



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107746703 A

(43)申请公布日 2018.03.02

(21)申请号 201711069793.2

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.02.11

C09K 5/04(2006.01)

(30)优先权数据

61/598056 2012.02.13 US

13/762550 2013.02.08 US

(62)分案原申请数据

201380009052.9 2013.02.11

(71)申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 S.F.颜纳莫塔 M.W.斯帕茨

R.P.沃格尔 E.D.C.维拉贝切拉

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 马蔚钧 万雪松

权利要求书1页 说明书10页

(54)发明名称

传热组合物和方法

(57)摘要

本发明涉及传热组合物和方法,更具体地涉及包含或使用多组分混合物的组合物、方法和系统,该混合物包含:(a) HFC-32;(b) HFC-125;(c) HF0-1234yf和/或HF0-1234ze;(d) HFC-134a。在某些非限制方面,这种致冷剂可以用作R-404A的替代。

1. 传热组合物,其包含:(a) 约10 wt%至约35 wt%的HFC-32;(b) 约10 wt%至约35 wt%的HFC-125;(c) 大于0 wt%至约30 wt%的HF0-1234ze;(d) 约10 wt%至约35 wt%的HFC-134a,重量百分比基于所述组合物中的全部组分(a)-(d)。

2. 权利要求1的传热组合物,其中所述HF0-1234ze包含反式HF0-1234ze。

3. 权利要求1的传热组合物,包含大于15 wt%至约30 wt%的HFC-32。

4. 权利要求4的传热组合物,包含大于20 wt%至约30 wt%的HFC-125。

5. 权利要求1的传热组合物,进一步包含量为至多约25 wt%的HF0-1234yf。

6. 权利要求5的传热组合物,包含约5 wt%至约30 wt%的HF0-1234ze。

7. 权利要求6的传热组合物,具有约5:1至约0.1:1的HF0-1234ze:HF0-1234yf的重量比。

8. 权利要求1的传热组合物,进一步包含至多约5 wt%的HFC0-1233ze。

9. 替代传热系统中包含的现有传热流体的方法,包括从所述系统中去除至少一部分所述现有传热流体,所述现有传热流体为HFC-404A,和通过将传热组合物引入所述系统中来替代至少一部分所述现有传热流体,所述传热组合物包含:(a) 约10 wt%至约35 wt%的HFC-32;(b) 约10 wt%至约35 wt%的HFC-125;(c) 约0 wt%至约30 wt%的HF0-1234yf和大于0 wt%至约30 wt%的HF0-1234ze;(d) 约10 wt%至约35 wt%的HFC-134a,重量百分比基于所述组合物中的全部组分(a)-(d)。

10. 传热系统,包含流体连通的压缩机、冷凝器和蒸发器,以及所述系统中的传热组合物,所述传热组合物包含:(a) 约10 wt%至约35 wt%的HFC-32;(b) 约10 wt%至约35 wt%的HFC-125;(c) 约0 wt%至约30 wt%的HF0-1234yf和大于0 wt%至约30 wt%的HF0-1234ze;(d) 约10 wt%至约35 wt%的HFC-134a,重量百分比基于所述组合物中的全部组分(a)-(d),所述冷凝器具有约35℃至约45℃的工作温度。

传热组合物和方法

[0001] 本申请是一项发明专利申请的分案申请,其母案的申请日为2013年2月11日、申请号为201380009052.9 (PCT/US2013/025509)、发明名称为“传热组合物和方法”。

[0002] 相关申请的交叉引用

本申请要求2012年2月13日提交的美国临时专利申请号61/598,056的优先权,在此将其内容全部引入作为参考。

[0003] 本申请还涉及2011年5月2日提交的美国申请13/099,218 (目前未决)的部分延续并要求其优先权,该美国申请是2010年5月7日提交的国际申请号PCT/US2010/034120的部分延续,该国际申请进而要求2009年5月8日提交的美国临时申请序列号61/176,773 (届满);2009年9月9日提交的61/240,786 (届满),2009年10月1日提交的61/247,816 (届满),2010年4月30日提交的61/329,955 (届满)的权利。国际申请号PCT/US2010/034120还是2009年7月29日提交的美国申请12/511,954 (目前未决)的延续。在此将以上认明的申请的每一个全部引入作为参考。

[0004] 本申请涉及2011年7月14日提交的美国申请13/182,591 (目前未决)的部分延续并要求其优先权,该美国申请进而要求2010年7月14日提交的美国临时申请号61/364,373 (届满)的优先权,在此将其内容引入作为参考。

技术领域

[0005] 本发明涉及用于致冷应用,特别是可用于中和低温致冷应用的组合物、方法和体系,特别是涉及用于加热和冷却应用的致冷剂HFC-404A的替代的致冷剂组合物以及改造中和低温致冷剂系统,包括为使用HFC-404A而设计的系统。

背景技术

[0006] 对于工业、商业和家用用途而言,使用致冷液的机械致冷系统,以及有关的传热设备,例如热泵和空调,在本领域中是公知的。氟烃基流体已经在许多住宅、商业和工业应用中得到广泛应用,包括在例如空调、热泵和致冷系统的系统中作为工作流体。因为某些推测的环境问题,包括与迄今为止已经在这些应用中使用的一些组合物的用途有关的较高全球变暖潜势,已经日益变得理想的是使用具有低或甚至零臭氧消耗和全球变暖潜势的流体,例如氢氟烃(“HFC”)。例如,一些政府已经签署Kyoto Protocol来保护全球环境和着手减少CO₂排放(全球变暖)。因此,需要低可燃性或不燃性无毒替代物来替代某些高全球变暖HFC。

[0007] 一种重要的致冷系统类型被称为“低温致冷系统”。这种系统对食品制造、配送和零售工业来说是特别重要的,即它们在确保送达消费者的食品新鲜且适于食用方面扮演重要作用。在这种低温致冷系统中,通常使用的致冷液已经有HFC-404A (以大约44:52:4重量比的HFC-125:HFC-143a:HFC134a的组合,在本领域中称为HFC-404A或R-404A)。R-404A具有3922的概算高全球变暖潜势(GWP)。

[0008] 因此对于新的氟烃和氢氟烃化合物和组合物存在越来越多的需求,其是迄今为止这些和其它应用中使用的组合物的有吸引力的替代物。例如,已经变得理想的是通过用不

消耗臭氧层的不含氯致冷剂化合物,例如氢氟烃(HFC)替代含氯致冷剂来改造含氯致冷系统。一般工业和特别是传热工业不断寻求新的氟烃基混合物,其为CFC和HCFC提供可选方案并且被认为是CFC和HCFC的环境上更安全的替代物。但是通常认为重要的是至少相对于传热流体,任何潜在的替代物还必须具有许多最广泛使用的流体中存在的那些性能,例如优异的传热性能,化学稳定性,低-或无毒性,不可燃性和/或润滑剂相容性等。

[0009] 在使用中的效率方面,重要的是应注意由于对电能的需求增加而导致化石燃料用量增加,致冷剂热力性能或能量效率的损失可能具有次生环境影响(secondary environmental impact)。

[0010] 此外,通常认为理想的是在对目前使用CFC致冷剂的常规蒸汽压缩技术没有较大工程改变的基础上,CFC致冷剂替代物有效。

[0011] 对于许多应用而言,可燃性是另一个重要性能。也即在许多应用中,包括特别是在传热应用中被考虑重要的或必要的是使用不可燃的组合物。因此,经常有利的是在这种组合物中使用不可燃的化合物。如在此使用的,术语“不可燃”表示被确定为不可燃的化合物或组合物,如根据标注为2002的ASTM标准E-681测定的,在此将其引入作为参考。令人遗憾地,在其它方面用于致冷剂组合物中可能理想的许多HFC并非如在此使用的术语那样不可燃。例如,氟烷烃二氟乙烷(HFC-152a)和氟烯烃1,1,1-三氟丙烯(HFO-1243zf)都是可燃的,因此不可用于许多应用。

[0012] 本申请人因此已经认识到需要在加热和冷却系统和方法,特别是蒸汽压缩加热和冷却系统,以及甚至更具体地低温致冷剂系统,包括使用HFC-404A和/或为使用HFC-404A而已经设计的系统中高度有利的组合物,特别是传热组合物。

发明内容

[0013] 本申请人已经发现可以由包含或使用多组分混合物的组合物、方法和系统满足上述需求和其它需求,在某些实施方案中,该多组分混合物包含:(a)约10 wt%至35 wt%的HFC-32;(b)约10 wt%至约35 wt%的HFC-125;(c)大于0 wt%至约30 wt%的HFO-1234ze;(d)约10 wt%至约35 wt%的HFC-134a,(e)任选但是优选大于约0 wt%至约30 wt%的HFO-1234yf,和任选(f)至多约10 wt%的CF₃I和/或至多约5 wt%的HFCO-1233ze,约0 wt%至约30 wt%的HFO-1234yf,重量百分数基于组合物中的全部组分(a)-(f)。

[0014] 在某些优选实施方案中,HFC-32以约15 wt%至30 wt%的量提供,在其它优选实施方案中,以约20 wt%至约30 wt%的量提供,重量百分数基于组合物中的全部组分(a)-(f)。

[0015] 在某些优选实施方案中,HFC-125以约10 wt%至30 wt%的量提供,在其它优选实施方案中,以约20 wt%至约30 wt%的量提供,重量百分数基于组合物中的全部组分(a)-(f)。

[0016] 在某些优选实施方案中,HFO-1234yf以约0 wt%或大于0 wt%至约25 wt%或者约0 wt%或大于0 wt%至约22 wt%的HFO-1234yf的量提供,重量百分数基于组合物中的全部组分(a)-(f)。在相同或可选实施方案中,HFO-1234ze以约1 wt%至约30 wt%的HFO-1234ze或约5 wt%至约30 wt%的HFO-1234ze的量提供,重量百分数基于组合物中的全部组分(a)-(f)。

[0017] 在某些优选实施方案中,HFC-134a以约15 wt%至35 wt%的量提供,在其它优选实施方案中,以约15 wt%至约30 wt%的量提供,重量百分数基于组合物中的全部组分(a)-(f)。

[0018] 在其它实施方案中,该组合物具有约0.9:1.2至约1.2:0.9的HFC-32:HFC-125重量比。在其它的或可选的实施方案中,该组合物具有约5:1至约0.1:1的HF0-1234ze:HF0-1234yf重量比或约3:1至约0.2:1的HF0-1234ze:HF0-1234yf重量比。在甚至其它的或可选的实施方案中,该组合物具有约5:7至约1:1或约4:6的134a对HF0-1234ze和HF0-1234yf的组合的重量比。

[0019] 本发明还提供使用本发明组合物的方法和系统,包括用于传热和用于改造现有传热系统的方法和系统。本发明的某些优选的方法涉及例如在低温致冷系统中提供较低温冷却的方法。本发明的其它优选方法方面提供改造设计为包含和/或含有R-404A致冷剂的现有致冷系统,优选低温致冷系统的方法,包括在没有显著工程改进所述现有致冷系统下,将本发明的组合物引入该系统中。

[0020] 在此使用的术语HF0-1234ze一般表示1,1,1,3-四氟丙烯,与其是顺式还是反式无关。在此使用的术语“顺式HF0-1234ze”和“反式HF0-1234ze”分别描述1,1,1,3-四氟丙烯的顺式和反式。术语“HF0-1234ze”因此包括顺式HF0-1234ze,反式HF0-1234ze,和这些的所有组合和混合物。

具体实施方式

[0021] 低温致冷系统在许多应用,能够食品制造、配送和零售工业中是重要的。这种系统在确保送达消费者的食品新鲜和适于食用方面扮演重要作用。在这种低温致冷系统中,通常已经使用的致冷液之一已经有HFC-404A,其具有3922的测算高全球变暖潜势(GWP)。本申请人已经发现本发明的组合物以优越的和意外的方式满足这种应用中对于致冷剂,特别是和优选HFC-404A的可选和/或替代物的需求,其立即具有更低的GWP值和提供基本不可燃、无毒的流体,在这种系统中具有与HFC-404A非常接近的致冷能力和/或效率。

[0022] 本发明还可能包含中温致冷剂组合物,系统和方法。根据某些优选实施方案,本方法和系统包括高于约-15℃至约5℃的蒸发器温度。这种中温系统和方法的一个实例包括在家用冰箱的鲜食品格中提供致冷。

[0023] 传热组合物

本发明的组合物通常适用于传热应用,即作为加热和/或冷却介质,但是特别良好地适用于如上所述的中和低温致冷系统,和优选用于迄今已经使用HFC-404A的低温系统和/或迄今已经使用R-22的系统。

[0024] 本申请人已经发现在此描述的更宽或更窄范围内的本发明组分的使用对于获得优点是重要的,但是难以获得本组合物显示的性能组合,特别是在优选的系统和方法中,以及这些相同组分但是显著在说明的范围之外的使用对本发明组合物、系统或方法的一种或多种重要性能具有有害影响。

[0025] 在某些优选实施方案中,本发明组合物包含以下,基本由以下组成,或由以下组成:(a) 二氟甲烷(HFC-32);(b) 五氟乙烷(HFC-125);(c) HF0-1234ze, HF0-1234yf或其组合;(d) 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a);和任选(e) CF₃I和/或1233ze。

[0026] HFC-32可以以组合物的大于0 wt%至约50 wt%的量,在某些优选方面以组合物的约10 wt%至约40 wt%的量,在其它优选方面以组合物的约10 wt%至约35 wt%的量,在甚至其它优选方面以组合物的约15 wt%至约30 wt%,和在甚至其它优选方面以组合物的约20

wt%至约30 wt%的量提供,各自基于组分(a)–(e)的总重量。

[0027] HFC-125可以以组合物的大于0 wt%至约50 wt%的量,在某些优选方面以组合物的约10 wt%至约40 wt%的量,在其它优选方面以组合物的约10 wt%至约35 wt%的量,在甚至其它优选方面以组合物的约10 wt%至约30 wt%,和在甚至其它优选方面以组合物的约20 wt%至约30 wt%的量提供,各自基于组分(a)–(e)的总重量。

[0028] HF0-1234ze可以以组合物的大于0 wt%至约30 wt%的量,在某些优选方面以组合物的约1 wt%至约30 wt%的量,和在其它优选方面以组合物的约5 wt%至约30 wt%的量提供,各自基于组分(a)–(e)的总重量。

[0029] 当存在于这种组合物中时,HF0-1234yf可以以组合物的约0 wt%或大于0 wt%至约30 wt%的量,在某些优选方面以组合物的约0 wt%或大于0 wt%至约25 wt%的量,和在其它优选方面中以组合物的约0 wt%或大于0 wt%至约30 wt%的量提供,各自基于组分(a)–(e)的总重量。

[0030] HFC-134a可以以组合物的大于0 wt%至约50 wt%的量,在某些优选方面以组合物的约5 wt%至约40 wt%的量,在其它优选方面以组合物的约10 wt%至约35 wt%的量,在甚至其它优选方面以组合物的约15 wt%至约35 wt%,和在甚至其它优选方面以组合物的约15 wt%至约30 wt%的量提供,各自基于组分(a)–(e)的总重量。

[0031] 对于具有约0.9:1.2至约1.2:0.9的HFC-32:HFC-125重量比的组合物获得高度优选的性能组合,在某些实施方案中约1:1的比率是优选的。本申请人已经发现对于具有约5:1至约0.1:1或约0.2:1至3:1的HF0-1234ze:HF0-1234yf的重量比的组合物,同样获得高度优选的性能组合。

[0032] 为了方便的目的,组合HF0-1234ze和HF0-1234yf在此称为“四氟丙烯组分”或“TFC”,在某些实施方案中,对于包含约5:7至约1:1的HFC-134a:TFC重量比的组合物可以获得高度优选的性能组合,在某些实施方案中约4:6的比率是优选的。

[0033] 虽然预期的是可以使用HF0-1234ze的任何异构体,但是本申请人已经发现优选的是在某些实施方案中,HF0-1234ze包含反式HF0-1234ze,和优选以较大比例包含反式HF0-1234ze,和在某些实施方案中基本由反式HF0-1234ze组成。

[0034] 如上所述的,本申请人已经发现本发明的组合物能够实现性能组合,包括特别是低GWP的难题。作为非限制实例,以下表格A说明与具有3922的GWP的HFC-404A的GWP相比,由本发明的某些组合物显示的在GWP方面的显著改善。

[0035] 表A

本发明组合物(重量百分比,基于说明的组分)	名称	GWP	R404A GWP的百分比形式的GWP
R125/R134a/R143a (0.44/0.04/0.52)	R404A	3922	
R32/R125/R134a/1234ze/1234yf (0.25/0.25/0.21/0.20/0.09)	A1	1344	34%
R32/R125/R134a/1234yf (0.25/0.25/0.2/0.3)	A2	1330	34%
R32/R125/R134a/1234ze/1234yf (0.26/0.26/0.21/0.17/0.1)	A3	1386	35%
R32/R125/R134a/1234ze (0.26/0.26/0.21/0.27)	A4	1386	35%
R32/R125/R134a/1234ze/1234yf (0.26/0.26/0.21/0.07/0.20)	A5	1386	35%

[0036] 本发明的组合物可以包括其它组分,以便为组合物增强某些功能或提供某些功能,或在一些情况下减少组合物的成本。例如,本发明的致冷剂组合物,特别是蒸汽压缩系

统中使用的那些,通常以组合物的约30 wt%至约50 wt%的量,在一些情况下潜在地以大于约50 wt%的量和在其它情况下以低到约5 wt%的量包括润滑剂。此外,本组合物还可以包括增容剂,例如丙烷,以便促进润滑剂的相容性和/或溶解度。这种增容剂,包括丙烷、丁烷和戊烷,优选以组合物的约0.5至约5 wt%的量存在。也可以向本组合物中添加表面活性剂和增溶剂的组合,以促进油溶性,如美国专利6,516,837公开的,将其公开内容引入作为参考。通常使用的致冷剂润滑剂,例如利用氢氟烃(HFC)致冷剂的致冷机械中使用的多元醇酯(POE)和聚亚烷基二醇(PAG),PAG油,有机硅油,矿物油,烷基苯(AB)和聚(α -烯烃)(PAO),可以与本发明的致冷剂组合物一起使用。市售矿物油包括购自Witco的Witco LP 250(注册商标),购自Shrieve Chemical的Zerol 300(注册商标),购自Witco的Sunisco 3GS,和购自Calumet的Calumet R015。市售烷基苯润滑剂包括Zerol 150(注册商标)。市售酯包括二壬酸新戊二醇酯,其可以Emery 2917(注册商标)和Hatcol 2370(注册商标)获得。其它有用的酯包括磷酸酯,二元酸酯,和氟代酯。在一些情况下,烃基油与包含碘烃(iodocarbon)的致冷剂具有充分的溶解度,碘烃和烃油的组合可以比其它类型润滑剂更稳定。这种组合因此可能是有利的。优选的润滑剂包括聚亚烷基二醇和酯。在某些实施方案中聚亚烷基二醇是高度优选的,因为它们目前用于特殊的应用,例如汽车空调中。当然,可以使用不同类型的润滑剂的不同混合物。

[0037] 考虑到在此包含的教导,在不脱离本发明的新颖和基本特征的基础上,在此并未提及的其它添加剂也可以被本领域技术人员纳入。

[0038] 传热方法和系统

本方法,系统和组合物因此适用于与通常的多种传热系统和特别是致冷系统,例如空调(包括固定和汽车空调系统)、致冷、热泵系统等结合。在某些优选实施方案中,本发明的组合物用于最初设计为使用HFC致冷剂,例如R-404的致冷系统中。本发明的优选组合物倾向于显示R-404A的许多理想特性但是具有显著低于R-404A的GWP,同时具有基本类似于或基本上匹配,和优选达到或高于R-404A的生产率和/或效率。具体地,本申请人已经认识到本组合物的某些优选实施方案倾向于显示优选低于约2500,更优选低于约2400,和甚至更优选不大于约2300的较低全球变暖潜势("GWP_s")。在某些实施方案中,本组合物具有约1500或更小,甚至更优选低于约1000的GWP。

[0039] 在某些其它优选实施方案中,本组合物用于已经包含和/或最初设计成使用R-404A的致冷系统中。优选的本发明的致冷组合物可以用于含有通常与R-404A一起使用的润滑剂,例如矿物油,多烷基苯,聚亚烷基二醇油等的致冷系统,或可以与传统上与HFC致冷剂一起使用的其它润滑剂一起使用。如在此使用的,术语"致冷系统"通常表示使用致冷剂提供冷却的任何系统或装置,或这种系统或装置的任何部件或部分。这种致冷系统包括例如空调,电冰箱,冷冻器(包括使用离心式压缩机的冷冻器)等。

[0040] 如上所述,本发明获得与被称为低温致冷系统的系统有关的卓越优点。如在此使用的,术语"低温致冷系统"表示使用一个或多个压缩机和温度为约35°C至约45°C的冷凝器的蒸气压缩致冷系统。在这种系统的优选实施方案中,该系统具有约-40°C至低于约-15°C,更优选约-35°C至约-25°C的蒸发器温度,以及蒸发器温度优选为约-32°C。另外,在这种系统的优选实施方案中,该系统在蒸发器出口处具有约0°C至约10°C的过热度,优选在蒸发器出口处具有约4°C至约6°C的过热度。此外,在这种系统的优选实施方案中,该系统在吸入管

中具有约15℃至约25℃的过热度,优选在吸入管中具有约20℃至约25℃的过热度。

[0041] 在非限制实施方案中,本发明的传热组合物可用来在有或没有基本改进系统和有或没有完全排出现有致冷剂的基础上改造现有致冷系统。在一个方面,从系统中排出部分致冷剂进料(charge),可以包括超过5%,10%,25%,50%,75%等。去除的致冷剂进料然后用在此讨论的不可燃低GWP致冷剂的一种或组合替代。

[0042] 在可选实施方案中,不同于部分排出现有的系统,本发明的致冷剂可用来在部分致冷剂漏出之后“加满(top off)”现有的系统。例如许多商业系统具有较高的致冷剂漏出率,其需要在系统使用期限内例行添加致冷剂。在本发明的一个方法中,提供具有少于系统中的致冷剂的全部或设计进料的致冷剂系统,在优选实施方案,其由于致冷剂从系统漏出而存在,本发明的致冷剂组合物用来重投入该系统,优选在正常重投维护期间。如果系统漏出例如R404A,则将用在此说明的一种共混物或共混物组合重投。本方法允许这样进行,同时基本保持系统的生产率,保持或改善能量效率(降低耗电量,等同于降低用户操作成本),以及降低系统中所含致冷剂的GWP(减少环境影响)。在优选实施方案中,这种方法可以优选在没有共混物计算的基础上,不考虑已经漏出多少致冷剂来进行,以及提供一种简单(和低成本)的方式,减少与现有系统重投有关的环境影响,而不偏离系统的日常维护规程。

[0043] 根据上述,本申请人已经认识到当与本发明的共混物结合使用时,不论是非故意污染物形式、作为有意添加的成分还是作为系统替代或重投之后残留的致冷剂,甚至较大量的R404A对本发明的致冷剂和/或致冷系统的性能没有显著的有害影响。相反地,本申请人们也已经认识到不论是非故意污染物形式或作为有意添加的成分,R404A中较大量的本发明共混物对致冷剂性能没有显著的有害影响。因此,尽管在其它情况下这种污染物的存在可能在其它方面使致冷剂由于有污染物而丧失使用资格,但是本申请人已经认识到这种致冷剂混合物的使用通常对于预期的目的是合格的。因此,从可用性观点来看,本发明的方法和组合物的一个优点是通常不存在重大动机来确保低GWP致冷剂中完全不存在R404A,反之亦然,以及在这种情况下,当缺少本发明提供的方法时,由于操作许多现有自动冲洗系统将出现显著和严重问题的可能性增加。但是,本方法克服了这些问题并且提高了系统的可靠性、安全性和效率。

实施例

[0044] 提供以下实施例以便说明本发明,但是并不限制其范围。

[0045] 实施例1:性能参数-低温系统

性能系数(COP)是致冷剂性能的普遍接受的量度,特别是可用于表示致冷剂在包括致冷剂蒸发或冷凝的特定加热或冷却循环中的相对热力学效率。在致冷剂工程中,该术语表示可用的致冷对压缩蒸汽时压缩机施加的能量的比率。致冷剂的生产率表示将其冷却或加热所提供的量,以及提供压缩机对于给定体积流量致冷剂泵送热量的能力的一定量度。换言之,考虑到特定的压缩机,具有较高生产率的致冷剂将输送更大的冷却或加热功率。测算致冷剂在特定操作条件下的COP的一种手段为使用标准致冷循环分析技术的致冷剂的热力学特性(参见例如R.C.Downing,FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK,3章,Prentice-Hall,1988)。

[0046] 提供低温致冷系统。在实施例中说明的这种系统的情况下,冷凝器温度设定为

40.55℃,通常相当于约35℃的室外温度。膨胀装置入口处的过冷度设定为5.55℃。蒸发温度设定为-31.6℃,相当于约-26℃的箱体温度(box temperature)。蒸发器出口处的过热度设定为5.55℃。吸入管中的过热度设定为13.88℃,压缩机效率设定为65%。连接线(吸入和液体管)中的压降和传热可忽略考虑,经由压缩机外壳的热漏出忽略不计。根据本发明测定以上表格A中说明的组合物A1-A5的几种工作参数,该工作参数在以下表1中报告,基于具有100%的COP值,100%的生产率值和97.6℃的排出温度的HFC-404A。

[0047] 表1

名称	GWP	蒸发器Glide(℃)	生产率(%)	COP(%)
R404A	3922	0.5	100%	100%
A1	1344	4.9	96%	110%
A2	1330	3.5	103%	108%
A3	1386	4.7	99%	109%
A4	1386	5.4	95%	110%
A5	1386	3.9	102%	109%

[0048] 如可以从以上表1中看到的,本申请人已经发现本发明的组合物能够立即获得与R-404A的参数接近的许多重要致冷系统性能参数,和特别是十分接近于允许这种组合物用作低温致冷系统中的R-404A的直接替代物和/或用于具有仅较小系统改进的此类现有系统。例如,组合物A1-A5在低温致冷系统中显示R404A的约8%内和甚至更优选约5%内的生产率。所有这些共混物效率(COP)比R404A高多至10%,这是十分理想的。特别是考虑到组合物A1-A5的GWP改善,本发明的这些组合物是用作最初包含和/或设计为包含R-404A的低温致冷系统的直接替代物的优异候选。

[0049] 因为许多现有低温致冷系统已经设计用于R-404A,或用于性能类似于R-404A的其它致冷剂,所以本领域技术人员将了解具有低GWP和优良效率的致冷剂的显著优点,其可以用作R-404A或类似致冷剂的替代物,系统改进相对最小。此外,本领域技术人员将了解本组合物能够为新的或者新近设计的致冷系统,包括优选低温致冷系统提供显著的优点。

[0050] 实施例2:改造参数-低温系统

预期的是在某些实施方案中,本发明提供改造方法,其包括从系统中去除至少一部分现有致冷剂,用本发明的组合物替代至少一部分去除的致冷剂,优选并不显著改进系统,和甚至更优选在主要系统部件,例如压缩机、冷凝器、蒸发器和膨胀阀中没有任何改变。由于低温致冷系统,包括特别是包含或设计为包含R404A致冷剂的低温致冷系统的某些特性,重要的是在某些实施方案中,此类系统能够显示使用直接致冷剂(drop-in refrigerants)的可靠的系统工作参数。这种工作参数包括:

- 高侧压在使用R404A的系统的高侧压的约105%,和甚至更优选约103%内。该参数在这种实施方案中是重要的,因为其允许使用现有压力部件。
- 排出温度优选低于约130℃,和甚至更优选低于约125℃。这种特性的优点为其允许使用现有设备,而无需活化优选设计为保护压缩机部件的系统的热防护特征。该参数是有利的,在于其避免了使用昂贵的控制,例如液体喷射来降低排出温度。
- 较低吸入压力是可接受的,条件是它们并未导致系统在低蒸发温度下变为亚大气压。要求该正压以确保系统总是具有正压,避免漏出情况下的任何伴随湿空气的污染物。为

评价这一要求,将使用被称为“正常沸腾温度”(NBT:大气压下的沸腾温度)的所述流体的性能。该NBT应尽可能靠近替代的流体(R404A),并且至少低于典型商业系统中存在的最低蒸发温度(实例:-40℃)。

[0051] 根据本发明测定以上表格A中说明的组合物A1-A5的上述和其它工作参数,这些工作参数在以下表2中报告:

表2

名称	排出压力 (%)	排出温度 (°C)	吸入压力 (%)	正常沸腾温度 (°C)
R404A	100%	91.9	100%	-46.2
A1	96%	117.7	78%	-44.9
A2	103%	113.4	87%	-46.1
A3	99%	118.3	80%	-45.3
A4	95%	120.4	76%	-44.8
A5	97%	116	85%	-45.9

[0052] 在某些优选实施方案中,替代步骤为直接替代(drop-in replacement),在此意义上不需要显著的重新设计或改进系统,以及不需要替代设备的主要部件来适应本发明的致冷剂。也即对于组合物A1-A5的情况,通常可以用于主要部件没有任何改变的大多数改造方法中。在所有组合物A1-A5中,排出压力和温度低于限值,正常沸腾温度类似于R404A,因此它们可以用于大多数现有致冷系统。

[0053] 实施例3:性能参数

提供中温致冷系统。在实施例中说明的这种系统的情况下,冷凝器温度设定为40.55℃,通常相当于约35℃的室外温度。膨胀装置入口处的过冷度设定为5.55℃。蒸发温度设定为-3.88℃,相当于约1.66℃的箱体温度。蒸发器出口处的过热度设定为5.55℃。吸入管中的过热度设定为13.88℃,压缩机效率设定为65%。连接线(吸入和液体管)中的压降和传热可忽略考虑,经由压缩机外壳的热漏出忽略不计。根据本发明测定以上表格A中说明的组合物A1-A5的一些工作参数,该工作参数在以下表3中报告,基于具有100%的COP值,100%的生产率值和76℃的排出温度的HFC-404A。

[0054] 表3

名称	GWP	蒸发器Glide (°C)	生产率 (%)	COP (%)
R404A	3922	0.5	100%	100%
A1	1344	5.4	99%	106%
A2	1330	3.9	104%	105%
A3	1386	5.1	101%	106%
A4	1386	5.9	98%	107%
A5	1386	4.4	103%	105%

[0055] 如可以从以上表3中看到的,本申请人已经发现本发明的组合物能够立即获得与R-404A的参数接近的许多重要致冷系统性能参数,和特别是十分接近于允许这种组合物用作中温致冷系统中的R-404A的直接替代物和/或用于仅较小系统改进的此类现有系统。例如,组合物A1-A5在中温致冷系统中显示R404A的约8%内和甚至更优选约5%内的生产率。所有这些共混物效率(COP)比R404A高至7%,这是十分理想的。特别是考虑到组合物A1-A5的

GWP改善,本发明的这些组合物是用作最初包含和/或设计为包含R-404A的中温致冷系统的直接替代物的优异候选。

[0056] 因为许多现有中温致冷系统已经设计用于R-404A,或用于性能类似于R-404A的其它致冷剂,所以本领域技术人员将了解具有低GWP和优良效率的致冷剂的显著优点,其可以用作R-404A或类似致冷剂的替代物,系统改进相对最小。此外,本领域技术人员将了解本组合物能够为新的或者新近设计的致冷系统,包括优选中温致冷系统提供显著的优点。

[0057] 实施例4:改造参数

预期的是在某些实施方案中,本发明提供改造方法,包括从系统中去除至少一部分现有致冷剂,用本发明的组合物替代至少一部分去除的致冷剂,优选并不显著改进系统,和甚至更优选在主要系统部件,例如压缩机、冷凝器、蒸发器和膨胀阀中没有任何改变。由于中温致冷系统,包括特别是包含或设计为包含R404A致冷剂的中温致冷系统的某些特性,重要的是在某些实施方案中,此类系统能够利用直接致冷剂显示可靠的系统工作参数。这种工作参数包括:

- 使用R404A的系统的高侧压的约105%内,和甚至更优选约103%内的高侧压。该参数在这种实施方案中是重要的,因为其允许使用现有压力部件。

- 排出温度优选低于约130℃,和甚至更优选低于约125℃。这种特性的优点为其允许使用现有设备,而无需活化优选设计为保护压缩机部件的系统的热防护特征。该参数是有利的,在于其避免了使用昂贵的控制,例如液体喷射来降低排出温度。

- 较低吸入压力是可接受的,条件是它们并未导致系统在低蒸发温度下变为亚大气压。要求该正压以确保系统总是具有正压,避免漏出情况下的任何伴随湿空气的污染物。为评价这一要求,将使用被称为“正常沸腾温度”(NBT:大气压下的沸腾温度)的所述流体的性能。该NBT应尽可能靠近替代的流体(R404A)的NBT,并且至少低于典型商业系统中存在的最低蒸发温度(实例:-40℃)。

[0058] 根据本发明测定以上表格A中说明的组合物A1-A5的上述和其它工作参数,这些工作参数在以下表4中报告:

表4

名称	排出压力 (%)	排出温度 (℃)	吸入压力 (%)	正常沸腾温度 (℃)
R404A	100%	91.9	100%	-46.2
A1	92%	90.8	84%	-44.9
A2	97%	88.4	92%	-46.1
A3	94%	91.1	87%	-45.3
A4	91%	92.4	83%	-44.8
A5	97%	89.9	91%	-45.9

[0059] 在某些优选实施方案中,替代步骤为直接替代,在此意义上不需要显著的重新设计或改进系统,以及不需要替代设备的主要部件来适应本发明的致冷剂。也即对于组合物A1-A5的情况,通常可以用于主要部件没有任何改变的大多数改造程序中。在所有组合物A1-A5中,排出压力和温度低于限值,正常沸腾温度类似于R404A,因此它们可以用于大多数现有致冷系统。

[0060] 在某些优选实施方案中,替代步骤为直接替代,在此意义上不需要显著的重新设

计或改进系统,以及不需要替代设备的主要部件来适应本发明的致冷剂。也即对于组合物 A1-A5 的情况,通常可以用于主要部件没有任何改变的大多数改造程序中。在所有组合物 A1-A5 中,排出压力和温度低于限值,正常沸腾温度类似于 R404A,因此它们可以用于大多数现有致冷系统。

[0061] 尽管本发明已参考优选实施方案加以描述,但是本技术领域技术人员可以理解,在不脱离本发明范围的前提下对于要素可作各种改变和等同替代。另外,在不脱离本发明实质范围的前提下,按照本发明的教导可以进行许多改进以适合于特定情况或材料。因此,希望本发明不限于公开的具体的实施方案,而是本发明将包括落入所附权利要求或任何后加权利要求的范围内的所有实施方案。