



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105754553 B

(45)授权公告日 2020.08.14

(21)申请号 201610239080.5

(22)申请日 2011.05.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105754553 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(30)优先权数据

12/776320 2010.05.07 US

(62)分案原申请数据

201180033305.7 2011.05.05

(73)专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 S.F.Y.莫塔 M.W.斯帕茨

R.R.辛赫 R.G.理查德

E.d.C.V.贝塞拉 D.伯格

(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 杨思捷

(51)Int.Cl.

G09K 5/04(2006.01)

F25B 41/00(2006.01)

F25B 39/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101680691 A, 2010.03.24

审查员 焦若冰

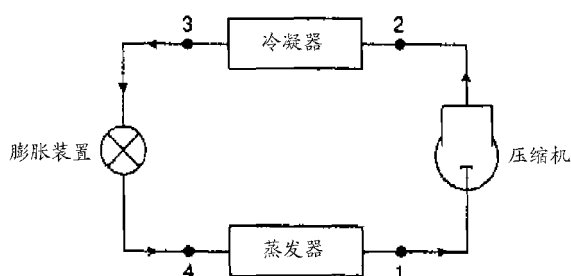
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

用于制冷的组合物和方法

(57)摘要

本发明涉及用于制冷的组合物和方法,更具体地涉及利用传热流体的传热系统、方法和组合物,所述传热流体包含:(a)大约30重量%至大约65重量%的HFC-134a;(b)大约0重量%至大约70重量%的HF01234ze;和(c)大约0重量%至大约70重量%的HF0-1234yf,条件是该组合物中HF0-1234ze和HF0-1234yf的总量为至少大约35重量%,该重量百分比基于该组合物中组分(a)-(c)的总量。



1. 包含制冷剂的传热系统, 该制冷剂包含42重量%的HFC-134a和58重量%的HF0-1234ze, 并且其中所述传热系统是具有-18°C至2°C的蒸发器温度和27°C至66°C的冷凝器温度的中温制冷系统。

2. 根据权利要求1所述的传热系统, 其中所述HF0-1234ze包含反式-HF0-1234ze。

3. 根据权利要求1所述的传热系统, 其中所述HF0-1234ze由反式-HF0-1234ze组成。

4. 根据权利要求1所述的传热系统, 其中所述系统包含抽吸管线、液体管线热交换器。

5. 根据权利要求1所述的传热系统, 其中所述传热系统还包含润滑剂。

6. 根据权利要求3所述的传热系统, 其中所述系统包含抽吸管线、液体管线热交换器。

7. 根据权利要求3所述的传热系统, 其中所述传热系统还包含润滑剂。

8. 根据权利要求5所述的传热系统, 其中所述润滑剂选自多元醇酯、聚烷撑二醇、硅油、矿物油、烷基苯和聚( $\alpha$ -烯烃)。

9. 根据权利要求5所述的传热系统, 其中所述润滑剂为聚烷撑二醇油。

10. 根据权利要求5所述的传热系统, 其中所述润滑剂为多元醇酯。

11. 根据权利要求7所述的传热系统, 其中所述润滑剂选自多元醇酯、聚烷撑二醇、硅油、矿物油、烷基苯和聚( $\alpha$ -烯烃)。

12. 根据权利要求7所述的传热系统, 其中所述润滑剂为聚烷撑二醇油。

13. 根据权利要求7所述的传热系统, 其中所述润滑剂为多元醇酯。

14. 根据权利要求1所述的传热系统, 其中所述蒸发器温度为-7°C, 且所述冷凝器温度为54°C。

15. 替换传热系统中所含的现有传热流体的方法, 包括从所述系统中除去至少一部分所述现有传热流体, 所述现有传热流体包含HFC-134a, 以及用如下的传热组合物替换至少一部分所述现有传热流体, 所述传热组合物包含42重量%的HFC-134a和58重量%的HF0-1234ze, 并且其中所述传热系统是具有-18°C至2°C的蒸发器温度和27°C至66°C的冷凝器温度的中温制冷系统。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述HF0-1234ze包含反式-HF0-1234ze。

17. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述HF0-1234ze由反式-HF0-1234ze组成。

18. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述现有传热流体为HFC-134a。

19. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述传热系统还包含润滑剂。

20. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述现有传热流体为HFC-134a。

21. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述传热系统还包含润滑剂。

22. 根据权利要求19所述的方法, 其中所述润滑剂选自多元醇酯、聚烷撑二醇、硅油、矿物油、烷基苯和聚( $\alpha$ -烯烃)。

23. 根据权利要求19所述的方法, 其中所述润滑剂为聚烷撑二醇油。

24. 根据权利要求19所述的方法, 其中所述润滑剂为多元醇酯。

25. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述润滑剂选自多元醇酯、聚烷撑二醇、硅油、矿物油、烷基苯和聚( $\alpha$ -烯烃)。

26. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述润滑剂为聚烷撑二醇油。

27. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述润滑剂为多元醇酯。

28. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述传热系统具有-7°C的蒸发器温度和54°C的

冷凝器温度。

## 用于制冷的组合物和方法

[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2011年5月5日、申请号为201180033305.7 (PCT/US2011/035283)、发明名称为“用于制冷的组合物和方法”。

[0002] 相关申请

[0003] 本申请涉及和要求2009年9月9日提交的美国临时申请序号No. 61/240,786和2009年10月1日提交的No. 61/247,816各自的优先权,并且是2009年7月29日提交的美国申请12/511,954的部分继续申请案,它们各自全文经此引用并入本文。

### 技术领域

[0004] 本发明涉及可用于许多应用的组合物、方法和系统,包括在家用和小型制冷和/或空调应用和/或热泵应用中,特别涉及用于替代用于加热和/或冷却应用的制冷剂HFC-134a的制冷剂组合物和涉及改装制冷剂 and/或空调系统,包括设计成使用HFC-134a的系统。

### 背景技术

[0005] 使用制冷剂液体的机械制冷系统和相关传热装置,如热泵和空调机,在本领域中公开用于工业、商业和家庭用途。基于碳氟化合物的流体已广泛用于许多住宅、商业和工业应用,包括作为诸如空调、热泵和制冷系统之类的系统中的工作流体,包括相对小型的系统如用于家用冰箱和冰柜和用于汽车空调的系统。由于与迄今用于这些应用的一些组合物的使用相关的某些潜在的环境问题,包括相对较高的全球变暖潜势,越来越希望使用具有低或甚至零臭氧消耗潜势的流体,如氢氟烃(“HFCs”)。例如,许多政府已签署了京都议定书以保护全球环境并宣布降低CO<sub>2</sub>排放(全球变暖)。因此,需要用于替代某些高全球变暖HFCs的低易燃或不易燃的无毒替代品。

[0006] 一种重要类型的制冷系统被称作“小型制冷”或“家用制冷”系统,其涵盖了通常在住宅、公寓等等中民用于冰箱、冰柜等的系统。这类中还常包括自动售货机等。另一重要的制冷系统包括汽车空调系统。在这样的制冷系统中,常用的制冷剂液体是HFC-134a,也称作R-134a。

[0007] 因此越来越需要作为此前用在这些和其它应用中的组合物的有吸引力的替代品的新型碳氟化合物和氢氟烃化合物和组合物。例如,已希望通过将含氯制冷剂替换成不消耗臭氧层的非含氯制冷剂,如氢氟烃(HFCs)来改造含氯制冷系统。笼统而言工业,特别是传热工业不断寻找能替代CFCs和HCFCs并被视为它们的更环保的代用品的新型碳氟化合物混合物。但是,至少就传热流体而言,通常认为重要的是,任何可能的代用品还必须具有许多最广泛使用的流体中存在的那些性质,例如优异的传热性质、化学稳定性、低毒性或无毒性、不可燃性和/或润滑剂相容性等。

[0008] 就使用效率而言,重要的是指出,制冷剂热力学性能或能量效率的损失可能通过由电能需求增加造成的化石燃料用量增加而具有二次环境影响。

[0009] 此外,CFC制冷剂代用品在不对目前使用CFC制冷剂的常规蒸汽压缩技术作出重大工程改变的情况下有效工作通常认为是合意的。

[0010] 可燃性对许多应用而言是另一重要性质。也就是说,在许多应用中,特别包括在传热应用中,使用不可燃组合物被认为是重要或基本的。因此,在这种组合物中使用不可燃化合物通常有益。本文所用的术语“不可燃”是指根据经此引用并入本文的ASHRAE Standard 34-2007,包括ANSI/ASHRI Addenda,测定为第1类的化合物或组合物。可惜,在其它方面适合用在制冷剂组合物中的许多HFCs并非不可燃的和/或并非第1类的。例如,氟代烷二氟乙烷(HFC-152a)和氟代烯1,1,1-三氟丙烯(HFO-1243zf)均可燃并因此不可用于许多应用。

[0011] 申请人因此已认识到需要在蒸汽压缩加热和冷却系统和方法中,特别是在此前使用或设计成使用HFC-134a的那类制冷剂和热泵系统中非常有利的组合物、系统和方法,特别是传热组合物。

## 发明内容

[0012] 申请人已经发现,包含或利用包含HFC-134a和至少一种选自HFO-1234ze和HFO-1234yf的氟代烯烃的多组分混合物的组合物、方法和系统可满足上述需要和其它需要。

[0013] 在优选实施方案中,本发明的组合物包含:(a) 大约30重量%至大约65重量%的HFC-134a;(b) 大约0重量%至大约70重量%的HFO-1234ze,优选反式-HFO-1234ze;和(c) 大约0重量%至大约70重量%的HFO-1234yf,条件是该组合物中HFO-1234ze加上HFO-1234yf的量为至少大约35重量%,其中重量百分比基于该组合物中组分(a)-(c)的总量。申请人已经意外地发现,本发明组合物中的组分组合,尤其是在本文中规定的优选范围内,能够立刻实现由单独的任一组分都无法实现的重要和难以实现的制冷剂性能特性的组合。例如,本发明的优选组合物在可燃性方面为第1类并具有合意地低的GWP。

[0014] 如果HFC-134的量大于例如上文规定的优选范围,则该组合物不能满足许多应用中的环境要求。另一方面,如果氟代烯烃的用量大于上文规定的量,则该组合物不是第1类的和/或在能力和/或效率方面表现得不可接受。

[0015] 在某些优选实施方案中,该组合物包含多组分混合物,其包含:(a) 大约35重量%至大约55重量%的HFC-134a;(b) 大约30重量%至大约60重量%的HFO-1234ze,优选反式-HFO-1234ze;和(c) 大约5重量%至大约30重量%的HFO-1234yf,其中重量百分比基于该组合物中组分(a)-(c)的总量。

[0016] 在某些优选实施方案中,特别为了与此前使用HFC-134a作为制冷剂的系统结合使用,本发明组合物包含多组分混合物,其包含(a) 大约35重量%至大约50重量%的HFC-134a;(b) 大约30重量%至大约55重量%的HFO-1234ze,优选反式-HFO-1234ze;和(c) 大约5重量%至大约25重量%的HFO-1234yf,其中重量百分比基于该组合物中组分(a)-(c)的总量。在更进一步优选的实施方案中,该组合物包含多组分混合物,其包含:(a) 大约40重量%至大约45重量%的HFC-134a;(b) 大约35重量%至大约50重量%的HFO-1234ze,优选反式-HFO-1234ze;和(c) 大约10重量%至大约20重量%的HFO-1234yf,其中重量百分比基于该组合物中组分(a)-(c)的总量。申请人已经发现,这样的优选的组合物非常合意,因为它们不仅是低GWP和第1类的组合物,而且它们还能在许多制冷应用中表现出与HFC-134a的能量消耗相等或更佳的能量消耗性质,优选根据经此引用并入本文的American National Standard “Energy Performance and Capacity of Household Refrigerators, Refrigerator-Freezers and Freezers (ANSI/AHAM HRF-1-2007)”测得。

[0017] 在某些优选实施方案中,本发明组合物还可包含HF0-1233,优选含量为该组合物的最多大约5重量%。

[0018] 本发明还提供利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。本发明的某些优选方法方面涉及在小型制冷系统中提供冷却的方法。本发明的另一些方法方面提供改造设计成含有或者含有R-134a制冷剂的现有小型制冷系统的方法,包括将本发明的组合物引入该系统中而没有对所述现有制冷系统的实质工程修改。

[0019] 术语“HF0-1234”在本文中用于表示所有四氟丙烯。在四氟丙烯中包括1,1,1,2-四氟丙烯(HF0-1234yf)和顺式-及反式-1,1,1,3-四氟丙烯(HF0-1234ze)。术语HF0-1234ze在本文中作为统称用于表示1,1,1,3-四氟丙烯,无论其是顺式-还是反式-形式。术语“顺式HF0-1234ze”和“反式HF0-1234ze”在本文中分别用于描述1,1,1,3-四氟丙烯的顺式-和反式-形式。术语“HF0-1234ze”因此在其范围内包括顺式HF0-1234ze、反式HF0-1234ze和这些的所有组合和混合物。

[0020] 术语“HF0-1233”在本文中用于表示所有三氟,单氯丙烯。在三氟,单氯丙烯中包括1,1,1,三氟-2,氯-丙烯(HFC0-1233xf)、顺式-和反式-1,1,1-三氟-3,氯丙烯(HFC0-1233zd)。术语HFC0-1233zd在本文中作为统称用于表示1,1,1-三氟-3,氯-丙烯,无论其是顺式-还是反式-形式。术语“顺式HFC0-1233zd”和“反式HFC0-1233zd”在本文中分别用于描述1,1,1-三氟,3-氯丙烯的顺式-和反式-形式。术语“HFC0-1233zd”因此在其范围内包括顺式HFC0-1233zd、反式HFC0-1233zd和这些的所有组合和混合物。

[0021] 术语“HFC-134a”在本文中用于表示1,1,1,2-四氟乙烷。

## 附图说明

[0022] 图1是简单蒸汽压缩传热循环的示意图。

[0023] 图2是具有液体管线/抽吸管线热交换器的蒸汽压缩传热循环的示意图。

## 具体实施方式

[0024] 小型制冷系统在如上所述的许多应用中是重要的。在这样的系统中,常用的制冷剂液体之一是HFC-134a,其具有1430的估算的高全球变暖潜势(GWP)。申请人已经发现,本发明的组合物以出色和出乎意料的方式满足了对于这些应用中的制冷剂,特别是和优选是HFC-134a,的替代品和/或代用品的需要。优选组合物即刻具有较低GWP值并提供在这样的系统中冷却能力接近HFC-134a的不可燃的无毒流体。

[0025] 在某些优选形式中,本发明的组合物具有不大于大约1000,更优选不大于大约700,更进一步优选大约600或更小的全球变暖潜势(GWP)。本文所用的“GWP”如经此引用并入本文的“The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002,the World Meteorological Association’s Global Ozone Research and Monitoring Project的报告”中所定义的相对于二氧化碳并在100年的时间范围内测量。

[0026] 在某些优选形式中,本发明组合物还优选具有不大于0.05,更优选不大于0.02,更进一步优选大约0的臭氧消耗潜势(ODP)。本文所用的“ODP”如经此引用并入本文的“The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002,the World Meteorological

Association's Global Ozone Research and Monitoring Project的报告”中所定义。

[0027] 传热组合物

[0028] 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,但特别适合如上所述用于此前使用HFC-134a的小型制冷系统。

[0029] 申请人已经发现,在本文所述的宽且优选的范围内使用本发明的组合物对获得本发明组合物表现出的难实现的性质组合而言是重要的,特别是在优选的系统和方法中,而使用这些相同的组分但明显在所述范围外对本发明的组合物的一种或多种重要性质有害作用。在非常优选的实施方案中,具有大约0.6:1至大约1:0.9的HFC-134a:HFC-1234ze,优选反式HFC-1234ze,重量比的组合物实现了非常优选的性质组合,在某些实施方案中大约0.65:1至大约1:1的比率是优选的。申请人已经发现,具有大约6:1至大约3:1的HF0-1234ze:HF0-1234yf重量比的组合物也实现了非常优选的性质组合,在某些实施方案中大约5:1至大约4:1的比率是优选的。

[0030] 为方便起见,组合HF0-1234ze和HF0-1234yf在本文中称作“四氟丙烯组分”或“TFC”,在某些实施方案中,包含大约0.6:1至大约1:0.9重量比的HFC-134a:TFC的组合物可实现非常优选的性质组合,在某些实施方案中大约0.65:1至大约1:1的比率是优选的。

[0031] 尽管在本发明的某些方面中预计可有利地使用HF0-1234ze的任一异构体,但申请人已经发现,在某些实施方案中HF0-1234ze优选包含反式HF0-1234ze,优选以主要比例包含反式HF0-1234ze,在某些实施方案中基本由反式HF0-1234ze构成。

[0032] 如上所述,申请人已经发现,本发明的组合物能够实现难达到的性质组合,包括特别低的GWP。作为非限制性实例,下表A示例显示了本发明的某些组合物的GWP与HFC-134a的GWP(其具有1430的GWP)相比的显著改进。

[0033] 表A

[0034]

本发明的组合物 (重量分数,基于指定的组分)	名称	GWP	GWP,作为R134a GWP的百分比
R134a	R134a	1430	100%
R134a/1234ze (0.42/0.58)	A1	604	42%
R134a/1234ze/1234yf (0.42/0.48/0.10)	A2	604	42%
R134a/1234ze/1234yf (0.42/0.40/0.18)	A3	604	42%

[0035] 本发明的组合物可包括用于增强或为该组合物提供某些功能性或在一些情况下降低该组合物的成本的其它组分。例如,本发明组合物可包括辅助制冷剂、润滑剂、稳定剂、金属钝化剂、缓蚀剂、阻燃剂和其它化合物和/或组分,所有这样的化合物和组分的存在落入本发明的宽范围内。

[0036] 在某些优选实施方案中,本发明的制冷剂组合物,尤其是用在蒸汽压缩系统中的那些,包括含量通常为该组合物的大约30至大约50重量%,在一些情况中含量可能大于大约50%和在另一些情况中含量低至大约5%的润滑剂。此外,本发明组合物还可包括增容剂,如丙烷,以有助于润滑剂的相容性和/或可溶性。此类增容剂,包括丙烷、丁烷类和戊烷类优选以该组合物的大约0.5至大约5重量%的量存在。表面活性剂和增溶剂的组合也可添加到本发明组合物中以有助于油溶性,如美国专利No. 6,516,837所公开的,其公开内容经此引用并入本文。制冷机械中与氢氟烃(HFC)制冷剂一起使用的常用制冷润滑剂,如多元醇酯(POEs)和聚烷撑二醇(PAGs)、PAG油、硅油、矿物油、烷基苯(ABs)和聚( $\alpha$ -烯烃)(PAO)可以与本发明的制冷剂组合物一起使用。市售矿物油包括来自Witco的Witco LP 250(注册商标)、

来自Shrieve Chemical的Zerol 300(注册商标)、来自Witco的Sunisco 3GS和来自Calumet的Calumet R015。市售烷基苯润滑剂包括Zerol 150(注册商标)。市售酯包括可作为Emery 2917(注册商标)和Hatcol 2370(注册商标)得到的新戊二醇二壬酸酯。其它可用的酯包括磷酸酯、二元酸酯和氟代酯。在一些情况下,基于烃的油与由碘代烃(iodocarbon)构成的制冷剂具有充足的溶解度,该碘烃和烃油的组合可能比其它类型的润滑剂更稳定。这种组合因此可能是有利的。优选润滑剂包括聚烷撑二醇和酯。聚烷撑二醇在某些实施方案中非常优选,因为它们目前用于特定应用,如移动式空调。当然,可以使用不同类型的润滑剂的不同混合物。

[0037] 在某些优选实施方案中,本发明组合物除上述化合物外还包括下列的一种或多种作为辅助制冷剂:

[0038] 三氯氟甲烷(CFC-11)

[0039] 二氯二氟甲烷(CFC-12)

[0040] 二氟甲烷(HFC-32)

[0041] 五氟乙烷(HFC-125)

[0042] 1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)

[0043] 二氟乙烷(HFC-152a)

[0044] 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)

[0045] 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236fa)

[0046] 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)

[0047] 1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)

[0048] 水

[0049] CO<sub>2</sub>

[0050] 当然,在任何一种或多种上述实例之外或作为其替代,还可以使用其它辅助制冷剂。

[0051] 传热方法和系统

[0052] 优选的传热方法通常包括提供本发明的组合物和通过显热传递、相变热传递或这些的组合使得热向或从该组合物传递。例如,在某些优选实施方案中,本方法提供包含本发明的制冷剂的制冷系统和通过冷凝和/或蒸发本发明的组合物来产生加热或冷却的方法。在某些优选实施方案中,用于加热和/或冷却的系统和方法,包括直接或间接冷却其它流体或直接或间接冷却物体,包括压缩本发明的制冷剂组合物和此后在要冷却的制品附近蒸发所述制冷剂组合物。本文所用的术语“物体”意在不仅表示非生物体,还表示活组织,包括笼统而言的动物组织,特别是人组织。例如,本发明的某些方面涉及将本发明组合物施用于人体组织用于一种或多种治疗目的,如作为镇痛技术、作为初步麻醉剂或作为涉及降低被处理物体的温度的疗法的一部分。在某些实施方案中,施用于物体包括在压力下,优选在具有单向排放阀和/或喷嘴的压力容器中提供液体形式的本发明组合物,并通过喷洒或以其它方式将该组合物施用于所述物体来从该压力容器释放该液体。当液体从经喷洒的表面蒸发时,该表面冷却。

[0053] 加热流体或物体的某些优选方法包括在要加热的流体或物体附近冷凝包含本发明组合物的制冷剂组合物,此后蒸发所述制冷剂组合物。根据本文的公开,本领域技术人员



无需过度实验就能容易地根据本发明加热和冷却制品。

[0054] 在某些实施方案中,本发明通过从流体或物体吸热,优选通过要在冷却的物体或流体附近蒸发本发明制冷剂组合物产生包含本发明组合物的蒸汽来提供冷却。可以参照图1中提供的简化流程图来图解说本本发明的某些优选方法和系统方面。在这样的优选方法/系统中,该制冷系统/方法包括引入本发明的制冷剂,优选经抽吸管线1,从而压缩该制冷剂蒸汽,通常利用压缩机或类似设备,以在排放管线2中产生处于相对升高的压力下的本发明组合物的蒸汽。通常,压缩蒸汽的步骤导致向该蒸汽增加热,由此使该相对高压蒸汽的温度提高。优选在这样的实施方案中,本发明方法包括从这种相对高温高压蒸汽中除去至少一部分由蒸发和/或压缩步骤增加的热。该除热步骤优选包括冷凝该高温高压蒸汽,优选在该蒸汽处于相对高压条件下时经由压缩机排放管线2进入冷凝器中,结果产生包含本发明组合物的相对高压的液体。这种相对高压的液体优选随后经过名义上等焓的减压以产生相对低温低压的液体。在图1中所示的实施方案中,这通过将该液体从冷凝器经由冷凝器排放管线3引入膨胀装置,如膨胀阀中来实现。在这样的实施方案中,这种压力/温度降低的制冷剂液体随后被传递自要冷却的物体或流体的热汽化。例如,在图1中所示的实施方案中,来自膨胀装置的低温低压液体经由排放管线4引入蒸发器,在此热从要冷却的物体或流体传递至制冷剂流体。随后将蒸发器排放物引回压缩机中重复该循环。

[0055] 本发明的另一优选实施方案涉及结合图1描述的系统/方法的基本类型的变体。这种优选实施方案引入了附加的热交换装置,其通常称作抽吸管线/液体管线热交换器,也称作“SL-LL热交换器”。在图2中提供示意性地图解说明了利用这种布置的方法/系统的简化流程图。这种优选系统/方法使用基本如上所述的相同部件运行,不同在于在该系统中在蒸发器与压缩机之间包括附加热交换装置,由此从冷凝器排放的至少一部分液体,例如在排放管线3中,转向以通过从蒸发器的至少一部分排放物中吸热来进一步冷却。申请人已经发现,本发明的组合物在与含有SL-LL热交换器的传热系统结合使用时产生意外有利和预料不到地有益的结果。在某些实施方案中,这样的优点和益处涉及改进的系统能力和效率,以及压缩机排放温度的有益的降低方面。

[0056] 在本发明的另一工艺实施方案中,本发明的组合物可用在加热方法中,包括在要加热的液体或物体附近冷凝包含该组合物的制冷剂。如上所述的这种方法通常是上述制冷循环的逆向循环。可用于产热和/或冷却的这种实施方案的一个实例是称作热泵的某些类型的装置。尽管这样的装置可用于和已用于加热和/或冷却许多类型的流体或其它材料,但在某些优选实施方案中,本发明的热泵用于加热和/或冷却水,优选家庭用水。

[0057] 本发明方法、系统和组合物因此适用于笼统而言多种传热系统,特别是制冷系统,如空调(包括固定和移动式空调系统)、制冷、热泵系统等。在某些优选实施方案中,本发明的组合物用在原始设计成使用HFC制冷剂如R-134a的制冷系统中。本发明的优选组合物趋向于表现出R-134a的许多合意特征,但具有明显低于R-134a的GWP,同时具有与R-134a基本类似或基本匹配并优选一样高或更高的能力。特别地,申请人已认识到,本发明组合物的某些优选实施方案趋向于表现出相对较低的全球变暖潜势(“GWPs”),优选小于大约1500,更优选小于大约1000,更进一步优选不大于大约650。

[0058] 在另一些优选实施方案中,本发明组合物用在原始设计成使用R-134a的制冷系统中。申请人已经发现,在本发明的系统和方法中,许多重要的制冷系统性能参数相对接近和

在某些重要的情况下意外地优于R-134a的参数。由于许多现有制冷系统是为R-134a或为性质类似R-134a的其它制冷剂设计的,本领域技术人员会认识到可以在对该系统作出相对极少修改的情况下用作R-134a或类似制冷剂的替换品的低GWP和/或低臭氧消耗制冷剂的实质优点。预计在本发明的某些实施方案中提供改造方法,包括用本发明的组合物替换现有系统中的传热流体(如制冷剂),而基本不修改该系统。在某些优选的实施方案中,该替换步骤是滴入式替换,从而不需要该系统的实质再设计且不需要更换主要设备项就能适应作为传热流体的本发明组合物。

[0059] 在某些优选实施方案中,该方法包括滴入式替换,其中该系统的能源使用比使用HFC-134a的相同系统的操作少至少大约1%,更优选少至少大约2%。

[0060] 本发明的优选制冷组合物可用在含有惯常与R-134a一起使用的润滑剂,如矿物油、聚烷基苯、聚烷撑二醇油等的制冷系统中,或可以与传统上与HFC制冷剂一起使用的其它润滑剂一起使用。本文所用的术语“制冷系统”泛指使用制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。这种制冷系统包括例如空调机、电冰箱、冷冻机(包括使用离心压缩机的冷冻机)等。

[0061] 如上所述,本发明的组合物、系统和方法通常适用于所有类型和种类的热交换设备,所有这样的组合物、方法和系统都在本发明的范围内。但是,在某些优选实施方案中,本发明组合物特别有利地用于某些蒸汽压缩热交换系统,其有时称作“小型制冷系统”。对本公开而言,这种“小型制冷系统”优选是指利用一个或多个压缩机并在20℃至大约65℃的外部环境温度下操作的蒸汽压缩制冷系统。在这种系统的优选实施方案中,该系统具有大约-30℃至大约5℃的制冷环境温度。

## 实施例

[0062] 提供下列实施例以用于例证本发明但不限制其范围。

[0063] 实施例1 - 小型制冷系统

[0064] 能量消耗(EC)是用于小型制冷系统的制冷剂性能的公认量度。EC代表该系统在预定时间内和在特定操作条件下消耗的能量。评估制冷剂在特定操作条件下的EC的一种方式来自上文提到并经此引用并入本文的ANSI/AHAM HRF-1-2007 Standard。

[0065] 提供小型制冷系统。这种系统的实例包括如这一实施例中所示的家用冰箱。户外环境温度为大约32.2℃ (+/- 1℃)。冷冻室温度为大约-17℃。试验程序如下:

[0066] • 在试验之前,使整个冰箱具有32.2℃的平衡温度至少24小时。

[0067] • 关闭冰箱门并启动该系统。

[0068] • 收集数据至少48小时,这称作“下拉(pull-down)”期,其直至达到所需冷冻室温度。这种48小时也涵盖了制冷系统循环时段。

[0069] • 记录功率消耗、冷冻室和柜内(保鲜冷藏室)温度以及外部环境温度。

[0070] 根据这一试验测定上表A中指定的组合物A1-A2的几种操作参数,这些操作参数报道在下表1中,基于能量消耗值为100%的HFC-134a。

[0071] 表1

[0072]

名称	冷冻室温度(C)	柜内温度(C)	室温(C)	kW-H	EC
<b>R134a</b>	<b>-17.2</b>	<b>2.2</b>	<b>31.8</b>	<b>1.687</b>	<b>100%</b>
<b>A1</b>	<b>-17.0</b>	<b>1.9</b>	<b>32.0</b>	<b>1.71</b>	<b>101.3%</b>
<b>A2</b>	<b>-16.9</b>	<b>2.1</b>	<b>32.2</b>	<b>1.654</b>	<b>98.0%</b>

[0073] 从上表1中可以看出, 申请人已经发现, 本发明组合物能够实现与R-134a的参数接近的许多重要的制冷系统性能参数, 特别是足够接近以便这种组合物可用作小型制冷系统中的R-134a的滴入式替换和/或仅以微小的系统修改用在这样的现有系统中。例如, 组合物A2在这种系统中表现出比R-134a的EC低大约2%的EC, 这是非常显著的能量消耗改进。对家用冰箱、自动售货机和汽车空调机而言, 由于它们的广泛使用, 这样的EC降低在环境方面有意义。此外, 组合物A1和A2各自是第1类组合物, 因此从不可燃性的角度看非常合意。

[0074] 实施例2 - 空调

[0075] 性能系数(COP)是制冷剂性能的公认量度, 尤其可用于表示制冷剂在涉及制冷剂的蒸发或冷凝的特定加热或冷却循环中的相对热力学效率。在制冷工程中, 该术语表示有效制冷与压缩机在压缩蒸汽时施加的能量的比率。制冷剂的能力代表其提供的冷却或加热量并提供压缩机对给定体积流率的制冷剂泵送热量的能力的某些量度。换言之, 给定特定的压缩机, 具有较高能力的制冷剂传输较高的冷却或加热量。评估制冷剂在特定操作条件下的COP的一种方式是使用标准制冷循环分析技术由该制冷剂的热力学性质评估(参见例如, R.C. Downing, FLUOROCARBON REFRIGERANTS HANDBOOK, 第3章, Prentice-Hall, 1988)。

[0076] 提供空调循环系统, 其中在70%等熵压缩效率和100%体积效率下冷凝器温度为大约45℃且蒸发器温度为大约7℃。过热度为大约5℃且过冷度为大约5℃。基于具有100%的COP值、100%的能力值的HFC-134a和与R134a相比的相对排放温度, 测定下表2中报道的本发明组合物A1-A3的COP。

[0077] 表2

[0078]

制冷剂	能力	COP	抽吸P	排放P	排放T差	流量	过热(基于滴入式替换)
	%	%	%	%	℃	%	℃
R134a	100%	100%	100%	100%	0.00	100%	5.0
A1	90%	100%	91%	91%	-3.75	96%	2.2
A2	94%	99%	96%	95%	-4.01	103%	3.8
A3	96%	99%	100%	99%	-4.32	108%	5.0

[0079] 实施例3 - HFC-134a替代品 - 中温, 汽车空调机、冷冻机系统和热泵

[0080] 此实施例阐明本发明的一个实施方案的性能, 其中制冷剂组合物如上表A中的A1-A3所示并在四种系统中用作HFC-134a的替代品。第一种系统是具有大约-7℃的蒸发器温度(ET)和大约54℃的冷凝器温度(CT)的系统(实施例3A)。为方便起见, 这种传热系统, 即具有大约-18℃至大约2℃的ET和大约27℃至大约66℃的CT的系统在本文中称作“中温”系统。第二种系统是具有大约2℃的ET和大约66℃的CT的系统(实施例3B)。为方便起见, 这种传热系

统,即具有大约1℃至大约16℃的蒸发器温度和大约32℃至大约93℃的CT的系统在本文中称作“汽车AC”系统。第三种系统是具有大约4℃的ET和大约16℃的CT的系统(实施例3C)。为方便起见,这种传热系统,即具有大约2℃至大约10℃的蒸发器温度和大约27℃至大约149℃的CT的系统在本文中被称作“冷冻机”或“冷冻机AC”系统。第四种系统是具有大约0℃的ET、大约5℃的源温度(SRT)、大约60℃的CT和大约55℃的热沉温度的系统(实施例3D)。为方便起见,这种传热系统,即具有大约-5℃至大约5℃的ET、大约0℃至大约10℃的SRT、大约50℃至大约70℃的CT和大约45℃至大约65℃的SKT的系统在本文中称作“家用热水器热泵”系统。各个使用R-134a和本发明的指定制冷剂组合物的这类系统的操作报道在下表3A-3D中:

[0081] 表3A - 中温条件-6.66℃ ET和54.44℃ CT

[0082]

制冷剂	能力	COP	抽吸P	排放P	排放T差	流量	过热(基于滴入式替换)
	%	%	%	%	℃	%	℃
R134a	100%	100%	100%	100%	0.00	100%	5.0
A1	88%	99%	90%	91%	-6.42	96%	2.5
A2	92%	98%	96%	95%	-6.88	103%	4.0
A3	94%	97%	101%	98%	-7.34	108%	5.2

[0083] 从上表中可以看出,本发明的组合物特别是A3,在这样的系统中表现出与HFC-134a匹敌的良好能力和效率。此外,过热水平在与HFC-134a大致相同的水平,表明不需要改变膨胀装置。类似的压力和质量流量允许使用相同的压缩机。较低的排放温度允许使用SL-LL热交换器,这会进一步改进能力和效率。

[0084] 表3B - 汽车AC温度条件2℃ ET和5.55℃ CT

[0085]

制冷剂	能力	COP	抽吸P	排放P	排放T差	流量	过热(基于滴入式替换)	加热能力	加热效率
	%	%	%	%	℃	%	℃	%	%
R134a	100%	100%	100%	100%	0.00	100%	5.0	100%	100%
A1	88%	98%	90%	91%	-6.07	96%	2.3	99%	88%
A2	91%	97%	96%	95%	-6.44	103%	3.9	98%	92%
A3	93%	96%	100%	98%	-6.83	108%	5.1	97%	94%

[0086] 从上表中可以看出,本发明的组合物特别是A3,在这样的系统中表现出与HFC-134a匹敌的良好能力和效率。此外,过热水平在与HFC-134a大致相同的水平,表明不需要改变膨胀装置。类似的压力和质量流量允许使用相同的压缩机。较低的排放温度允许使用SL-LL热交换器,这会进一步改进能力和效率。

[0087] 表3C - 冷冻机温度条件4.44℃ ET和35°F CT

[0088]

制冷剂	能力	COP	抽吸P	排放P	排放T差	流量	新过热
	%	%	%	%	℃	%	℃
R134a	100%	100%	100%	100%	0.00	100%	5.0
A1	90%	100%	91%	91%	-3.11	96%	2.3
A2	94%	99%	96%	96%	-3.34	103%	3.8
A3	97%	99%	101%	99%	-3.63	108%	5.0

[0089] 从上表中可以看出,本发明的组合物特别是A3,在这样的系统中表现出与HFC-134a匹敌的良好能力和效率。此外,过热水平在与HFC-134a大致相同的水平,表明不需要改变膨胀装置。类似的压力和质量流量允许使用相同的压缩机。较低的排放温度允许使用SL-

LL热交换器,这会进一步改进能力和效率。

[0090] 表3D -热泵温度条件0℃ ET (5℃源)和60℃ CT (55℃热沉)

[0091]

制冷剂	能力	效率	抽吸P	排放P	排放T差	流量	新过热
	%	%	%	%	℃	%	℃
R134a	100%	100%	100%	100%	0.00	100%	5.0
A1	99%	89%	90%	91%	-5.93	96%	2.4
A2	98%	92%	96%	95%	-6.31	103%	3.9
A3	98%	95%	101%	98%	-6.72	108%	5.1

[0092] 上表显示常见的家用热泵热水器系统 (HPWH),其此前常使用R-134a作为制冷剂。上表描述了分别在源和蒸发温度与热沉和冷凝温度之间使用5℃温度差(TD)的典型HPWH的性能。从上表中可以看出,本发明的组合物特别是A3,在这样的系统中表现出与HFC-134a匹敌的良好能力和效率。此外,过热水平在与HFC-134a大致相同的水平,表明不需要改变膨胀装置。类似的压力和质量流量允许使用相同的压缩机。较低的排放温度允许使用SL-LL热交换器,这会进一步改进能力和效率。

[0093] 实施例4 -使用SL-LL热交换器的方法和系统

[0094] 此实施例阐述了本发明的三种实施方案的性能,其中制冷剂组合物如表A中A1、A2和A3所示并与三种制冷剂,即HFC-134a、HF0-1234yf和HF0-1234ze的使用相比较。该系统是具有压缩机、蒸发器、冷凝器、等熵膨胀装置和液体管线/抽吸管线热交换器的蒸汽压缩制冷系统。该系统是体积为大约363.4升的家用冰箱形式,并具有风冷式冷凝器和强制对流蒸发器。压缩机为7.5cc排量压缩机。该系统使用毛细管SL-LL热交换器,其与压缩机抽吸管线交换热。测试了基本稳态操作条件,具有大约32.2℃的环境温度和大约50%的相对湿度。冷冻室温度为大约-15℃。压缩机抽吸温度为大约32.2℃。蒸发器过热为大约5℃且冷凝器过冷为大约2℃。观察GWP、能力(相对于HFC-134a)、效率(相对于HFC-134a)、质量流量(相对于HFC-134a)、抽吸压力:排放压力比(相对于HFC-134a)和排放温度(相对于HFC-134a)并报道在下表4中:

[0095] 表4

[0096]

制冷剂	GWP	能力	效率	质量流量	Pd/Ps	ΔTd (℃)
134a	1430	100%	100%	100%	100%	0.0
1234yf (滴入)	4	107%	102%	129%	88%	-16.7
1234ze (滴入)	6	70%	101%	76%	107%	-10.9
A1: 1234ze/134a (58/42)	604	90%	101%	96%	101%	-7.1
A2: 134a/1234ze/1234yf(42/48/10)	604	96%	101%	103%	99%	-8.0
A3: 134a/1234ze/1234yf(42/40/18)	604	100%	101%	109%	97%	-8.5

[0097] 基于上表4,1234yf单独在能力和效率方面相对接近HFC-134a,同时也产生了优异的GWP值。但是,申请人注意到,在这样的系统中质量流量明显较大,这意味着可能需要改变SL-LL热交换器和/或膨胀装置和/或压缩机。就HF0-1234ze而言,这种流体在滴入条件下产生的能力仅为HFC-134a能力的70%。这意味着必须修改该系统以采用排量高大约55%的压缩机,显著的质量流量降低意味着需要实质性修改毛细管热交换器。此外,HF0-1234ze和HF0-

1234yf都不是第1类材料。相反,本发明的组合物A1、A2和A3是第1类材料,尽管包括HF0-1234yf和HF0-1234ze,并且它们各自在能力、效率和质量流量的参数上也出色地与R-134a匹敌。此外,与R134a相比,本发明组合物各自提供降低的压缩比和降低的排放温度以及略好的效率。

[0098] 从上述公开中大致可以看出,本发明组合物的许多重要的制冷系统性能参数相对接近R-134a的参数。由于许多现有制冷系统是为R-134a或为性质类似于R-134a的其它制冷剂设计的,本领域技术人员会认识到可以在对该系统作出相对极少修改或没有实质修改的情况下用作R-134a或类似制冷剂的替代品的低GWP和/或低臭氧消耗和/或第1类制冷剂的实质优点。预计在本发明的某些实施方案中提供了改造方法,包括用本发明的组合物替换现有系统中的制冷剂,而无需实质性地修改和/或替换该系统的任何主要设备。在某些优选实施方案中,该替换步骤是滴入式替换,从而不需要该系统的实质性再设计且不需要更换主要设备项就能适应本发明的制冷剂。

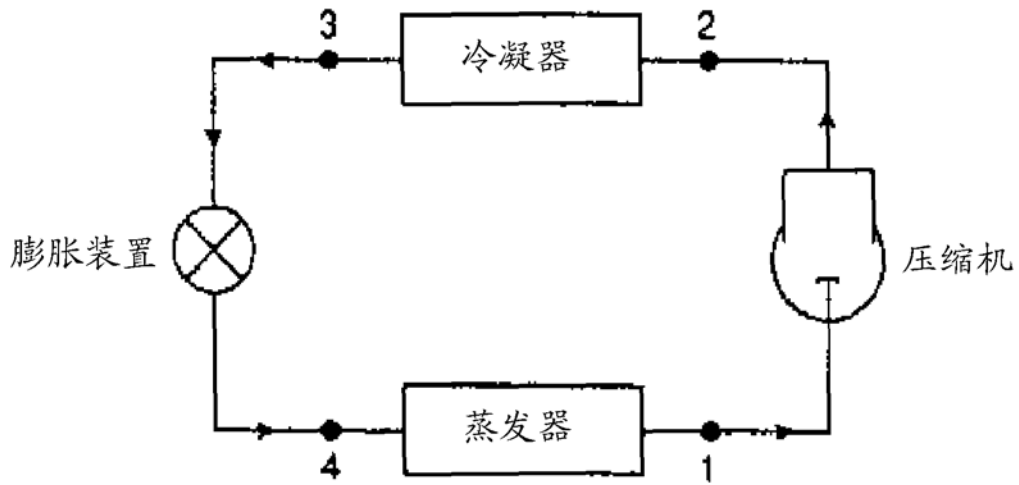


图 1

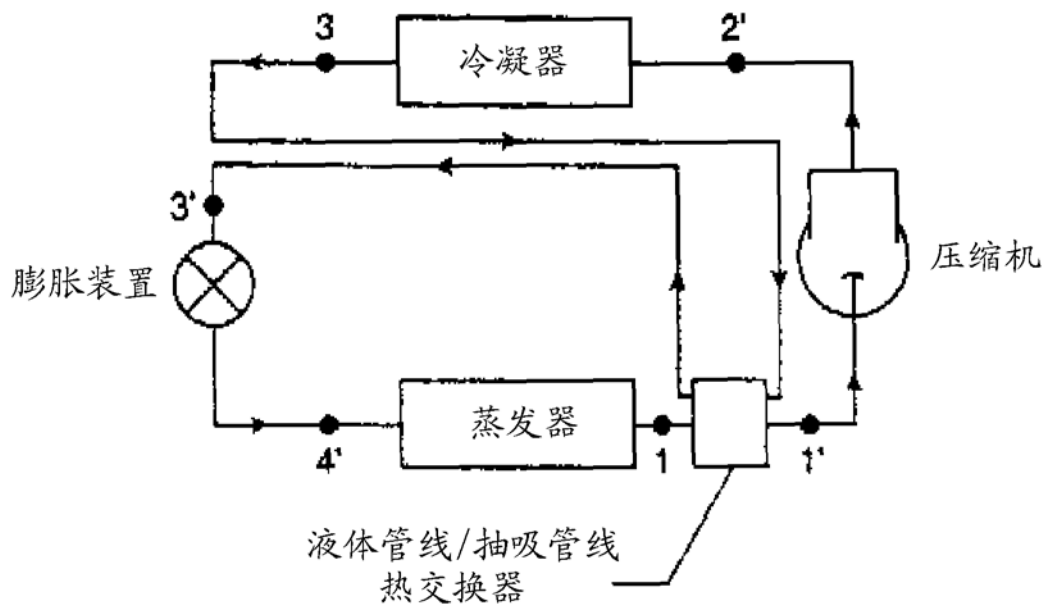


图 2