



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102459498 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201080024700.4

(22)申请日 2010.06.03

(30)优先权数据

61/183671 2009.06.03 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2011.12.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/037185 2010.06.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02010/141669 EN 2010.12.09

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 B·H·米诺尔 K·康托马里斯

T·J·莱克

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 王伦伟 李炳爱

(51)Int.Cl.

C09K 5/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 101346450 A, 2009.01.14, 说明书第13页表1, 第25页第16-23行, 第27页第9-16行, 第44页第11-20行, 第67页第5-20行, 第81页第12-20行.

CN 1127849 A, 1996.07.31, 说明书第1-8页.

CN 1142243 A, 1997.02.05, 说明书第1-5页.

W0 98/31972 A1, 1998.07.23, 说明书第1-10页.

审查员 陆挺峰

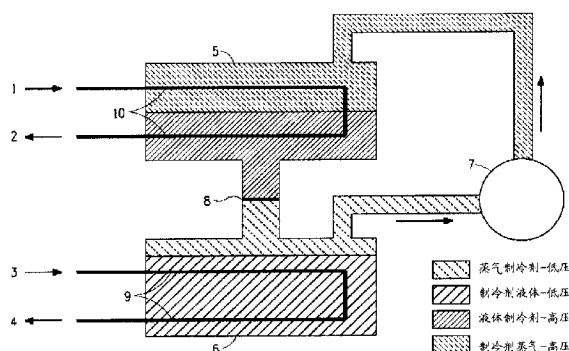
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

含有顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的冷却器设备及其制冷方法

(57)摘要

本发明公开了含有顺式-HFO-1336mzz的冷却器设备。这些冷却器可为离心式冷却器或容积式(如螺杆式)冷却器,并且可包括溢流式蒸发器或直接膨胀式蒸发器。本发明还公开了制冷方法,所述制冷方法包括蒸发待冷却的主体附近的顺式-HFO-1336mzz。



1. 含有由顺式-HFO-1336mzz组成的制冷剂的离心式冷却器设备,其中所述离心式冷却器设备适合于与HCFC-123一起使用。

2. 权利要求1的设备,其中所述冷却器为溢流式蒸发冷却器。

3. 权利要求1的设备,其中所述冷却器为直接膨胀式冷却器。

4. 在权利要求1的离心式冷却器设备中制冷的的方法,其中所述离心式冷却器设备包括蒸发器,所述方法包括:

使冷却介质通过所述蒸发器;

蒸发所述蒸发器中的由顺式-HFO-1336mzz组成的制冷剂以形成蒸气,从而冷却所述冷却介质;以及

使所述冷却介质离开所述蒸发器至待冷却的主体。

5. 权利要求4的方法,其中所述离心式冷却器具有1000RT的冷却容量。

6. 在离心式冷却器设备中制冷的的方法,所述方法包括:

蒸发待冷却的主体附近的由顺式-HFO-1336mzz组成的制冷剂;并且

然后冷凝所述顺式-HFO-1336mzz,其中所述离心式冷却器设备适合于与HCFC-123一起使用。

7. 权利要求6的方法,其中蒸发液体顺式-HFO-1336mzz以在待冷却的主体附近产生顺式-HFO-1336mzz蒸气;其中使用离心式压缩机压缩通过所述蒸发产生的顺式-HFO-1336mzz蒸气以产生较高压力的蒸气;并且其中所述较高压力的顺式-HFO-1336mzz蒸气被冷凝以产生顺式-HFO-1336mzz液体。

8. 用于替代离心式冷却器中选自CFC-11或HCFC-123的制冷剂的方法,其中所述离心式冷却器包括离心式压缩机,所述方法包括:

向所述离心式冷却器提供由顺式-HFO-1336mzz组成的制冷剂以替代所述CFC-11或HCFC-123。

9. 权利要求8的方法,其中所述制冷剂为HCFC-123。

10. 权利要求8的方法,其中所述冷却器为溢流式蒸发冷却器。

11. 权利要求8的方法,其中所述冷却器为直接膨胀式冷却器。

12. 由顺式-HFO-1336mzz组成的制冷剂在离心式冷却器设备中的用途,其中所述离心式冷却器设备适合于与HCFC-123一起使用。

含有顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的冷却器设备及其制冷方法

[0001] 发明背景

1. 发明领域

[0002] 本公开涉及用于空调或制冷设备的制冷剂领域。具体地讲,本公开涉及用于冷却器的制冷剂,该冷却器包括溢流式蒸发冷却器或直接膨胀式冷却器系统。

2. 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)的替代物时,具体地讲在冷却器应用中,期望考虑不饱和碳氟化合物。不饱和碳氟化合物具有零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] 已发现顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯可提供所需参数(意指良好的能量效率和合理的冷却容量)内的冷却性能,并且具有低GWP、零ODP,并且不易燃。

[0009] 因此,根据本发明的一个实施方案,本文公开了含有顺式-HFO-1336mzz的冷却器设备。

[0010] 在另一个实施方案中,本发明公开了制冷的方法,所述方法包括使顺式-HFO-1336mzz在待冷却的主体附近蒸发,并且然后冷凝所述顺式-HFO-1336mzz。

[0011] 在另一个实施方案中,本发明公开了在冷却器中制冷的方法,该方法包括使冷却介质通过蒸发器,在蒸发器中蒸发顺式-HFO-1336mzz以形成蒸气,从而使冷却介质冷却,并且使冷却介质离开蒸发器至待冷却的主体。

[0012] 在另一个实施方案中,本发明公开了制冷的方法,该方法包括蒸发顺式-HFO-1336mzz液体,以在待冷却的主体附近产生顺式-HFO-1336mzz蒸气;压缩所述顺式-HFO-1336mzz蒸气以产生较高压力的顺式-HFO-1336mzz蒸气;并且然后冷凝所述较高压力的顺式-HFO-1336mzz蒸气以产生顺式-HFO-1336mzz液体,其中所述压缩在选自离心式或螺杆式压缩机的压缩机中完成。

[0013] 在另一个实施方案中,本发明公开了替代冷却器中HCFC-123的方法,其中所述冷却器包括容积式压缩机或离心式压缩机,所述方法包括向所述溢流式蒸发冷却器或直接膨胀式冷却器提供顺式-HFO-1336mzz以取代HCFC-123。

[0014] 在另一个实施方案中,本发明公开了替代冷却器中CFC-11的方法,其中所述冷却器包括容积式压缩机或离心式压缩机,所述方法包括向所述溢流式蒸发冷却器、直接膨胀式冷却器或闭合回路热传递系统提供顺式-HFO-1336mzz以取代CFC-11。

[0015] 附图简述

[0016] 图1为使用顺式-HFO-1336mzz的溢流式蒸发冷却器的一个实施方案的示意图。

[0017] 图2为使用顺式-HFO-1336mzz的直接膨胀式蒸发冷却器的一个实施方案的示意图。

[0018] 优选实施方案详述

[0019] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0020] 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。

[0021] “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。

[0022] 制冷量(有时称为冷却容量)是定义蒸发器中制冷剂每磅循环的制冷剂的焓变,或者每单位体积内被蒸发器中制冷剂移除的热量(体积容量)的术语。制冷量是制冷剂或热传递组合物制冷能力的量度。因此,制冷量越高,产生冷却效果就越大。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。

[0023] 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,能量效率就越高。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特定内部温度和外部温度下的效率等级。

[0024] 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。

[0025] 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的主体的组合物。

[0026] 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,其中该组合物经历反复循环的从液体到气体再回至液体的相变。

[0027] 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,可燃下限(“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。测试数据指示,在指定温度(如ASHRAE(American Society of Heating,Refrigerating and Air-Conditioning Engineers)在ASHRAE标准34-2007中指定)下,存在于密闭容器中的液相或液体上方的蒸气相中的组合物

是否易燃。为了被ASHRAE列入不易燃类,制冷剂在调配到液相和蒸气相中的ASTME681-2001条件以及在渗漏情况下,必须是不易燃的。对于单一组分的制冷剂而言,渗漏情况不能改变组成,因此不会成为决定易燃性的因素。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。

[0028] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“含有”、“涵盖”、“具有”或它们的任何其他变形均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、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工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外,除非有相反的确切说明,“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),以及A和B都是真实的(或存在的)。

[0029] 如本文所用,短语“基本上由……组成”旨在涵盖部分排他性的包括。例如,基本上由要素组成的组合物、方法、工艺或设备不仅限于那些要素,而是可以仅包括不会重大改变组合物、方法、工艺或设备的预期有利特性的其他要素。

[0030] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所述的要素和组分。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。

[0031] 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、专利以及其他参考文献均以全文引用方式并入本文。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。

[0032] 本公开提供了含有顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的冷却器设备。

[0033] 本公开还提供了在此类冷却器系统中使用顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为制冷剂的制冷方法。已发现顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯可在冷却器内提供所需参数(意指良好的能量效率和合理的冷却容量)内的冷却性能,并且具有低GWP、零ODP,并且不易燃。

[0034] 顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(也称为顺式-HFO-1336mzz)可通过本领域已知的方法制备,例如美国专利申请公开US 2009/0012335 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制备。

[0035] HFO-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-HFO-1336mzz旨在指纯顺式异构体和主要为顺式-HFO-1336mzz的两种构型异构体的任何混合物,该组合物剩余部分的大部分包含反式-HFO-1336mzz。所谓主要为顺式-HFO-1336mzz的混合物是指顺式-HFO-1336mzz和反式-HFO-1336mzz的混合物,其中顺式-HFO-1336mzz以组合物的至少50重量%存在。

[0036] 此外,如冷却器设备中所用的顺式-HFO-1336mzz还可含有非制冷剂添加剂,例如润滑剂、示踪剂、稳定剂、增容剂、染料、增溶剂、全氟聚醚等,或所述非制冷剂添加剂的混合物。因此,本文提供了在含有基本上由顺式-HFO-1336mzz组成的制冷剂的冷却器中的制冷

方法。

[0037] 就00年的时间范围而言,以大气寿命来估计,顺式-HF0-1336mzz的GWP为<10。因此,顺式-HF0-1336mzz提供了低GWP制冷剂作为冷却器设备中HCFC-123或CFC-11的替代物(参见比较实施例)。

[0038] 在一个实施方案中,如本文所公开的顺式-HF0-1336mzz可与制冷、空调或热泵系统中的干燥剂联合使用,以助于除去水分。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))。

[0039] 在一个实施方案中,如本文所公开的顺式-HF0-1336mzz可与至少一种润滑剂联合使用,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。

[0040] 在一个实施方案中,润滑剂可包括适于与制冷或空调设备一起使用的那些润滑剂。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销售的石蜡矿物油)、可以商品名Suniso®3GS和Suniso®5GS从Crompton Co. 商购获得的环烷烃矿物油、可以商品名Sontex®372LT从Pennzoil商购获得的环烷烃矿物油、可以商品名Calumet®R0-30从Calumet Lubricants商购获得的环烷烃矿物油、可以商品名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销售的支链烷基苯)。

[0041] 在另一个实施方案中,润滑剂还可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),例如Castrol®100(Castrol(United Kingdom))、聚亚烷基二醇(PAG)(例如得自Dow(Dow Chemical(Midland, Michigan))的RL-488A)、聚乙烷基乙醚(PVE)、以及聚碳酸酯(PC)。

[0042] 通过考虑给定压缩机的要求和润滑剂将要暴露的环境来选择与顺式-HF0-1336mzz一起使用的润滑剂。

[0043] 在一个实施方案中,如本文所公开的顺式-HF0-1336mzz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),以及官能化全氟聚醚。

[0044] 在一个实施方案中,顺式-HF0-1336mzz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。

[0045] 任选地,在另一个实施方案中,可按需要将某些制冷或空调系统添加剂添加到顺式-HF0-1336mzz中,以增强性能和系统稳定性。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 11375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基琥珀酸(DDSA)、磷酸胺(AP)、油酰肌氨酸、咪唑衍生物以及取代磺酸酯。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。

[0046] 附加添加剂包括含有至少一种选自以下化合物的稳定剂:受阻酚、硫代磷酸酯、丁基化三苯基硫代磷酸酯、有机磷酸酯、或亚磷酸酯、芳烷基醚、萜烯、萜类化合物、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、芳基硫化物、二乙烯基对苯二甲酸、二苯基对苯二甲酸、离子性液体,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;和可以商品名Irgalube®63从Ciba Specialty Chemicals(Basel, Switzerland)(以下称为“Ciba”)商购获得的二硫代磷酸酯;可分别以商品名Irgalube®353和Irgalube®350从Ciba商购获得的二烷基硫代磷酸酯;可以商品名Irgalube®232从Ciba商购获得的丁基化硫代磷酸三苯基酯;可以商品名Irgalube®349(Ciba)从Ciba商购获得的磷酸胺;可以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);以及可以商品名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);可以商品名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;可以商品名Irganox®PS802(Ciba)从Ciba商购获得的3,3'-硫代二丙酸双十八烷基酯;可以商品名Irganox®PS 800从Ciba商购获得的3,3'-硫代丙酸双十二烷基酯;可以商品名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;可以商品名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。

[0047] 离子液体稳定剂包含至少一种离子液体。离子液体为在室温(大约25℃)下为液体的有机盐。在另一个实施方案中,离子液体稳定剂包含盐,所述盐含有选自吡啶鎓、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 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 和 F^- 的阴离子。代表性的离子液体稳定剂包括emim BF_4 (1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐)、bmim BF_4 (1-丁基-3-甲基咪唑四硼酸盐)、emim PF_6 (1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐)和bmim PF_6 (1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐),以上所有均得自Fluka(Sigma-Aldrich)。

[0048] 在一个实施方案中,如本文所公开的顺式-HF0-1336mzz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“PFPPE”。例如,具有式 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_2-\text{O}-[\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}]_{j'}-\text{R}'_f$ 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2-100,包括端值在内, R'_f 为 CF_2CF_3 、 C_3 - C_6 全氟烷基,或它们的组合。

[0049] 还可使用以商品名Fomblin®和Galden®从Ausimont(Milan, Italy)商购获得的和由全氟烯烃光致氧化反应制得的其他PFPE。以商品名Fomblin®-Y商购获得的PFPE可具有式 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O})_{m'}(\text{CF}_2-\text{O})_{n'}-\text{R}_{1f}$ 结构。还适宜的是 $\text{CF}_3\text{O}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_{m'}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{o'}(\text{CF}_2\text{O})_{n'}-\text{R}_{1f}$ 结构。在该式中, R_{1f} 为 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、或它们中两个或更多的组合。 $(m'+n')$ 为8-45,包括端值在内; m/n 为20-1000,包括端值在内, o' 为1; $(m'+n'+o')$ 为8-45,包括端值在内; m'/n' 为20-1000,包括端值在内。

[0050] 以商品名Fomblin®-Z商购获得的PFPE可具有式 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_{p'}(\text{CF}_2-\text{O})_{q'}\text{CF}_3$ 结构,其中 $(p'+q')$ 为40-180,而 p'/q' 为0.5-2,包括端值在内。

[0051] 还可使用以商品名Demnum™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 $\text{F}-[(\text{CF}_2)_3-\text{O}]_{t'}-\text{R}_{2f}$,其中 R_{2f} 为 CF_3 、 C_2F_5 、或它们的组合,并且 t' 为2-200,包括端值在内。

[0052] 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 $\text{C}_{r'}\text{F}_{(2r'+1)}-\text{A}-\text{C}_{r'}\text{F}_{(2r'+1)}$ 结构,其中每个 r' 独立地为3至6;A可为 $\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_{w'}$ 、 $\text{O}-(\text{CF}_2-\text{O})_{x'}(\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_{y'}$ 、 $\text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4-\text{O})_{w'}$ 、 $\text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4-\text{O})_{x'}(\text{C}_3\text{F}_6-\text{O})_{y'}$ 、 $\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_{x'}(\text{CF}_2-\text{O})_{y'}$ 、 $\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_{w'}$ 、 $\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_{x'}(\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_{y'}-(\text{CF}_2-\text{O})_{z'}$ 、或它们中两个或多个的组合;优选地A为 $\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_{w'}$ 、 $\text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4-\text{O})_{w'}$ 、 $\text{O}-(\text{C}_2\text{F}_4-\text{O})_{x'}(\text{C}_3\text{F}_6-\text{O})_{y'}$ 、 $\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O})_{w'}$ 、或它们中两个或多个的组合; w' 为4-100; x' 和 y' 各自独立地为1-100。本文的具体实例包括但不限于 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O})_9-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O})_9-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$,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。

[0053] 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。

[0054] 代表性的酯端基包括 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 。

[0055] 代表性的羟基端基包括 $-\text{CF}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

[0056] 代表性的胺端基包括 $-\text{CF}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$ ，其中 R^1 和 R^2 独立地为H、 CH_3 或 CH_2CH_3 。

[0057] 代表性的酰胺端基包括 $-\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$ ，其中 R^1 和 R^2 独立地为H、 CH_3 或 CH_2CH_3 。

[0058] 代表性的氰基端基包括 $-\text{CF}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 。

[0059] 代表性的羧酸端基包括 $-\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

[0060] 代表性的磺酸端基包括 $-\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{O})\text{OR}^3$ 、 $-\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})(\text{O})\text{R}^4$ ，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 。

[0061] 冷却器

[0062] 在一个实施方案中，提供了包含顺式-HF0-1336mzz的冷却器设备。在一个实施方案中，冷却器设备为溢流式蒸发冷却器。在一个实施方案中，冷却器设备为直接膨胀式冷却器。

[0063] 在一个实施方案中，顺式-HF0-1336mzz可用作冷却器中的制冷剂。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图1中所示的溢流式蒸发冷却器，或图2中所示的直接膨胀式冷却器。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。

[0064] 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。

[0065] 附图示出了冷却器如何运行。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,在一些实施方案中,诸如二醇(例如乙二醇或丙二醇)的添加剂以箭头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中的旋管或管束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。液体制冷剂在比流经旋管或管束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或管束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在图1中箭头1处的冷却塔,经由冷凝器5中的旋管(或管束)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(或管束)10归返回路和箭头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。

[0066] 应当指出的是,对于单组分制冷剂组合物(例如顺式-HF0-1336mzz)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,如果使用非共沸制冷剂共混物,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比非共沸制冷剂共混物更为可取。

[0067] 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。水冷式直接膨胀式冷却器示于图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。多数液体制冷剂(含有少量制冷剂蒸气)在箭头3'处进入蒸发器中的旋管(或管束)9'中并蒸发,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的主体,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的主体。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。此制冷剂蒸气通过冷凝器旋管10'进入到1'处的冷凝器5'中。所述制冷剂蒸气被冷凝器中的第二液体冷却介质诸如水冷却,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(或管束)10'离开冷凝器并流经膨胀装置12,该膨胀装置可为孔口、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。直接膨胀式冷却器也可作为空气冷却的冷却器。

[0068] 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,顺式-HF0-1336mzz可用于如下所述的采用离心式压缩机的离心式冷却器中。在另一个实施方案中,顺式-HF0-1336mzz可用于容积式冷却器中,该冷却器使用容积式压缩机,往复式压缩机、螺杆式压缩机或涡旋式压缩机。

[0069] 在一个实施方案中,提供了包含顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的离心式冷却器。在另一个实施方案中,提供了包含顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的容积式冷却器。在另一个实施方案中,提供了包含顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的螺杆式冷却器。

[0070] 离心式压缩机使用旋转元件来径向加速制冷剂蒸气,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旋转叶轮的入口中心处吸收流体,并将其径向向外加速。一定的静压升出现于叶轮段,但是多数压升出现于壳体的扩散器段,其中动力被转化为静压。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。

[0071] 压缩机的压力比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取决于通过叶轮段的通道尺寸。这使得压缩机的尺寸比容量更取决于所需的压力。值得注意的是顺式-HF0-1336mzz在大型离心式冷却器(即冷却容量为约100冷冻吨(RT)或更大的离心式冷却器)中的用途。实例包括冷却容量为约500-3000RT(如1000RT)的离心式冷却器。

[0072] 容积式压缩机将蒸气吸入室中,并且使所述室的体积减小以压缩蒸气。在压缩后,通过进一步将所述室的体积减小至零或几乎为零,迫使蒸气离开所述室。

[0073] 往复式压缩机使用由机轴驱动的活塞传动。它们可以是固定式的或便携式的,可以是单级的或多级的,并且可由电动马达或内燃机驱动。5-30hp的小型往复式压缩机可见于机动车应用中,并且通常用于间歇负载。至多100hp的较大型往复式压缩机可见于大型工业应用中。出口压力在低压至超高压(>5000psi或35MPa)范围内。

[0074] 螺杆式压缩机使用两个啮合的旋转容积式螺旋状螺杆,以迫使气体进入到更小的空间中。螺杆式压缩机通常用于商业和工业应用的连续操作中,并且可以是固定式的或便携式的。它们的应用可从5hp(3.7kW)至500hp(375kW)以上,并且可从低压至超高压(>1200psi或8.3MPa)。

[0075] 涡旋式压缩机与螺杆式压缩机相似,并且包括两个交错的螺旋形涡轮来压缩气体。涡旋式压缩机出口比旋转螺杆式压缩机出口更加脉冲化。

[0076] 就使用涡旋式压缩机或往复式压缩机的冷却器而言,蒸发器通常使用容量低于150kW的铜钎焊板式换热器,而不是大型冷却器中所用的壳管式换热器。铜钎焊板式换热器降低体系体积以及制冷剂填充量。

[0077] 方法

[0078] 在一个实施方案中,制冷方法包括:蒸发待冷却的主体附近的顺式-HF0-1336mzz,然后冷凝所述顺式-HF0-1336mzz。

[0079] 在一个实施方案中,制冷方法包括:蒸发冷却介质附近的顺式-HFO-1336mzz;压缩所述顺式-HFO-1336mzz;然后冷凝所述顺式-HFO-1336mzz。

[0080] 在一个实施方案中,制冷方法包括:蒸发顺式-HFO-1336mzz液体以在待冷却的主体附近产生顺式-HFO-1336mzz蒸气;压缩所述顺式-HFO-1336mzz蒸气以产生较高压力的顺式-HFO-1336mzz蒸气;然后冷凝所述较高压力的顺式-HFO-1336mzz蒸气以产生顺式-HFO-1336mzz液体;其中所述压缩在选自离心式和容积式压缩机的压缩机中完成。在另一个实施方案中,压缩在选自离心式、往复式、螺杆式和涡旋式压缩机的压缩机中完成。在另一个实施方案中,压缩在选自离心式和螺杆式压缩机的压缩机中完成。在另一个实施方案中,压缩在离心式压缩机中完成。在另一个实施方案中,压缩在螺杆式压缩机中完成。

[0081] 在一个实施方案中,待冷却的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,待冷却的主体可为房间、建筑物、汽车乘客室、冷藏机、冷冻机、或超市或便利店陈列柜。作为另外一种选择,在另一个实施方案中,待冷却的主体可为冷却介质或热传递流体。

[0082] 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,蒸发顺式-HFO-1336mzz以在第一冷却介质附近形成制冷剂蒸气。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,并且传送至待冷却的主体诸如建筑物。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。

[0083] 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。在此方法中,将顺式-HFO-1336mzz通过蒸发器传递并蒸发以产生制冷剂蒸气。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通向待冷却的主体。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。

[0084] 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,提供了用于替代溢流式蒸发冷却器或直接膨胀式冷却器中HCFC-123的方法。该方法包括向溢流式蒸发冷却器或直接膨胀式冷却器中提供顺式-HFO-1336mzz以替代HCFC-123。

[0085] 在替代HCFC-123的该方法中,顺式-HFO-1336mzz可用于离心式冷却器中,该离心式冷却器最初设计和制造用于与HCFC-123一起运行。在另一个实施方案中,顺式-HFO-1336mzz可用于容积式(例如螺杆式)冷却器中,该冷却器最初设计和制造用于与HCFC-123一起运行。在另一个实施方案中,顺式-HFO-1336mzz用于容积式冷却器中,该冷却器最初设计和制造用于与HCFC-123一起运行。由于ODP(ODP=1)和GWP(GWP=4750),需要替代的另一种制冷剂为CFC-11。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使用CFC-11。因此,根据本发明,提供了一种替代溢流式蒸发冷却器或直接膨胀式冷却器中CFC-11的方法。该方法包括向溢流式蒸发冷却器或直接膨胀式冷却器中提供顺式-HFO-1336mzz以替代CFC-11。

[0086] 在替代CFC-11的该方法中,顺式-HFO-1336mzz可用于离心式冷却器中,该离心式

冷却器最初设计和制造用于与CFC-11一起运行。在另一个实施方案中,顺式-HFO-1336mzz可用于容积式冷却器中,该冷却器最初设计和制造用于与CFC-11一起运行。在另一个实施方案中,顺式-HFO-1336mzz可用于螺杆式冷却器中,该冷却器最初设计和制造用于与CFC-11一起运行。

[0087] 或者,在替代HCFC-123或CFC-11的该方法中,如本文所公开的顺式-HFO-1336mzz可用于新设备中,例如新的溢流式蒸发冷却器或新的直接膨胀式冷却器。在此类新设备中,可使用离心式压缩机或容积式压缩机(例如螺杆式压缩机)以及与其一起使用的换热器。

[0088] 在一个实施方案中,根据本发明,提供了顺式-HFO-1336mzz在空调设备中的用途。在另一个实施方案中,提供了顺式-HFO-1336mzz在冷却器设备中的用途。在一些实施方案中,冷却器设备包括离心式压缩机。在其他实施方案中,冷却器设备包括容积式压缩机,并且在其他实施方案中,冷却器设备包括螺杆式压缩机。顺式-HFO-1336mzz在冷却器设备中的应用可为包括宾馆、办公楼、医院、大学等的大型商业建筑物以及潜艇和海军水面舰艇提供舒适的空调(制冷和空气除湿)。

实施例

[0089] 实施例1

[0090] 顺式-HFO-1336mzz在离心式冷却器中的冷却性能

[0091] 确定了顺式-HFO-1336mzz在离心式冷却器中的性能并将其与HCFC-123的性能进行比较。数据示于表1中。

[0092] 该实施例假设空调应用需要3,517kJ/s(1,000RT)的标称冷却。蒸发器温度保持在4.44℃(40°F)的平均值处以满足建筑物冷却水的要求。可用于冷凝器的冷却水将维持37.78℃(100°F)的平均冷凝器温度。

[0093] 通过以HCFC-123作为制冷剂的离心式冷却器满足上述应用的要求。如果此类冷却器不利用液体过冷和蒸气过热,则冷却器性能接近表1中“HCFC-123”列下方所列性能。达到了7.36的等熵系数性能。就合理的压缩机等熵效率0.70而言,对应于393.74kJ/m³的体积容量,压缩机必须具有8.93m³/s(在压缩机入口处占优势的条件下确定)制冷剂体积流量的循环能力。功系数为0.55(如2008 ASHRAE Handbook-HVAC Systems and Equipment第37.31页所推荐)的合理压缩机设计需要以190.28m/s的叶轮边缘速度对制冷剂蒸气做压缩功,从而将制冷剂蒸气从蒸发器环境提升到冷凝器环境。然后,如果假设叶轮流量系数为0.25,则叶轮必须具有0.762m(2.5英尺)的直径,并且必须以79.49转/秒(4,769.67转/分)的速度旋转以提供所需的升力和所需的制冷剂体积流量。

[0094] 所提出的制冷剂顺式-HFO-1336mzz在上述应用中的性能同样汇总于表1中。新型制冷剂能够以略低(1.35%)的性能系数(COP或能量效率)满足该应用的冷却任务。由于顺式-HFO-1336mzz相对于HCFC-123具有较低的体积冷却容量,设计用于与新型制冷剂一起运行的新型压缩机的叶轮直径比HCFC-123压缩机的叶轮直径大约13.4%(假设功和流量系数相同)。

[0095] 表1

[0096]

	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
压缩机叶轮端速度(m/s)	190	187	98.4
叶轮直径(m)	0.762	0.864	113.4
GWP*	77	<10	
ODP**	0.02	0	

[0097] *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。

[0098] **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至5由更新的寿命(参见脚注b)确定。

[0099] 表1中的数据显示,顺式-HFO-1336mzz提供了与HCFC-123相似的能量效率(COP)。尽管顺式-HFO-1336mzz相对于HCFC-123具有较低的体积冷却容量,但通过增大叶轮尺寸和顺式-HFO-1336mzz的循环速率,达到了所需的标称冷却速率。在一些情况下,仅用叶轮替代为较大直径的叶轮,有可能使用顺式-HFO-1336mzz对为HCFC-123设计的现有离心式冷却器进行改进。在其他情况下,可能需要另外的改变,例如调节入口叶片或叶轮旋转速度,以满足将制冷剂从蒸发器环境提升到冷凝器环境所需的叶轮端速度,并满足达到所需冷却速率需要的制冷剂循环速率。

[0100] 实施例2

[0101] 使用HCFC-123的冷却器的改进

[0102] 该实施例描述了改进情况(表2),其中顺式-HFO-1336mzz替代了最初为HCFC-123设计的冷却器中的HCFC-123。在该实施例中,使用HFO-1336mzz替代HCFC-123时,叶轮旋转速率降低了1.48%,从79.49rps降低到78.32rps,以达到将新型制冷剂从蒸发器环境提升到冷凝器环境所需的叶轮端速度187.46m/s。通过调节叶轮传动箱中的齿轮或通过调节马达运行频率来实现所需的叶轮旋转速度的下降。假设叶轮流量系数在改进条件下仍然大约等于最初的HCFC-123设计的叶轮流量系数值是合理的。然后以78.32转/秒(rps)的新速度旋转的直径为0.762m的现有叶轮提供了8.80m³/s的制冷剂蒸气体积流量。该制冷剂流速提供了2,735.37kJ/s(777.76RT)的冷却速率或比标称所需冷却速率低22.22%的冷却速率。

[0103] 表2

[0104]

	HCFC-123	顺式-HFO-1336mzz	相对于HCFC-123(%)
冷却速率(kJ/s)	3,517	2,735	77.8
COP	7.36	7.26	98.6
体积容量(kJ/m ³)	394	311	78.9
压缩机叶轮端速度(m/s)	190	187	98.4
叶轮直径(m)	0.762	0.762	100
叶轮旋转速度(rps)	79.5	78.3	98.5

[0105] 表2中的数据显示,使用顺式-HFO-1336mzz并且微调叶轮旋转速度以满足所需的蒸发器和冷凝器温度,即可对为HCFC-123设计的现有离心式冷却器进行改进。虽然可达到的冷却速率不足以匹配HCFC-123的冷却速率,但这必须相对于顺式-HFO-1336mzz的其他所期望特性(例如能量效率、GWP、ODP和易燃性不足)来衡量。在一些应用中,冷却速率的损失可为可接受的(例如当冷却器的标称冷却速率高于实际所需速率时)或可通过其他方法(例如来自其他冷却器的额外冷却水)提供附加的冷却速率或降低冷却负荷来补偿。

[0106] 实施例3

[0107] 不易燃性测试

[0108] 顺式-HFO-1336mzz的易燃性不足是根据ASTM E681-2001测试程序来测定的,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60℃和100℃,相对湿度为50%,预备温度为23℃。

[0109] 已发现顺式-HFO-1336mzz在60℃和100℃下不易燃。这显示出对空调和制冷工业的另一个重要特性。不易燃的制冷剂是许多应用所需要的。因此顺式-HFO-1336mzz的不易燃等级将使顺式-HFO-1336mzz得以广泛使用。

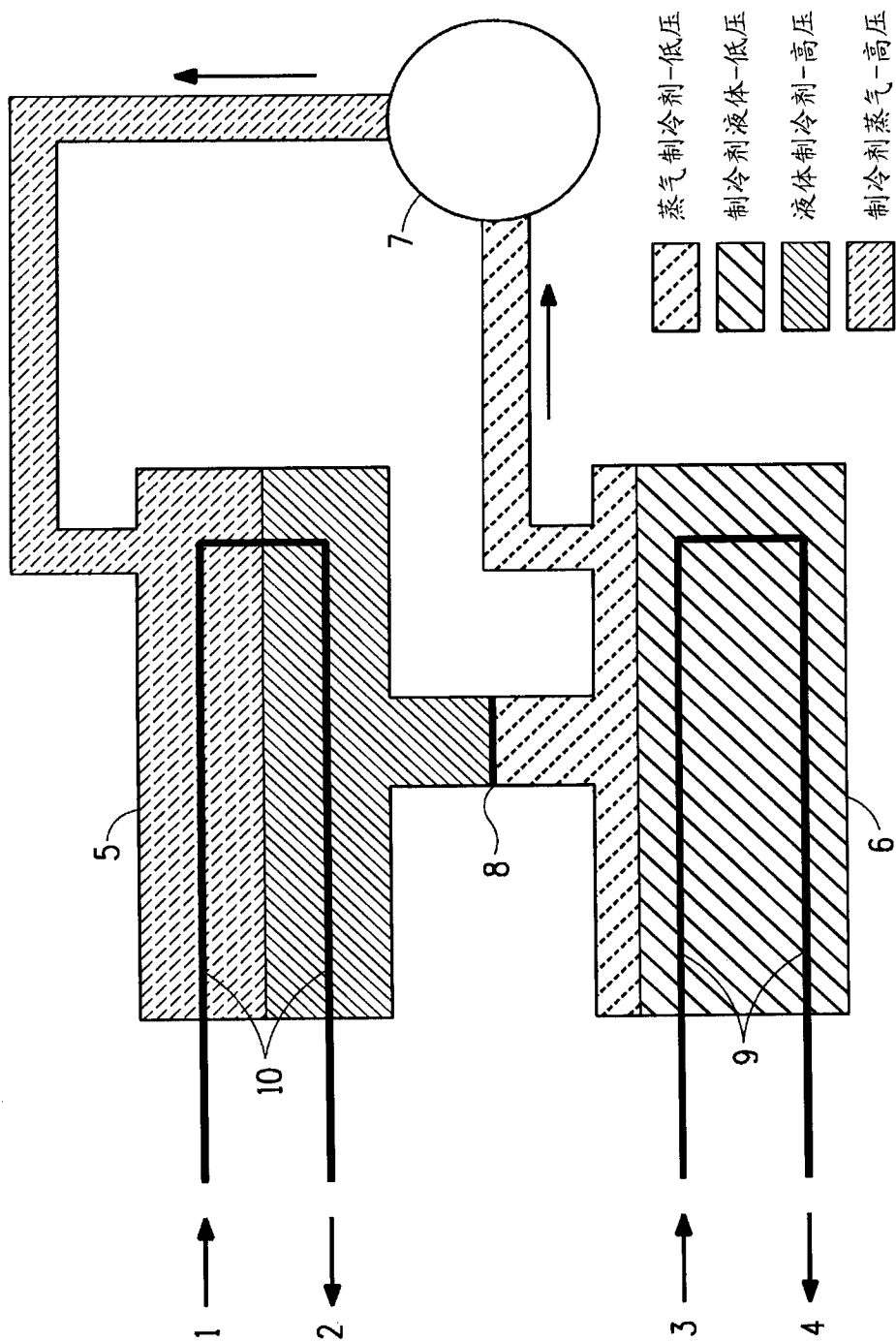


图1

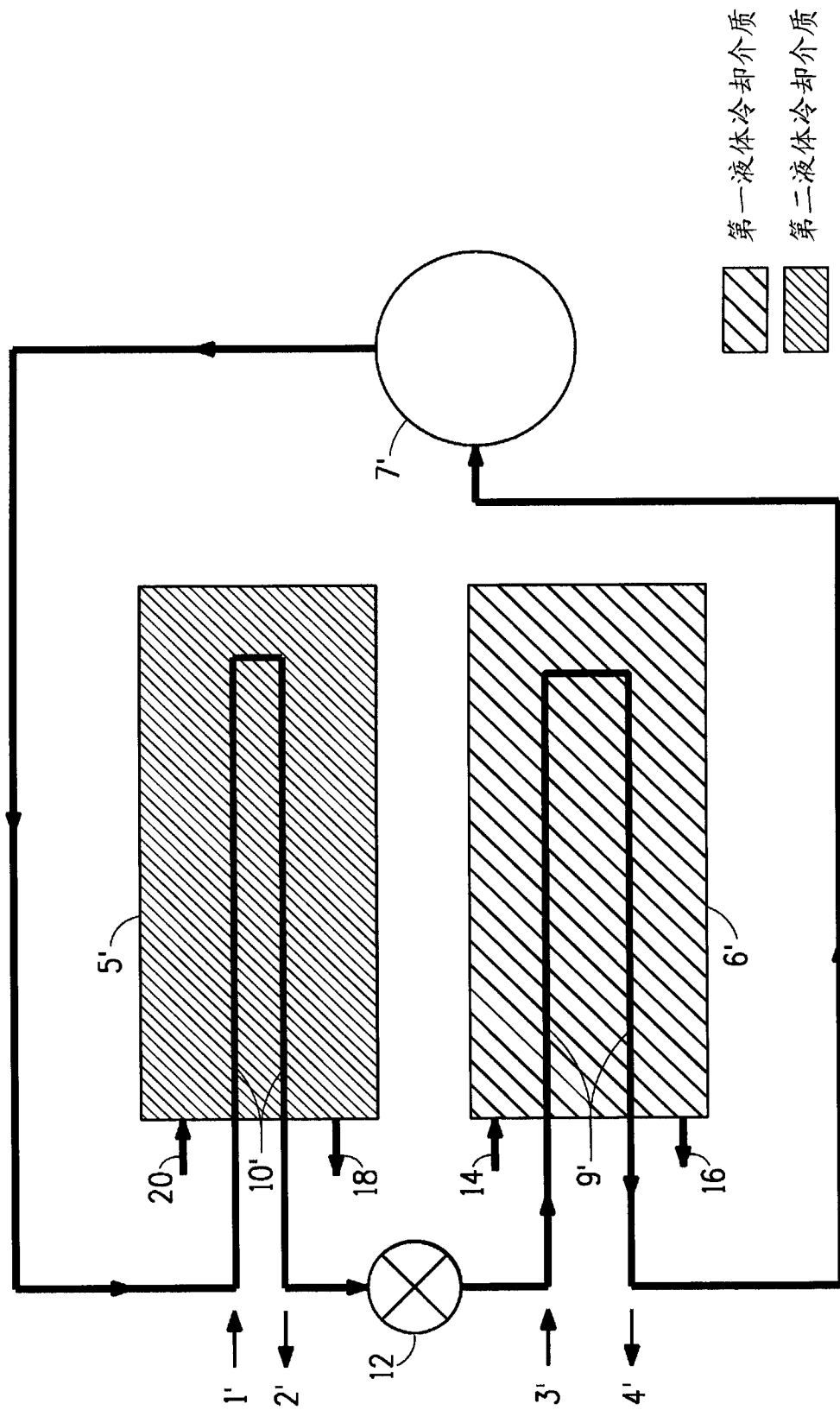


图2