



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110678530 B

(45) 授权公告日 2021.07.30

(21) 申请号 201880031952.6

(73) 专利权人 墨西哥氟石股份公司

(22) 申请日 2018.05.17

地址 墨西哥圣路易斯波托西

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 罗伯特·洛

申请公布号 CN 110678530 A

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(43) 申请公布日 2020.01.10

代理人 顾晋伟 冷永华

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

1707909.6 2017.05.17 GB

C09K 5/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C11D 7/50 (2006.01)

2019.11.14

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 104344605 A, 2015.02.11

PCT/GB2018/051344 2018.05.17

审查员 李洋

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/211283 EN 2018.11.22

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

组合物

(57) 摘要

一种组合物,其包括: (i) 1,1-二氟乙烯(偏二氟乙烯,R-1132a); (ii) 二氧化碳(CO₂,R-744); (iii) 五氟乙烷(R-125); 以及(iv) 三氟甲烷(R-23)和六氟乙烷(R-116)中的一种或多种。

1. 一种组合物, 其包括:
 - (i) 1重量%到90重量%的1,1-二氟乙烯(偏二氟乙烯, R-1132a);
 - (ii) 1重量%到90重量%的二氧化碳(CO₂, R-744);
 - (iii) 1重量%到90重量%的五氟乙烷(R-125); 以及
 - (iv) 1重量%到90重量%的三氟甲烷(R-23)。
2. 根据权利要求1所述的组合物, 其包括1重量%到50重量%的R-1132a。
3. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其包括5重量%到45重量%的R-1132a。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其包括10重量%到45重量%的R-1132a。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其包括15重量%到40重量%的R-1132a。
6. 根据权利要求1所述的组合物, 其包括5重量%到70重量%的二氧化碳。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其包括10重量%到60重量%的二氧化碳。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其包括25重量%到60重量%的二氧化碳。
9. 根据权利要求1所述的组合物, 其包括1重量%到50重量%的R-125。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其包括5重量%到45重量%的R-125。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其包括5重量%到30重量%的R-125。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其包括10重量%到25重量%的R-125。
13. 根据权利要求1所述的组合物, 其包括1重量%到50重量%的第四组分(iv)。
14. 根据权利要求1所述的组合物, 其包括20重量%到40重量%的R-1132a、30重量%到60重量%的二氧化碳、1重量%到20重量%的R-23以及1重量%到35重量%的R-125。
15. 根据权利要求14所述的组合物, 其包括25重量%到35重量%的R-1132a、35重量%到50重量%的二氧化碳、5重量%到15重量%的R-23以及5重量%到30重量%的R-125。
16. 根据权利要求1所述的组合物, 其包括25重量%到30重量%的R-1132a、35重量%到50重量%的二氧化碳、10重量%到25重量%的R-125以及5重量%到20重量%的R-23。
17. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其基本上由所述组分组成。
18. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其为共沸的或近共沸的。
19. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 其中所述组合物比单独的R-1132a更不易燃。
20. 根据权利要求19所述的组合物, 其中与单独的R-1132a相比, 所述组合物具有:
 - a. 更高的可燃极限;
 - b. 更高的点火能量; 和/或
 - c. 更低的火焰速度。
21. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 所述组合物是不可燃的。
22. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 所述组合物在蒸发器或冷凝器中的温度滑移小于10K。
23. 根据权利要求22所述的组合物, 所述组合物在蒸发器或冷凝器中的温度滑移小于7K。
24. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物, 所述组合物的临界温度大于0℃。

25. 根据权利要求24所述的组合物,所述组合物的临界温度大于10℃。
26. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,所述组合物的体积制冷能力在相当的循环条件下为R-23的体积制冷能力的至少90%。
27. 根据权利要求26所述的组合物,所述组合物的体积制冷能力在相当的循环条件下为R-23的体积制冷能力的至少95%。
28. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,所述组合物的循环效率(性能系数,COP)为其所替换的现有制冷剂流体的循环效率的至少95%。
29. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,所述组合物的压缩机排气温度在相当的循环条件下处于R-23的压缩机排气温度的15K以内。
30. 一种组合物,其包括润滑剂和根据前述权利要求中任一项所述的组合物。
31. 根据权利要求30所述的组合物,其中所述润滑剂选自矿物油、硅油、聚烷基苯(PAB)、多元醇酯(POE)、聚亚烷基二醇(PAG)、聚亚烷基二醇酯(PAG酯)、聚乙烯基醚(PVE)、聚(α -烯烃)以及其组合。
32. 根据权利要求31所述的组合物,其中所述润滑剂选自PAG或POE。
33. 根据权利要求32所述的组合物,其中所述组合物进一步包括戊烷。
34. 一种组合物,其包括稳定剂和根据前述权利要求中任一项所述的组合物。
35. 根据权利要求34所述的组合物,其中所述稳定剂选自基于二烯的化合物、磷酸盐、酚化合物和环氧化物以及其混合物。
36. 一种组合物,其包括阻燃剂和根据前述权利要求中任一项所述的组合物。
37. 根据权利要求36所述的组合物,其中所述阻燃剂选自由以下组成的组:三-(2-氯乙基)-磷酸酯、(氯丙基)磷酸酯、三-(2,3-二溴丙基)-磷酸酯、三-(1,3-二氯丙基)-磷酸酯、磷酸二铵、各种卤代芳香族化合物、氧化锑、三水合铝、聚氯乙烯、氟化碘碳、氟化溴碳、三氟碘甲烷、全氟烷基胺、溴-氟烷基胺以及其混合物。
38. 一种热传递装置,其包含如权利要求1到35中任一项所定义的组合物。
39. 根据权利要求38所述的热传递装置,其中所述热传递装置为制冷装置。
40. 根据权利要求38或39所述的热传递装置,其中所述热传递装置包括超低温制冷系统。
41. 根据权利要求40所述的热传递装置,其中所述热传递装置为气流冷冻器。
42. 根据权利要求38到41中任一项所述的热传递装置,其中所述热传递装置包括级联系统。
43. 一种用于冷却物品的方法,所述方法包括冷凝权利要求1到37中任一项所定义的组合物,并且之后在待冷却的物品附近蒸发所述组合物。
44. 一种用于加热物品的方法,所述方法包括在待加热的物品附近冷凝如权利要求1到37中任一项所定义的组合物,并且之后蒸发所述组合物。
45. 一种用于从生物质中提取物质的方法,所述方法包括使生物质与包括如权利要求1到37中任一项所定义的组合物的溶剂接触,并且将所述物质与所述溶剂分离。
46. 一种清洁物品的方法,所述方法包括使所述物品与包括如权利要求1到37中任一项所定义的组合物的溶剂接触。
47. 一种从水溶液或从颗粒固体基质中提取材料的方法,所述方法包括使所述水溶液

或所述颗粒固体基质与包括如权利要求1到37中任一项所定义的组合物的溶剂接触，并且将所述材料与所述溶剂分离。

48. 一种改造热传递装置的方法，所述方法包括去除现有热传递组合物并引入如权利要求1到37中任一项所定义的组合物的步骤。

49. 根据权利要求48所述的方法，其中所述热传递装置为制冷装置。

50. 根据权利要求49所述的方法，其中所述热传递装置为超低温制冷系统。

51. 根据权利要求50所述的方法，其中所述制冷系统将隔室冷却到低于-60℃。

52. 根据权利要求51所述的方法，其中所述制冷系统将隔室冷却到低于-70℃。

53. 一种用于减少由包括现有化合物或组合物的产品的操作引起的环境影响的方法，所述方法包括用如权利要求1到37中任一项所定义的组合物至少部分地替换所述现有化合物或组合物。

54. 一种用于产生温室气体排放信用额度的方法，所述方法包括 (i) 用如权利要求1到37中任一项所定义的组合物替换现有化合物或组合物，其中如权利要求1到37中任一项所定义的组合物的GWP比所述现有化合物或组合物的GWP低；以及 (ii) 获得针对所述替换步骤的温室气体排放信用额度。

55. 根据权利要求54所述的方法，其中使用本发明的组合物产生的总当量变暖影响和/或生命周期碳产生比通过使用所述现有化合物或组合物获得的总当量变暖影响和/或生命周期碳产生更低。

56. 根据权利要求53所述的方法，对来自空气调节、制冷、热传递、气态电介质、火焰抑制、溶剂、清洁剂、局部麻醉剂和膨胀应用领域的执行所述方法。

57. 根据权利要求53或56所述的方法，其中所述产品选自热传递装置或溶剂。

58. 根据权利要求57所述的方法，其中所述产品是热传递装置。

59. 根据权利要求58所述的方法，其中所述产品为超低温制冷系统。

60. 根据权利要求53到59中任一项所述的方法，其中所述现有化合物或组合物为热传递组合物。

61. 根据权利要求60所述的方法，其中所述热传递组合物为选自R-508A、R-508B、R-23和R-13B1的制冷剂。

组合物

[0001] 本发明涉及组合物,优选地涉及热传递组合物,并且具体地涉及超低温热传递组合物,所述超低温热传递组合物可以适用于替换现有制冷剂,如R-23、R-13B1、R-508A或R-508B。

[0002] 本说明书中对在前公开的文件或任何背景的列举或讨论不应必然地被视为是承认文件或背景是现有技术的一部分或者是公知常识。

[0003] 机械制冷系统和相关的热传递装置(如热泵和空气调节系统)是众所周知的。在此类系统中,制冷剂液体在低压下蒸发,从而从周围区域带走热量。然后,所产生的蒸气被压缩并传递到冷凝器,在冷凝器中冷凝并向第二区域放热,冷凝物通过膨胀阀返回到蒸发器,从而完成循环。压缩蒸气和泵送液体所需的机械能由例如电动机或内燃机提供。

[0004] “气流冷冻器”设备用于通过使待冷冻的产品在密闭隔室内与再循环的低温空气接触来快速冷冻食品或药物产品。

[0005] 常规食品用气流冷冻使用单级制冷系统,以实现快速冷却到约-18°C到约-30°C之间的温度。用于此目的的典型制冷剂将为R-404A(44重量%的五氟乙烷(R-125)、52重量%的1,1,1-三氟乙烷(R-143a)以及4重量%的1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a))。

[0006] 已经发现,使用较低的冷却温度可以允许高价值海产食品(例如,海胆、箭鱼、金枪鱼)的远距离海上运输。若干家船运公司提供能够保持约-60°C温度的冷藏运输集装箱系统(“冷藏箱”)。在这些级联系统中,使用三氟甲烷(R-23)的低温制冷回路将容器空气冷却到-60°C,然后将其热量排放到第二个更高温度的制冷回路(使用R-134a或R-404A)。高温级将热量排到环境空气中。这些系统运行良好,但R-23的GWP却很高,为14,800。因此,在本申请中,将期望具有能够替换R-23的具有较低GWP的低可燃性或不可燃性流体。

[0007] 如参考由CRC出版社(CRC Press)出版的Louis Rey编辑的专著《药物产品和生物制品的冷冻干燥/冻干(Freeze-Drying/Lyophilization of Pharmaceutical and Biological Products)》(第三版)2016年4月19日中所讨论的,制药工业还使用低温气流冷冻来冷冻和保存活性成分和其它生物衍生材料,所述专著通过引用并入本文中。具体实例包含但不限于胰岛素样品、疫苗样品和组织样品。这些系统中使用的传统制冷剂包含溴三氟甲烷(R-13B1)、R-23、R-508A(39%R-23、61%R-116)和R-508B(46%R-23、56%R-116),其中工作温度的范围为约-60°C到约-90°C。

[0008] 在开发针对R-23的可行替代品(以及在级联系统中使用的其它低温制冷剂)时,需要考虑多种制冷剂和应用特性,包含:

[0009] • 低可燃性

[0010] • 合适的工作温度

[0011] • 与R-23的工作压力类似的工作压力

[0012] • 作为制冷剂的性能(例如,冷却能力和能源效率)

[0013] • 制冷剂的最低温度滑移

[0014] • 低全球变暖潜势(GWP)

[0015] 因此,合适的制冷剂的设计涉及对组合物和组分进行多种有根据的选择,以获得

可行的替代品。

[0016] 评估不可燃性的一种方法是采用ASHRAE标准34:2016规定的可燃性分析方法,所述方法规定了一系列泄漏场景,所述一系列泄漏场景应当应用于制冷剂共混物以识别潜在可燃组合物的最坏情况。

[0017] 如果所述流体用作现有设备中的改造或转换流体,或者作为新设备的“插入物”(例如,使用基本不变的R-23系统设计),则非常期望不可燃性,因为现有设计将基于不可燃流体的使用。具体地,对于较大系统和海运(冷藏)应用,不可燃性在所有情况下(包含泄漏)都是非常优选的。

[0018] 具有可接受的低毒性作为流体的特征也是有利的。

[0019] 对于任何具有热传递特性的组合物来说,体积容量(通过给定尺寸的压缩机可实现的冷却功率的量度)和能量效率都是重要的考虑因素。在级联运行中尤其如此,因为低温级中的任何效率过低也会增加级联顶级中压缩机的功耗。

[0020] R-170(乙烷)具有非常低的GWP、可接受的制冷性能和低毒性,但其高可燃性限制了其应用。例如,安全法规可能会限制电器中制冷剂的最大充注量。

[0021] R-744(二氧化碳)不可燃,但不能单独用于低温级联系统的底级,因为工作温度低于R-744的三相点,即-56.7℃。这意味着在系统的低压部分可能会形成固态二氧化碳(干冰),从而导致堵塞、控制不良和工作效率低下。

[0022] R-1132a(1,1-二氟乙烯,也称为偏二氟乙烯)也具有较低的GWP和可接受的毒性。与乙烷相比,R-1132a的可燃性有所降低,但仍处于ASHRAE可燃性2级(“中度可燃”)。纯R-1132a的热力学能效接近R-508并且优于R-23,但与R-508和R-23相比,其制冷能力有所降低。

[0023] 因此,需要提供具有改善的特性(如GWP较低,但具有可接受的制冷性能、可燃性和毒理学)的替代性制冷剂。还需要提供在少许改变或不需改变的情况下可以用于现有装置(如制冷装置)的替代性制冷剂。

[0024] 本发明通过提供一种组合物解决了上述和其它缺陷,所述组合物包括:1,1-二氟乙烯(偏二氟乙烯,R-1132a);二氧化碳(CO₂,R-744);五氟乙烷(R-125);以及三氟甲烷(R-23)和六氟乙烷(R-116)中的一种或多种。

[0025] 本发明还提供了本发明的组合物作为制冷剂,优选地适用于气流冷冻设备的低温制冷剂的用途。使用本发明的组合物作为制冷剂所达到的温度可以为-60℃或更低(如-70℃或更低,优选地-80℃或更低、或甚至-90℃或更低)。

[0026] 令人惊讶的是,已经发现,本发明的组合物展现出合适的可燃特性、与R-23相似的工作压力、与R-23相当或更优的制冷性能、期望的温度滑移和低GWP的组合。

[0027] 本发明的组合物可以包括约1重量%到约90重量%的R-1132a(如约1重量%到约80重量%、约1重量%到约70重量%或约1重量%到约60重量%)。优选地,所述组合物包括约1重量%到约50重量%的R-1132a(如约5重量%到约45重量%、约10重量%到约45重量%、约15重量%到约40重量%)。有利地,所述组合物可以包括约20重量%到约40重量%的R-1132a,优选地约25重量%到约35重量%的R-1132a。

[0028] 本发明的组合物可以包括约1重量%到约90重量%的二氧化碳(如约1重量%到约80重量%、约5重量%到约70重量%或约10重量%到约60重量%)。优选地,所述组合物包括

约25重量%到约60重量%的二氧化碳(如约30重量%到约55重量%或甚至更优选地约35重量%到约50重量%)。

[0029] 令人惊讶的是,本发明的组合物能够在-56.7°C(二氧化碳的三相点)以下操作,而不会在系统中形成干冰。

[0030] 本发明的组合物可以包括约1重量%到约90重量%的R-125(如约1重量%到约80重量%、约1重量%到约70重量%或约1重量%到约60重量%)。优选地,所述组合物包括约1重量%到约50重量%(如约5重量%到约45重量%、约5重量%到约30重量%或甚至约10重量%到约25重量%)。

[0031] 本发明的组合物可以包括约1重量%到约90重量%的第四组分(如约1重量%到约80重量%、约1重量%到约70重量%或约1重量%到约60重量%)。优选地,本发明的组合物可以包括约1重量%到约50重量%的第四组分。

[0032] 在一个实施例中,所述第四组分包括或为R-23。因此,本发明的优选组合物包括R-1132a、CO₂、R-125和R-23。

[0033] 在一个优选实施例中,提供了一种组合物,所述组合物包括约20重量%到约40重量%的R-1132a、约30重量%到约60重量%的二氧化碳、约1重量%到约20重量%的R-23以及约1重量%到约35重量%的R-125。

[0034] 有利地,提供了一种组合物,所述组合物包括约25重量%到约35重量%的R-1132a、约35重量%到约50重量%的二氧化碳、约5重量%到约15重量%的R-23以及约5重量%到约30重量%的R-125。

[0035] 在一个优选实施例中,提供了一种组合物,所述组合物包括约25重量%到约30重量%的R-1132a、约35重量%到约50重量%的二氧化碳、约10重量%到约25重量%的R-125以及约5重量%到约20重量%的R-23。

[0036] 在一个替代性实施例中,所述第四组分包括或为R-116。因此,本发明的优选组合物包括R-1132a、CO₂、R-125和R-116。

[0037] 在一个优选实施例中,提供了一种组合物,所述组合物包括约30重量%到约60重量%的二氧化碳、约10重量%到约40重量%的R-1132a、约5重量%到约30重量%的R-125以及约1重量%到约20重量%的R-116。

[0038] 本发明的优选组合物包括约35重量%到约55重量%的二氧化碳、约15重量%到约35重量%的R-1132a、约10重量%到约30重量%的R-125以及约1重量%到约15重量%的R-116。

[0039] 有利地,提供了一种组合物,所述组合物包括约25重量%到约35重量%的R-1132a(例如,约30重量%)、约40重量%到约50重量%的二氧化碳(例如,约45重量%)、约15重量%到约25%的R-125(例如,约20重量%)以及约1重量%到约15重量%的R-116(例如,约5重量%)。

[0040] 优选地,所述R-1132a以小于50摩尔%的量存在。上文提到的ASHRAE分馏分析要求对汽缸蒸气泄漏期间的液体和蒸气组合物进行评估,并且所述分馏分析应该针对两个水平的制冷剂充注量(最大充注量的15%和90%)和在-40°C到+60°C的温度范围内进行。包括少于50摩尔%、优选地少于30摩尔%的R-1132a的组合物将在分馏分析中产生弱可燃或优选地不可燃的组合物。

[0041] ASHRAE分馏分析本质上较为保守。本发明的共混物(如R-23)的临界温度通常将接近环境温度。这意味着如果系统无法工作并且升温到环境温度,那么共混物可能会超过其临界温度。在这种情况下,所述共混物将以同质超临界流体的形式存在。因此,泄漏将是本体组合物,而不是分馏蒸气。因此,如果本体流体不可燃,则所述组合物可以用于各种应用,而没有产生可燃气氛的显著风险。

[0042] 在一个实施例中,所述组合物可以主要由所述多种组分组成。

[0043] 术语“主要由……组成”是指本发明的组合物基本上不含其它组分,特别是不含已知用于热传递组合物的其它另外的(氢)(氟)化合物(例如,(氢)(氟)烷烃或(氢)(氟)烯烃)。术语“由……组成”包含在“主要由……组成”的含义内。

[0044] 在一个实施例中,本发明的组合物基本上不含任何具有热传递特性的组分(指明组分除外)。例如,本发明的组合物可以基本上不含任何其它氢氟碳化合物。

[0045] “基本上没有”和“基本上不含”包含本发明的组合物含有按所述组合物的总重量计0.5重量%或更少(优选地0.1重量%或更少)的所述组分的含义。

[0046] 本发明的组合物可以为共沸的或近共沸的,优选地共沸。

[0047] 共沸组合物包含在蒸气-液体平衡时在两个相中具有相同组成且沸点低于纯组分的沸点的组合物的含义。已经发现,本发明的所有共沸组合物都展现出与理想程度的正偏差。近共沸组合物包含在同等温度下测量时蒸气压力高于沸点较低的纯组分的蒸气压力、但平衡蒸气组成可以与液体组成不同的液体组合物的含义。

[0048] 本文描述的所有化学物质都是可商购获得的。例如,含氟化合物可以从阿波罗科技(Apollo Scientific)(英国)获得,并且二氧化碳可以从液化气供应商(如林德集团(Linde AG))获得。

[0049] 如本文所用,除非另外说明,否则本文(包含权利要求)中组合物中提及的所有百分比量均基于组合物的总重量以重量计。

[0050] 如与以重量%的组分量的数值结合使用的术语“约”包括±0.5重量%(例如,±0.2重量%或±0.1重量%)的含义。

[0051] 为了避免疑问,应当理解,本文所述的本发明的组合物中的组分的量的范围的所述上限值和下限值可以以任何方式互换,条件是所得范围落入本发明的最广泛的范围内。

[0052] 本发明的组合物的臭氧消耗潜势为零。

[0053] 在考虑到对可燃性、性能和工作温度范围的其它限制的同时,期望GWP尽可能低。

[0054] 所述组合物的GWP小于7400,如小于5000、小于4000或优选地小于3700。所述组合物的GWP有利地小于3000、小于2500、小于2000、小于1500或甚至小于1000。

[0055] 典型地,与R-1132a相比,本发明的组合物具有降低的可燃性危害。

[0056] 可燃性可以根据结合ASTM标准E-681的ASHRAE标准34:2016与根据2004年附录34p的试验方法进行测定,其全部内容通过引用并入本文中。

[0057] 在一些实施例中,与单独的R-1132a相比,所述组合物具有以下中的一种或多种:(a)更高的可燃极限;(b)更高的点火能量(有时称为自动点火能量或热解);或者(c)更低的火焰速度。优选地,与R-1132a相比,本发明的组合物在以下方面中的一个或多个方面更不易燃:23°C下的可燃下限;60°C下的可燃下限;23°C或60°C下的可燃范围的宽度;自动点火温度(热分解温度);干燥空气或火焰速度下的最小点火能量。可燃极限根据ASHRAE标准34:

2016中指定的方法确定,并且自动点火温度根据ASTM E659-78的方法在500ml玻璃烧瓶中确定。

[0058] 在一个优选的实施例中,本发明的组合物不可燃。例如,使用ASHRAE方法,本发明的组合物在60°C的测试温度下不可燃。有利的是,在约-40°C与60°C之间的任何温度下与本发明的组合物平衡存在的蒸气混合物也不可燃。

[0059] 在一些应用中,可能没有必要按照ASHRAE方法将调配物归类为不可燃;有可能开发出在空气中可燃性极限将被充分降低的流体,以使所述流体在应用中安全使用,例如,如果物理上无法通过将制冷设备装料泄漏到周围环境中来制造可燃混合物的话。

[0060] 在一个实施例中,根据ASHRAE分类方法,本发明的组合物的可燃性可分类为1或2L,其指示不可燃性(1类)或火焰速度低于10cm/s的弱可燃流体(2L类)。

[0061] 可以在系统内管理温度滑移,并且滑移小于约10K是可接受的,且对性能的影响很小。超过约10K的滑移可能导致预期性能在某种程度上下降,除非热交换器被设计为适应滑移效应。

[0062] 本发明的组合物在蒸发器或冷凝器中的温度滑移优选地小于约10K,甚至更优选地小于约7K,如小于约5K(例如,小于3K)。术语“温度滑移”是指非共沸制冷剂混合物蒸发或冷凝过程中经历的温度变化。

[0063] 热传递组合物的临界温度应高于最高预期冷凝器温度。这是因为当接近临界温度时,循环效率通常会下降。当这种情况发生时,制冷剂的潜热减少,并且因此冷凝器中更多的热量排放通过冷却气态制冷剂而发生;这需要每单位热量传递更多的面积。R-508B的临界温度为约11°C,并且R-23的临界温度为约26°C。

[0064] 一方面,本发明的组合物的临界温度高于约0°C,优选地高于约10°C,更优选地高于约25°C。

[0065] 在相当的循环条件下,本发明的组合物的体积制冷能力通常为R-23的体积制冷能力的至少85%。优选地,本发明的组合物的体积制冷能力为R-23的体积制冷能力的至少90%,例如为R-23的体积制冷能力的约95%到约120%(例如,约96%到约115%)。

[0066] 本发明的组合物用作制冷剂通常能够达到-60°C或更低的温度,优选地-70°C或更低(例如,-80°C或更低的温度),同时能够保持蒸发压力高于大气压。

[0067] 在一个实施例中,本发明的组合物的循环效率(性能系数(COP))为其所替换的现有制冷剂流体(例如,R-23)的至少95%和/或在约5%之内。

[0068] 方便地,本发明的组合物的压缩机排气温度在其所替换的现有制冷剂流体的约15K以内,优选地约10K或甚至约5K。

[0069] 本发明的组合物通常适用于现有设备(例如,低温制冷设备)的设计,并且与目前已建立的HFC制冷剂一起使用的所有类型的润滑剂相容。通过使用合适的添加剂,所述组合物可以任选地与矿物油稳定或相容。

[0070] 优选地,当用于热传递设备时,本发明的组合物与润滑剂结合。

[0071] 方便地,所述润滑剂选自由以下组成的组:矿物油、硅油、聚烷基苯(PAB)、多元醇酯(POE)、聚亚烷基二醇(PAG)、聚亚烷基二醇酯(PAG酯)、聚乙烯基醚(PVE)、聚(α -烯烃)以及其组合。PAG和POE(特别是后者)目前是本发明的组合物的优选润滑剂。

[0072] 有利的是,润滑剂进一步包括稳定剂。所述润滑剂可以优选地进一步包括戊烷(例

如,正戊烷或异戊烷)。戊烷可以以约1重量%到约10重量%的量存在,如约2重量%到约6重量%的制冷剂装料(例如,含有戊烷、润滑剂和热传递组合物的组合物)。

[0073] 优选地,所述稳定剂选自由以下组成的组:基于二烯的化合物、磷酸盐、酚化合物和环氧化物以及其混合物。

[0074] 方便地,本发明的组合物可以与阻燃剂结合。

[0075] 有利地,所述阻燃剂选自由以下组成的组:三-(2-氯乙基)-磷酸酯、(氯丙基)磷酸酯、三-(2,3-二溴丙基)-磷酸酯、三-(1,3-二氯丙基)-磷酸酯、磷酸二铵、各种卤代芳香族化合物、氧化锑、三水合铝、聚氯乙烯、氟化碘碳、氟化溴碳、三氟碘甲烷、全氟烷基胺、溴-氟烷基胺以及其混合物。

[0076] 在一个实施例中,本发明提供了一种热传递装置,所述热传递装置包括本发明的组合物。

[0077] 优选地,所述热传递装置是制冷装置。

[0078] 方便地,所述热传递装置是超低温制冷系统(如气流冷冻器)。

[0079] 有利的是,所述热传递装置包含级联系统。

[0080] 本发明还提供了本发明的组合物在本文所述的热传递装置中的用途。

[0081] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于冷却物品的方法,所述方法包括冷凝本发明的组合物,并且之后在待冷却的物品附近蒸发所述组合物。

[0082] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于加热物品的方法,所述方法包括在待加热的物品附近冷凝本发明的组合物,并且之后蒸发所述组合物。

[0083] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于从生物质中提取物质的方法,所述方法包括使所述生物质与包括本发明的组合物的溶剂接触,并且将所述物质与所述溶剂分离。

[0084] 根据本发明的另一方面,提供了一种清洁物品的方法,所述方法包括使所述物品与包括本发明的组合物的溶剂接触。

[0085] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于从水溶液中提取材料的方法,所述方法包括使所述水溶液与包括本发明的组合物的溶剂接触,并且将所述材料与所述溶剂分离。

[0086] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于从颗粒固体基质中提取材料的方法,所述方法包括使所述颗粒固体基质与包括本发明的组合物的溶剂接触,并且将所述材料与所述溶剂分离。

[0087] 根据本发明的另一方面,提供了一种改造热传递装置的方法,所述方法包括去除现有热传递流体并引入本发明的组合物的步骤。优选地,所述热传递装置为制冷装置,更优选地,所述装置为超低温制冷系统(如气流冷冻器)。优选地,所述制冷系统将隔室冷却到低于约-55°C,优选地低于约-60°C,更优选地低于约-85°C或甚至低于-90°C。

[0088] 有利地,所述方法进一步包括获得分配温室气体(例如,二氧化碳)排放信用额度的步骤。

[0089] 根据上述改造方法,在引入本发明的组合物之前,可以从所述热传递装置中完全去除现有热传递流体。也可以从热传递装置中部分去除现有热传递流体,随后引入本发明的组合物。

[0090] 本发明的组合物也可以简单地通过以所期望的比例混合所述R-1132a、二氧化碳、R-125和第四组分(以及另外的组分,如润滑剂、稳定剂或另外的阻燃剂)来制备。然后可以

将所述组合物添加到热传递装置中(或以本文限定的任何其它方式使用)。

[0091] 在本发明的另一方面,提供了一种用于减少由包括现有化合物或组合物的产品的操作引起的环境影响的方法,所述方法包括用本发明的组合物至少部分地替换所述现有化合物或组合物。优选地,所述方法包括获得分配温室气体排放信用额度的步骤。

[0092] 环境影响包含产品操作过程中产生和排放温室气体。

[0093] 如上所述,可以认为这种环境影响不仅包含因泄漏或其它损失而对环境产生显著影响的那些化合物或组合物的排放,还包含由于装置在其工作寿命期间消耗的能量而产生的二氧化碳排放。可以通过被称为总当量变暖影响(TEWI)的量度来量化这种环境影响。这一量度已被用于量化某些固定式制冷和空调设备(包含例如超市制冷系统)的环境影响(参见例如http://en.wikipedia.org/wiki/Total_equivalent_warming_impact)。

[0094] 所述环境影响可以进一步被视为包含由合成和制造所述化合物或组合物产生的温室气体排放。在这种情况下,制造过程中的排放被添加到能源消耗影响和直接损失影响中,以得出被称为生命周期碳产生(LCCP,参见例如<http://www.sae.org/events/aars/presentations/2007papasavva.pdf>)的量度。LCCP通常用于评估汽车空调系统的环境影响。

[0095] 一个或多个排放信用额度是为减少造成全球变暖的污染物排放而授予的,并且可以例如存入银行、交易或出售。排放信用额度通常以二氧化碳的当量表示。因此,如果避免排放1kg的R-23,则可以授予 $1 \times 14800 = 14800\text{kg CO}_2$ 当量的排放信用额度。

[0096] 在本发明的另一个实施例中,提供了一种用于产生一个或多个温室气体排放信用额度的方法,所述方法包括:(i)用本发明的组合物替换现有化合物或组合物,其中本发明的组合物的GWP比现有的化合物或组合物的GWP低;以及(ii)获得针对所述替换步骤的温室气体排放信用额度。

[0097] 在一个优选实施例中,使用本发明的组合物产生的设备的总当量变暖影响和/或生命周期碳产生比将通过使用所述现有化合物或组合物获得的总当量变暖影响和/或生命周期碳产生更低。

[0098] 可以对例如空气调节、制冷(例如,低温和中温制冷)、热传递、气态电介质、火焰抑制、溶剂(例如,用于香料和芳香剂的载体)、清洁剂、局部麻醉剂和膨胀应用领域的任何合适的产品执行所述方法。优选地,所述领域为超低温制冷。

[0099] 合适产品的实例包含热传递装置、溶剂和机械发电装置。在优选实施例中,所述产品为热传递装置,如制冷装置或超低温制冷系统。

[0100] 如通过GWP和/或TEWI和/或LCCP测量的,现有化合物或组合物的环境影响比替换其的本发明的组合物的影响大。现有化合物或组合物可以包括氟碳化合物(如全氟碳化合物、氢氟碳化合物、氯氟碳化合物或氢氯氟碳化合物),或者可以包括氟化烯烃。

[0101] 优选地,现有化合物或组合物为热传递化合物或组合物(如制冷剂)。可以被替换的制冷剂的实例包含ULT制冷剂(如R-508A、R-508B、R-23和R-13B1)。

[0102] 可以替换任何量的现有化合物或组合物,以减少对环境的影响。这可能取决于被替换的现有化合物或组合物的环境影响以及本发明的替代组合物的环境影响。优选地,产品中的现有化合物或组合物被本发明的组合物完全替换。

[0103] 通过以下非限制性实例说明本发明。

[0104] 实例

[0105] R-1132a、R-744、R-125和R-23的组合物

[0106] 对本发明的四元组合物的性能进行建模，并且结果提供在下表中。这些表格列出了GWP、冷凝器滑移和蒸发器滑移、相对于R-23的容量和COP、排气温差和冷凝器压差。除非另有说明，否则表格以重量百分比提供含量。

[0107] 建模中使用的循环条件如表1所示。

[0108] 表1

[0109] 用于建模的循环条件

用于循环计算的参考流体为 R-23。

冷凝温度	℃	-20
蒸发温度	℃	-70
吸入气体温度	℃	-50
等熵效率		0.65
低温冷却	K	5
蒸发器过热	K	5
冷却负荷	kW	1
清除率		0.03
用于 PD 计算的吸入管线直径	mm	22

循环计算结果

		R-23 参考
压力比		7.20
体积效率		89.3%
冷凝器滑移	K	0.0
蒸发器滑移	K	0.0
蒸发器入口温度	℃	-70.0
冷凝器出口温度	℃	-25.0
冷凝器压力	巴	13.95
蒸发器压力	巴	1.94
制冷效果	kJ/kg	174.1
性能系数		1.90
排气温度	℃	86.4
质量流速	kg/hr	20.7
体积流速	m ³ /hr	2.72
体积容量	kJ/m ³	1322
吸入管线压降	kPa/m	8.75
吸入管线密度	kg/m ³	7.59
冷凝器入口密度	kg/m ³	58.94

相对于 R-23 的容量

100.0%

相对于 R-23 的 COP

100.0%

排气温差

K 0.0

冷凝器压差

巴 0.00

压力比（相对于 R-23 的压力比）

100.0%

[0112] 用于混合物计算的热力学模型使用立方型方程来对气相进行建模，使用吉布斯

(Gibbs)自由能相关性(威尔逊(Wilson)方程)来对组分蒸气压的液相相关性和温度相关性进行建模。在可获得的情况下,流体的二元相互作用参数与测得的相平衡数据相关。

[0113] 已经鉴定出许多组合物的体积容量显著高于R-23,并且可能更适合于利用流体性质的新系统设计。

[0114]	表2	R744	60	60	55	55	50	50	50	50
		R1132a	30	25	30	25	40	35	35	30
		R-23	5	10	10	10	5	10	5	15
		R125	5	5	5	10	5	5	10	5
	全球变暖潜势(以 AR4 为基础)		916	1656	1656	1831	916	1656	1091	2396

循环计算结果

冷凝器滑移	K	2.5	2.4	2.6	4.3	2.9	2.7	4.7	2.6
蒸发器滑移	K	2.8	2.8	2.8	4.8	2.9	2.8	5.1	2.7
相对于 R-23 的容量		126.4	124.6	123.2	115.9	122.8	121.5	115.6	120.2
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
相对于 R-23 的 COP		97.2%	96.1%	96.5%	96.4%	98.0%	97.0%	97.8%	96.0%
排气温差	K	18.1	21.1	17.0	18.1	10.5	13.1	11.5	15.8
冷凝器压差	巴	3.78	3.85	3.59	2.86	3.20	3.30	2.48	3.39

50	50	50	50	45	45	45	45	45	45	45	45
30	25	25	25	40	35	35	30	30	30	25	25
10	15	10	5	10	15	10	5	15	10	7	5
10	10	15	20	5	5	10	15	10	15	18	20
1831	2571	2006	1441	1656	2396	1831	1266	2571	2006	1667	1441
4.5	4.3	6.1	7.8	2.9	2.7	4.6	6.5	4.4	6.3	7.3	8.0
4.8	4.6	6.5	8.4	2.8	2.7	4.8	6.9	4.6	6.6	7.7	8.4
114.4	113.1	108.0	103.4	119.7	118.6	112.7	107.4	111.6	106.4	103.6	101.8
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
96.9	95.9	96.9	98.1	97.4	96.5	97.4	98.4	96.5	97.4	98.1	98.6
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
14.1	16.7	14.6	12.3	9.3	11.8	10.1	8.2	12.6	10.6	9.3	8.4
2.58	2.66	1.91	1.18	2.98	3.08	2.28	1.51	2.37	1.61	1.17	0.89
[0115]											
1.70	1.70										
0.98											

45	43	43	43	43	43	43	40	40	40	40	40
25	35	30	30	30	27	25	35	35	35	30	30
5	7	10	7	5	8	10	15	10	5	20	15
25	15	17	20	22	22	22	10	15	20	10	15
1616	1562	2076	1737	1511	1955	2251	2571	2006	1441	3311	2746
9.4	6.4	6.9	8.0	8.6	8.5	8.4	4.6	6.4	8.1	4.4	6.2
9.7	6.8	7.2	8.3	9.0	8.7	8.6	4.6	6.6	8.5	4.4	6.3
96.6	106.3	103.5	100.7	99.0	98.4	98.0	110.0	104.7	99.9	109.1	103.9
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
98.9	98.2	97.7	98.4	98.9	98.3	97.9	97.0	98.0	99.1	96.2	97.1
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
8.3	7.6	9.2	7.8	6.8	8.3	9.3	8.6	6.7	4.6	10.9	9.0
0.29	1.43	1.23	0.80	0.52	0.58	0.62	2.05	1.29	0.57	2.13	1.39
0.67	0.67										
0.76											

40	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
25	50	45	40	35	45	40	35	30	40	35	30
10	5	5	5	5	10	10	10	10	15	15	15
25	10	15	20	25	10	15	20	25	10	15	20

	2356	1091	1266	1441	1616	1831	2006	2181	2356	2571	2746	2921	3096
[0116]	9.3	5.0	6.6	8.1	9.5	4.8	6.4	7.9	9.3	4.7	6.3	7.7	9.1
	9.3	5.1	6.9	8.5	9.8	4.9	6.6	8.1	9.4	4.6	6.3	7.7	8.9
	93.9	109.2	103.3	97.9	92.9	108.7	102.8	97.3	92.3	108.2	102.2	96.7	91.5
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	98.5	99.2	99.3	99.6	100.0	98.4	98.5	98.8	99.1	97.6	97.8	98.0	98.3
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
	6.8	0.5	0.8	0.8	0.6	2.6	2.9	3.0	2.8	4.7	5.0	5.1	5.0
	0.08	1.45	0.83	0.23	-0.35	1.59	0.95	0.34	-0.25	1.70	1.05	0.44	-0.16

[0117] R-1132a、R-744、R-125和R-116的组合物

[0118] 对本发明的四元组合物的性能进行建模，并且结果提供在下表中。这些表格列出了GWP、冷凝器滑移和蒸发器滑移、相对于R-23的容量和COP、排气温差和冷凝器压差、蒸气和液体中的最大VDF、R-1132a的摩尔百分比。除非另有说明，否则表格以重量百分比示出含量。

[0119] 使用的条件如表1所示。

[0120]	表3		R744	60	50	50	50	50	50	50	50	50
	R1132a		30	40	35	30	30	25	25			
	R116		5	5	10	15	10	15	10			
	R125		5	5	5	5	10	10	10			
	全球变暖潜势（以 AR4 为基础）		786	786	1396	2006	1571	2181	1746			

循环计算结果

		K	2.9	3.2	3.3	3.3	5.2	5.3	7.1
[0120]	冷凝器滑移	K	3.3	3.4	3.7	4.0	6.2	6.6	8.3
	蒸发器滑移	K	130.8	126.7	129.3	131.9	121.5	123.9	114.8
	相对于 R-23 的容量	%	%	%	%	%	%	%	
	相对于 R-23 的 COP	98.7%	99.4%	99.7%	99.9%	99.5%	99.7%	99.6%	
	排气温差	K	12.9	5.6	3.3	1.0	4.4	2.1	4.9
	冷凝器压差	巴	4.05	3.42	3.77	4.13	3.03	3.37	2.34

50	50	50	45	45	45	43	45	45	45	45	43	43
20	20	20	40	35	35	35	35	30	30	30	25	25
20	15	10	10	15	10	7	5	15	10	5	20	18
10	15	20	5	5	10	15	15	10	15	20	12	14
2791	2356	1921	1396	2006	1571	1380	1136	2181	1746	1311	2861	2687
												2513

5.3	7.2	8.8	3.4	3.5	5.4	7.1	7.0	5.5	7.2	8.6	6.3	7.1	7.8
6.9	8.7	10.0	3.8	4.0	6.2	8.0	7.8	6.6	8.3	9.5	7.8	8.6	9.2
126.1	117.0	108.9	126.8	129.4	119.3	110.5	110.5	121.5	112.7	104.9	119.8	116.4	113.1
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
99.9	99.9	99.9	100.0	100.3	99.9	100.0	99.7	100.2	100.1	100.0	100.6	100.6	100.7
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
-0.2	2.6	5.1	-0.2	-2.5	0.8	1.2	3.5	-1.5	1.2	3.7	-5.0	-3.9	-2.9
3.71	2.66	1.69	3.40	3.75	2.68	1.68	1.70	3.01	2.00	1.07	2.89	2.48	2.09

43	43	43	40	40	40	40	40	35	35	35	35	35	35
25	25	25	35	35	35	30	30	30	50	45	40	35	45
14	12	10	15	10	5	20	15	10	5	5	5	5	10
18	20	22	10	15	20	10	15	20	10	15	20	25	10
2339	2165	1991	2181	1746	1311	2791	2356	1921	961	1136	1311	1486	1571
8.4	9.0	9.6	5.6	7.3	8.7	5.6	7.4	9.0	5.4	7.1	8.7	10.2	5.6
9.8	10.3	10.7	6.6	8.3	9.5	6.9	8.7	10.1	5.8	7.7	9.4	10.9	6.2
110.0	106.9	104.0	119.0	110.4	102.8	121.1	112.5	104.8	111.7	105.8	100.4	95.5	113.9
[0121]	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
100.7	100.8	100.8	100.6	100.5	100.5	100.8	100.8	100.9	100.3	100.5	100.9	101.4	100.7
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
-2.0	-1.1	-0.2	-5.0	-2.3	0.0	-7.3	-4.6	-2.3	-3.8	-3.5	-3.6	-3.9	-6.1
1.71	1.33	0.97	2.61	1.64	0.73	2.93	1.93	1.01	1.60	0.97	0.36	-0.22	1.89

35	35	35	35	35	35	35
40	35	30	40	35	30	25
10	10	10	15	15	15	15
15	20	25	10	15	20	25
1746	1921	2096	2181	2356	2531	2706
7.3	9.0	10.6	5.7	7.5	9.2	10.9
8.2	10.0	11.6	6.5	8.7	10.5	12.2
107.8	102.3	97.4	116.1	109.8	104.2	99.1
%	%	%	%	%	%	%
100.9	101.4	102.0	101.0	101.3	101.8	102.4
%	%	%	%	%	%	%
-5.8	-5.9	-6.2	-8.4	-8.1	-8.3	-8.6
1.24	0.63	0.04	2.19	1.52	0.89	0.28

[0122] 总之,本发明的组合物展现出有利特性的意想不到的组合,如(i)低可燃性或不可燃性;(ii)与现有超低温制冷剂(例如,R-23)相比较低的GWP;以及(iii)与现有超低温制冷剂(例如,R-23)相比,在适当的工作温度和工作压力下在例如低滑移和/或冷却能力和/或能源效率方面相当或经过改进的制冷性能。

[0123] 除非上下文另外指示,否则用于本发明的给定方面、特征或参数的优选选择和选项应该被视为已经与本发明的所有其它方面、特征和参数的任何和所有优选选择和选项结合进行了公开。

[0124] 本发明由以下权利要求限定。