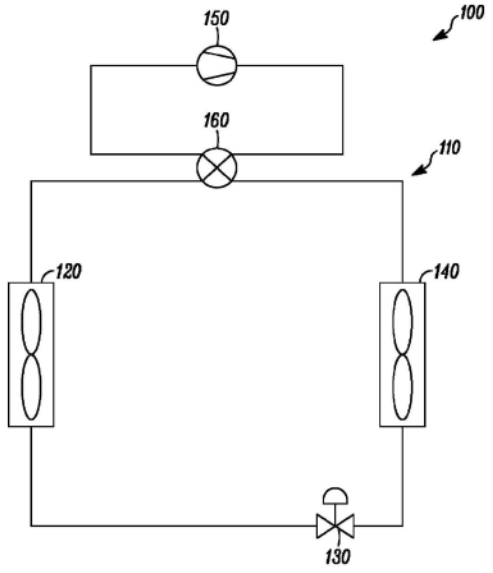
权利要求书4页 说明书44页 附图9页

(54)发明名称

HFO-1234YF、HFO-1132E和烃的组合物以及使用组合物的系统

(57)摘要

环境友好的制冷剂共混物利用制冷剂,该制冷剂包含2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、1,2-二氟乙烯、至少一种选自由丙烷、环丙烷、丙烯、异丁烷和正丁烷组成的组的烃以及任选的1,1-二氟乙烷(HFC-152a)。该共混物具有低GWP、低毒性和低易燃性以及低温滑移,用于对混合动力车辆、轻度混合动力车辆、插电式混合动力车辆或全电动车辆进行乘客室的热管理(将热量从车辆的一部分传递到另一部分),从而向客舱提供空气调节(A/C)或加热。



CN 118510866 A

1.一种包含制冷剂共混物的组合物,所述制冷剂共混物包含HFO-1234yf、HFO-1132E和至少一种选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃。

2.根据权利要求1所述的组合物,所述组合物还包含HFC-152a。

3.根据权利要求1或2所述的组合物,所述制冷剂共混物基本上由约51重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至25重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃组成。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,所述制冷剂共混物基本上由约58重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至20重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的丙烷组成。

5.根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,所述制冷剂基本上由约61重量%至90重量%的HFO-1234yf、约4重量%至18重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的环丙烷组成。

6.根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,所述制冷剂基本上由约60重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至18重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的丙烯组成。

7.根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,所述制冷剂基本上由约51重量%至90重量%的HFO-1234yf、约8重量%至25重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的异丁烷组成。

8.根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,所述制冷剂基本上由约56重量%至90重量%的HFO-1234yf、约8重量%至20重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的正丁烷组成。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的组合物,其中所述制冷剂提供约0.1K至小于约4K的平均温度滑移。

10.根据权利要求1至8中任一项所述的组合物,其中所述制冷剂提供约0.1K至小于约3K的平均温度滑移。

11.根据权利要求1至8中任一项所述的组合物,其中所述制冷剂提供约0.1K至小于约2.5K的平均温度滑移。

12.根据权利要求1至8中任一项所述的组合物,其中所述制冷剂提供约0.1K至小于约2.0K的平均温度滑移。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的组合物,其中所述制冷剂具有等于或小于约35的GWP。

14.根据权利要求1至12中任一项所述的组合物,其中所述制冷剂具有小于约30的GWP。

15.根据权利要求1至12中任一项所述的组合物,其中所述制冷剂具有小于约20的GWP。

16.根据权利要求1至12中任一项所述的组合物,其中所述制冷剂具有小于约10的GWP。

17.根据权利要求1至16中任一项所述的组合物,所述组合物还包含至少一种附加化合物:

a)包含至少一种选自由以下组成的组的化合物:HCFC-244bb、HFC-245cb、HFC-254eb、CFC-12、HCFC-124、3,3,3-三氟丙炔、HCC-1140、HFC-1225ye、HFO-1225zc、HFC-134a、HFO-1243zf和HCFO-1131;或

b)包含至少一种选自由以下组成的组的化合物:HFC-23、HCFC-31、HFC-41、HFC-143a、HCFC-22、HCC-40、HFC-161、HFO-1141、HCO-1140、HCFC-151a、HCC-150a、HCC-160、HCFO-1130a、HCFC-141b、HFO-1132a、HFC-143a、HCFO-1122和HCFC-142b;或

c)HFO-1132Z、HFO-1132a、HCFO-1131a、HCFC-142a、CFO-1122a、HFO-1123、HCFC-132、CFO-1113、乙烷;或

d)a)和b)、a)和c)、b)和c)或a)、b)和c)的组合;

其中所述附加化合物的总量占大于0重量%且小于1重量%。

18.根据权利要求1至17中任一项所述的组合物,其中所述附加化合物包括HFC-161、HFO-1141、HCO-1140、HCFC-151a、HCC-150a或HCC-160或它们的组合中的至少一种。

19.根据权利要求1至17中任一项所述的组合物,其中所述附加化合物包括HFC-143a、HFO-1132Z、HFC-161和HCFC-151a。

20.根据权利要求1至17中任一项所述的组合物,其中所述附加化合物包括HFO-1243zf、HFC-143a、HCC-40、HFC-161和HCFC-151a。

21.根据权利要求1至17中任一项所述的组合物,其中所述附加化合物包括HFO-1243zf、HCC-40和HFC-161。

22.根据权利要求1至21中任一项所述的组合物,其中当根据ISO 817垂直管法测量时,所述制冷剂具有10cm/s或更小的燃烧速度。

23.根据权利要求1至22中任一项所述的组合物,其中所述制冷剂根据ANSI/ASHRAE标准34所定义的易燃性被分类为2L。

24.根据权利要求1至23中任一项所述的组合物,其中当根据ASTM-E681测量时,所述制冷剂具有小于10体积%的LFL。

25.根据权利要求1至24中任一项所述的组合物,所述组合物还包含润滑剂。

26.根据权利要求1至25中任一项所述的组合物,其中所述润滑剂是选自由以下组成的组中的至少一种:聚亚烷基二醇、多元醇酯、聚-α-烯烃和聚乙烯醚。

27.根据权利要求26所述的组合物,其中所述多元醇酯润滑剂通过使羧酸与包含新戊基主链的多元醇反应而获得,所述多元醇选自由以下组成的组:新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇以及它们的混合物。

28.根据权利要求26至27中任一项所述的组合物,其中所述羧酸具有2个至18个碳原子。

29.根据权利要求25至28中任一项所述的组合物,其中所述润滑剂在20℃下具有大于$10^{10}\Omega$-m的体积电阻率。

30.根据权利要求25至29中任一项所述的组合物,其中所述润滑剂在20℃下具有约0.02N/m至0.04N/m的表面张力。

31.根据权利要求25至30中任一项所述的组合物,其中所述润滑剂在40℃下具有约20cSt至约500cSt的运动粘度。

32.根据权利要求25至31中任一项所述的组合物,其中所述润滑剂具有至少25kV的击穿电压。

33.根据权利要求25至32中任一项所述的组合物,其中所述润滑剂具有至多0.1mg KOH/g的羟基值。

34.根据权利要求1至33中任一项所述的组合物,所述组合物还包含按重量计0.1ppm至200ppm的水。

35.根据权利要求1至34中任一项所述的组合物,所述组合物还包含按体积计约10ppm至约0.35体积%的氧。

36.根据权利要求1至35中任一项所述的组合物,所述组合物还包含按体积计约100ppm至约1.5体积%的空气。

37.根据权利要求1至36中任一项所述的组合物,所述组合物还包含稳定剂。

38.根据权利要求37所述的组合物,其中所述稳定剂选自由以下组成的组:硝基甲烷、抗坏血酸、对苯二甲酸、唑类、酚类化合物、环状单萜、萜烯、亚磷酸盐、磷酸盐、膦酸盐、硫醇和内酯。

39.根据权利要求37至38中任一项所述的组合物,其中所述稳定剂选自甲苯三唑、苯并三唑、生育酚、对苯二酚、叔丁基对苯二酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、氟化环氧化物、正丁基缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丁基苯基缩水甘油醚、d-柠檬烯、α-萜品烯、β-萜品烯、α-蒎烯、β-蒎烯或丁基化羟基甲苯。

40.根据权利要求37至39中任一项所述的组合物,其中所述稳定剂以基于所述制冷剂的重量计约0.001重量%至1.0重量%的量存在。

41.根据权利要求1至40中任一项所述的组合物,所述组合物还包含至少一种示踪剂。

42.根据权利要求41所述的组合物,其中所述至少一种示踪剂以按重量计约1.0ppm至按重量计约1000ppm的量存在。

43.根据权利要求41至42中任一项所述的组合物,其中所述至少一种示踪剂选自由以下组成的组:氢氟烃、氢氟烯烃、氢氯烃、氢氯烯烃、氢氯氟烃、氢氯氟烯烃、氢氯烃、氢氯烯烃、氯氟烃、氯氟烯烃、烃、全氟烃、全氟烯烃以及它们的组合。

44.根据权利要求41至43中任一项所述的组合物,其中所述至少一种示踪剂选自由以下组成的组:HFC-23、HCFC-31、HFC-41、HFC-161、HFC-143a、HFC-134a、HFC-125、HFC-236fa、HFC-236ea、HFC-245cb、HFC-245fa、HFC-254eb、HFC-263fb、HFC-272ca、HFC-281ea、HFC-281fa、HFC-329p、HFC-329mmz、HFC338mf、HFC-338pcc、CFC-12、CFC-11、CFC-114、CFC-114a、HCFC-22、HCFC-123、HCFC-124、HCFC-124a、HCFC-141b、HCFC-142b、HCFC-151a、HCFC-244bb、HCC-40、HFO-1141、HCFO-1130、HCFO-1130a、HCFO-1131、HCFO-1122、HFO-1123、HFO-1234ye、HFO-1243zf、HFO-1225ye、HFO-1225zc、PFC-116、PFC-C216、PFC-218、PFC-C318、PFC-1216、PFC-31-10mc、PFC-31-10my以及它们的组合。

45.一种含有根据权利要求34、35、36或37中任一项所述的制冷剂的制冷剂储存容器,其中所述制冷剂包含气相和液相。

46.一种用于加热和冷却电动车辆的乘客室的系统,所述系统包括蒸发器、压缩机、冷凝器和膨胀装置,它们各自可操作地连接以进行蒸气压缩循环,其中所述系统含有根据权利要求1至44中任一项所述的组合物。

47.根据权利要求46所述的系统,其中所述平均温度滑移小于4.0K、优选小于3.0K、更优选小于2.5K,并且最优选小于2.0K。

48.根据权利要求46至47中任一项所述的系统,其中所述系统不包括PTC加热器。

49.根据权利要求46至48中任一项所述的系统,其中所述系统还包括可操作地连接在

所述压缩机与所述冷凝器之间的再热器。

50.一种用于替代包含在电动车辆内的加热和冷却系统中的HFO-1234yf的方法,所述方法包括提供根据权利要求1至44中任一项所述的组合物作为热传递流体。

51.根据权利要求50所述的方法,其中在相同条件下操作时,所述制冷剂产生比单独的HFO-1234yf高至少20%的体积热容量。

52.根据权利要求50至51中任一项所述的方法,其中在相同条件下操作时,所述制冷剂产生等于或大于单独的HFO-1234yf的COP的COP。

53.一种维修电动车辆的加热和冷却系统的方法,所述方法包括从所述系统中除去所有用过的制冷剂并且向所述系统中填充根据权利要求1至44中任一项所述的组合物。

54.根据权利要求1至44中任一项所述的组合物在用于加热和冷却电动车辆的乘客室的系统中作为热传递流体的用途。

HFO-1234YF、HFO-1132E和烃的组合物以及使用组合物的系统

技术领域

[0001] 本发明涉及包含HFO-1234yf、HFO-1132E和至少一种烃的组合物以及在空气调节和热泵系统中作为制冷剂的用途。

背景技术

[0002] 汽车工业正在经历着从利用内燃机(ICE)推进到利用电动机推进的架构平台更新。这种平台更新严重地限制了混合动力车辆、插电式混合动力车辆中内燃机(ICE)的尺寸,或者可能完全消除了纯电动车辆中的ICE。一些车辆仍然保持ICE并且被称为混合动力电动车辆(HEV)或插电式混合动力电动车辆(PHEV)或轻度混合动力电动车辆(MHEV)。完全电动且没有ICE的车辆被表示为全电动车辆(EV),包括纯电动汽车(BEV)。所有HEV、PHEV、MHEV和EV都使用至少一个电动机,其中电动机为车辆提供了某种形式的推进力,该推进力通常由存在于汽油/柴油动力车辆上的内燃机(ICE)提供。

[0003] 在电气化车辆中,ICE的尺寸通常减小(HEV、PHEV、或MHEV)或被消除(EV)以减小车辆重量,从而增加电驱动循环。虽然ICE的主要功能是提供车辆的推进力,但其也向乘客舱室提供热量作为辅助功能。通常,当环境条件为10℃或更低的温度时,需要加热。在非电气化车辆中,存在着来自ICE的过量热,其可被排除并且用来加热乘客舱室。应当指出的是,虽然ICE可能需要一些时间(若干分钟)来加热并生成热量,但其在低至-30℃的温度时也能良好工作。因此,在电气化车辆中,ICE尺寸减小或消除产生了对乘客舱室的有效替代加热的需求。在当前的EV中,没有ICE,当前使用正温度系数(PTC)加热器。使用热泵来冷却和加热可以替代PTC加热器以及空气调节系统,并且允许更有效的冷却和加热。

[0004] 由于环境压力,R-134a(氢氟烃或HFC)已被汽车空气调节淘汰,转而使用较低的全球变暖潜能值(GWP)制冷剂(GWP<150)。虽然HFO-1234yf(氢氟烯烃)满足低GWP要求(GWP=4,根据Pappadimitriou;以及GWP<1,根据AR5),但其与R-134a相比具有较低制冷容量并且在当前系统设计中在较低(-10℃)至极低(-30℃)的环境温度下可能不能完全满足加热要求。固定制冷剂应用中常用的制冷剂共混物是汽车热泵的另一种选择。包含HFO-1234yf的组合物的示例公开于WO2007/126414中;该专利申请公开内容通过引用并入本文。

[0005] 相似地,固定式住宅和商业建筑的加热和冷却也遭受着缺乏合适的低GWP制冷剂来替代当前使用的陈旧的高GWP制冷剂的困扰。

[0006] 因此,需要可提供冷却和加热二者的低GWP热泵型流体,以满足对混合动力车辆、轻度混合动力车辆、插电式混合动力车辆和电动车辆、电气化公共交通,以及住宅和商业建筑的热管理的日益增长的需求。

发明内容

[0007] 本发明涉及环境友好的制冷剂共混物的组合物,该组合物具有低GWP(GWP小于或等于100)、低毒性(A级,根据ANSI/ASHRAE标准34或ISO标准817)、以及低易燃性(2级或2L级,根据ASHRAE 34或ISO 817)与低温度滑移以用于对混合动力车辆、轻度混合动力车辆、

插电式混合动力车辆、或全电动车辆进行整车热管理(将热量从车辆的一部分传递到另一部分)。热管理系统可以操作以提供电力电子器件、电池、发动机的冷却和/或加热,并且向乘客舱室提供空气调节(A/C)和/或加热。这些制冷剂也可用于公共交通移动应用,该应用受益于能够加热和冷却电池、发动机和乘客室区域的热泵型系统。公共交通移动应用不限于但可包括运输车辆,诸如救护车、公共汽车、航天飞机和火车。

[0008] 在本发明的一个方面,该组合物包含制冷剂共混物,该制冷剂共混物含有HFO-1234yf、HFO1132E和至少一种选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃。在本发明的另一个方面,该组合物还含有HFC-152a。

[0009] 本发明的组合物在车辆热管理系统的操作条件下表现出较低的温度滑移。由于机动车辆的修理或维修方式,具有低温滑移流体或没有滑移将是优选的。当前,在车辆A/C修理或维修过程期间,制冷剂通过特定的汽车维修机器来处理,该汽车维修机器回收制冷剂,将制冷剂再循环到一定的间歇性质量等级以除去总污染物,然后在修理或维修完成后将制冷剂再填充回车辆中。这些机器被表示为R/R/R机器,因为它们回收、再循环、并再填充制冷剂。由于目前正使用单一化合物制冷剂HFO-1234yf,这种在车辆维护或修理期间的制冷剂的现场回收、再循环和再填充是可能的。目前的汽车维修机器通常不能处理在使用期间可能分馏的制冷剂共混物,并且可能表现出最低沸点组分的优先泄漏。因此,在维修期间从系统中除去的制冷剂可能不会产生与填充的原始共混物相同百分比。由于制冷剂在车辆修理车间被“现场”处理,因此没有机会将共混制冷剂重构回为原始组分浓度,诸如由制冷剂再循环器所进行的。具有较高温度滑移的制冷剂有时可能需要“重构”为原始制剂,否则可能发生循环性能的损失。因此,需要用于汽车应用的具有较低温度滑移的制冷剂。由于热泵流体将以与空气调节流体相同的方式处理,所以这种低温滑移的要求也将适用于热泵型流体,原因是其将以与传统空气调节流体相同的方式处理和/或维修。另外,当前的热交换器设计是基于使用单一化合物制冷剂。具有显著温度滑移的新制冷剂可能需要完全重新设计热交换器和其他系统部件,以便维持利用单组分流体的现有系统的总体系统性能。

[0010] 虽然HFO-1234yf可用作空气调节制冷剂,但其作为热泵型流体表现的能力受限,即能够提供冷却和加热模式二者所需的容量。因此,本文所提到的制冷剂在加热操作范围内独特地提供了相对于HFO-1234yf改善的容量,和/或使加热范围容量相对于HFO-1234yf扩展到的蒸发器温度低至-30℃,提供了相似或改善的效率(COP),具有较低的GWP以及低至轻度易燃性,同时还独特地表现出低温度滑移。因此,这些制冷剂在电气化车辆应用中最为有用,尤其是HEV、PHEV、MHEV、EV以及在低端加热范围内需要这些性质的公共交通车辆。应当指出的是,热泵流体需要在空气调节循环中(即制冷剂平均冷凝温度高达40℃)表现良好,从而理想地提供与HFO-1234yf相当或增加的容量。因此,本文所提到的制冷剂共混物在特别是-30℃至最高+40℃的温度范围内表现良好,并且可以根据热泵系统需要的循环来提供加热和冷却。

[0011] 本发明人已发现,提供比单独的HFO-1234yf高至少20%的体积容量、等于或高于单独的HFO-1234yf的COP的COP并具有小于4K的平均温度滑移的制冷剂共混物是无毒的,并且其将被ASHRAE分类为2级或2L易燃性。

[0012] 本发明包括以下方面和实施方案:

[0013] 在一个实施方案中,本文公开了可用作制冷剂和热传递流体的组合物。本文所公

开的组合物包含:2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、E-1,2-二氟乙烯(HFO-1132E)、至少一种选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以及任选的1,1-二氟乙烷(HFC-152a)。

[0014] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了包含制冷剂共混物的组合物,该制冷剂共混物包含约51重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至25重量%的HFO-1132E、约1重量%至4重量%的选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以及0重量%至约20重量%的HFC-152a。

[0015] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了包含制冷剂共混物的组合物,该制冷剂共混物包含77重量%至90重量%的HFO-1234yf、6重量%至19重量%的HFO-1132E和约1重量%至4重量%的选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃。

[0016] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约58重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至20重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的丙烷组成。

[0017] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约58重量%至89重量%的HFO-1234yf、约6重量%至18重量%的HFO-1132E、约1重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的丙烷组成。

[0018] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约84重量%至89重量%的HFO-1234yf、约8重量%至13重量%的HFO-1132E和约1重量%至4重量%的丙烷组成。

[0019] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约61重量%至90重量%的HFO-1234yf、约4重量%至18重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的环丙烷组成。

[0020] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约61重量%至89重量%的HFO-1234yf、约5重量%至15重量%的HFO-1132E、约1重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的环丙烷组成。

[0021] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约84重量%至90重量%的HFO-1234yf、约7重量%至12重量%的HFO-1132E和约1重量%至4重量%的环丙烷组成。

[0022] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约60重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至18重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的丙烯组成。

[0023] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约60重量%至88重量%的HFO-1234yf、约4重量%至17重量%的HFO-1132E、约1重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的丙烯组成。

[0024] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约85重量%至90重量%的HFO-1234yf、约6重量%至12重量%的HFO-1132E和约1重量%至4重量%的丙烯组成。

[0025] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约51重量%至90重量%的HFO-1234yf、约8重量%至25重量%的HFO-

1132E、约0重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的异丁烷组成。

[0026] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约51重量％至88重量％的HFO-1234yf、约8重量％至25重量％的HFO-1132E、约1重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的异丁烷组成。

[0027] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约77重量％至88重量％的HFO-1234yf、约11重量％至19重量％的HFO-1132E和约1重量％至4重量％的异丁烷组成。

[0028] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约56重量％至90重量％的HFO-1234yf、约8重量％至20重量％的HFO-1132E、约0重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的正丁烷组成。

[0029] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约56重量％至87重量％的HFO-1234yf、约8重量％至20重量％的HFO-1132E、约1重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的正丁烷组成。

[0030] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由约82重量％至88重量％的HFO-1234yf、约11重量％至14重量％的HFO-1132E和约1重量％至4重量％的正丁烷组成。

[0031] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物提供了约0.1K至小于约4K的平均温度滑移。

[0032] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物提供了约0.1K至小于约3K的平均温度滑移。

[0033] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物提供了约0.1K至小于约2.5K的平均温度滑移。

[0034] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物提供了约0.1K至小于约2.0K的平均温度滑移。

[0035] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物具有等于或小于约35的GWP。

[0036] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上具有小于约30的GWP。

[0037] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上具有小于约20的GWP。

[0038] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上具有小于约10的GWP。

[0039] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,该组合物还包含至少一种附加化合物:

[0040] a)包含至少一种选自由以下组成的组的化合物:HCFC-244bb、HFC-245cb、HFC-245fa、HFC-245eb、HFC-254eb、CFC-12、HCFC-124、3,3,3-三氟丙炔、HCC-1140、HFC-1225ye、HFO-1225zc、HFC-134a、HFC-236ea、HFO-1243zf和HCFO-1131;或

[0041] b)包含至少一种选自由以下组成的组的化合物:HFC-32、HCFC-31、HFC-143a、HCFC-22、HCC-40、HFC-161、HFO-1141、HCO-1140、HCFC-151a、HCC-150a、HCC-160、HCFO-

1130a、HCFC-141b、HFC-143a、HCFO-1122和HCFC-142b;或

[0042] c)HFO-1132Z、HFO-1132a、HCFO-1131a、HCFC-142a、CFO-1122a、HFO-1123、HCFC-132、CFO-1113,

[0043] d)a)和b)、a)和c)、b)和c)或a)、b)和c)的组合;

[0044] 其中所述附加化合物的总量占大于0重量%且小于1重量%。

[0045] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中该附加化合物包括HFC-161、HFO-1141、HCO-1140、HCFC-151a、HCC-150a或HCC-160或它们的组合中的至少一种。

[0046] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物基本上由其中包含HFC-143a、HCC-40、HFC-161和HCFC-151a的附加化合物组成。

[0047] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中该附加化合物包含HFO-1243zf、HFC-143a、HCC-40、HFC-161和HCFC-151a。

[0048] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中该附加化合物包含HFO-1243zf、HCC-40和HFC-161。

[0049] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中当根据ISO 817垂直管法测量时,所述制冷剂共混物具有10cm/s或更小的燃烧速度。

[0050] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述制冷剂共混物根据ANSI/ASHRAE标准34中定义的易燃性分类为2L。

[0051] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中当根据ASTM-E681测量时,所述制冷剂共混物具有小于10体积%的LFL。

[0052] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,该组合物还包含润滑剂。

[0053] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述润滑剂包含选自由以下组成的组中的至少一种:聚亚烷基二醇、多元醇酯、聚-α-烯烃和聚乙烯醚。

[0054] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中该多元醇酯润滑剂通过使羧酸与包含新戊基主链的多元醇反应而获得,该多元醇选自由以下组成的组:新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇以及它们的混合物。

[0055] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中该羧酸具有2个至18个碳原子。

[0056] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述润滑剂在20℃下具有大于$10^{10}\Omega$-m的体积电阻率。

[0057] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述润滑剂在20℃下具有约0.02N/m至0.04N/m的表面张力。

[0058] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述润滑剂在40℃下具有约20cSt至约500cSt的运动粘度。

[0059] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述润滑剂具有至少25kV的击穿电压。

[0060] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述润滑剂具有至多0.1mg KOH/g的羟基值。

[0061] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,该组合物还包含按重量计0.1ppm至200ppm的水。

[0062] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,该组合物还包含按体积计约10ppm至约0.35体积%的氧。

[0063] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,该组合物还包含按体积计约100ppm至约1.5体积%的空气。

[0064] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,该组合物还包含稳定剂。

[0065] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中该稳定剂选自由以下组成的组:硝基甲烷、抗坏血酸、对苯二甲酸、唑类、酚类化合物、环状单萜、萜烯、亚磷酸盐、磷酸盐、膦酸盐、硫醇和内酯。

[0066] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中该稳定剂选自甲苯三唑、苯并三唑、生育酚、对苯二酚、叔丁基对苯二酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、氟化环氧化物、正丁基缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丁基苯基缩水甘油醚、d-柠檬烯、α-萜品烯、β-萜品烯、α-蒎烯、β-蒎烯或丁基化羟基甲苯。

[0067] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中该稳定剂以基于该制冷剂的重量计约0.001重量%至1.0重量%的量存在。

[0068] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,该组合物还包含至少一种示踪剂。

[0069] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述至少一种示踪剂以按重量计约1.00ppm至按重量计约1000ppm的量存在。

[0070] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述至少一种示踪剂选自由以下组成的组:氢氟烃、氢氟烯烃、氢氯烃、氢氯烯烃、氢氯氟烃、氢氯氟烯烃、氢氯烃、氢氯烯烃、氯氟烃、氯氟烯烃、烃、全氟烃、全氟烯烃以及它们的组合。

[0071] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了组合物,其中所述至少一种示踪剂选自由以下组成的组:HFC-23、HCFC-31、HFC-41、HFC-161、HFC-143a、HFC-134a、HFC-125、HFC-227ea、HFC-236fa、HFC-236ea、HFC-245cb、HFC-245fa、HFC-254eb、HFC-263fb、HFC-272ca、HFC-281ea、HFC-281fa、HFC-329p、HFC-329mmz、HFC338mf、HFC-338pcc、CFC-12、CFC-11、CFC-114、CFC-114a、HCFC-22、HCFC-123、HCFC-124、HCFC-124a、HCFC-141b、HCFC-142b、HCFC-151a、HCFC-244bb、HCC-40、HFO-1141、HCFO-1130、HCFO-1130a、HCFO-1131、HCFO-1122、HFO-1123、HFO-1234ye、HFO-1243zf、HFO-1225ye、HFO-1225zc、PFC-116、PFC-C216、PFC-218、PFC-C318、PFC-1216、PFC-31-10mc、PFC-31-10my以及它们的组合。

[0072] 在另一个实施方案中,本文公开了含有根据前述实施方案中任一项所述的组合物的制冷剂储存容器,其中该制冷剂包含气相和液相。

[0073] 在另一个实施方案中,本文还公开了用于加热和冷却电动车辆的乘客室的系统,该系统包括蒸发器、压缩机、冷凝器和膨胀装置,它们各自可操作地连接以进行蒸气压缩循环,前述实施方案中任一个实施方案的制冷剂组合物循环通过蒸发器、压缩机、冷凝器和膨胀装置中的每一者。

[0074] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了冷却和加热系统,其中平

均温度滑移小于4.0K、小于3.0K或者小于2.5K。

[0075] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了冷却和加热系统,其中该系统不包括PTC加热器。

[0076] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了冷却或加热系统,其中该系统不是可逆冷却回路。

[0077] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了冷却和加热系统,其中该系统还包括可操作地连接在压缩机和冷凝器之间的再热器。

[0078] 在另一个实施方案中,本文还公开了一种用于替代包含在电动车辆内的加热和冷却系统中的HFO-1234yf的方法,该方法包括向所述加热和冷却系统提供前述组合物中的任一种组合物作为热传递流体。

[0079] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了一种用于替代HFO-1234yf的方法,其中当在相同的一组条件下操作时,该制冷剂共混物产生比单独的HFO-1234yf高至少20%的体积容量。

[0080] 根据前述实施方案中的任一个实施方案,本文还公开了用于替代HFO-1234yf的方法,其中当在相同条件下操作时,该制冷剂共混物产生等于或大于单独的HFO-1234yf的COP的COP。

[0081] 在另一个实施方案中,本文还公开了一种维修电动车辆的加热和冷却系统的方法,该方法包括从该系统中除去所有用过的制冷剂并向该系统中填充前述组合物中的任一种组合物。

[0082] 在另一个实施方案中,本文公开了前述组合物中的任一种组合物在用于加热和冷却电动车辆的乘客室的系统中作为热传递流体的用途。

[0083] 本发明的各个方面和实施方案可单独使用或彼此组合使用。通过下面以举例的方式示出本发明原理的优选实施方案的更详细的描述,本发明的其他特征和优点将显而易见。

附图说明

[0084] 图1示出了根据一个实施方案的可逆冷却或加热回路系统。

[0085] 图2示出了根据一个实施方案的可逆冷却或加热回路系统。

[0086] 图3示出了根据一个实施方案的冷却或加热回路系统。

[0087] 图4示出了根据一个实施方案的冷却或加热回路系统。

[0088] 图5示出了根据一个实施方案的冷却或加热回路系统。

[0089] 图6示出了根据一个实施方案的冷却或加热系统。

[0090] 图7示出了根据一个实施方案的冷却或加热系统。

[0091] 图8示出了根据一个实施方案的冷却或加热系统。

[0092] 图9示出了根据一个实施方案的冷却或加热系统。

具体实施方式

[0093] 定义

[0094] 如本文所用,术语热传递组合物或热传递流体意指组合物用于将热量从热源携带

至散热器。

[0095] 热源定义为期望从其增加、传递、移动或移除热量的任何空间、位置、对象或物体。该实施方案中热源的示例为需要空气调节的车辆乘客室。

[0096] 散热器被定义为能够吸热的任何空间、位置、对象或物体。该实施方案中散热器的示例为需要加热的车辆乘客室。

[0097] 热传递系统是用于在特定位置中产生加热或冷却效应的系统(或设备)。本发明中的热传递系统可以指为汽车的乘客室提供加热或冷却的加热或冷却系统。有时,该系统被称为热泵系统,并且可以是可逆加热系统或可逆冷却系统,或者简单地是加热和冷却系统。

[0098] 本发明中的热传递系统还可以指用于单户住宅或大型建筑物的固定式热泵系统。另外,热传递系统还可以指固定式或移动式制冷系统。制冷系统可以是低温制冷系统或中温制冷系统。制冷系统还可以是家用冰箱或冷冻箱,或商业(例如超市或便利店)制冷或冷冻机系统。

[0099] 热传递流体包含至少一种制冷剂和至少一种成分,该成分选自由以下组成的组:润滑剂、稳定剂、示踪剂、UV染料和抑燃剂。

[0100] 体积容量是吸收或排出的热量除以理论压缩机排量。除去或吸收的热量是通过热交换器的焓差乘以制冷剂质量流速。理论压缩机排量是制冷剂质量流速除以进入压缩机的气体密度(即,压缩机吸入密度)。更简单地说,体积容量是吸入密度乘以热交换器焓差。较高的体积容量允许在相同的热负荷下使用较小的压缩机。这里,冷却容量是指冷却模式下的体积容量,而加热容量是指加热模式下的体积容量。

[0101] 性能系数(COP)是吸收或放出的热量除以操作循环所需的能量输入(近似于压缩机功率)。COP特定于热泵的操作模式,因此COP用于加热或COP用于冷却。COP与能量效率比(EER)直接相关。

[0102] 过冷是指液体的温度降低到低于给定压力时的液体的饱和点。液体饱和点是蒸气完全冷凝成液体时的温度。通过将液体冷却到低于饱和温度(或泡点温度),净制冷效果可增大。过冷从而改善系统的制冷容量和能量效率。过冷量是冷却到低于饱和温度(以度计)的量。

[0103] 过热是指蒸气的温度升高到高于给定压力时的蒸气的饱和点。蒸气饱和点是液体完全蒸发成蒸气时的温度。在给定的压力下,过热继续将蒸气加热至较高温度的蒸气。通过将蒸气加热到高于饱和温度(或露点温度),净制冷效果可增大。因此,当蒸发器中发生过热时,可以提高系统的制冷容量和能源效率。吸入管线过热不会增加净制冷效果,并且会降低效率和容量。过热量是加热到高于饱和温度(以度计)的量。

[0104] 温度滑移(有时简单称为“滑移”)是制冷剂系统的冷凝器内的制冷剂相变过程的起始温度与终止温度之间差值的绝对值,不包括任何过冷或过热。对于蒸发器,滑移是露点和蒸发器入口之间的温度差。滑移可用于描述近共沸物或非共沸组合物的冷凝或蒸发。当提及空气调节系统或热泵系统的温度滑移时,常见的是提供平均温度滑移,即蒸发器中温度滑移和冷凝器中温度滑移的平均值。滑移适用于共混制冷剂,即由至少2种组分构成的制冷剂。

[0105] 本文的低滑移被定义为在加热和冷却条件下,在感兴趣的操作范围内小于4K的平均滑移,更优选地,低滑移为在感兴趣的操作范围内小于3K,更优选地在感兴趣的操作范围

内小于2.5K,最优选地在感兴趣的操作范围内小于2.0K(例如,滑移范围为从大于0K至小于约2.0K)。

[0106] 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf或R-1234yf)和1,1-二氟乙烷(HFC-152a或R-152a)可从Chemours™(Wilmington,DE,USA)商购获得。E-1,2-二氟乙烯(反式-1,2-二氟乙烯、HFO-1132E或R-1132E)可通过本领域已知的方法制备,诸如通过如US20210070678A1中所述的1,1,2-三氟乙烷的脱氟化氢作用。丙烷、环丙烷、丙烯、异丁烷和正丁烷可从许多化学品供应商商购获得。

[0107] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其他变型旨在涵盖非排它性的包括。例如,包括要素列表的组合物、过程、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可包括未明确列出的或此类组合物、过程、方法、制品或设备固有的其他要素。此外,除非明确指明相反,“或”是指包容性的或且不是排他性的或。例如,条件A或B满足以下条件中的一个:A为真(或存在)且B为假(或不存在),A为假(或不存在)且B为真(或存在),以及A和B两者都为真(或存在)。

[0108] 过渡性短语“由……组成”不包括任何未指定的要素、步骤或成分。如果在权利要求书中,那除了通常与之相关联的杂质之外,将不包括对除了所述的那些材料之外的材料的保护。当短语“由……组成”出现在权利要求的主体的从句中,而不是紧接在前序部分之后时,它只限制该从句中所述的要素;其他要素作为整体并不排除在权利要求之外。

[0109] 过渡短语“基本上由……组成”用于定义除了文献公开的那些之外,还包括材料、步骤、特征结构、组分或要素的组合物、方法,前提条件是这些附加包括的材料、步骤、特征结构、组分或要素确实极大地影响权利要求保护的发明的一个或多个基本特征和新颖特征,尤其是实现本发明方法中的任一个期望的结果的作用模式。术语“基本上由……组成”占据在“包含”和“由……组成”之间的中间位置。

[0110] 在申请人已经用开放式术语诸如“包含”来定义发明或其一部分的情况下,应当容易理解的是(除非另有说明),该描述应当被解释为还包括使用术语“基本上由……组成”或“由……组成”这样的发明,包括例如基本上由……组成或由……组成的组合物。

[0111] 此外,采用“一个”或“一种”的用途来描述本文所述的要素和组分。这只是为了方便起见,并且给出了本发明范围的一般意义。该描述应该被理解为包括一个或至少一个,并且单数也包括复数,除非显然有另外的含义。

[0112] 制冷剂共混物

[0113] 全球变暖潜能值(GWP)是用于估算与排放一千克二氧化碳相比,由于大气排放一千克特定温室气体而造成的相对全球变暖贡献的指标。可计算不同的时间范围内的GWP,显示出对于给定气体的大气寿命的影响。对于100年时间范围内的GWP通常是参考值。对于混合物,加权平均数可基于每种组分的各个GWP进行计算。联合国政府间气候变化委员会(United Nations Intergovernmental Panel on Climate Change)(IPCC)在官方评估报告(AR)中提供了制冷剂GWP的审查值。第四评估报告表示为AR4,并且第五评估报告表示为AR5。对于本文中所列的那些化合物,本文报告的本发明制冷剂共混物的GWP值是指AR5值。

[0114] 臭氧损耗潜势(ODP)为指物质所引起的臭氧损耗的量的数。ODP是化学品对臭氧的影响相比于类似质量的R-11或三氯氟甲烷的影响的比率。R-11是一种类型的氯氟烃(CFC),并由此其中含有导致臭氧损耗的氯。此外,CFC-11的ODP定义为1.0。其他CFC和氢氟氯烃

(HCFC)具有0.01至1.0范围内的ODP。本文所述的氢氟烃(HFC)和氢氟烯烃(HFO)具有零ODP，因为它们不含已知导致臭氧分解和损耗的氯、溴或碘物类。

[0115] 该组合物包含制冷剂共混物，该制冷剂共混物基本上由2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、E-1,2-二氟乙烯(HFO-1132E)、至少一种选自由丙烷、环丙烷、丙烯、异丁烷和正丁烷组成的组的烃以及任选的1,1-二氟乙烷(HFC-152a)组成。基于总制冷剂共混物组成计，制冷剂共混物中HFO-1234yf的合适量包括但不限于约51重量％至90重量％之间、或约56重量％至90重量％之间、或约58重量％至90重量％之间、或约60重量％至90重量％之间、或约61重量％至90重量％之间、或约77量％至90重量％之间、或约84量％至90重量％之间、或约85量％至90重量％之间、或约77量％至88量％之间、或约82量％至88重量％之间的量。基于总制冷剂共混物组成计，制冷剂共混物中HFO-1132E的合适量包括但不限于约3重量％至25重量％之间、或约8重量％至25重量％之间、或约3重量％至20重量％之间、或约4重量％至18重量％之间、或约3重量％至18重量％之间、或约8重量％至20重量％之间、或约6重量％至19重量％之间、或约11量％至19重量％之间、或约6重量％至12重量％之间、或约7重量％至12重量％之间、或约8重量％至13重量％之间、或约9重量％至13重量％之间、或约11重量％至14重量％之间的量。基于总制冷剂共混物组成计，制冷剂共混物中烃的合适量包括但不限于约1重量％至4重量％之间、或约1重量％至3重量％之间、或约1量％至2重量％之间、或约2重量％至4重量％之间、或约3重量％至4重量％之间的量。基于总制冷剂共混物组成计，制冷剂共混物中HFC-152a的合适量包括但不限于介于0重量％至约20重量％之间、或介于约1重量％至20重量％之间、或介于约1重量％至18重量％之间、或介于约3重量％至16重量％之间、或介于约5重量％至14重量％之间、或介于约7重量％至12重量％之间、或介于约10重量％至20重量％之间、或介于约2重量％至10重量％之间、或介于约4重量％至12重量％之间、或介于约6重量％至10重量％之间、或介于约8重量％至14重量％之间的量。

[0116] 在一个实施方案中，该组合物包含制冷剂共混物，该制冷剂共混物包含约51重量％至90重量％的HFO-1234yf、约3重量％至25重量％的HFO-1132E、约0重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃。在另一个实施方案中，所述制冷剂共混物基本上由约58重量％至90重量％的HFO-1234yf、约3重量％至20重量％的HFO-1132E、约0重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的丙烷组成。另选地，所述制冷剂共混物基本上由约58重量％至89重量％的HFO-1234yf、约6重量％至18重量％的HFO-1132E、约1重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的丙烷组成。另选地，所述制冷剂共混物基本上由约84重量％至89重量％的HFO-1234yf、约8重量％至13重量％的HFO-1132E和约1重量％至4重量％的丙烷组成。在另一个实施方案中，所述制冷剂共混物基本上由约61重量％至90重量％的HFO-1234yf、约4重量％至18重量％的HFO-1132E、约0重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的环丙烷组成。另选地，所述制冷剂共混物基本上由约61重量％至89重量％的HFO-1234yf、约5重量％至15重量％的HFO-1132E、约1重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的环丙烷组成。另选地，所述制冷剂共混物基本上由约84重量％至90重量％的HFO-1234yf、约7重量％至12重量％的HFO-1132E和约1重量％至4重量％的环丙烷组成。在另一个实施方案中，制冷剂共混物基本上由约60重量％至90重量％的HFO-1234yf、约3重量％至18重量％的HFO-1132E、约0重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的丙烯组

成。另选地,制冷剂共混物基本上由约60重量%至88重量%的HFO-1234yf、约4重量%至17重量%的HFO-1132E、约1重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的丙烯组成。另选地,制冷剂共混物基本上由约85重量%至90重量%的HFO-1234yf、约6重量%至12重量%的HFO-1132E和约1重量%至4重量%的丙烯组成。在另一个实施方案中,制冷剂共混物基本上由约51重量%至90重量%的HFO-1234yf、约8重量%至25重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的异丁烷组成。另选地,制冷剂共混物基本上由约51重量%至88重量%的HFO-1234yf、约8重量%至25重量%的HFO-1132E、约1重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的异丁烷组成。另选地,制冷剂共混物基本上由约77重量%至88重量%的HFO-1234yf、约11重量%至19重量%的HFO-1132E和约1重量%至4重量%的异丁烷组成。在另一个实施方案中,制冷剂共混物基本上由约56重量%至90重量%的HFO-1234yf、约8重量%至20重量%的HFC-32、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的正丁烷组成。另选地,制冷剂共混物基本上由约56重量%至87重量%的HFO-1234yf、约8重量%至20重量%的HFC-32、约1重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的正丁烷组成。另选地,制冷剂共混物基本上由约82重量%至88重量%的HFO-1234yf、约11重量%至14重量%的HFC-32和约1重量%至4重量%的正丁烷组成。

[0117] 在一些实施方案中,制冷剂共混物不含HFC-152a。在一个实施方案中,制冷剂共混物基本上由约77重量%至90重量%的HFO-1234yf、约6重量%至19重量%的HFO-1132E和约1重量%至4重量%的至少一种选自由丙烷、环丙烷、丙烯、异丁烷和正丁烷组成的组的烃组成。在另一个实施方案中,制冷剂共混物基本上由约84重量%至89重量%的HFO-1234yf、约8重量%至13重量%的HFO-1132E和约1重量%至4重量%的丙烷组成。在另一个实施方案中,制冷剂共混物基本上由约84重量%至90重量%的HFO-1234yf、约7重量%至12重量%的HFO-1132E和约1重量%至4重量%的环丙烷组成。在另一个实施方案中,制冷剂共混物基本上由约85重量%至90重量%的HFO-1234yf、约6重量%至12重量%的HFO-1132E和约1重量%至4重量%的丙烯组成。在另一个实施方案中,制冷剂共混物基本上由约77重量%至88重量%的HFO-1234yf、约11重量%至19重量%的HFO-1132E和约1重量%至4重量%的异丁烷组成。在另一个实施方案中,制冷剂共混物基本上由约82重量%至88重量%的HFO-1234yf、约11重量%至14重量%的HFO-1132E和约1重量%至4重量%的正丁烷组成。

[0118] 制冷剂共混物的ODP为0且GWP较低,或GWP≤30,或优选地GWP≤20,或更优选地GWP≤10(按AR5值算)。下文所示的表1是汇总表,示出了根据政府间气候变化委员会(IPCC)对2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)和1,1-二氟乙烷(HFC-152a)进行的第5次评估报告的制冷剂和GWP。丙烯和环丙烷的GWP值取自Domanski等人,“Low-GWP Refrigerants for Medium and High-Pressure Applications”,Int.J.Refrigeration,2017,84,198-209。HFO-1132E、丙烷、异丁烷和正丁烷的GWP值是估计值(见下表1)。

[0119] 对于制冷剂共混物,考虑到共混物中每种成分的质量(例如,重量%),GWP可计算为共混物中的组分的各个GWP值的加权平均值。表1提供了本发明的制冷剂共混物的组分中的每种组分的GWP值以及制冷剂共混物GWP值的几个实施例。

[0120] 表1

[0121]

制冷剂	GWP
HFO-1234yf	1
HFO-1132E	1
HFC-152a	138
丙烷	4
环丙烷	86
丙烯	2
异丁烷	5
正丁烷	5
1234yf/1132E/丙烷 85/13/2 重量%	1.1
1234yf/1132E/环丙烷 86/12/2 重量%	2.7
1234yf/1132E/丙烯 89/8/3 重量%	1.0
1234yf/1132E/异丁烷 84/12/4 重量%	1.2
1234yf/1132E/正丁烷 83/13/4 重量%	1.2
1234yf/152a/1132E/丙烷 66/17/16/1 重量%	24.3
1234yf/152a/1132E/环丙烷 72/14/11/3 重量%	22.7
1234yf/152a/1132E/丙烯 63/20/15/2 重量%	28.4
1234yf/152a/1132E/异丁烷 70/18/9/3 重量%	25.8
1234yf/152a/1132E/正丁烷 82/6/10/2 重量%	9.3

[0122] 如本文所述的制冷剂共混物在热交换器(即具有低温滑移的蒸发器和/或冷凝器)中操作。因此,在为冷却和加热提供有效且一致的性能的操作中存在有限的组合物分馏。

[0123] 在一些实施方案中,制冷剂共混物提供在感兴趣的操作范围内小于4K的平均温度滑移,更优选地,在感兴趣的操作范围内低滑移小于3K,更优选地,在感兴趣的操作范围内小于2.5K,最优选地,在感兴趣的操作范围内小于2.0K(例如,滑移范围为从大于0K至小于约2.0K)。当任何前述制冷剂共混物用于热泵中时,观察到这种效果。

[0124] 制冷剂添加剂

[0125] 包含制冷剂共混物的本发明组合物还可包含润滑剂,并可用作热传递流体。含有本发明的制冷剂共混物和润滑剂的本发明的组合物可包含添加剂,诸如稳定剂、渗漏检测材料(例如,UV染料)、示踪剂和其他有益的添加剂。

[0126] 选择的用于该组合物的润滑剂优选在制冷剂共混物中具有足够的溶解度,以确保润滑剂可从蒸发器返回到压缩机。此外,混溶性必须不能大到降低用于润滑压缩机的润滑剂的有效粘度。在一个优选的实施方案中,润滑剂和制冷剂共混物可在宽温度范围内混溶。

对于在移动空气调节和加热中的使用,在约-40℃至约+40℃的温度范围内的混溶性是期望的。

[0127] 本发明的润滑剂可包括聚亚烷基二醇润滑剂(PAG)、多元醇酯润滑剂(POE)、聚乙烯醚润滑剂(PVE)、甚至聚-α-烯烃(PAO)、烷基苯、矿物油、氟化聚醚和甚至硅润滑剂。

[0128] 优选的润滑剂可以是一种或多种聚亚烷基二醇型润滑剂(PAG)、一种或多种多元醇酯型润滑剂(POE)、一种或多种聚-α-烯烃(PAO)、或一种或多种聚乙烯醚润滑剂。另外,用于与本发明的制冷剂共混物组合的润滑剂可以是PAG、POE和/或PVE润滑剂中的任一种的混合物。

[0129] 聚亚烷基二醇(PAG)油可以是由两个或更多个氧化丙烯基组成的均聚物或共聚物。PAG油可以是未封端的、单封端的或双封端的。商业PAG油的示例包括但不限于ND-8、Castrol PAG 46、Castrol PAG 100、Castrol PAG 150、Daphne Hermetic PAG PL和Daphne Hermetic PAG PR。

[0130] 使PAG润滑剂用于本发明的PAG润滑剂性质包括在20℃下大于$10^{10}\Omega$-m的体积电阻率、在20℃下约0.02N/m至0.04N/m的表面张力、在40℃下约20cSt至约500cSt的运动粘度、至少25kV的击穿电压和至多0.1mg KOH/g的羟基值。

[0131] 在一个实施方案中,润滑剂包含PAG,并且PVE在暴露于本发明组合物时是稳定的,其中制冷剂共混组合物具有小于约1、大于0且小于1、大于0且小于约0.75以及在一些情况下大于0且小于约0.4的总酸值(TAN)、mg KOH/g数。在该实施方案的一个方面,润滑剂包含PAG,并且制冷剂基本上由约51重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至25重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含PAG,并且制冷剂基本上由约58重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至20重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的丙烷组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含PAG,并且制冷剂基本上由约61重量%至90重量%的HFO-1234yf、约4重量%至18重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的环丙烷组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含PAG,并且制冷剂基本上由约60重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至18重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的丙烯组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含PAG,并且制冷剂基本上由约51重量%至90重量%的HFO-1234yf、约8重量%至25重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的异丁烷组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含PAG,并且制冷剂基本上由约56重量%至90重量%的HFO-1234yf、约8重量%至20重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的正丁烷组成。并且,在另外一个实施方案中,润滑剂包含PAG,并且制冷剂基本上由前述组合物中的任一种组合物组成,其中选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以约2重量%至4重量%存在。并且,在另外一个实施方案中,润滑剂包含PAG,并且制冷剂基本上由前述组合物中的任一种组合物组成,其中选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以约3重量%至4重量%存在。并且,在另外一个实施方案中,润滑剂包含PAG,并且制冷剂基本上由前述组合物中的任一种组合物组成,其中选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以约1重量%至3重量%存在。并且在另一方面,制冷剂组合物还

包含大于约0重量%且小于1重量%的附加化合物。

[0132] 优选的润滑剂可以是一种或多种多元醇酯型润滑剂(POE)或一种或多种聚乙烯醚润滑剂。POE润滑剂通常通过羧酸或羧酸混合物与醇或醇混合物的化学反应(酯化)形成。

[0133] 在一个实施方案中,本文所用的多元醇酯包含具有约3个至20个羟基的二醇或多元醇和具有约1个至24个碳原子的羧酸(或脂肪酸)的酯,优选用作多元醇。可用作基础油的酯描述于根据Art.153(4)EP 2 727 980 A1公布的欧洲专利申请中,该专利申请公开内容通过引用并入本文。此处,二醇的示例包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-2-甲基-1,3-丙二醇、1,7-庚二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇等。

[0134] 上述多元醇的示例包括多元醇诸如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、二(三羟甲基丙烷)、三(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二(季戊四醇)、三(季戊四醇)、甘油、聚甘油(甘油的二聚体至二十聚体)、1,3,5-戊三醇、山梨糖醇、脱水山梨糖醇、山梨糖醇-甘油缩合物、阿东糖醇、阿拉伯糖醇、木糖醇、甘露糖醇等;糖类,诸如木糖、阿拉伯糖、核糖、鼠李糖、葡萄糖、果糖、半乳糖、甘露糖、山梨糖、纤维二糖、麦芽糖、异麦芽糖、海藻糖、蔗糖、棉子糖、龙胆糖、松三糖等;部分醚化产物及其甲基葡糖苷;等等。此等中,优选受阻醇诸如新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、二(三羟甲基丙烷)、三(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二(季戊四醇)、三(季戊四醇)作为多元醇。

[0135] 虽然脂肪酸的碳数没有特别限制,但通常使用具有1个至24个碳原子的脂肪酸。在具有1个至24个碳原子的脂肪酸中,从润滑性质的观点来看,优选具有3个或更多个碳原子的脂肪酸,更优选具有4个或更多个碳原子的脂肪酸,还更优选具有5个或更多个碳原子的脂肪酸,并且最优选具有10个或更多个碳原子的脂肪酸。此外,从与制冷剂相容性的观点来看,优选具有不超过18个碳原子的脂肪酸,更优选具有不超过12个碳原子的脂肪酸,并且还更优选具有不超过9个碳原子的脂肪酸。在一个实施方案中,羧酸具有2个至18个碳原子。

[0136] 此外,脂肪酸可以是直链脂肪酸和支链脂肪酸中任一者,并且从润滑性质的观点来看,脂肪酸优选是直链脂肪酸,而从水解稳定性的观点来看,它优选是支链脂肪酸。此外,脂肪酸可以是饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸中任一者。具体地,上述脂肪酸的示例包括直链或支链脂肪酸,诸如戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、十九烷酸、二十烷酸、油酸等;所谓的新酸,其中羧基连接到季碳原子;等等。更具体地,其优选示例包括戊酸(正戊酸)、己酸(正己酸)、庚酸(正庚酸)、辛酸(正辛酸)、壬酸(正壬酸)、癸酸(正癸酸)、油酸(顺式-9-十八碳烯酸)、异戊酸(3-甲基丁酸)、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基己酸、3,5,5-三甲基己酸等。顺便提及,多元醇酯可以是部分酯,其中多元醇的羟基基团保持不被完全酯化;完全酯,其中所有的羟基基团被酯化;或者部分酯和完全酯的混合物,优选完全酯。

[0137] 在多元醇酯中,更优选受阻醇,诸如新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、二(三羟甲基丙烷)、三(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、二(季戊四醇)、三(季戊四醇)等的酯,从更优异的水解稳定性的观点来看,还更优选新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷或季戊四醇的酯;并且从与制冷剂的特别优异的相容性和水解稳定性的观点来看,最优选季戊四醇的酯。

[0138] 多元醇酯的优选具体示例包括新戊二醇与一种或两种或多种脂肪酸的二酯,该脂肪酸选自戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、异戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基己酸和3,5,5-三甲基己酸;三羟甲基乙烷与一种或两种或多种脂肪酸的三酯,该脂肪酸选自戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、异戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基己酸和3,5,5-三甲基己酸;三羟甲基丙烷与一种或两种或多种脂肪酸的三酯,该脂肪酸选自戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、异戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基己酸和3,5,5-三甲基己酸;三羟甲基丁烷与一种或两种或多种脂肪酸的三酯,该脂肪酸选自戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、异戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基己酸和3,5,5-三甲基己酸;和季戊四醇与一种或两种或多种脂肪酸的四酯,该脂肪酸选自戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、油酸、异戊酸、2-甲基己酸、2-乙基戊酸、2-乙基己酸和3,5,5-三甲基己酸。顺便提及,与两种或更多种脂肪酸的酯可以是两种或更多种酯的混合物,该酯一种为脂肪酸和多元醇,以及它们中的两种或更多种的混合脂肪酸和多元醇的酯,特别是混合脂肪酸和多元醇的酯在低温性质和与制冷剂的相容性方面优异。

[0139] 用于电气化汽车空气调节应用的POE润滑剂可具有20cSt至500cSt、或75cSt至110cSt,并且理想地约80cSt至100cSt、并且最特别地85cst至95cSt的运动粘度(在40℃下,根据ASTM D445测量)。然而,不希望限制本发明,应注意,取决于电气化车辆热泵压缩机的需要,可以包括其他润滑剂粘度。下文列出与本发明组合物一起使用的汽车POE型润滑剂的合适特征。

[0140]

说明项	单位	方法	POE性质
40℃下的粘度	cSt	ASTM D445	80-90
在100℃下的粘度	cSt	ASTM D445	9.0-9.3
粘度指数		ASTM D2270	>80
颜色	色相(Gardner)	ASTM D1500	<1
闪点(COC)	℃	ASTM 92	250分钟
倾点	℃	ASTM D97	-40最大值
比重(20℃)	Kg/m3	ASTM D1298	0.950-1.10
封端效率	%	ASTM E326	80-90
总酸值	mgKOH/g	ASTM D974	0.1最大值
水含量	ppm	ASTM E284	50最大值

[0141] 在一个实施方案中,润滑剂包含POE,并且POE在暴露于本发明组合物时是稳定的,其中制冷组合物具有小于约500ppm的F离子,并且在一些情况下,F离子量大于0ppm且小于500ppm,大于0ppm且小于100ppm,并且在一些情况下,大于0ppm且小于50ppm。在该实施方案的一个方面,制冷剂基本上由以下组分组成:约51重量%至90重量%、或约56重量%至90重量%、或约58重量%至90重量%、或约60重量%至90重量%、或约61重量%至90重量%、或约77重量%至90重量%、或约84重量%至90重量%、或约85重量%至90重量%、或约77重量%至88重量%、或约82重量%至88重量%的HFO-1234yf;约3重量%至25重量%、或约3重量%至20重量%、或约4重量%至18重量%、或约3重量%至18重量%、或约8重量%至25重量%、或约11重量%至19重量%、或约8重量%至13重量%、或约7重量%至12重量%、或约6重量%至18重量%、或约11重量%至14重量%的HFO-1132E;约1重量%至4重量%、或约1重

量％至3重量％、或约1重量％至2重量％、或约2重量％至4重量％、或约2重量％至3重量％、或约3重量％至4重量％的选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃;以及约0重量％至20重量％、或约1重量％至20重量％、或约1重量％至18重量％、或约3重量％至约16重量％、或约5重量％至14重量％、或约7重量％至12重量％、或约10重量％至20重量％、或约2重量％至10重量％、或约4重量％至12重量％、或约6重量％至10重量％、或约8重量％至14重量％的HFC-152a。并且在另一方面,制冷剂组合物还包含大于0重量％且小于1重量％的附加化合物。

[0142] 在一个实施方案中,润滑剂包含POE,并且PVE在暴露于本发明组合物时是稳定的,其中制冷剂共混组合物具有小于约1、大于0且小于1、大于0且小于约0.75以及在一些情况下大于0且小于约0.4的总酸值(TAN)、mg KOH/g数。在该实施方案的一个方面,润滑剂包含POE,并且制冷剂基本上由约51重量％至90重量％的HFO-1234yf、约3重量％至25重量％的HFO-1132E、约0重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含POE,并且制冷剂基本上由约58重量％至90重量％的HFO-1234yf、约3重量％至20重量％的HFO-1132E、约0重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的丙烷组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含POE,并且制冷剂基本上由约61重量％至90重量％的HFO-1234yf、约4重量％至18重量％的HFO-1132E、约0重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的环丙烷组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含POE,并且制冷剂基本上由约60重量％至90重量％的HFO-1234yf、约3重量％至18重量％的HFO-1132E、约0重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的丙烯组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含POE,并且制冷剂基本上由约51重量％至90重量％的HFO-1234yf、约8重量％至25重量％的HFO-1132E、约0重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的异丁烷组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含POE,并且制冷剂基本上由约56重量％至90重量％的HFO-1234yf、约8重量％至20重量％的HFO-1132E、约0重量％至20重量％的HFC-152a和约1重量％至4重量％的正丁烷组成。并且,在另外一个实施方案中,润滑剂包含POE,并且制冷剂基本上由前述组合物中的任一种组合物组成,其中选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以约2重量％至4重量％存在。并且,在另外一个实施方案中,润滑剂包含POE,并且制冷剂基本上由前述组合物中的任一种组合物组成,其中选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以约3重量％至4重量％存在。并且,在另外一个实施方案中,润滑剂包含POE,并且制冷剂基本上由前述组合物中的任一种组合物组成,其中选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以约1重量％至3重量％存在。并且在另一方面,制冷剂组合物还包含大于约0重量％且小于1重量％的附加化合物。

[0143] 在另一个实施方案中,PVE润滑剂可以作为润滑剂包含在本发明的组合物中。尽管不意味着以任何方式限制本发明的范围,但在本发明的一个实施方案中,聚乙烯醚油包括文献中教导的那些,例如美国专利号5399631和6454960中所述的那些。在本发明的另一个实施方案中,聚乙烯醚油由式1所示类型的结构单元构成:

[0144] $-[C(R_1,R_2)-C(R_3,-R_4)]-$ 式1

其中R_1、R_2、R_3和R_4独立地选自氢和烃,其中该烃可任选地含有一个或多个醚基。在本发明的优选实施方案中,R_1、R_2和R_3各自为氢,如式2中所示:

[0145] $-[CH_2-CH(-O-R_4)]-$ 式2

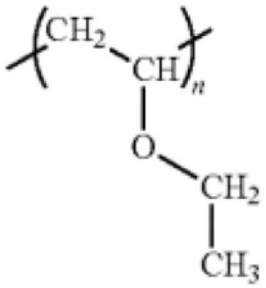
[0146] 在本发明的另一个实施方案中,聚乙烯醚油由式3所示类型的结构单元构成:

[0147] $-[CH_2-CH(-O-R_5)]_m-[CH_2-CH(-O-R_6)]_n$ 式3

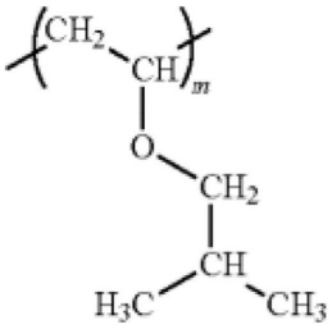
[0148] 其中R5和R6独立地选自氢和烃,并且其中m和n为整数。

[0149] 在一个实施方案中,聚乙烯醚油包含以下2个单元的共聚物:

[0150] 单元1:

[0151] 

[0152] 单元2:

[0153] 

[0154] 润滑剂的性质(制冷剂的粘度、溶解度和与制冷剂的混溶性)可以通过改变m/n比和m+n之和来调节。在另一个实施方案中,PVE润滑剂是单元1的50重量%至95重量%的那些。

[0155] 在一个实施方案中,润滑剂包含PVE,并且PVE在暴露于本发明组合物时是稳定的,其中制冷剂共混组合物具有小于约1、大于0且小于1、大于0且小于约0.75以及在一些情况下大于0且小于约0.4的总酸值(TAN)、mg KOH/g数。在该实施方案的一个方面,润滑剂包含PVE,并且制冷剂基本上由约51重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至25重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含PVE,并且制冷剂基本上由约58重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至20重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的丙烷组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含PVE,并且制冷剂基本上由约61重量%至90重量%的HFO-1234yf、约4重量%至18重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的环丙烷组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含PVE,并且制冷剂基本上由约60重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至18重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的丙烯组成。在另一个实施方案中,润滑剂包含PVE,并且制冷剂基本上由约51重量%至90重量%的HFO-1234yf、约8重量%至25重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的异丁烷组成。在另一个实施方案中,

润滑剂包含PVE,并且制冷剂基本上由约56重量%至90重量%的HFO-1234yf、约8重量%至20重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的正丁烷组成。并且,在另外一个实施方案中,润滑剂包含PVE,并且制冷剂基本上由前述组合物中的任一种组合物组成,其中选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以约2重量%至4重量%存在。并且,在另外一个实施方案中,润滑剂包含PVE,并且制冷剂基本上由前述组合物中的任一种组合物组成,其中选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以约3重量%至4重量%存在。在另外一个实施方案中,润滑剂包含PVE,并且制冷剂基本上由前述组合物中的任一种组合物组成,其中选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以约1重量%至2重量%存在。并且在另一方面,制冷剂组合物还包含大于约0重量%且小于1重量%的附加化合物。

[0156] 在本文所述的组合物中使用PVE润滑剂,特别是在汽车冷却和加热系统中使用POE润滑剂时,可能需要类似的性质和特征。

[0157] 在优选的实施方案中,润滑剂在约-40℃至约80℃,并且更优选在约-30℃和约40℃的范围内,并且甚至更具体地在-25℃至40℃的温度下可溶于制冷剂中。在另一个实施方案中,试图将润滑剂保持在压缩机中不是优先考虑因素,并且因此不优选高温不溶性。

[0158] 润滑剂的量可在约1重量%至约20重量%、约1重量%至约7重量%以及在一些情况下约1重量%至约3重量%的范围内。

[0159] 为了抑制润滑油的水解,有必要控制用于电动型车辆的加热/冷却系统中的水分浓度。因此,该实施方案中的润滑剂需要具有低水分,通常按重量计小于100ppm的水。

[0160] 在一个优选的实施方案中,润滑剂包含POE润滑剂,该润滑剂在约-35℃和约100℃之间,并且更优选地在约-35℃和约50℃的范围内,并且甚至更特别地在-30℃和40℃之间的温度下可溶于车辆热泵系统制冷剂共混物中。在另一个优选的实施方案中,POE润滑剂在高于约70℃的温度下,更优选地在高于约80℃的温度下,并且最优选地在90℃至95℃之间的温度下可溶。

[0161] 特别值得注意的是PAG、POE、PAO和PVE润滑剂:在20℃下具有大于$10^{10}\Omega$-m的体积电阻率;在20℃下具有约0.02N/m至0.04N/m的表面张力;在40℃下具有约20cSt至约500cSt、或约50cSt至约200cSt、或约75cSt至约100cSt的运动粘度;具有至少25kV的击穿电压;并且具有至多0.1mg KOH/g的羟基值。

[0162] 由于双键的存在,HFO型制冷剂可能在极端的使用、处理或储存情况下经受热不稳定性和分解。因此,向HFO型制冷剂中添加稳定剂可为有利的。稳定剂可特别地包括硝基甲烷、抗坏血酸、对苯二甲酸、唑类诸如甲苯三唑或苯并三唑、酚类化合物诸如生育酚、对苯二酚、叔丁基对苯二酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、环氧化物(可能为氟化或全氟化烷基环氧化物或者烯基或芳族环氧化物)诸如正丁基缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丁基苯基缩水甘油醚、环状单萜、萜烯诸如d-柠檬烯、α-萜品烯、β-萜品烯、γ-萜品烯、α-蒎烯或β-蒎烯、亚磷酸盐、磷酸盐、膦酸盐、硫醇和内酯。合适的稳定剂的示例公开于WO2019213004、WO2020222864和WO2020222865中;该专利申请公开内容通过引用并入本文。

[0163] 共混物可包含或可不包含稳定剂,具体取决于所用系统的要求。如果制冷剂共混物确实包含稳定剂,则它可以包括从0.001重量%直至1重量%、优选从约0.01重量%至约0.5重量%、更优选从约0.01重量%至约0.3重量%的任何量的以上列出的稳定剂中的任一

种,并且在大多数情况下,优选d-柠檬烯。

[0164] 在一些实施方案中,本文所公开的组合物可含有示踪剂化合物或示踪剂。示踪剂可以包括两种或更多种示踪剂化合物。在一些实施方案中,示踪剂以基于总组合物的重量计按重量计约50份每百万份(ppm)至约1000ppm的总浓度存在于组合物中。在其他实施方案中,示踪剂以约50ppm至约500ppm的总浓度存在。另选地,示踪剂以约100ppm至约300ppm的总浓度存在。

[0165] 示踪剂可以预定量存在于本发明的组合物,以允许检测任何稀释、污染或其他改变的组合物。组合物中某些化合物的存在可以表明其中一种组分是通过什么方法或工艺生产的。示踪剂也可以以特定量加入到组合物中,以便鉴定组合物的来源。以这种方式,可以实现对专利权的侵权的检测。示踪剂可以是制冷剂化合物,但以不太可能影响组合物的制冷剂组分的性能的水平存在于组合物中。

[0166] 示踪剂化合物可以是氢氟烃、氢氟烯烃、氢氯烃、氢氯烯烃、氢氯氟烃、氢氯氟烯烃、氢氯烃、氢氯烯烃、氯氟烃、氯氟烯烃、烃、全氟烃、全氟烯烃以及它们的组合。示踪剂化合物的示例包括但不限于HFC-23(三氟甲烷)、HCFC-31(氯氟甲烷)、HFC-41(氟甲烷)、HFC-161(氟乙烷)、HFC-143a(1,1,1-三氟乙烷)、HFC-134a(1,1,1,2-四氟乙烷)、HFC-125(五氟乙烷)、HFC-236fa(1,1,1,3,3,3-六氟丙烷)、HFC-236ea(1,1,1,2,3,3-六氟丙烷)、HFC-245cb(1,1,1,2,2-五氟丙烷)、HFC-245fa(1,1,1,3,3-五氟丙烷)、HFC-254eb(1,1,1,2-四氟丙烷)、HFC-263fb(1,1,1-三氟丙烷)、HFC-272ca(2,2-二氟丙烷)、HFC-281ea(2-氟丙烷)、HFC-281fa(1-氟丙烷)、HFC-329p(1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟丁烷)、HFC-329mmz(1,1,1-三氟-2-甲基丙烷)、HFC-338mf(1,1,1,2,2,4,4,4-八氟丁烷)、HFC-338pcc(1,1,2,2,3,3,4,4-八氟丁烷)、CFC-12(二氯二氟甲烷)、CFC-11(三氯氟甲烷)、CFC-114(1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷)、CFC-114a(1,1,-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷)、HCFC-22(氯二氟甲烷)、HCFC-123(1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷)、HCFC-124(2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷)、HCFC-124a(1-氯-1,1,2,2-四氟乙烷)、HCFC-141b(1,1-二氯-1-氟乙烷)、HCFC-142b(1-氯-1,1-二氟乙烷)、HCFC-151a(1-氯-1-氟乙烷)、HCFC-244bb(2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷)、HCC-40(氯甲烷)、HFO-1141(氟乙烯)、HCFO-1130(1,2-二氯乙烯)、HCFO-1130a(1,1-二氯乙烯)、HCFO-1131(1-氯-2-氟乙烷)、HCFO-1122(2-氯-1,1-二氟乙烯)、HFO-1123(1,1,2-三氟乙烯)、HFO-1234ye(1,2,3,3-四氟丙烯)、HFO-1243zf(3,3,3-三氟丙烯)、HFO-1225ye(1,2,3,3,3-五氟丙烯)、HFO-1225zc(1,1,3,3,3-五氟丙烯)、PFC-116(六氟乙烷)、PFC-C216(六氟环丙烷)、PFC-218(八氟丙烷)、PFC-C318(八氟环丁烷)、PFC-1216(六氟乙烷)、PFC-31-10mc(1,1,1,2,2,3,3,4,4,4-十氟丁烷)、PFC-31-10my(1,1,1,2,3,3,3-七氟-2-三氟甲基丙烷),以及它们的组合。

[0167] 制冷剂共混物易燃性

[0168] 易燃性是用于指组合物点燃火焰和/或蔓延火焰的能力的术语。对于制冷剂及其他热传递组合物或工作流体,可燃下限(“LFL”)是指在ASTM(美国测试与材料协会(American Society of Testing and Materials))E681中规定的测试条件下,能够通过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小浓度。可燃上限(“UFL”)是指在相同测试条件下,能够通过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。

[0169] 为了被ANSI/ASHRAE(美国采暖、制冷与空气调节工程师协会(American Society of Heating,Refrigerating and Air-Conditioning Engineers)标准34或ISO 817ISO 817:2014(en)制冷剂—命名和安全分类分类为不易燃(1级,无火焰蔓延),制冷剂必须满足在液相和蒸气相两者中配制时的ASTM E681条件,以及在泄漏情形期间产生的在液相和蒸气相两者中均为由ANSI/ASHRAE标准34-2019或ISO 817:2014(en)制冷剂-命名和安全分类所定义的不易燃。

[0170] 为了使制冷剂共混物被ANSI/ASHRAE(美国采暖、制冷和空气调节工程师协会)分类为低易燃性(2L级),制冷剂共混物的最不利成分(WCF)和最不利分馏成分(WCFF)必须基于制造公差和蒸气泄漏行为来确定。为了被分类为2L、低易燃性,WCF和WCFF必须:1)当在140°F(60℃)和14.7psia(101.3kPa)下测试时表现出火焰蔓延,并且具有LFL>0.0062lb/ft^3(0.10kg/m^3),以及2)当在73.4°F(23.0℃)和14.7psia(101.3kPa)下测试时具有≤3.9in./s(10cm/s)的最大燃烧速度。另外,标称制冷剂共混物具有<8169Btu/lb(19,000kJ/kg)的燃烧热必须。

[0171] ASHRAE标准34提供了使用基于一摩尔的制冷剂与足以用于化学计量反应的氧气的完全燃烧的平衡化学计量方程来计算制冷剂共混物的燃烧热的方法。

[0172] 当HFO-1234yf、HFO-1132E、烃、任选的HFC-152a组分以一定比例共混在一起时,所得的共混物可具有如由ANSI/ASHRAE标准34和ISO 817所定义的2级或2L级易燃性。2级和2L级易燃性可在汽车加热/冷却系统中进行管理。

[0173] 在实施方案中,制冷剂共混物包含2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、E-1,2-二氟乙烯(HFO-1132E)、至少一种选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以及任选的1,1-二氟乙烷(HFC-152a)。在一些实施方案中,制冷剂共混物可包含以下组分、基本上由以下组分组成或由以下组分组成:2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、E-1,2-二氟乙烯(HFO-1132E)、至少一种选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以及任选的1,1-二氟乙烷(HFC-152a)。在一些实施方案中,制冷剂共混物可包含以下组分、基本上由以下组分组成或由以下组分组成:约51重量%至90重量%、或约56重量%至90重量%之间、或约58重量%至90重量%之间、或约60重量%至90重量%之间、或约61重量%至90重量%之间、或约77重量%至90重量%之间、或约84重量%至90重量%之间、或约85重量%至90重量%之间、或约77重量%至88重量%之间、或约82重量%至88重量%之间的HFO-1234yf;约3重量%至约25重量%、或约3重量%至约20重量%之间、或约8重量%至约25重量%之间、或约8重量%至约20重量%之间、或约4重量%至约19重量%之间、或约6重量%至约19重量%之间、或约11重量%至约19重量%之间、或约4重量%至约19重量%之间、或约3重量%至约18重量%之间、或约4重量%至约17重量%之间、或约6重量%至约12重量%之间、或约11重量%至约14重量%之间的HFO-1132E;约1重量%至4重量%、或约1重量%至3重量%、或约1重量%至2重量%、或约2重量%至4重量%、或约2重量%至3重量%的选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃;以及约0重量%与20重量%之间、或约1重量%与18重量%之间、或约3重量%与16重量%之间、或5重量%与14重量%之间、约7重量%至12重量%、或约10重量%至20重量%之间、或约2重量%至10重量%之间、约4重量%至12重量%之间、或约6重量%至10重量%之间、或约8重量%至14重量%之间的HFC-152a。

[0174] 在一个实施方案中,前述制冷剂组合物中的任一种制冷剂组合物还可包含至少一

种附加化合物,该至少一种附加化合物选自由以下组成的组:HCFC-244bb、HFC-245cb、HFC-254eb、HFO-1234ze、CFC-12、HCFC-124、3,3,3-三氟丙炔、HCC-1140、HFC-1225ye、HFO-1225zc、HFC-134a、HFO-1243zf和HCFO-1131。

[0175] 在一个实施方案中,前述制冷剂组合物中的任一种制冷剂组合物还可包含至少一种附加化合物,该至少一种附加化合物选自由以下组成的组:HFC-23、HCFC-31、HFC-41、HFC-143a、HCFC-22、HCC-40、HFC-161、HFO-1141、HCO-1140、HCFC-151a、HCC-150a、HCC-160、HCFO-1130a、HCFC-141b、HFO-1132a、HFC-143a、HCFO-1122和HCFC-142b。

[0176] 在一个实施方案中,前述制冷剂组合物中的任一种制冷剂组合物还可包含至少一种附加化合物,该至少一种附加化合物选自由以下组成的组:HFO-1132Z、HFO-1132a、HCFO-1131a、HCFC-142a、CFO-1122a、HFO-1123、HCFC-132、CFO-1113和乙烷。

[0177] 在一个实施方案中,前述制冷剂组合物中的任一种制冷剂组合物还可包含来自这些列表的化合物的任何组合,其中附加化合物的总量占大于0重量%且小于1重量%。

[0178] 在一个实施方案中,前述制冷剂组合物中的任一种制冷剂组合物还可包含至少一种附加化合物,该至少一种附加化合物选自由以下组成的组:HFC-143a、HCC-40、HFC-161和HCFC-151a。另选地,该组合物还可包含HFC-143a、HCC-40、HFC-161和HCFC-151a。

[0179] 在一个实施方案中,前述制冷剂组合物中的任一种制冷剂组合物还可包含至少一种附加化合物,该至少一种附加化合物选自由以下组成的组:HFO-1243zf、HCFC-151a、HFO-1132Z和HFC-254eb。另选地,该组合物可包含HFO-1243zf、HCFC-151a、HFO-1132Z和HFC-254eb。

[0180] 在一个实施方案中,前述制冷剂组合物中的任一种制冷剂组合物还可包含至少一种附加化合物,该至少一种附加化合物选自由以下组成的组:HFO-1243zf、3,3,3-三氟丙炔、HFC-143a、HCC-40、HFO-1132Z和HCFC-151a。另选地,该组合物还可包含HFO-1243zf、HFC-143a、HCC-40、HFO-1132a和HCFC-151a。

[0181] 存在于前述制冷剂组合物中的任一种制冷剂组合物的附加化合物的量可以为大于0ppm且小于5,000ppm,并且特别是可在约5ppm至约1,000ppm、约5ppm至约500ppm和约1ppm至约100ppm的范围内。

[0182] 在一个实施方案中,存在于前述制冷剂组合物中的任一种制冷剂组合物的附加化合物的量可以为制冷剂组合物的大于0重量%且小于1重量%,优选小于0.5重量%,或更优选小于0.1重量%。

[0183] 在一个实施方案中,前述制冷剂组合物中的任一种制冷剂组合物还可包含附加化合物,该附加化合物包含HFO-1234yf的低聚物和均聚物中的至少一种。其量可在大于0ppm至约100ppm,并且在一些情况下,约2ppm至约100ppm的范围内。在该实施方案的一个方面,该制冷剂包含约67重量%至91重量%的HFO-1234yf,约1重量%至9重量%、或2重量%至7重量%、或4重量%至8重量%、或5重量%至9重量%的HFC-32,约1重量%至4重量%的选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃,以及约0重量%至20重量%的HFC-152a,并且在另一方面,制冷剂组合物还包含大于约0重量%且小于1重量%,优选小于0.5重量%,并且甚至更优选小于0.1重量%的除了低聚物和均聚物之外的附加化合物。

[0184] 本发明的另一个实施方案涉及将任何前述组合物中的任一者以气相和/或液相储存在密封容器中。密封容器中的气相和/或液相中的水浓度为按重量计约0.1ppm至200ppm。

在约25℃下,密封容器中的气相和/或液相内的氧浓度范围为按体积计约10ppm至约0.35体积%。密封容器中的气相和/或液相内的空气浓度范围为按体积计约100ppm至约1.5体积%。

[0185] 用于储存前述组合物的容器可由任何合适的材料和设计构造,该材料和设计能够在其中密封组合物,同时保持气相和液相。合适容器的示例包括耐压容器,诸如罐、填充圆筒和第二填充圆筒。容器可由任何合适的材料诸如碳钢、锰钢、铬-钼钢、以及其他低合金钢、不锈钢以及一些情况下的铝合金构造。

[0186] 本发明的组合物可通过使所需量的各个组分混合的任何便利方法来制备。优选的方法是称取所需的组分量,并且然后使这些组分在适当的容器中组合。如果需要,可使用搅拌。在另一个实施方案中,前述制冷剂组合物中的任一种制冷剂组合物可通过将HFO-1234yf、HFO-1132E、烃、任选的HFC-152a以及在一些情况下至少一种附加化合物共混来制备。

[0187] 在另一实施方案中,该组合物可由再循环或再生的制冷剂制备。一种或多种组分可以通过除去污染物(例如,空气、水或包含来自系统组分的润滑剂或颗粒残余物的残余物)而再循环或再生。除去污染物的方法可广泛变化,但可包括蒸馏、倾析、过滤和/或通过使用分子筛或其他吸收剂进行干燥。然后可将再循环或再生的组分与如上所述的其他组分组合。

[0188] 在本发明的实施方案中,提供了一种用于加热和冷却电动车辆的乘客室的系统。该系统包括蒸发器、压缩机、冷凝器和膨胀装置,它们各自可操作地连接以进行蒸气压缩循环,其中该系统含有前述组合物中的任一种组合物,该组合物包含制冷剂共混物,该制冷剂共混物基本上由HFC-1234yf、HFO-1132E、至少一种选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃以及任选的HFC-152a组成。本发明系统中的平均温度滑移小于4.0K、优选小于3.0K、或更优选小于2.5K。该系统优选为热泵。由于热泵系统在冷却和加热电动车辆的乘客室方面的优异性能,系统可能不再需要正温度系数(PTC)加热器。

[0189] 制冷剂共混物可用于多种加热和冷却系统中。在一些实施方案中,使用换向阀,并且相同的回路用于冷却和加热。在其他实施方案中,空气侧旁路或制冷剂阀系/系统设计变化可实现与可逆循环相同的效果,而无需换向阀。

[0190] 在图1的实施方案中,具有制冷回路110的制冷系统100包括第一热交换器120、压力调节器130、第二热交换器140、压缩机150和四通阀160。第一热交换器和第二热交换器为空气/制冷剂类型。第一热交换器120具有通过其中的回路110的制冷剂以及由风扇产生的空气流。

[0191] 在冷却模式下,由压缩机150调动的制冷剂经由阀160通过充当冷凝器的热交换器120,也就是说向外部释放热能,然后通过压力调节器130,随后通过充当蒸发器的热交换器140,由此冷却旨在要吹送入机动车辆舱室内部的空气流。

[0192] 在热泵模式下,利用阀160使制冷剂的流动方向反向。热交换器140充当冷凝器,而热交换器120充当蒸发器。然后,热交换器140可用于加热旨在用于机动车辆舱室的空气流。

[0193] 另外的热传递回路可以连接到热泵系统并且吸收或排出热交换器120和/或140处的热量以允许热量从发动机或电池传递走,并且因此用于提供对车辆的这些部件的热管理以及对乘客舱室的冷却和加热。

[0194] 在图2的实施方案中,具有制冷回路310的制冷系统300包括第一热交换器320、压力调节器330、第二热交换器340、压缩机350和四通阀360。第一热交换器320和第二热交换器340为空气/制冷剂类型。热交换器320和340操作的方式与图1所示的第一实施方案中的方式相同。两个流体/液体热交换器370和380均安装在制冷环路310上和发动机冷却回路上或次级二醇-水回路上。与空气/流体热交换器相比,安装不经过中间气态流体(例如,空气)的流体/液体热交换器有助于改善热交换。

[0195] 在一个实施方案中,用于加热和冷却电动车辆的乘客室的系统还包括可操作地连接在压缩机和冷凝器之间的再热器,用于在冷却模式期间降低乘客室中的湿度。

[0196] 在图3的实施方案中,具有制冷回路410的制冷系统400包括第一热交换器(冷凝器)420、压力调节器430、第二热交换器(蒸发器)440、压缩机450、三通阀460和第三热交换器(用于再热)470。在冷却模式中,离开压缩机450的排放流的至少一部分被引导通过三通阀460并且进入第三热交换器470中。来自第三热交换器470的排出流排放到第一热交换器420的入口中。通过使用外部风扇480和作为散热器的环境空气,制冷剂由第一热交换器420冷凝。存在的饱和或过冷液体在压力调节器430中膨胀,并且所得的制冷剂液体和蒸气的较低压力饱和混合物进入第二热交换器440中。通过使用在制冷回路外部的第二风扇490,制冷剂在第二热交换器440中蒸发。经过第二热交换器440的空气被冷却到低于空气露点温度。这使得空气中的水分部分冷凝,从而降低空气的绝对湿度。空气然后经过第三热交换器470,该第三热交换器将热量传递到空气中,从而将空气温度增加到露点以上并且降低空气的相对湿度,该空气然后被供应到乘客室。这种冷却至露点温度以下以除去水分并且随后再加热至露点温度以上的过程可以实现车辆舱室的冷却和相对湿度的控制。在加热模式中,三通阀460被调节以禁止制冷剂流到第一热交换器420,并且所有的车辆舱室加热使用图1中描述的热泵配置中的第三热交换器470来完成。

[0197] 在图4的实施方案中,空气调节(AC)和热泵(HP)系统500、加热、冷却或两者可在车辆舱室中实现或用于其他车辆负荷。系统500包括AC电路510和HP电路520。在仅空气调节模式中,热泵冷凝器540上游的HP控制阀530将被关闭,并且制冷剂将从压缩机550流入空气冷却式AC冷凝器560中,通过AC膨胀阀570,并且流入AC蒸发器580中;从而为舱室提供冷却。制冷剂将从AC蒸发器580流回压缩机550。在仅热泵模式中,AC冷凝器560上游的AC控制阀535将被关闭,并且制冷剂将从压缩机550流入HP冷凝器540中以向舱室提供加热。制冷剂将从HP冷凝器540通过HP膨胀阀575流到HP蒸发器585。单独的湿度控制模式可通过将压缩机排放气体的一部分发送到AC回路510中且将剩余部分发送到HP回路520中来实现。

[0198] 在图5的实施方案中,用于加热、冷却或两者的系统600可被实现用于车辆舱室或用于其他车辆负荷。系统600包括AC电路610和水冷式/HP电路620。在仅AC模式中,水冷式冷凝器640上游的水回路控制阀630将被关闭,并且制冷剂将从压缩机650流入AC冷凝器660中,通过AC膨胀阀670,并且流入AC蒸发器680中;从而为舱室提供冷却。在仅HP模式中,AC冷凝器660上游的AC控制阀635将被关闭,并且制冷剂将从压缩机650流入水冷式冷凝器640中。热传递流体(例如,水或其他热传递流体)将带走在水冷式冷凝器640中产生的热量并将其传递至舱室加热器芯690;从而为舱室提供热量。热传递流体可从舱室加热器芯690返回到水冷式冷凝器640。制冷剂将从水冷式冷凝器640通过HP膨胀阀675流入冷却热传递流体(该热传递流体可用于冷却汽车的其他部件)的HP蒸发器685中,然后返回压缩机650。在一

些实施方案中,存在可用于加热和/或冷却车辆的各种其他部件的一个或多个水/热传递流体回路。单独的湿度控制模式可通过将压缩机排放气体的一部分发送到AC回路610中且将剩余部分发送到水冷却/HP回路620中来实现。

[0199] 在图6至图9的实施方案中,系统中存在相同的部件,但取决于操作模式,仅利用那些部件中的一些部件。

[0200] 在一个实施方案中,在存在车辆舱室和其他车辆部件都需要热量的特定条件的加热模式下,制冷剂回路700如图6所示操作。从压缩机750处开始,排放制冷剂蒸气将采取两条路径。一条路径是通过舱室冷凝器740。舱室冷凝器740是通常为翅片管或微通道型的制冷剂-空气热交换器,并且可以是单程或多程的。车辆通风管道中的第一风扇745将引导100%外部空气或外部空气与来自车辆舱室的返回空气的混合物流过该舱室冷凝器740,并且制冷剂在其冷凝时将加热空气。在该模式中,车辆通风管道系统内的物理旁路735将防止任何空气流过舱室蒸发器730。离开压缩机的制冷剂的第二路径是通过阀770并且进入液体/热传递流体热交换器720中,这允许热量从热的制冷剂传递到车辆的热传递流体回路(未示出)。该车辆热传递回路然后可用于管理其他车辆热负荷。热传递流体回路的热传递流体可以是水或水/乙二醇溶液。然后,离开交换器720的冷凝制冷剂与冷凝器740液体制冷剂出口合并,并且合并流流过膨胀装置775,这将降低液体制冷剂的压力并产生液-气混合物。该液体-蒸气混合物然后流过室外热交换器780(即,在该设置中的蒸发器)。室外热交换器780将是通常为翅片管或微通道型的制冷剂-空气热交换器,并且可以是单程或多程的。第二风扇785将引导气流穿过室外热交换器780,并且允许液体-蒸气制冷剂共混物从环境空气中吸收热量,并且在其流回压缩机750之前完全蒸发。

[0201] 在另一个实施方案中,在加热模式下,当存在仅需要舱室加热的特定条件时,制冷剂回路800如图7所示操作。从压缩机850处开始,排放蒸气将首先流过舱室冷凝器840。车辆通风管道系统中的第一风扇845将引导100%外部空气或外部空气与来自车辆舱室的返回空气的混合物流过该舱室冷凝器840,并且制冷剂将在冷凝器840与空气之间交换热量。在该模式中,车辆通风管道系统内的物理旁路835将防止任何空气流过舱室蒸发器830。制冷剂将在舱室冷凝器840中冷凝并且流到膨胀装置875,这将降低液体制冷剂的压力并且产生液体-蒸气混合物。该液体-蒸气混合物流过室外热交换器880(即,该设置中的蒸发器)。第二风扇885将引导气流穿过室外热交换器880,并且允许液体-蒸气制冷剂共混物从环境空气中吸收热量,并且在其返回压缩机850之前完全蒸发。

[0202] 在另一个实施方案中,在存在车辆舱室和车辆部件都需要冷却的特定条件的冷却模式下,制冷剂回路900如图8所示操作。从压缩机950处开始,排放制冷剂蒸气将首先流过舱室冷凝器940,其中将不存在如在该模式中的热传递,车辆通风管道系统内的物理旁路945将防止任何空气流过舱室冷凝器940。蒸气制冷剂将通过舱室冷凝器940并流过阀975并进入室外热交换器980中。在该模式中,当第一风扇985引导流过热交换器,并且热制冷剂蒸气交换热量并冷凝成液体时,室外热交换器980充当冷凝器。该液体制冷剂的一部分将离开室外热交换器980并进入内部热交换器990中。液体制冷剂将在内部热交换器990中过冷,然后流到膨胀装置910并进入舱室蒸发器930中。该空气-制冷剂舱室蒸发器930将是翅片管或微通道型热交换器,并且可以是单程或多程的。第二风扇(或舱室鼓风机)935将引导100%外部空气或外部空气与返回空气的混合物从舱室流过舱室蒸发器930的盘管,其中热量将

在空气与制冷剂之间交换。制冷剂将蒸发并返回到内部热交换器990,在该内部热交换器中制冷剂将被进一步过热,直到它最终重新进入压缩机950中。离开冷凝器980的制冷剂的剩余部分将流过膨胀阀915并进入液体/热传递流体热交换器920中,其中车辆部件的热量经由热传递流体回路(未示出)传递到制冷剂中。该车辆热传递回路然后可用于管理其他车辆热负荷。制冷剂在热交换器920中蒸发,并在压缩机950的吸入处与离开内部热交换器990的制冷剂汇合。

[0203] 在另一个实施方案中,在冷却模式下,当存在仅需要车辆舱室冷却的特定条件时,制冷剂回路1000如图9所示操作。从压缩机1050处开始,排放制冷剂蒸气将首先流过舱室冷凝器1040,其中将不存在如在该模式中的热传递,车辆通风管道系统内的物理旁路1045将防止任何空气流过舱室冷凝器1040。蒸气制冷剂将通过舱室冷凝器1040并流过阀1075以进入室外热交换器1080中。在该模式中,当第一风扇1085引导流过热交换器1080,并且热制冷剂蒸气交换热量并冷凝成液体时,室外热交换器1080充当冷凝器。该液体制冷剂将离开室外热交换器1080并进入内部热交换器1090中。液体制冷剂将在内部热交换器1090中过冷,然后流到膨胀装置1010并进入舱室蒸发器1030中。第二风扇(或舱室鼓风机)1035将引导100%外部空气或外部空气与返回空气的混合物从舱室流过舱室蒸发器1030,其中热量将在空气与制冷剂之间交换。制冷剂将蒸发并流回内部热交换器1090,在该内部热交换器中制冷剂将被进一步过热,直到它最终返回压缩机1050中。

[0204] 该制冷剂共混物具有低GWP、低毒性和低易燃性以及低温滑移,用于对混合动力车辆、轻度混合动力车辆、插电式混合动力车辆或全电动车辆进行乘客室的热管理(将热量从车辆的一部分传递到另一部分),从而向乘客舱室提供空气调节(A/C)或加热。另外,与HFO-1234yf相比,制冷剂共混物在相同条件下提供改进的性能,特别是当在相同条件下操作时,容量高于单独的HFO-1234yf、甚至比单独的HFO-1234yf高20%或更多,并且用于COP类似于或高于单独的HFO-1234yf。当在相同条件下操作时,COP优选比单独的HFO-1234yf高至少1%,或更优选比单独的HFO-1234yf高至少2%,或最优选比单独的HFO-1234yf高至少3%。

[0205] 在另一个实施方案中,本文还公开了一种用于替代包含在电动车辆内的加热和冷却系统中的HFO-1234yf的方法,该方法包括向所述加热和冷却系统提供前述组合物中的任一种组合物作为热传递流体。根据前述实施方案中的任一个实施方案,当在相同条件下操作时,制冷剂共混物产生比单独的HFO-1234yf高至少20%、或高23%、或高25%的体积热容量。在替代HFO-1234yf的方法中,替代组合物的平均温度滑移小于4.0K、优选小于3.0K、或更优选小于2.5K、或更优选小于2.0K。

[0206] 在一个实施方案中,提供了一种维修电动车辆的加热和冷却系统的方法。该方法包括从系统中除去所有用过的制冷剂并向系统中填充包含制冷剂共混物的组合物,该制冷剂共混物基本上由HFO-1234yf、HFO-1132E、至少一种选自由丙烷、环丙烷、丙烯、异丁烷和正丁烷组成的组的烃以及任选的HFC-152a组成。用过的制冷剂可以是前述组合物中的任一种组合物,或者用过的制冷剂可以是由于制冷剂共混物的较低沸点组分的一定程度的分馏和优先泄漏而从前述组合物中的任一种组合物改变的组合物。由于在以温度滑移操作制冷剂时可能发生的分馏,制冷剂的泄漏可能导致加热和冷却系统中剩余的组合物的变化。这种组合物的变化使得难以确定系统中剩余的组合物。并且因此,如果系统的性能已经恶化,则将有必要除去存在于冷却和加热系统中的所有制冷剂并且用具有优化的制冷剂共混物

组成的新鲜制冷剂共混物再填充该系统。

[0207] 在一个实施方案中,提供包含制冷剂共混物的前述组合物中的任一种组合物在用于加热和冷却电动车辆的乘客室的系统中作为热传递流体的用途,该制冷剂共混物基本上由HFO-1234yf、HFO-1132E、至少一种选自由丙烷、环丙烷、丙烯、异丁烷和正丁烷组成的组的烃以及任选的HFC-152a组成。本发明组合物的这种用途已在前面的描述中详细描述并将在后面的实施例中说明。

[0208] 在其他实施方案中,包括旨在替代制冷、空气调节和热泵应用中的常规高GWP制冷剂的组合物,期望制冷剂组合物表现出低GWP以及与常规制冷剂相比类似或改善的制冷剂性质。

[0209] 在一些实施方案中,本文所公开的组合物可用于固定系统,诸如制冷、空气调节和热泵系统。本发明组合物可用作具有高得多的GWP的常规制冷剂(特别是诸如R-404A、R-410A、R-407A、R-407C或R-407F)的替代物。固定式系统可包括超市冷藏柜、超市冷冻柜、向诸如公寓大楼、办公楼、医院和/或学校大楼之类的大型建筑物提供空气调节的冷却装置、住宅空气调节器、用于加热或冷却空气或用于加热水或其他热传递流体的住宅热泵、或住宅冰箱或冷冻箱。

[0210] 在一个实施方案中,本文公开了含有制冷剂的固定式制冷、空气调节或热泵设备,该制冷剂基本上由约51重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至25重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃组成。

[0211] 在另一个实施方案中,本文公开了一种用于替代选自R-22、R-404A、R-507A、R-507B、R-410A、R-407A、R-407C或R-407F的第一制冷剂的方法,该方法包括除去所述第一制冷剂的至少一部分并填充基本上由以下组成的第二制冷剂:约51重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至25重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃。

[0212] 在另一个实施方案中,本文公开了一种用于替代选自R-513A、R-448A、R-448B、R-449A、R-452A、R-454A、R-454B、R-454C、R-466A、R-1234yf或R-1234ze的第一制冷剂的方法,该方法包括除去所述第一制冷剂的至少一部分并填充基本上由以下组成的第二制冷剂:约51重量%至90重量%的HFO-1234yf、约3重量%至25重量%的HFO-1132E、约0重量%至20重量%的HFC-152a和约1重量%至4重量%的选自由丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷和异丁烷组成的组的烃。

[0213] 提供以下实施例以示出本发明的某些方面,并且不应限制所附权利要求书的范围。

[0214] 实施例

[0215] 使用热力学建模程序来对含有HFO-1234yf、HFO-1132E、至少一种烃和任选的HFC-152a的共混物与单独的HFO-1234yf相比的预期性能进行建模。模拟了十四组不同的条件,这些条件由汽车工程师协会(SAE)规定用于表征汽车热泵系统中的制冷剂性能。组分的物理性质取自NIST REFPROP 10版。

[0216] 所用的条件如下文和表2中所述:

[0217] 蒸发器过热=10K

[0218] 吸入管线过热＝0K

[0219] 过冷＝5K

[0220] 压缩机等熵效率＝70％

[0221] 压缩机容积效率＝95％

[0222] 表2

[0223]

点编号	速度	环境	出口空气	入口空气	舱室负载	电池负载	电动机和功率电子器件负载	PTC加热器负载	模式	蒸发平均温度	调节平均温度
-	[kph]	[°C]	[°C]	[°C]	[kW]	[kW]	[kW]	[kW]	-	[°C]	[°C]
1	0	-40	55	-5	5.5	1.5	0	0	加热	-15	65
2	0	-20	55	-20	7	1	0	0	加热	-30	65

[0224]

3	0	35	8	35	7	0.1	0	0	冷却	-2	55
4	0	45	3	28	2.5	5	0	0	冷却	-7	48
5	50	-20	55	-20	3	4	0	0	加热	-30	65
6	50	-20	55	-20	7	0	0	0	加热	-30	65
7	50	0	55	0	5	1	1	0	加热	-10	65
8 (PTC*)	50	15	3	15	1	1.5	0	1.5	冷却	-2	35
8a (PTC*)	50	25	3	25	3.5	2	1	2.5	冷却	-2	45
9	100	-20	55	-20	7	0.5	1	0	加热	-30	65
10	100	-20	55	-20	7	0	0	0	加热	-30	65
11	100	0	55	0	5	0	2	0	加热	-10	65
12	100	35	8	35	7	1	2	0	冷却	-2	55
13	100	45	3	28	5	2	5	0	冷却	-7	48

[0225] *PTC＝正系数加热器

[0226] 实施例1

[0227] 热泵系统的热力学建模比较:HFO-1234yf/HFO-1132E/丙烷相对于HFO-1234yf。表3中显示的结果是表2的SAE点1-13的温度滑移、体积容量和COP的平均值。容量和COP是制冷剂共混物相对于单独的HFO-1234yf高于对应值的百分比。

[0228] 表3

[0229]

组合物1234yf/1132E/丙烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量	超过R-1234yf的平均COP
84/12/4	1.1	-41.0	2.9	30	-0.49
84/13/3	1.1	-40.9	2.9	30	-0.34
85/11/4	1.1	-40.6	2.8	29	-0.53
85/12/3	1.1	-40.6	2.9	29	-0.34
85/13/2	1.1	-40.5	3.0	29	-0.19

[0230]

组合物1234yf/1132E/丙烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量	超过R-1234yf的平均COP
86/10/4	1.1	-40.3	2.7	27	-0.58
86/11/3	1.1	-40.2	2.8	27	-0.39
86/12/2	1.1	-40.1	2.9	27	-0.19
86/13/1	1.0	-40.1	3.0	27	0.00
87/9/4	1.1	-40.0	2.6	25	-0.58
87/1/3	1.1	-39.8	2.7	25	-0.39
87/11/2	1.1	-39.7	2.8	25	-0.19
87/12/1	1.0	-39.6	2.9	25	-0.05
88/8/4	1.1	-39.6	2.6	23	-0.63
88/9/3	1.1	-39.4	2.6	23	-0.44
88/10/2	1.1	-39.3	2.7	23	-0.24
88/11/1	1.0	-39.2	2.8	23	-0.05
89/8/3	1.1	-39.0	2.5	21	-0.44
89/9/2	1.1	-38.9	2.6	21	-0.24
89/10/1	1.0	-38.7	2.6	21	-0.05
90/8/2	1.1	-38.4	2.4	20	-0.29
90/9/1	1.0	-38.2	2.5	20	-0.05

[0231] 上述数据表明,含有HFO-1234yf、HFO-1132E和丙烷的制冷剂共混物提供以下性能:比HFO-1234yf高得多的体积容量(高至少20%)、小于3K的低平均温度滑移和与单独的HFO-1234yf相当的COP(在<1%内)。另外,制冷剂共混物具有低于-30℃的标准沸点,允许在甚至低于-30℃的温度下操作,而系统中不会出现亚大气压。本发明共混物的改善的性能表明,该新型流体可以容易地用于为电动或混合动力车辆的客舱提供足够的冷却和加热。

[0232] 实施例2

[0233] 热泵系统的热力学建模比较:HFO-1234yf/HFO-1132E/环丙烷。表4中显示的结果是表2的SAE点1-13的温度滑移、体积容量和COP的平均值。容量和COP是制冷剂共混物相对于单独的HFO-1234yf高于对应值的百分比。

[0234] 表4

[0235]

组合物1234yf/1132E/环丙烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量	超过R-1234yf的平均COP
84/12/4	4.4	-40.6	3.0	30	0.83

[0236]

组合物1234yf/1132E/环丙烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量	超过R-1234yf的平均COP
85/11/4	4.4	-40.1	2.9	29	0.83
85/12/3	3.6	-40.3	3.0	29	0.63
86/10/4	4.4	-39.7	2.8	27	0.83
86/11/3	3.6	-39.8	2.9	27	0.63
86/12/2	2.7	-39.9	3.0	27	0.49
87/9/4	4.4	-39.2	2.6	25	0.83
87/10/3	3.6	-39.3	2.7	25	0.63
87/11/2	2.7	-39.5	2.8	25	0.49
87/12/1	1.9	-39.5	2.9	25	0.29
88/8/4	4.4	-38.6	2.5	23	0.83
88/9/3	3.6	-38.8	2.6	23	0.63
88/10/2	2.7	-38.9	2.7	23	0.49
88/11/1	1.9	-39.1	2.8	23	0.29
89/7/4	4.4	-38.0	2.3	21	0.83
89/8/3	3.6	-38.2	2.4	21	0.63
89/9/2	2.7	-38.4	2.5	21	0.49
89/1/1	1.9	-38.5	2.6	21	0.29
90/9/1	1.9	-38.0	2.5	20	0.29

[0237] 上述数据表明,含有HFO-1234yf、HFO-1132E和环丙烷的制冷剂共混物提供以下性能:比HFO-1234yf高得多的体积容量(高至少20%)、小于3K的低平均温度滑移和与单独的HFO-1234yf相当或更高的COP。另外,制冷剂共混物具有低于-30℃的标准沸点,允许在甚至低于-30℃的温度下操作,而系统中不会出现亚大气压。本发明共混物的改善的性能表明,该新型流体可以容易地用于为电动或混合动力车辆的客舱提供足够的冷却和加热。

[0238] 实施例3

[0239] 热泵系统的热力学建模比较:HFO-1234yf/HFO-1132E/丙烯。表5中显示的结果是表2的SAE点1-13的温度滑移、体积容量和COP的平均值。容量和COP是制冷剂共混物相对于单独的HFO-1234yf高于对应值的百分比。

[0240] 表5

[0241]

组合物1234yf/1132E/丙烯（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量	相对于R-1234yf的平均COP

[0242]

85/12/3	1.0	-40.8	3.0	29.5	-0.10
85/11/4	1.0	-40.9	2.9	29.7	-0.19
86/12/2	1.0	-40.3	3.0	27.5	-0.05
86/11/3	1.0	-40.4	2.9	27.7	-0.15
86/10/4	1.0	-40.6	2.9	28.0	-0.24
87/12/1	1.0	-39.7	2.9	25.5	0.05
87/11/2	1.0	-39.9	2.9	25.7	-0.05
87/10/3	1.0	-40.0	2.8	25.9	-0.15
87/9/4	1.0	-40.2	2.8	26.2	-0.24
88/11/1	1.0	-39.3	2.8	23.6	0.05
88/10/2	1.0	-39.4	2.8	23.8	-0.05
88/9/3	1.0	-39.6	2.7	24.1	-0.19
88/8/4	1.0	-39.8	2.7	24.4	-0.29
89/10/1	1.0	-38.8	2.7	21.7	0.05
89/9/2	1.0	-39	2.6	22.0	-0.10
89/8/3	1.0	-39.2	2.6	22.3	-0.19
89/7/4	1.0	-39.4	2.6	22.6	-0.29
90/9/1	1.0	-38.3	2.5	19.9	0.05
90/8/2	1.0	-38.5	2.5	20.2	-0.10
90/7/3	1.0	-38.7	2.5	20.5	-0.19
90/6/4	1.0	-39.0	2.4	20.8	-0.34

[0243] 上述数据表明,含有HFO-1234yf、HFO-1132E和丙烯的制冷剂共混物提供以下性能:比HFO-1234yf高得多的体积容量(高至少20%)、小于3K的低平均温度滑移和与单独的HFO-1234yf相当的COP(在<1%内)。另外,制冷剂共混物具有低于-30℃的标准沸点,允许在甚至低于-30℃的温度下操作,而系统中不会出现亚大气压。本发明共混物的改善的性能表明,该新型流体可以容易地用于为电动或混合动力车辆的客舱提供足够的冷却和加热。

[0244] 实施例4

[0245] 热泵系统的热力学建模比较:HFO-1234yf/HFO-1132E/异丁烷。表6中显示的结果是表2的SAE点1-13的温度滑移、体积容量和COP的平均值。容量和COP是制冷剂共混物相对于单独的HFO-1234yf高于对应值的百分比。

[0246] 表6

[0247]

组合物1234yf/1132E/异丁烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量	超过R-1234yf的平均COP
77/19/4	1.2	-40.7	3.0	34	0.63
78/18/4	1.2	-40.4	2.9	32	0.58
79/17/4	1.2	-40.1	2.8	31	0.58
80/16/4	1.2	-39.7	2.8	29	0.53
80/17/3	1.1	-40.3	2.9	31	0.44
81/15/4	1.2	-39.4	2.7	27	0.49
81/16/3	1.1	-40.0	2.9	29	0.44
82/14/4	1.2	-39.0	2.6	26	0.44
82/15/3	1.1	-39.6	2.8	28	0.39
82/16/2	1.1	-40.2	3.0	30	0.34
83/13/4	1.2	-38.6	2.5	24	0.39
83/14/3	1.1	-39.2	2.7	26	0.39
83/15/2	1.1	-39.9	2.9	28	0.29
84/12/4	1.2	-38.1	2.4	22	0.39
84/13/3	1.1	-38.8	2.6	24	0.34
84/14/2	1.1	-39.5	2.8	26	0.29
85/11/4	1.2	-37.7	2.3	20	0.34
85/12/3	1.1	-38.4	2.5	22	0.29
85/13/2	1.1	-39.0	2.7	25	0.24
85/14/1	1.0	-39.7	2.9	27	0.24
86/11/3	1.1	-37.9	2.4	21	0.29
86/12/2	1.1	-38.6	2.6	23	0.24
86/13/1	1.0	-39.3	2.8	25	0.19
87/11/2	1.1	-38.1	2.5	21	0.24
87/12/1	1.0	-38.8	2.7	23	0.19
88/11/1	1.0	-38.4	2.6	21	0.19

[0248] 上述数据表明,含有HFO-1234yf、HFO-1132E和异丁烷的制冷剂共混物提供以下性能:比HFO-1234yf高得多的体积容量(高至少20%)、小于3K的低平均温度滑移和与单独的HFO-1234yf相当或更高的COP。另外,制冷剂共混物具有低于-30℃的标准沸点,允许在甚至低于-30℃的温度下操作,而系统中不会出现亚大气压。本发明共混物的改善的性能表明,该新型流体可以容易地用于为电动或混合动力车辆的客舱提供足够的冷却和加热。

[0249] 实施例5

[0250] 热泵系统的热力学建模比较:HFO-1234yf/HFO-1132E/正丁烷。表7中显示的结果是表2的SAE点1-13的温度滑移、体积容量和COP的平均值。容量和COP是制冷剂共混物相对于单独的HFO-1234yf高于对应值的百分比。

[0251] 表7

[0252]

组合物1234yf/1132E/正丁烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量（%）	超过R-1234yf的平均COP（%）
82/14/4	1.2	-38.6	2.9	24	0.92
83/13/4	1.2	-38.2	2.8	22	0.87
83/14/3	1.1	-39.0	2.9	24	0.73
84/12/4	1.2	-37.8	2.7	20	0.83
84/13/3	1.1	-38.5	2.8	23	0.68
84/14/2	1.1	-39.3	2.9	25	0.53
85/12/3	1.1	-38.1	2.7	21	0.68
85/13/2	1.1	-38.9	2.8	24	0.49
85/14/1	1.0	-39.6	3.0	26	0.34
86/12/2	1.1	-38.4	2.7	22	0.49
86/13/1	1.0	-39.2	2.9	24	0.34
87/11/2	1.1	-37.9	2.6	20	0.44
87/12/1	1.0	-38.7	2.8	23	0.29
88/11/1	1.0	-38.3	2.6	21	0.29

[0253] 上述数据表明,含有HFO-1234yf、HFO-1132E和正丁烷的制冷剂共混物提供以下性能:比HFO-1234yf高得多的体积容量(高至少20％)、小于3K的低平均温度滑移和与单独的HFO-1234yf相当或更高的COP。另外,制冷剂共混物具有低于-30℃的标准沸点,允许在甚至低于-30℃的温度下操作,而系统中不会出现亚大气压。本发明共混物的改善的性能表明,该新型流体可以容易地用于为电动或混合动力车辆的客舱提供足够的冷却和加热。

[0254] 实施例6

[0255] 热泵系统的热力学建模比较:HFO-1234yf/HFC-152a/HFO-1132E/丙烷。表8中显示的结果是表2的SAE点1-13的温度滑移、体积容量和COP的平均值。容量和COP是制冷剂共混物相对于单独的HFO-1234yf高于对应值的百分比。

[0256] 表8

[0257]

组合物 1234yf/152a/1132E/丙烷（重量%）	GWP	NBP（°C）	平均温度滑移（K）	超过 R-1234yf 的平均容量（%）	超过 R-1234yf 的平均 COP（%）
58/20/18/4	28.5	-41.3	3.0	42	3.0
61/17/18/4	24.4	-41.5	3.0	42	2.6
62/17/18/3	24.4	-41.1	3.0	41	2.7
63/15/18/4	21.7	-41.6	3.0	42	2.2
63/19/17/1	27.1	-39.8	2.9	36	3.4
64/16/16/4	23.0	-41.0	2.9	39	2.4
64/19/15/2	27.1	-39.6	2.8	35	3.2
65/14/18/3	20.3	-41.3	3.0	41	2.2
65/18/14/3	25.8	-39.9	2.8	35	2.8
65/20/13/2	28.5	-38.9	2.7	32	3.3
66/15/16/3	21.6	-40.7	2.9	38	2.4
66/18/13/3	25.8	-39.6	2.7	33	2.8
66/20/13/1	28.4	-38.3	2.6	30	3.5
67/15/15/3	21.6	-40.4	2.9	36	2.4
67/17/15/1	24.3	-39.3	2.8	33	3.1
67/20/10/3	28.5	-38.6	2.5	29	3.1
68/13/17/2	18.9	-40.7	3.0	37	2.2
68/16/13/3	23.0	-39.8	2.7	33	2.5
68/18/12/2	25.7	-38.7	2.6	30	3.0
68/20/11/1	28.4	-37.5	2.4	27	3.5
69/8/19/4	12.1	-42.3	3.0	43	1.1
69/13/17/1	18.8	-40.3	3.0	36	2.4
69/16/12/3	23.0	-39.5	2.7	31	2.5
69/18/11/2	25.7	-38.4	2.5	28	3.0
69/20/10/1	28.4	-37.1	2.3	25	3.5
70/7/19/4	10.7	-42.4	3.0	43	0.9
70/12/17/1	17.5	-40.4	3.0	36	2.2
70/15/11/4	21.7	-39.8	2.6	31	2.1
70/17/10/3	24.4	-38.7	2.5	28	2.6
70/19/9/2	27.1	-37.5	2.3	25	3.1
71/9/17/3	13.4	-41.4	3.0	39	1.4
71/13/12/4	18.9	-40.2	2.7	33	1.8
71/15/11/3	21.6	-39.2	2.6	30	2.3
71/17/10/2	24.4	-38.1	2.4	27	2.8
71/19/9/1	27.1	-36.7	2.1	23	3.3
71/20/5/4	28.5	-37.6	2.1	23	2.7
72/10/14/4	14.8	-40.9	2.8	36	1.4
72/13/11/4	18.9	-39.9	2.7	31	1.7

[0258]

组合物 1234yf/152a/1132E/丙烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过 R-1234yf 的平均容量（%）	超过 R-1234yf 的平均 COP（%）
72/15/10/3	21.6	-38.9	2.5	28	2.3
72/17/9/2	24.4	-37.7	2.3	25	2.8
72/19/8/1	27.1	-36.2	2.0	22	3.3
72/20/4/4	28.5	-37.2	2.0	21	2.7
73/9/15/3	13.4	-40.9	2.9	35	1.4
73/12/12/3	17.5	-39.7	2.7	31	1.8
73/14/11/2	20.2	-38.7	2.5	28	2.3
73/16/10/1	23.0	-37.4	2.3	25	2.9
73/17/6/4	24.4	-38.1	2.2	24	2.3
73/19/5/3	27.1	-36.7	1.9	21	2.8
74/8/16/2	12.0	-40.8	3.0	35	1.4
74/11/12/3	16.2	-39.8	2.7	31	1.7
74/13/12/1	18.8	-38.5	2.6	28	2.4
74/16/7/3	23.0	-37.7	2.2	23	2.4
74/16/8/2	23.0	-37.3	2.2	23	2.6
74/18/7/1	25.7	-35.8	1.9	20	3.2
75/4/17/4	6.6	-42.1	3.0	40	0.3
75/9/13/3	13.4	-40.3	2.8	32	1.3
75/11/12/2	16.1	-39.2	2.7	29	1.8
75/11/13/1	16.1	-39.0	2.7	29	2.0
75/12/9/4	17.6	-39.3	2.5	28	1.6
75/14/9/2	20.2	-37.9	2.3	25	2.3
75/16/8/1	23.0	-36.5	2.0	21	2.8
76/6/15/3	9.3	-41.1	2.9	35	0.8
76/9/14/1	13.4	-39.6	2.8	30	1.7
76/12/9/3	17.5	-38.7	2.4	26	1.7
76/14/9/1	20.2	-37.1	2.2	23	2.5
77/4/15/4	6.6	-41.6	2.9	36	0.3
77/8/11/4	12.1	-40.2	2.7	30	0.9
77/10/12/1	14.7	-38.7	2.6	27	1.8
77/13/7/3	18.9	-37.9	2.2	23	1.9
78/4/14/4	6.6	-41.3	2.9	35	0.3
78/7/13/2	10.7	-39.9	2.8	30	1.2
78/9/12/1	13.4	-38.8	2.6	27	1.7
78/12/7/3	17.5	-37.9	2.2	23	1.7
78/14/6/2	20.2	-36.5	1.9	20	2.2
79/6/11/4	9.3	-40.3	2.7	30	0.6
79/8/10/3	12.1	-39.3	2.6	27	1.1
79/10/9/2	14.8	-38.1	2.4	24	1.6
79/12/8/1	17.5	-36.8	2.1	21	2.1
80/5/14/1	7.9	-40.0	2.9	30	1.0
80/8/8/4	12.1	-39.2	2.5	25	0.8

[0259]

组合物1234yf/152a/1132E/丙烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量（%）	超过R-1234yf的平均COP（%）
80/10/7/3	14.8	-38.0	2.3	22	1.4
81/3/12/4	5.2	-40.8	2.8	31	0.0
81/6/9/4	9.3	-39.7	2.6	27	0.5
81/8/8/3	12.1	-38.6	2.4	24	1.0
81/10/8/1	14.7	-36.9	2.1	20	1.8
82/5/9/4	8.0	-39.7	2.6	26	0.3
82/7/8/3	10.7	-38.6	2.4	23	0.9
82/9/7/2	13.4	-37.3	2.1	20	1.4
83/4/12/1	6.5	-39.3	2.8	26	0.8
83/7/6/4	10.7	-38.5	2.3	22	0.6
84/2/13/1	3.8	-39.9	2.9	27	0.4
84/5/8/3	7.9	-38.7	2.4	23	0.5
84/7/7/2	10.7	-37.4	2.2	20	1.0
85/4/8/3	6.6	-38.8	2.4	23	0.3
86/1/12/1	2.4	-39.5	2.9	25	0.2
86/4/9/1	6.5	-37.9	2.4	21	0.7
88/2/8/2	3.8	-38.3	2.4	20	0.1
88/2/9/1	3.8	-38.1	2.5	20	0.3
89/1/9/1	2.4	-38.1	2.5	20	0.1

[0260] 上述数据表明,含有HFO-1234yf、HFO-1132E、HFC-152a和丙烷的制冷剂共混物提供以下性能:比HFO-1234yf高得多的体积容量(高至少20％)、小于3K的低平均温度滑移和与单独的HFO-1234yf相当或更高的COP。添加HFC-152a使COP进一步提高至大于单独的HFO-1234yf的COP。另外,制冷剂共混物具有低于-30℃的标准沸点,允许在甚至低于-30℃的温度下操作,而系统中不会出现亚大气压。本发明共混物的改善的性能表明,该新型流体可以容易地用于为电动或混合动力车辆的客舱提供足够的冷却和加热。

[0261] 实施例7

[0262] 热泵系统的热力学建模比较:HFO-1234yf/HFC-152a/HFO-1132E/环丙烷。表9中显示的结果是表2的SAE点1-13的温度滑移、体积容量和COP的平均值。容量和COP是制冷剂共混物相对于单独的HFO-1234yf高于对应值的百分比。

[0263] 表9

[0264]

组合物 1234yf/152a/1132E/环丙烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过 R-1234yf 的平均容量（%）	超过 R-1234yf 的平均 COP（%）
61/20/15/4	31.8	-40.0	3.0	38	4.0
63/20/15/2	30.1	-39.3	2.9	35	3.8
64/20/12/4	31.8	-38.9	2.7	33	4.0
65/18/15/2	27.4	-39.5	2.9	34	3.5
66/16/14/4	26.3	-40.0	2.9	36	3.4
66/19/11/4	30.4	-38.6	2.6	31	3.9
67/16/13/4	26.3	-39.6	2.8	34	3.4
67/18/14/1	26.5	-38.7	2.7	31	3.5
68/15/13/4	25.0	-39.7	2.8	34	3.3
68/17/14/1	25.1	-38.7	2.7	31	3.4
68/20/10/2	30.1	-37.2	2.3	26	3.9
69/15/15/1	22.4	-39.3	2.9	33	3.0
69/18/11/2	27.4	-37.8	2.4	28	3.5
70/12/15/3	20.0	-40.4	3.0	36	2.7
70/15/13/2	23.3	-38.9	2.7	31	3.1
70/18/9/3	28.2	-37.3	2.2	26	3.6
71/11/14/4	19.5	-40.4	3.0	36	2.7
71/14/12/3	22.7	-39.0	2.7	31	3.0
71/17/8/4	27.7	-37.4	2.2	26	3.6
71/19/9/1	27.9	-36.3	2.1	23	3.6
72/12/14/2	19.1	-39.6	2.9	32	2.6
72/15/10/3	24.1	-38.1	2.4	28	3.2
72/18/6/4	29.1	-36.2	1.8	23	3.7
72/20/7/1	29.3	-35.2	1.7	20	3.8
73/12/13/2	19.1	-39.2	2.8	31	2.6
73/15/9/3	24.1	-37.6	2.3	26	3.2
73/18/5/4	29.1	-35.6	1.7	21	3.7
74/10/13/3	17.3	-39.8	2.8	32	2.4
74/13/9/4	22.2	-38.2	2.4	27	3.0
74/15/10/1	22.4	-37.2	2.3	24	3.0
74/18/6/2	27.4	-35.3	1.7	20	3.5
75/10/14/1	15.6	-39.4	2.8	31	2.2
75/13/10/2	20.5	-37.8	2.4	26	2.8
75/16/6/3	25.5	-35.9	1.8	21	3.4
76/9/12/3	15.9	-39.5	2.8	30	2.2
76/12/8/4	20.8	-37.7	2.2	26	2.8
76/14/9/1	21.0	-36.7	2.1	22	2.8
77/8/13/2	13.7	-39.6	2.8	30	1.9
77/11/9/3	18.6	-37.9	2.3	25	2.6
77/14/5/4	23.6	-35.9	1.7	21	3.2
78/7/14/1	11.4	-39.7	2.9	30	1.7
78/10/10/2	16.4	-38.1	2.4	25	2.3

[0265]

组合物1234yf/152a/1132E/环丙烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量（%）	超过R-1234yf的平均COP（%）
78/13/6/3	21.4	-36.1	1.8	21	2.9
79/7/11/3	13.1	-39.2	2.7	28	1.9
79/10/7/4	18.1	-37.3	2.1	23	2.5
79/12/8/1	18.3	-36.4	2.0	20	2.5
80/7/9/4	14.0	-38.6	2.5	26	2.0
80/9/10/1	14.2	-37.7	2.4	23	2.0
81/4/12/3	9.0	-39.9	2.9	30	1.4
81/7/8/4	14.0	-38.1	2.3	25	2.0
81/9/9/1	14.2	-37.2	2.2	22	2.0
82/4/12/2	8.2	-39.5	2.8	28	1.2
82/7/8/3	13.1	-37.7	2.3	23	1.9
83/1/12/4	5.8	-40.5	3.0	31	1.0
83/4/12/1	7.3	-39.1	2.8	26	1.1
83/7/8/2	12.3	-37.3	2.2	21	1.7
84/3/9/4	8.5	-38.9	2.5	26	1.3
84/5/10/1	8.7	-38.1	2.5	23	1.3
85/2/11/2	5.4	-39.3	2.8	26	0.9
85/5/7/3	10.4	-37.3	2.1	21	1.6
86/3/7/4	8.5	-37.8	2.2	22	1.4
87/1/11/1	3.2	-39.0	2.8	24	0.5
88/1/9/2	4.1	-38.3	2.5	22	0.7
89/1/9/2	4.1	-37.8	2.3	20	0.7
89/1/9/1	3.2	-37.9	2.5	20	0.5

[0266] 上述数据表明,含有HFO-1234yf、HFO-1132E、HFC-152a和环丙烷的制冷剂共混物提供以下性能:比HFO-1234yf高得多的体积容量(高至少20%)、小于3K的低平均温度滑移和与单独的HFO-1234yf相当或更高的COP。添加HFC-152a进一步提高了COP。另外,制冷剂共混物具有低于-30℃的标准沸点,允许在甚至低于-30℃的温度下操作,而系统中不会出现亚大气压。本发明共混物的改善的性能表明,该新型流体可以容易地用于为电动或混合动力车辆的客舱提供足够的冷却和加热。

[0267] 实施例8

[0268] 热泵系统的热力学建模比较:HFO-1234yf/HFC-152a/HFO-1132E/丙烯。表10中显示的结果是表2的SAE点1-13的温度滑移、体积容量和COP的平均值。容量和COP是制冷剂共混物相对于单独的HFO-1234yf高于对应值的百分比。

[0269] 表10

[0270]

组合物 1234yf/152a/1132E/ 丙烯 （重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过 R-1234yf 的平均容量（%）	超过 R-1234yf 的平均 COP（%）
60/20/16/4	28.4	-40.9	3.0	40	3.3
61/19/16/4	27.1	-41.0	3.0	40	3.1
62/20/17/1	28.4	-39.7	3.0	36	3.6
63/20/16/1	28.4	-39.4	2.9	35	3.6
64/19/16/1	27.0	-39.5	2.9	35	3.4
65/17/17/1	24.3	-40.0	3.0	36	3.1
65/20/13/2	28.4	-39.0	2.7	32	3.4
66/17/15/2	24.3	-39.9	2.9	35	3.0
66/20/11/3	28.4	-38.9	2.6	31	3.3
67/16/14/3	23.0	-40.2	2.9	35	2.7
67/19/10/4	27.1	-39.3	2.6	31	3.0
68/14/15/3	20.2	-40.6	2.9	37	2.4
68/17/12/3	24.3	-39.4	2.7	32	2.9
68/20/8/4	28.4	-38.5	2.4	28	3.1
69/14/15/2	20.2	-40.1	2.9	35	2.5
69/17/11/3	24.3	-39.1	2.6	31	2.8
69/20/7/4	28.4	-38.2	2.3	27	3.1
70/13/16/1	18.8	-40.0	3.0	34	2.5
70/16/12/2	22.9	-38.9	2.6	30	2.8
70/19/8/3	27.1	-37.9	2.3	26	3.1
71/12/13/4	17.5	-40.7	2.9	35	1.9
71/14/14/1	20.2	-39.2	2.8	31	2.6
71/17/10/2	24.3	-38.1	2.4	27	3.0
71/20/6/3	28.4	-37.0	2.1	23	3.2
72/12/13/3	17.5	-40.1	2.8	33	2.0
72/15/9/4	21.6	-39.2	2.5	29	2.4
72/17/10/1	24.3	-37.3	2.3	25	3.1
72/20/6/2	28.4	-36.1	1.9	21	3.4
73/11/15/1	16.1	-39.8	2.9	33	2.1
73/14/11/2	20.2	-38.7	2.6	28	2.5
73/17/7/3	24.3	-37.6	2.2	24	2.8
73/20/3/4	28.4	-36.5	1.8	20	3.0
74/11/11/4	16.1	-40.1	2.7	32	1.7
74/13/12/1	18.8	-38.5	2.6	28	2.4
74/16/8/2	22.9	-37.3	2.2	24	2.8
74/19/4/3	27.1	-36.1	1.8	20	3.1
75/10/13/2	14.7	-39.8	2.8	31	1.8
75/13/9/3	18.8	-38.7	2.5	27	2.2
75/16/5/4	23.0	-37.6	2.1	23	2.4

[0271]

组合物 1234yf/152a/1132E/丙烯（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量（%）	超过R-1234yf的平均COP（%）
76/7/14/3	10.6	-40.9	3.0	34	1.2
76/10/12/2	14.7	-39.4	2.7	29	1.8
76/13/8/3	18.8	-38.3	2.4	25	2.1
76/16/4/4	23.0	-37.2	2.0	21	2.4
77/8/11/4	12.0	-40.3	2.8	31	1.3
77/10/12/1	14.7	-38.8	2.6	27	1.9
77/13/8/2	18.8	-37.5	2.2	23	2.3
78/5/13/4	7.9	-41.2	3.0	34	0.8
78/8/12/2	12.0	-39.6	2.8	29	1.5
78/11/8/3	16.1	-38.4	2.4	25	1.8
78/14/4/4	20.2	-37.3	2.0	21	2.1
79/7/10/4	10.6	-40.1	2.7	29	1.1
79/9/11/1	13.3	-38.4	2.6	26	1.7
79/12/7/2	17.5	-37.1	2.1	21	2.1
80/5/13/2	7.9	-40.2	2.9	30	0.9
80/8/9/3	12.0	-39.0	2.5	26	1.3
80/11/5/4	16.1	-37.9	2.2	22	1.7
81/4/13/2	6.5	-40.3	2.9	30	0.7
81/7/9/3	10.6	-39.1	2.6	26	1.1
81/10/5/4	14.7	-37.9	2.2	22	1.5
82/4/10/4	6.5	-40.3	2.8	29	0.5
82/6/11/1	9.2	-38.7	2.6	25	1.2
82/9/7/2	13.4	-37.3	2.2	21	1.6
83/4/9/4	6.5	-39.9	2.7	27	0.5
83/6/10/1	9.2	-38.2	2.5	23	1.2
84/2/10/4	3.8	-40.4	2.8	28	0.1
84/4/11/1	6.5	-38.9	2.7	25	0.8
84/7/7/2	10.6	-37.5	2.2	20	1.2
85/3/10/2	5.1	-39.2	2.7	25	0.5
85/6/6/3	9.3	-37.8	2.2	20	0.9
86/3/8/3	5.1	-39.0	2.5	23	0.4
87/1/11/1	2.4	-39.2	2.8	24	0.2
88/1/9/2	2.4	-38.9	2.6	22	0.1

[0272] 上述数据表明,含有HFO-1234yf、HFO-1132E、HFC-152a和丙烷的制冷剂共混物提供以下性能:比HFO-1234yf高得多的体积容量(高至少20%)、小于3K的低平均温度滑移和与单独的HFO-1234yf相当或更高的COP。与单独的HFO-1234yf相比,添加HFC-152a进一步提高了COP。另外,制冷剂共混物具有低于-30℃的标准沸点,允许在甚至低于-30℃的温度下操作,而系统中不会出现亚大气压。本发明共混物的改善的性能表明,该新型流体可以容易地用于为电动或混合动力车辆的客舱提供足够的冷却和加热。

[0273] 实施例9

[0274] 热泵系统的热力学建模比较:HFO-1234yf/HFC-152a/HFO-1132E/异丁烷。表11中显示的结果是表2的SAE点1-13的温度滑移、体积容量和COP的平均值。容量和COP是制冷剂共混物相对于单独的HFO-1234yf高于对应值的百分比。

[0275] 表11

组合物 1234yf/152a/1132E/异丁烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过 R-1234yf 的平均容量（%）	超过 R-1234yf 的平均 COP（%）
51/20/25/4	28.6	-40.7	3.0	44	4.0
55/17/24/4	24.5	-40.6	3.0	43	3.6
56/19/22/3	27.2	-40.2	2.9	41	3.7
57/20/19/4	28.6	-39.0	2.6	36	3.9
58/19/19/4	27.2	-39.0	2.6	36	3.7
59/16/22/3	23.0	-40.4	2.9	41	3.3
59/20/19/2	28.5	-39.4	2.8	37	3.8
60/17/21/2	24.4	-40.3	3.0	40	3.4
61/11/24/4	16.2	-41.2	3.0	43	2.7
61/17/19/3	24.4	-39.4	2.7	36	3.4
61/20/17/2	28.5	-38.7	2.7	34	3.8
62/16/18/4	23.1	-39.0	2.6	34	3.3
62/19/16/3	27.2	-38.3	2.5	32	3.6
63/13/20/4	19.0	-39.9	2.7	37	2.9
63/17/16/4	24.5	-38.2	2.4	31	3.4
63/19/17/1	27.1	-39.0	2.8	34	3.6
64/13/19/4	19.0	-39.5	2.7	35	2.9
64/16/19/1	23.0	-40.0	3.0	37	3.1
64/19/15/2	27.1	-38.1	2.5	31	3.6
65/11/21/3	16.2	-40.6	2.9	39	2.5
65/15/18/2	21.6	-39.5	2.8	35	3.0
65/18/14/3	25.8	-37.6	2.3	29	3.4
66/8/22/4	12.1	-40.9	2.9	40	2.1
66/13/19/2	18.9	-40.0	2.9	37	2.7
66/16/16/2	23.0	-38.7	2.6	32	3.2
66/19/12/3	27.2	-36.8	2.1	26	3.5
67/10/19/4	14.9	-39.8	2.7	35	2.4
67/14/15/4	20.3	-38.1	2.4	29	2.9

[0276]

[0277]

组合物 1234yf/152a/1132E/异丁烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量（%）	超过R-1234yf的平均COP（%）
67/16/16/1	23.0	-39.0	2.7	32	3.1
67/19/12/2	27.1	-36.9	2.2	26	3.5
68/9/20/3	13.5	-40.5	2.9	37	2.1
68/13/16/3	18.9	-38.8	2.6	31	2.7
68/16/12/4	23.1	-36.8	2.0	25	3.1
68/18/13/1	25.7	-37.6	2.4	28	3.4
69/7/21/3	10.7	-40.9	3.0	39	1.8
69/12/15/4	17.6	-38.3	2.4	29	2.6
69/14/16/1	20.2	-39.1	2.8	32	2.8
69/17/12/2	24.4	-37.1	2.2	26	3.3
69/20/10/1	28.4	-36.1	2.0	23	3.7
70/10/17/3	14.8	-39.4	2.7	33	2.2
70/13/14/3	18.9	-38.0	2.4	28	2.7
70/16/10/4	23.1	-36.0	1.8	22	3.1
70/19/8/3	27.2	-35.0	1.6	20	3.4
71/8/17/4	12.1	-39.3	2.6	32	2.0
71/11/15/3	16.2	-38.6	2.5	30	2.4
71/14/11/4	20.3	-36.6	1.9	23	2.8
71/16/12/1	23.0	-37.4	2.3	26	3.1
72/5/20/3	8.0	-40.8	3.0	37	1.5
72/9/17/2	13.4	-39.7	2.8	33	2.0
72/12/14/2	17.5	-38.3	2.5	28	2.5
72/15/10/3	21.7	-36.2	1.9	22	2.9
73/3/20/4	5.3	-40.8	3.0	36	1.2
73/8/17/2	12.0	-39.8	2.8	33	1.8
73/11/14/2	16.2	-38.4	2.5	28	2.3
73/14/10/3	20.3	-36.3	1.9	22	2.7
74/3/19/4	5.3	-40.5	2.9	34	1.2
74/8/14/4	12.1	-38.3	2.4	27	1.9
74/10/15/1	14.7	-39.1	2.8	30	2.1
74/13/11/2	18.9	-37.0	2.1	24	2.6
75/4/17/4	6.6	-39.7	2.7	31	1.3
75/7/17/1	10.6	-40.2	3.0	33	1.6
75/10/13/2	14.8	-38.1	2.4	27	2.1
75/13/10/2	18.9	-36.5	2.0	22	2.6
76/4/18/2	6.6	-40.5	3.0	34	1.1
76/8/12/4	12.1	-37.5	2.2	24	1.8
76/10/13/1	14.7	-38.3	2.6	27	2.1
77/1/18/4	2.5	-40.3	2.9	32	0.8
77/6/13/4	9.4	-38.0	2.3	25	1.5
77/8/14/1	12.0	-38.9	2.7	28	1.7
77/12/9/2	17.5	-36.1	1.9	20	2.4

[0278]

组合物1234yf/152a/1132E/异丁烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量（%）	超过R-1234yf的平均COP（%）
78/4/15/3	6.6	-39.2	2.7	28	1.2
78/7/12/03	10.7	-37.7	2.3	24	1.6
78/10/10/2	14.8	-36.8	2.1	22	2.0
79/3/15/3	5.2	-39.3	2.7	28	1.0
79/6/12/3	9.3	-37.8	2.3	24	1.4
79/9/11/1	13.4	-37.5	2.3	23	1.9
80/3/15/2	5.2	-39.6	2.8	29	0.9
80/6/12/2	9.3	-38.0	2.4	24	1.4
81/1/15/2	2.5	-39.5	2.8	28	0.6
81/4/13/2	6.6	-38.7	2.6	25	1.0
81/8/10/1	12.0	-37.1	2.2	21	1.7
82/3/13/2	5.2	-38.8	2.6	25	0.8
82/7/10/1	10.6	-37.2	2.3	21	1.5
83/3/11/3	5.2	-37.6	2.3	21	0.8
84/1/13/2	2.5	-38.9	2.7	25	0.5
85/1/11/3	2.5	-37.8	2.3	21	0.5
86/2/10/2	3.8	-37.4	2.3	20	0.6
87/2/10/1	3.8	-37.7	2.4	20	0.6
88/1/10/1	2.4	-37.7	2.4	20	0.3

[0279] 上述数据表明,含有HFO-1234yf、HFO-1132E、HFC-152a和异丁烷的制冷剂共混物提供以下性能:比HFO-1234yf高得多的体积容量(高至少20%)、小于3K的低平均温度滑移和与单独的HFO-1234yf相当或更高的COP。添加HFC-152a更进一步提高了COP。另外,制冷剂共混物具有低于-30℃的标准沸点,允许在甚至低于-30℃的温度下操作,而系统中不会出现亚大气压。本发明共混物的改善的性能表明,该新型流体可以容易地用于为电动或混合动力车辆的客舱提供足够的冷却和加热。

[0280] 实施例10

[0281] 热泵系统的热力学建模比较:HFO-1234yf/HFC-152a/HFO-1132E/正丁烷。表12中显示的结果是表2的SAE点1-13的温度滑移、体积容量和COP的平均值。容量和COP是制冷剂共混物相对于单独的HFO-1234yf高于对应值的百分比。

[0282] 表12

[0283]

组合物 1234yf/152a/1132E/正丁烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量（%）	超过R-1234yf的平均COP（%）
56/20/20/4	28.6	-39.0	2.9	35	4.3
58/20/19/3	28.5	-39.0	2.9	35	4.1
59/20/19/2	28.5	-39.2	2.9	36	4.0
60/20/18/2	28.5	-38.9	2.8	34	3.9
61/19/18/2	27.1	-39.0	2.8	34	3.8
62/17/19/2	24.4	-39.5	2.9	36	3.5
62/20/16/2	28.5	-38.2	2.7	31	3.9
63/18/15/4	25.8	-37.5	2.5	28	3.8
63/20/16/1	28.4	-38.5	2.7	32	3.8
64/17/16/3	24.4	-38.2	2.6	30	3.6
64/20/12/4	28.6	-36.2	2.1	24	4.0
65/15/18/2	21.6	-39.4	2.9	34	3.2
65/18/15/2	25.7	-38.0	2.6	30	3.6
66/12/19/3	17.6	-39.6	3.0	35	2.9
66/16/15/3	23.0	-37.9	2.6	29	3.4
66/19/11/4	27.2	-35.8	2.0	22	3.9
67/13/16/4	19.0	-38.2	2.7	29	3.2
67/16/13/4	23.1	-36.9	2.3	25	3.5
67/18/14/1	25.7	-37.9	2.6	29	3.5
68/11/18/3	16.2	-39.4	2.9	33	2.7
68/14/17/1	20.2	-39.4	2.9	33	2.9
68/17/13/2	24.4	-37.3	2.4	27	3.4
68/20/11/1	28.4	-36.5	2.2	24	3.8
69/13/15/3	18.9	-38.2	2.6	28	3.0
69/16/11/4	23.1	-36.0	2.1	22	3.4
69/19/9/3	27.2	-35.2	1.8	20	3.7
70/11/16/3	16.2	-38.7	2.8	30	2.7
70/14/13/3	20.3	-37.3	2.4	26	3.1
70/17/10/3	24.4	-35.8	2.0	21	3.4
71/9/17/3	13.5	-39.2	2.9	31	2.4
71/12/16/1	17.5	-39.2	2.8	32	2.6
71/15/12/2	21.6	-37.1	2.3	25	3.1
71/20/8/1	28.4	-35.0	1.7	20	3.7
72/11/13/4	16.2	-37.3	2.4	24	2.7
72/13/14/1	18.9	-38.4	2.6	28	2.7
72/17/9/2	24.4	-35.5	1.9	20	3.4
73/9/17/1	13.4	-39.9	3.0	33	2.0
73/12/13/2	17.5	-37.8	2.5	26	2.6
73/16/9/2	23.0	-35.6	1.9	20	3.2
74/9/13/4	13.5	-37.4	2.5	24	2.4
74/11/14/1	16.1	-38.6	2.7	28	2.4
74/15/10/1	21.6	-36.4	2.1	22	3.0

[0284]

组合物1234yf/152a/1132E/正丁烷（重量%）	GWP	NBP（℃）	平均温度滑移（K）	超过R-1234yf的平均容量（%）	超过R-1234yf的平均COP（%）
75/8/16/1	12.0	-39.6	2.9	31	1.8
75/11/12/2	16.2	-37.4	2.4	24	2.4
76/5/15/4	8.0	-38.6	2.8	26	1.8
76/8/14/2	12.0	-38.5	2.7	27	2.0
76/11/12/1	16.1	-37.7	2.5	25	2.3
77/6/13/4	9.4	-37.7	2.6	23	1.9
77/8/14/1	12.0	-38.8	2.7	28	1.8
78/3/15/4	5.3	-38.8	2.9	26	1.5
78/7/11/4	10.8	-36.7	2.3	20	2.0
78/10/11/1	14.7	-37.3	2.3	23	2.1
79/5/14/2	7.9	-38.8	2.8	26	1.5
79/8/12/1	12.0	-38.0	2.5	24	1.8
80/4/12/4	6.6	-37.4	2.5	21	1.6
80/7/11/2	10.7	-37.3	2.4	22	1.7
81/3/12/4	5.3	-37.5	2.6	21	1.4
81/6/11/2	9.3	-37.4	2.4	22	1.6
82/3/13/2	5.2	-38.6	2.7	24	1.1
83/1/13/3	2.5	-38.4	2.8	23	0.9
83/5/11/1	7.9	-37.8	2.5	22	1.3
84/5/10/1	7.9	-37.3	2.3	20	1.2
86/3/10/1	5.2	-37.5	2.4	20	0.9
87/1/11/1	2.4	-38.2	2.6	21	0.5
87/2/10/1	3.8	-37.5	2.4	20	0.7

[0285] 上述数据表明,含有HFO-1234yf、HFO-1132E、HFC-152a和正丁烷的制冷剂共混物提供以下性能:比HFO-1234yf高得多的体积容量(高至少20%)、小于3K的低平均温度滑移和与单独的HFO-1234yf相当或更高的COP。添加HFC-152a更进一步提高了COP。另外,制冷剂共混物具有低于-30℃的标准沸点,允许在甚至低于-30℃的温度下操作,而系统中不会出现亚大气压。本发明共混物的改善的性能表明,该新型流体可以容易地用于为电动或混合动力车辆的客舱提供足够的冷却和加热。

[0286] 虽然已经参考优选的实施方案描述了本发明,但是本领域的技术人员应当理解,在不脱离本发明的范围的情况下,可以进行各种改变并且可以用等同物替换其要素。此外,在不脱离本发明的实质范围的情况下,可进行多种修改以使特定情况或特定材料适合本发明的教导内容。因此,本发明旨在不限于公开为执行本发明的最佳预期方式的具体的实施方案,而是本发明将包括落入所附权利要求的范围内的所有实施方案。

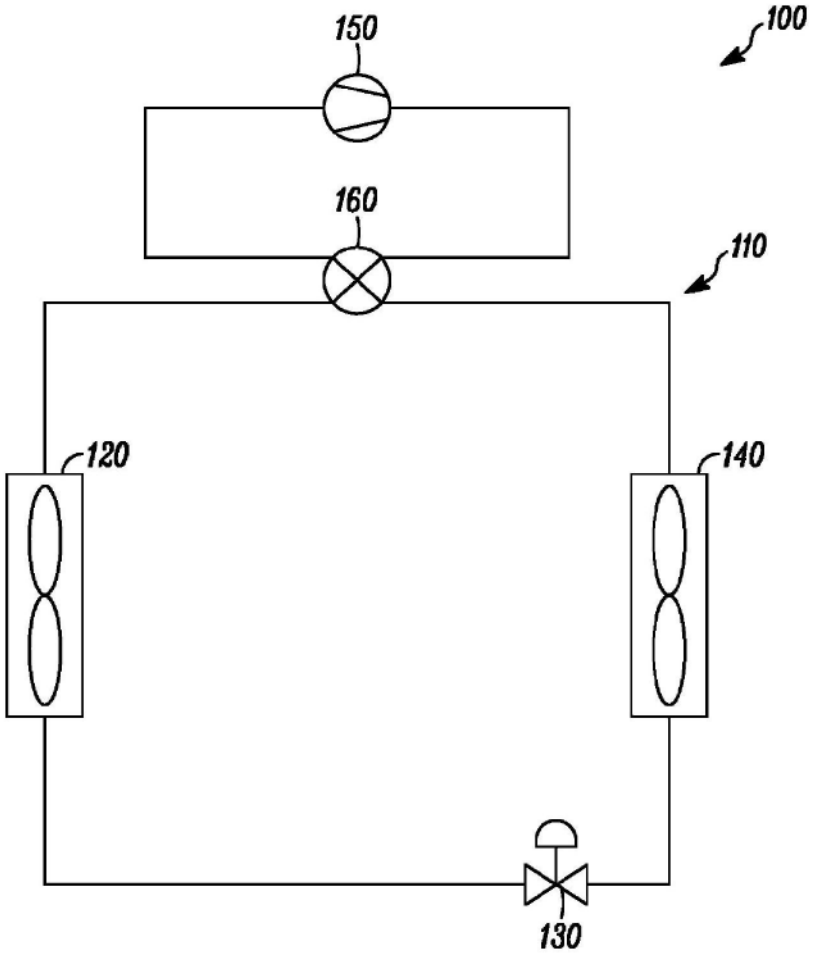


图1

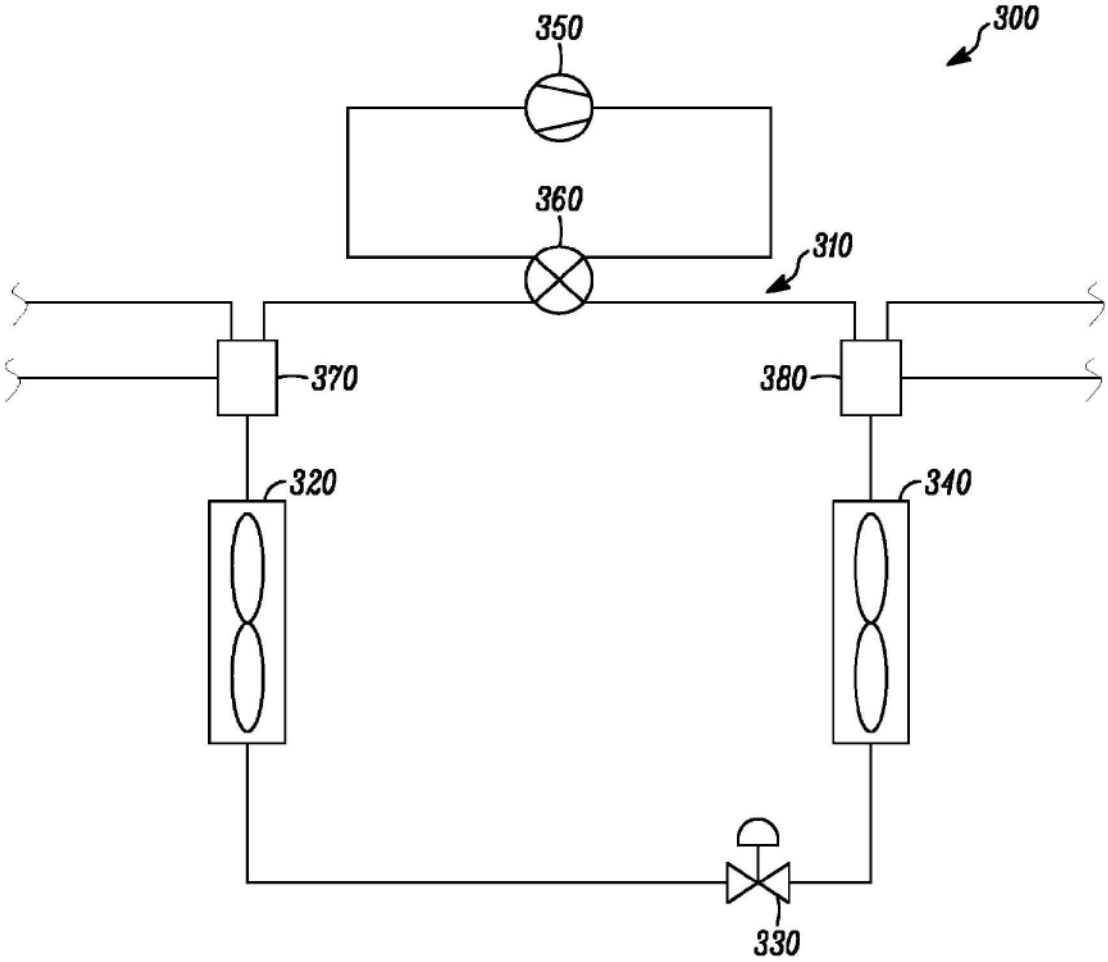


图2

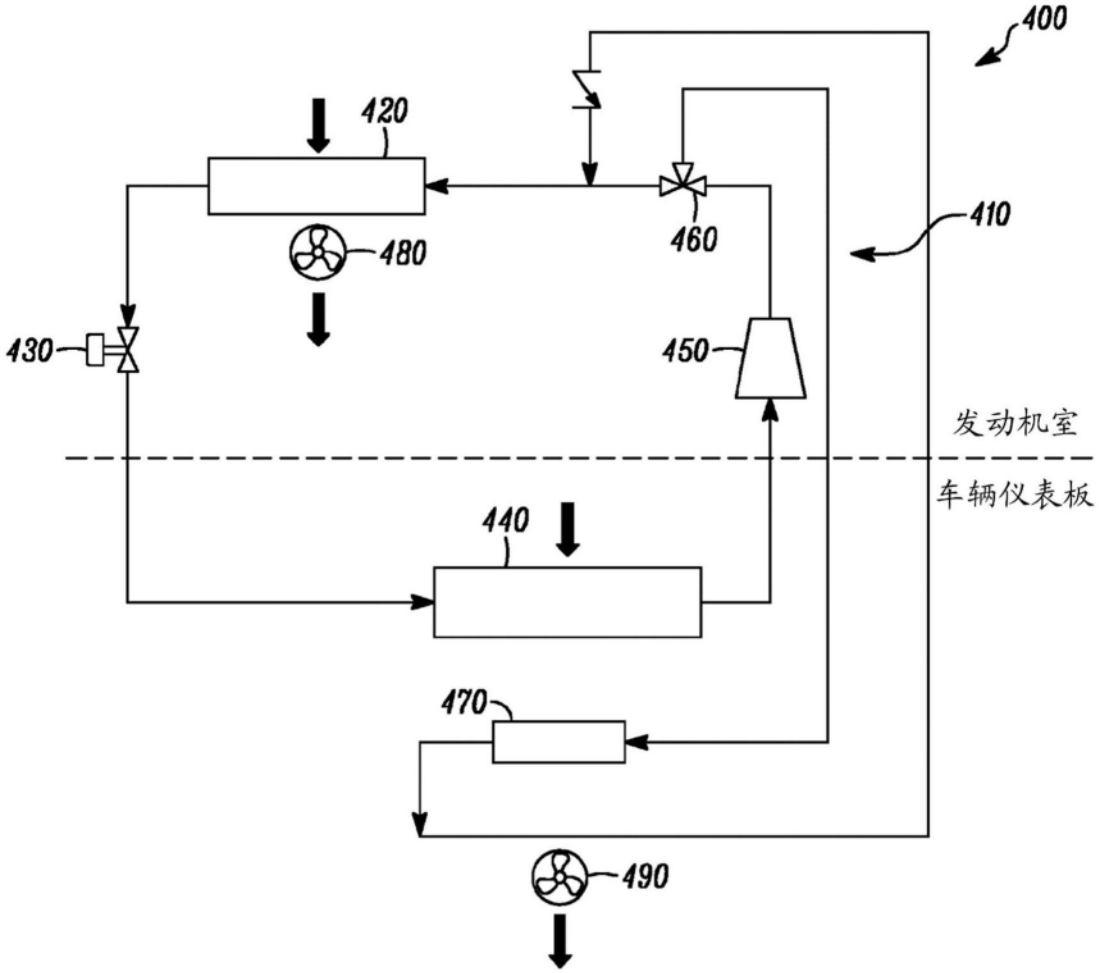


图3

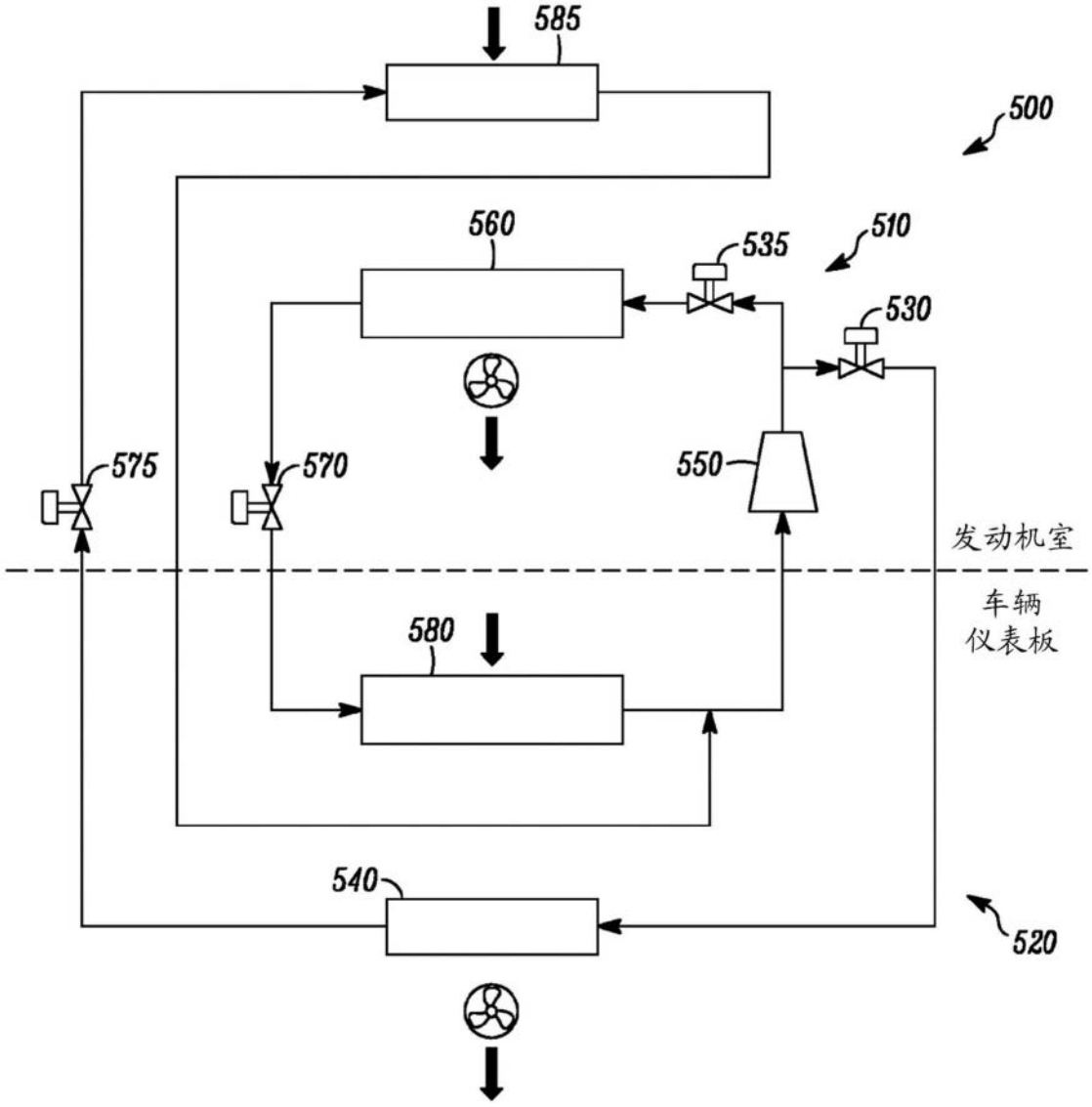


图4

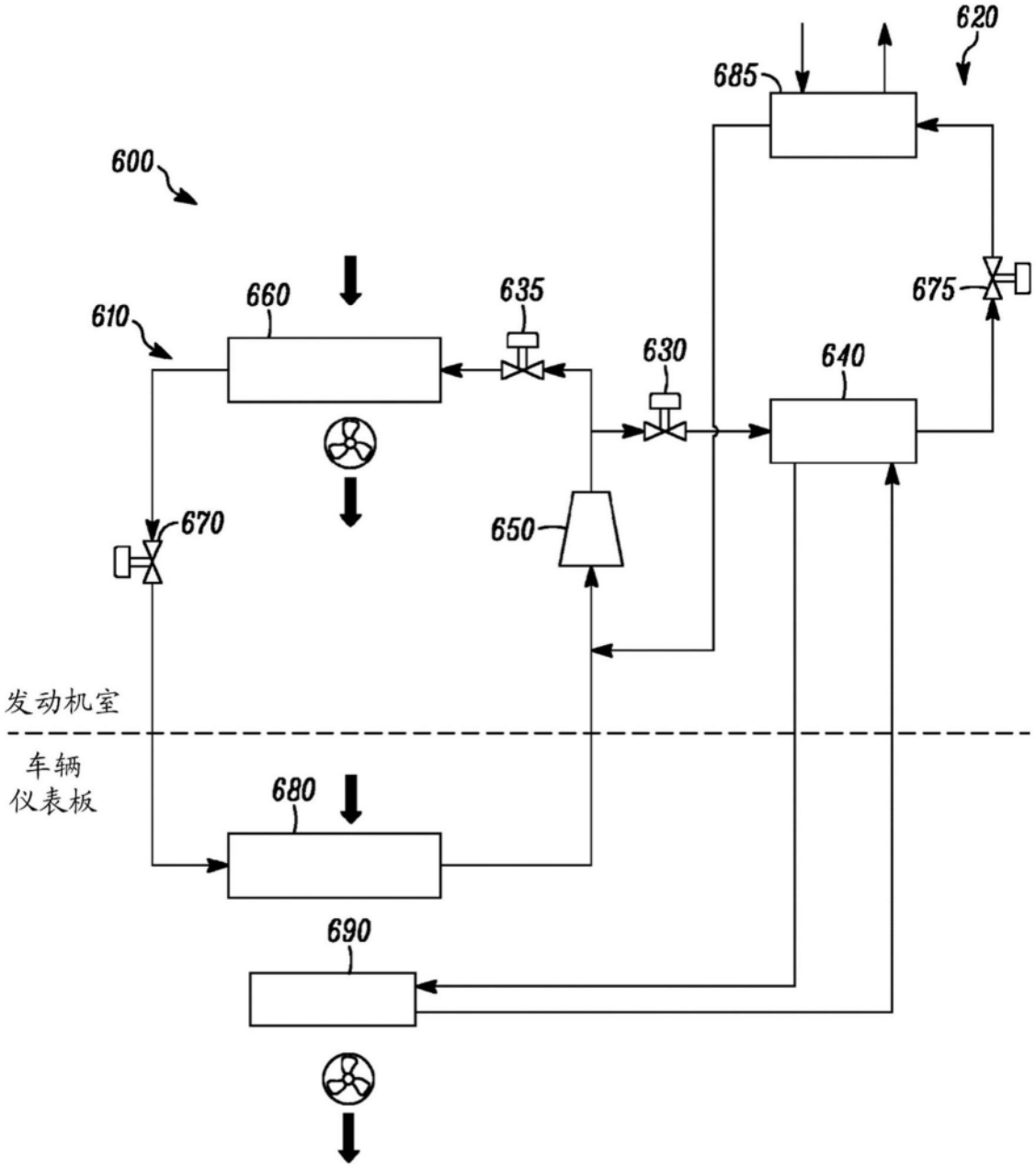


图5

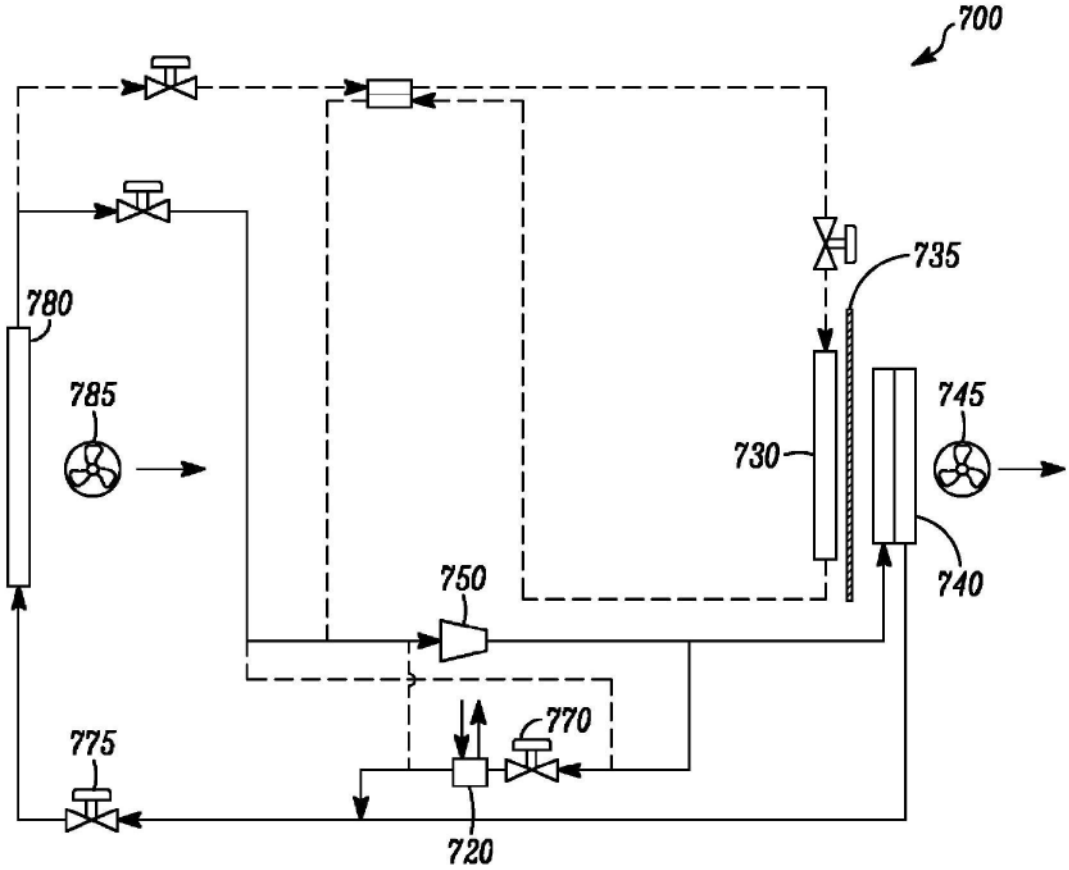


图6

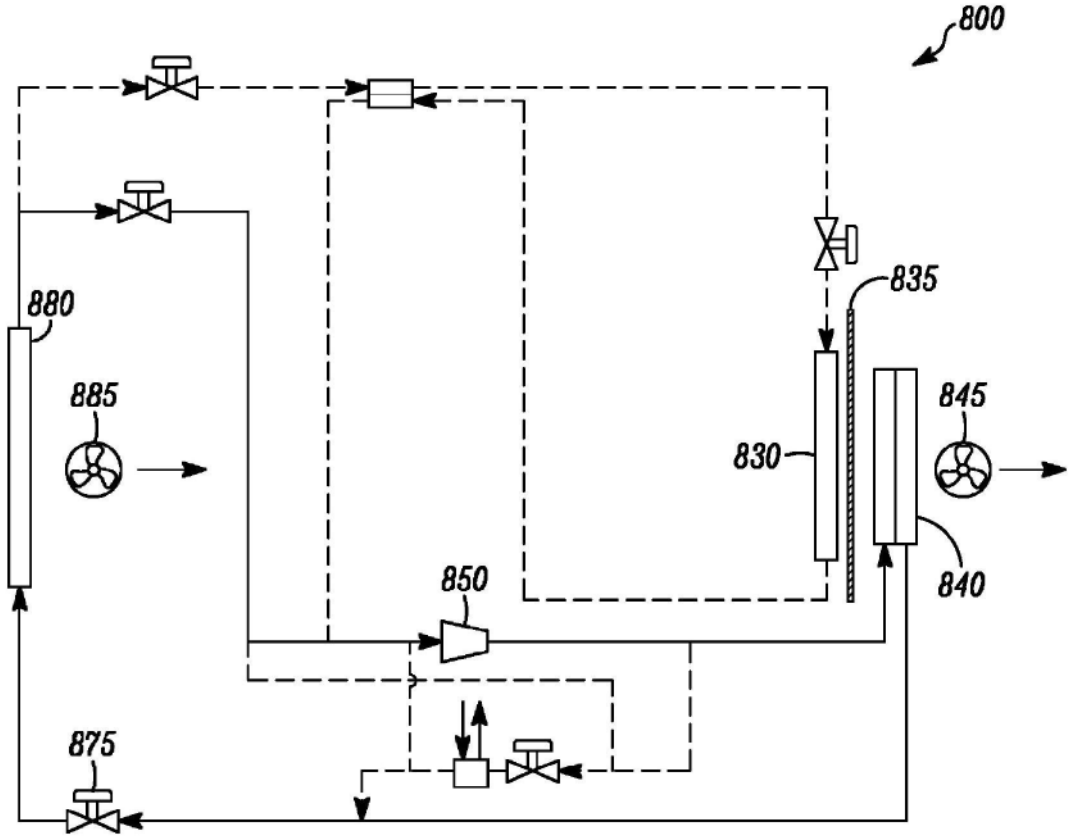


图7

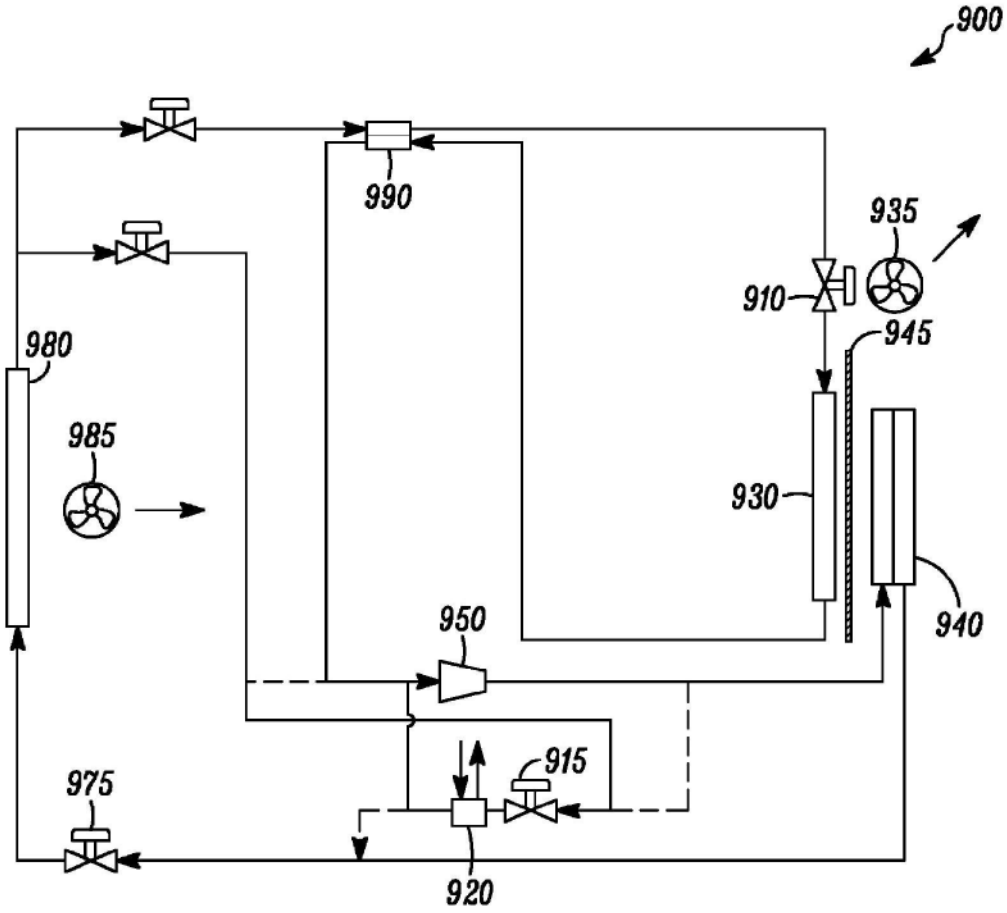


图8

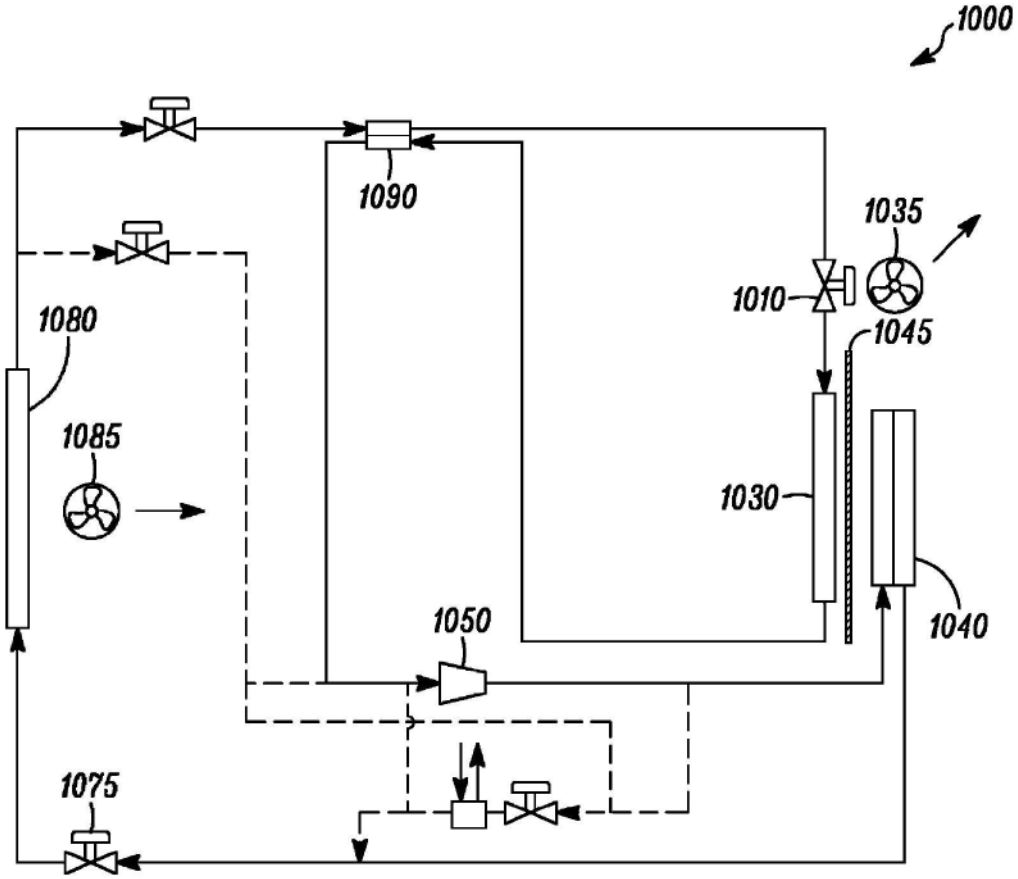


图9