



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102482556 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 29

(21) 申请号 201080040351. 5

(22) 申请日 2010. 08. 20

(30) 优先权数据

0956249 2009. 09. 11 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2010/051747 2010. 08. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/030032 FR 2011. 03. 17

(73) 专利权人 阿克马法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 W. 拉彻德

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

C09K 3/30(2006. 01)

C09K 5/04(2006. 01)

C08J 9/14(2006. 01)

C11D 7/50(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102712837 A, 2012. 10. 03,

US 2008314073 A1, 2008. 12. 25,

WO 2008009923 A3, 2008. 03. 13,

CN 102215917 A, 2011. 10. 12,

WO 2008027555 A2, 2008. 03. 06,

US 2006243944 A1, 2006. 11. 02,

US 2008069177 A1, 2008. 03. 20,

审查员 刘娜

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

用于低容量制冷的三元组合物

(57) 摘要

本发明涉及含有 2,3,3,3- 四氟丙烯的组合物和其作为传热流体、膨胀剂、溶剂和气溶胶的用途。本发明特别涉及基本上含有 10-90 重量%的 2,3,3,3- 四氟丙烯、5-80 重量%的 HFC-134a 和 5-10 重量%的 HFC-32 的组合物。

1. 含有 10-45 重量%的 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯、50-80 重量%的 HFC-134a 和 5-10 重量%的 HFC-32 的组合物作为传热流体在具有以逆流模式运行的交换器的压缩制冷系统中的用途。

2. 权利要求 1 的用途, 特征在于所述组合物是稳定化的。

3. 权利要求 1-2 任一项的用途, 特征在于作为 HFC-134a 的替代物。

4. 权利要求 1-2 任一项的用途, 特征在于所述组合物还包括润滑剂。

5. 权利要求 3 的用途, 特征在于所述组合物还包括润滑剂。

用于低容量制冷的三元组合物

[0001] 本发明涉及含有 2,3,3,3- 四氟丙烯的组合物和其作为传热流体、发泡剂、溶剂和气溶胶的用途。

[0002] 在蒙特利尔提出了由消除大气臭氧层 (ODP : 臭氧损耗潜势) 的物质引起的问题, 在这里签署了强制减少氯氟烃 (CFC) 的生产和使用的协议。该协议已成为修正的主题, 其已要求取消 CFC 且已经将调整的控制延伸到包括氢氯氟烃 (HCFC) 的其它产品。

[0003] 制冷和空调工业已在取代这些制冷剂方面已经进行了大量的投资, 结果, 氢氟烃 (HFC) 已在市场上出售。

[0004] 用作发泡剂或溶剂的 (氢) 氯氟烃也已经用 HFC 替代。

[0005] 在汽车工业中, 许多国家出售的车辆用空调系统已从氯氟烃 (CFC-12) 制冷剂改变为氢氟烃 (1,1,1,2- 四氟乙烷 :HFC-134a) 制冷剂, 所述氢氟烃制冷剂对于臭氧层是较少损害的。然而, 从京都议定书设定的目标观点来看, HFC-134a (GWP = 1300) 被认为具有高的变暖潜势。流体对于温室效应的贡献通过标准即 GWP (全球变暖潜势) 量化, 其通过以二氧化碳作为参考值 1 指明变暖潜势。

[0006] 由于二氧化碳是无毒且不可燃的, 且具有非常低的 GWP, 因此已经提出将其作为用于空调系统的制冷剂替代 HFC-134a。但是, 二氧化碳的使用具有若干缺点, 特别是与其作为在现有装置和技术中的制冷剂使用的非常高的压力相关的缺点。

[0007] 文献 W02004/037913 公开了包括至少一种具有三个或四个碳原子的氟烯烃 (特别是五氟丙烯和四氟丙烯) 的组合物作为传热流体的用途, 所述组合物优选具有最高 150 的 GWP。

[0008] 文献 W0 2005/105947 教导了向四氟丙烯、优选 1,3,3,3- 四氟丙烯加入共发泡剂如二氟甲烷、五氟乙烷、四氟乙烷、二氟乙烷、七氟丙烷、六氟丙烷、五氟丙烷、五氟丁烷、水和二氧化碳。

[0009] 文献 W0 2006/094303 公开了下列二元组合物 :2,3,3,3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf) 与二氟甲烷 (HFC-32) ; 以及 2,3,3,3- 四氟丙烯与 1,1,1,2- 四氟乙烷 (HFC-134a)。

[0010] 在该文献中公开了包括 1,1,1,2,3- 五氟丙烯 (HF0-1225ye) 与二氟甲烷、2,3,3,3- 四氟丙烯和 HFC-134a 组合的四元混合物。但是, 1,1,1,2,3- 五氟丙烯是有毒的。

[0011] 在文献 W0 2006/094303 中还已经公开了包括 2,3,3,3- 四氟丙烯与碘代三氟甲烷 (CF_3I)、HFC-32 和 HFC-134a 组合的四元混合物。但是, CF_3I 具有非零的 ODP 并引起稳定性和腐蚀问题。

[0012] 申请人现在已开发 2,3,3,3- 四氟丙烯组合物, 其没有上面描述的缺点且具有零 ODP 和低于现有传热流体如 HFC-134a 的 GWP 两者。

[0013] 在本发明中用作传热流体的组合物具有与由 HFC-134a 给出的值相当的在压缩机出口的温度和压力水平的值。压缩比较低。这些组合物可以替代 HFC-134a, 而无需改变压缩机技术。

[0014] 在本发明中用作传热流体的所述组合物具有比 HFC-134a 的体积容量高的体积容量 (116% -133%)。由于这些性质, 这些组合物可使用较小的压缩机并具有相同的加热或

冷却能力。

[0015] 根据本发明的组合物特征在于它们基本上（主要，实质上，essentially）含有 10-90 重量%的 2,3,3,3- 四氟丙烯、5-80 重量%的 HFC-134a 和 5-10 重量%的 HFC-32。

[0016] 优选地，所述组合物基本上含有 10-45 重量%的 2,3,3,3- 四氟丙烯、50-80 重量%的 HFC-134a 和 5-10 重量%的 HFC-32。

[0017] 根据本发明的组合物可用作传热流体，优选在压缩系统中且所述压缩系统有利地具有以逆流模式或者具有逆流趋势的错流模式运行的换热器。它们特别适于每单位通过压缩机扫过的（swept）体积的低容量制冷的系统。

[0018] 在压缩系统中，在制冷剂和热源之间的热交换通过传热流体发生。这些传热流体是气态（在空调和直接膨胀制冷中的空气）、液体（在家用热泵中的水，乙醇酸化的（glycolated）水）或两相态。

[0019] 存在多种传输模式：

[0020] - 两种流体平行布置且以相同的方向行进：同向流动（反秩序的（antimethodical））模式；

[0021] - 两种流体平行布置但以相反方向行进：逆流（有秩序的（methodical））模式；

[0022] - 两种流体垂直地安置：错流模式。所述错流可具有同向流动或逆流趋势；

[0023] - 两种流体中的一种在较宽的管道中进行 U 型转弯，第二种流体穿过所述管道。该构造在一半长度可与同向流动换热器比较，且对于另一半可与逆流换热器比较：钉 - 头（pin-head）模式。

[0024] 根据本发明的组合物有利地用在固定空调和热泵中，优选作为 HFC-134a 的替代物。

[0025] 根据本发明的所述组合物可为稳定化的。稳定剂优选占相对于总的组合物的最多 5 重量%。

[0026] 作为稳定剂，可特别提及硝基甲烷；抗坏血酸；对苯二甲酸；唑如甲基苯并三唑或苯并三唑；酚类化合物如生育酚、对苯二酚、叔丁基对苯二酚或 2,6- 二叔丁基 -4- 甲基苯酚；环氧化物（烷基、任选地氟化或全氟化的，或烯基或芳族的）如正丁基缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚或丁基苯基缩水甘油醚；亚磷酸酯；磷酸酯；膦酸酯；硫醇和内酯。

[0027] 可在润滑剂如矿物油、烷基苯、聚亚烷基二醇和聚乙烯基醚的存在下，使用根据本发明的组合物作为传热剂。

[0028] 根据本发明的组合物还可用作发泡剂、气溶胶和溶剂。

[0029] 实验部分

[0030] 计算工具

[0031] 使用 RK-Soave 方程计算混合物的密度、焓、熵和液 / 汽平衡数据。使用该方程需要知道在被讨论的混合物中使用的纯物质的性质以及各二元混合物的相互作用系数。

[0032] 对于各纯物质需要的数据是：

[0033] 沸点、临界温度和临界压力、作为从沸点开始直到临界点的温度函数的压力的曲线、以及作为温度函数的饱和液体与饱和蒸汽密度。

[0034] HFC-32, HFC-134a：

[0035] 对于这些产品的数据公布在 ASHRAE Handbook 2005chapter 20 中且还使用 Refprop(由 NIST 开发的软件,用于计算制冷剂的性质)可获得。

[0036] HF0-1234yf :

[0037] 通过静态方法测量 HF0-1234yf 的温度 - 压力曲线的数据。使用由 Setaram 出售的 C80 热量计测量临界温度和临界压力。通过由巴黎的 Ecole des Mines 实验室开发的振动管密度计技术测量作为温度函数的在饱和下的密度。

[0038] 二元混合物的相互作用系数

[0039] RK-Soave 方程使用二元相互作用系数以表现在混合物中各产品的行为。所述系数作为实验液 / 汽平衡数据的函数计算。

[0040] 用于液 / 汽平衡测量的技术是静态池分析法 (static-cell analytical method)。平衡池包括蓝宝石管且装备有两个电磁ROLSITM 采样器。其浸在低温恒温器 (cryothermostat) 浴 (HUBER HS40) 中。具有以变速旋转的场驱动的磁力搅拌器用于加速达到平衡。通过使用热导计 (气体分析仪) (TCD) 的气相色谱法 (HP5890series II) 对样品进行分析。

[0041] HFC-32/HF0-1234yf, HFC-134a/HF0-1234yf :

[0042] 对于下列等温线: -10°C、30°C 和 70°C, 进行对 HFC-32/HF0-1234yf 二元混合物的液 / 汽平衡测量。

[0043] 对于下列等温线: 20°C, 进行对 HFC-134a/HF0-1234yf 二元混合物的液 / 汽平衡测量。

[0044] HFC-32/HF0-134a :

[0045] 对于 HFC-134a/HFC-32 二元混合物的液 / 汽平衡数据使用 Refprop 可获得。使用两个等温线 (-20°C 和 20°C) 和一个等压线 (30 巴) 计算该二元混合物的相互作用系数。

[0046] 压缩系统

[0047] 考虑装备有逆流冷凝器和蒸发器、螺杆式压缩机以及膨胀阀的压缩系统。

[0048] 所述系统以 15°C 的过热的和 5°C 的过冷运行。第二流体和制冷剂之间的最小温差认为是大约 5°C。

[0049] 压缩机的等熵效率取决于压缩比。根据下列方程计算该效率:

$$[0050] \quad \eta_{isen} = a - b(\tau - c)^2 - \frac{d}{\tau - e} \quad (1)$$

[0051] 对于螺杆式压缩机, 基于在“Handbook of air conditioning and refrigeration, page 11.52”中公布的标准数据计算等熵效率方程 (1) 中的常数 a、b、c、d 和 e。

[0052] % CAP 是由各产品提供的体积容量对 HFC-134a 的容量的百分比。

[0053] 性能系数 (COP) 定义为由系统提供的有用功率对向系统提供的功率或由系统消耗的功率。

[0054] Lorenz 性能系数 (COP_{Lorenz}) 是性能的参考系数。其是温度的函数且用于比较不同流体的 COP。

[0055] Lorenz 性能系数定义如下:

[0056] (温度 T 的单位是 K)

[0057]

$$T_{\text{平均}}^{\text{冷凝器}} = T_{\text{入口}}^{\text{冷凝器}} - T_{\text{出口}}^{\text{冷凝器}} \quad (2)$$

[0058]

$$T_{\text{平均}}^{\text{蒸发器}} = T_{\text{出口}}^{\text{蒸发器}} - T_{\text{入口}}^{\text{蒸发器}} \quad (3)$$

[0059] 在空调和制冷情况下的 Lorenz COP 为：

[0060]

$$COP_{\text{Lorenz}} = \frac{T_{\text{平均}}^{\text{蒸发器}}}{T_{\text{平均}}^{\text{冷凝器}} - T_{\text{平均}}^{\text{蒸发器}}} \quad (4)$$

[0061] 在加热情况下的 Lorenz COP 为：

[0062]

$$COP_{\text{Lorenz}} = \frac{T_{\text{平均}}^{\text{冷凝器}}}{T_{\text{平均}}^{\text{冷凝器}} - T_{\text{平均}}^{\text{蒸发器}}} \quad (5)$$

[0063] 对于各组合物,作为相应温度的函数计算 Lorenz 循环的性能系数。

[0064] % COP/COP_{Lorenz} 是系统的 COP 相对于相应 Lorenz 循环的 COP 之比。

[0065] 加热模式结果

[0066] 在加热模式中,压缩系统在 -5℃的制冷剂进入蒸发器的入口温度与 50℃的制冷剂进入冷凝器的入口温度之间运行。所述系统在 45℃提供热。

[0067] 在加热模式运行条件下,根据本发明的组合物的性能水平在表 1 中给出。用于各组合物的组分 (HFO-1234yf、HFC-32、HFC-134a) 的值以重量百分比给出。

[0068] 表 1

[0069]

			蒸发器出口温度(°C)	压缩机出口温度(°C)	冷凝器出口温度(°C)	蒸发器压力 (巴)	冷凝器压力 (巴)	比(w/w)	滑动	压缩机效率	%CAP	%COP/COP _{Lorenz}
HFC-134a			-5	81	50	2.4	13.2	5.4	0.00	75.9	100	63.3

[0070]

HFO-1234yf	HFC-32	HFC-134a										
50	10	40	-2	78	46	3.4	15.6	4.5	2.66	79.4	130	64.7
25	10	65	-2	82	47	3.3	15.4	4.7	2.55	78.7	128	65.0
10	10	80	-3	84	47	3.1	15.1	4.8	2.44	78.3	126	65.1

[0071] 冷却或空调模式结果

[0072] 在冷却模式中,压缩系统在 -5℃的制冷剂进入蒸发器的入口温度与 50℃的制冷

剂进入冷凝器的入口温度之间运行。所述系统在 0℃ 提供制冷。

[0073] 在冷却模式运行条件下,根据本发明的组合物的性能水平在表 2 中给出。用于各组合物的组分 (HFO-1234yf、HFC-32、HFC-134a) 的值以重量百分比给出。

[0074] 表 2

[0075]

			蒸发器出口温度(°C)	压缩机出口温度(°C)	冷凝器出口温度(°C)	蒸发器压力 (巴)	冷凝器压力 (巴)	比(w/w)	滑动	压缩机效率	%CAP	%COP/COP _{Lorenz}
HFC-134a			-5	81	50	2.4	13.2	5.4	0.00	75.9	100	54.1
HFO-1234yf	HFC-32	HFC-134a										
65	10	25	-2	76	45	3.5	15.5	4.4	2.87	79.7	133	55.8
50	10	40	-2	78	46	3.4	15.6	4.5	2.66	79.4	133	56.0
25	10	65	-2	82	47	3.3	15.4	4.7	2.55	78.7	132	56.5
15	5	80	-4	81	48	2.9	14.3	5.0	1.38	77.6	116	55.6
10	10	80	-3	84	47	3.1	15.1	4.8	2.44	78.3	130	56.7