



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013153587/04, 28.03.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.03.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
04.05.2011 FR 11.53801

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2015 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 20.03.2016 Бюл. № 8

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2011/023923 A1, 03.03.2011. US
2010/047189 A1, 25.02.2010. WO 2009/057475 A1,
07.05.2009. RU 2161642 C2, 10.01.2001.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 04.12.2013(86) Заявка РСТ:
FR 2012/050653 (28.03.2012)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/150391 (08.11.2012)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ГЕРЕН Софи (FR),
АББАС Лоран (US),
РАШЕ Виссам (FR)

(73) Патентообладатель(и):

АРКЕМА ФРАНС (FR)

(54) СОСТАВЫ ДЛЯ ПЕРЕНОСА ТЕПЛА, ОБЛАДАЮЩИЕ УЛУЧШЕННОЙ СМЕШИВАЕМОСТЬЮ
С ЖИДКОЙ СМАЗКОЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к составу для переноса тепла, содержащему 2,3,3,3-тетрафторпропилен, 1,1,1,2-тетрафторэтан и полиалкиленгликоль, в котором полиалкиленгликоль имеет вязкость от 1 до 1000 сСт при 40°C, и в котором 1,1,1,2-тетрафторэтан составляет от 5 до 15% масс. по отношению к сумме 1,1,1,2-тетрафторэтана и 2,3,3,3-тетрафторпропилена, присутствующих в составе. При этом полиалкиленгликоль определенной вязкости применяют в качестве жидкой смазки в контуре сжатия пара в сочетании с жидкостью для переноса тепла, содержащей 1,1,1,2-тетрафторэтана и 2,3,3,3-

тетрафторпропилена. Причем 1,1,1,2-тетрафторэтан применяют в определенном выше количестве для увеличения смешиваемости 2,3,3,3-тетрафторпропилена с жидкой смазкой. Также изобретение имеет отношение к способам нагрева или охлаждения среды, уменьшения воздействия на окружающую среду установки для переноса тепла посредством контура сжатия пара, содержащего жидкость для переноса тепла определенного выше состава. А также к набору для применения в установке для переноса тепла, включающей в себя контур для сжатия пара, содержащий жидкость для переноса тепла и

жидкую смазку. Технический результат - состав с увеличенной смешиваемостью жидкости для переноса тепла с жидкой смазкой и имеющий

значительно уменьшенный потенциал глобального потепления, 7 н. и 9 з.п., 1 ил., 1 пр.

R U 2 5 7 7 4 3 5 C 2

R U 2 5 7 7 4 3 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013153587/04, 28.03.2012**(24) Effective date for property rights:
28.03.2012

Priority:

(30) Convention priority:
04.05.2011 FR 11.53801(43) Application published: **10.08.2015** Bull. № 22(45) Date of publication: **20.03.2016** Bull. № 8(85) Commencement of national phase: **04.12.2013**(86) PCT application:
FR 2012/050653 (28.03.2012)(87) PCT publication:
WO 2012/150391 (08.11.2012)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "JURidicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**GEREN Sofi (FR),
ABBAS Loran (US),
RASHE Vissam (FR)**

(73) Proprietor(s):

ARKEMA FRANS (FR)(54) **COMPOSITIONS FOR HEAT TRANSFER, POSSESSING IMPROVED MIXABILITY WITH LIQUID LUBRICANT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the composition for heat transfer, which contains 2,3,3,3-tetrafluoropropylene, 1,1,1,2-tetrafluoroethane and polyalkyleneglycol, in which polyalkyleneglycol has the viscosity from 1 to 1000 cSt at 40°C, and in which 1,1,1,2-tetrafluoroethane constitutes from 5 to 15 wt % with respect to the sum of 1,1,1,2-tetrafluoroethane and 2,3,3,3-tetrafluoropropylene, present in the composition. Polyethyleneglycol of the specified viscosity is applied as a liquid lubricant in a steam compression circuit in a combination with a heat transfer fluid, containing 1,1,1,2-tetrafluoroethane and 2,3,3,3-tetrafluoropropylene. 1,1,1,2-tetrafluoroethane is applied in the upper said quantity to increase the mixability of

2,3,3,3-tetrafluoropropylene with a liquid lubricant. The invention also relates to the methods of heating or cooling a medium, reduction of impact on the environment of the installation for heat transfer by means of the steam compression circuit, containing the heat transfer fluid of the said composition, as well as to a set for the application in the heat transfer installation, including the steam compression circuit, containing the heat transfer fluid and liquid lubricant.

EFFECT: composition with the increased mixability of the heat transfer fluid with liquid lubricant and possessing considerably reduced global warming potential.

16 cl, 1 dwg, 1 ex

ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение касается составов для переноса тепла на основе 2,3,3,3-тетрафторпропилена, обладающих улучшенной смешиваемостью с жидкой смазкой.

ИЗВЕСТНЫЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

5 Жидкости на основе фторуглеродных соединений широко используют в системах переноса тепла при помощи сжатия пара, в частности, в устройствах для кондиционирования воздуха, тепловом насосе, для охлаждения или замораживания. Эти устройства совместно построены на термодинамическом цикле, включающем в себя испарение жидкости при низком давлении (в котором жидкость поглощает тепло);
10 сжатие испаренной жидкости до высокого давления; конденсацию испаренной жидкости в жидкость при высоком давлении (при которой жидкость выделяет тепло); и дросселирование жидкости с замыканием цикла.

Выбор жидкости для переноса тепла (которая может представлять собой индивидуальное соединение или смесь соединений) диктуется, с одной стороны,
15 термодинамическими характеристиками жидкости, и, с другой стороны, дополнительными ограничениями. Таким образом, особенно важным критерием является критерий воздействия рассматриваемой жидкости на окружающую среду. В частности, хлорсодержащие соединения (хлорфторуглероды и хлорфторуглеводороды) наносят ущерб, связанный с повреждением озонового слоя. Следовательно, им
20 предпочитают нехлорированные соединения, такие как фторуглеводороды, простые фторированные эфиры и фторолефины.

Другим экологическим ограничителем является потенциал глобального потепления (GWP). Таким образом, чрезвычайно важно разработать составы для переноса тепла, имеющие как можно меньший GWP и хорошие энергетические характеристики.

25 Кроме того, чтобы смазать подвижные детали компрессора (или компрессоров) системы сжатия пара в жидкость для переноса тепла, должна быть добавлена жидкая смазка. Смазка может быть, обычно, минеральной или синтетической.

Выбор жидкой смазки осуществляют в зависимости от типа компрессора и таким образом, чтобы она не взаимодействовала с собственно жидкостью для переноса тепла
30 и с другими соединениями, присутствующими в системе.

В некоторых системах переноса тепла (в частности, малого размера) жидкая смазка обычно циркулирует во всем контуре, при этом трубопровод сконструирован таким образом, чтобы смазка могла стекать под действием силы тяжести в компрессор. В других системах переноса тепла (в частности, большого размера) предусматривают
35 сепаратор смазки непосредственно после компрессора, а также устройство для регулирования уровня смазки, обеспечивающее возврат смазки в компрессор, или компрессоры. Даже когда сепаратор смазки присутствует, трубопровод системы также должен быть задуман таким образом, чтобы смазка могла возвращаться под действием силы тяжести в сепаратор смазки или в компрессор.

40 В документе WO 2004/037913 описаны составы на основе фторолефинов и, в частности, на основе тетрафторпропилена или пентафторпропилена. В примере 2 сообщается смешиваемость 1,2,3,3,3-пентафторпропилена (HFO-1225ue) с различными жидкими смазками, а также смешиваемость 1,2,3,3-тетрафторпропилена (HFO-1225ze) с различными жидкими смазками. В примере 3 сообщается о совместимости HFO-1234ze
45 3,3,3-трифторпропилена (HFO-1243zf) с различными жидкими смазками, типа полиалкиленгликоля.

В документе WO 2005/042663 особым образом интересуются смешиваемостью смесей фторолефинов и жидких смазок. Примеры, приведенные для этих смесей, по существу,

являются теми же самыми, что примеры документа WO 2004/037913.

В документе WO 2006/094303 описано большое число составов для переноса тепла, содержащих фторолефины и дополнительные соединения. Среди многочисленных упомянутых составов фигурируют смеси на основе 2,3,3,3-тетрафторпропилена (HFO-1234yf) и 1,1,1,2-тетрафторэтана (HFC-134a). Кроме того, документ в целом рекомендует комбинировать перечень многочисленных возможных охлаждающих смесей с перечнем жидких смазок.

Когда соединение или соединения для переноса тепла плохо смешиваются с жидкой смазкой, существует высокая вероятность захвата на уровне испарителя и невозврата в компрессор, что не позволяет системе корректно функционировать.

В этом отношении, существует также потребность в разработке составов для переноса тепла с низким GWP (и имеющих хорошие энергетические характеристики), в которых соединения для переноса тепла обладают хорошей смешиваемостью с жидкой смазкой.

В частности, HFO-1234yf представляет собой соединение для переноса тепла, особенно интересное благодаря, в частности, его низкому GWP и его хорошим энергетическим характеристикам. Зато его смешиваемость с некоторыми жидкими смазками является недостаточной и ограничивает его применение. Таким образом, желательно улучшить смешиваемость составов на основе HFO-1234yf с обычными жидкими смазками.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение касается, в первую очередь, состава, содержащего 2,3,3,3-тетрафторпропилен, 1,1,1,2-тетрафторэтан и полиалкиленгликоль.

Согласно одному способу осуществления, 2,3,3,3-тетрафторпропилен, 1,1,1,2-тетрафторэтан и полиалкиленгликоль составляют по меньшей мере 95%, предпочтительно, по меньшей мере 99%, более предпочтительно, по меньшей мере 99,9% состава.

Согласно одному способу осуществления, состав содержит от 1 до 99% полиалкиленгликоля, предпочтительно, от 5 до 50%, более предпочтительно, от 10 до 40%, и, идеально, от 15 до 35%.

Согласно одному способу осуществления, массовое соотношение между 2,3,3,3-тетрафторпропиленом и 1,1,1,2-тетрафторэтаном составляет от 1:99 до 99:1, предпочтительно, от 25:75 до 95:5, более предпочтительно, от 50:50 до 92:8, и, идеально, от 55:45 до 92:8.

Согласно одному способу осуществления, полиалкиленгликоль имеет вязкость от 1 до 1000 сантистокс при 40°C, предпочтительно, от 10 до 200 сантистокс при 40°C, более предпочтительно, от 20 до 100 сантистокс при 40°C и, идеально, от 40 до 50 сантистокс при 40°C.

Согласно одному способу осуществления, состав дополнительно содержит: одну или несколько добавок, выбранных среди соединений для переноса тепла, смазок, стабилизаторов, поверхностно-активных веществ, индикаторов, флуоресцирующих веществ, отдушек, солубилизирующих добавок и их смесей; предпочтительно, одну или несколько добавок, выбранных среди стабилизаторов, поверхностно-активных веществ, индикаторов, флуоресцирующих веществ, отдушек, солубилизирующих добавок и их смесей.

Изобретение касается также применения полиалкиленгликоля в качестве жидкой смазки в контуре сжатия пара в сочетании с жидкостью для переноса тепла, содержащей, предпочтительно, представляющей собой смесь 2,3,3,3-тетрафторпропилена и 1,1,1,2-тетрафторэтана.

Согласно одному способу осуществления, полиалкиленгликоль используют из расчета

от 1 до 99%, предпочтительно, от 5 до 50%, более предпочтительно, от 10 до 40% и, идеально, от 15 до 35% по отношению к сумме полиалкиленгликоля и жидкости для переноса тепла.

5 Согласно одному способу осуществления, массовое соотношение между 2,3,3,3-тетрафторпропиленом и 1,1,1,2-тетрафторэтаном в жидкости для переноса тепла составляет от 1:99 до 99:1, предпочтительно, от 25:75 до 95:5, более предпочтительно, от 50:50 до 92:8 и, идеально, от 55:45 до 92:8.

10 Согласно одному способу осуществления, массовое соотношение между 2,3,3,3-тетрафторпропиленом и 1,1,1,2-тетрафторэтаном в жидкости для переноса тепла составляет от 60:40 до 99,9:0,1, предпочтительно, от 68:32 до 99,1:0,1, более предпочтительно, от 68:32 до 95:5.

15 Согласно одному способу осуществления, полиалкиленгликоль имеет вязкость от 1 до 1000 сантистокс при 40°C, предпочтительно, от 10 до 200 сантистокс, более предпочтительно, от 20 до 100 сантистокс при 40°C и, идеально, от 40 до 50 сантистокс при 40°C.

Изобретение касается также установки для переноса тепла, имеющей в своем составе контур сжатия пара, содержащий состав для переноса тепла, который представляет собой состав, такой, как описанный выше.

20 Согласно одному способу осуществления, установка выбрана среди мобильных или стационарных установок для нагрева при помощи теплового насоса, кондиционирования воздуха, охлаждения, замораживания и осуществления циклов Ранкина (Rankine), в частности, среди автомобильных установок для кондиционирования воздуха.

Изобретение касается также способа нагрева или охлаждения жидкости или тела посредством контура сжатия пара, содержащего жидкость для переноса тепла, причем 25 указанный способ включает в себя последовательно испарение, по меньшей мере, частичное, жидкости для переноса тепла, сжатие жидкости для переноса тепла, конденсацию, по меньшей мере, частичную, жидкости для переноса тепла и расширение жидкости для переноса тепла, в котором жидкость для переноса тепла ассоциирована с жидкой смазкой с образованием состава для переноса тепла, при этом указанный 30 состав для переноса тепла представляет собой состав, такой, как описанный выше.

Изобретение касается также способа уменьшения воздействия на окружающую среду установки для переноса тепла, включающей в себя контур для сжатия пара, содержащий исходную жидкость для переноса тепла, при этом указанный способ содержит стадию 35 замещения исходной жидкости для переноса тепла в контуре сжатия пара конечной жидкостью для переноса тепла, причем конечная жидкость для переноса тепла имеет GWP (Global-warming potential) меньший, чем GWP исходной жидкости для переноса тепла, в котором конечная жидкость для переноса тепла ассоциирована с жидкой смазкой с образованием состава для переноса тепла, при этом указанный состав для переноса тепла представляет собой состав, такой, как описанный выше.

40 Изобретение касается также применения 1,1,1,2-тетрафторэтана для увеличения смешиваемости 2,3,3,3-тетрафторпропилена с жидкой смазкой.

Согласно одному способу осуществления, жидкая смазка представляет собой полиалкиленгликоль и, предпочтительно, имеет вязкость от 1 до 1000 сантистокс при 40°C, более предпочтительно, от 10 до 200 сантистокс при 40°C, особенно 45 предпочтительно, от 20 до 100 сантистокс при 40°C и, идеально, от 40 до 50 сантистокс при 40°C.

Согласно одному способу осуществления, 1,1,1,2-тетрафторэтан используют из расчета от 1 до 99%, предпочтительно, от 5 до 75%, более предпочтительно, от 8 до

50%, идеально, от 8 до 45% по отношению к сумме 1,1,1,2-тетрафторэтана и 2,3,3,3-тетрафторпропилена.

Изобретение касается также набора, содержащего:

- жидкость для переноса тепла, содержащую 2,3,3,3-тетрафторпропилен и 1,1,1,2-тетрафторэтан, с одной стороны;

- жидкую смазку, содержащую полиалкиленгликоль, с другой стороны;

для применения в установке для переноса тепла, включающей в себя контур для сжатия пара.

Настоящее изобретение дает возможность ответить потребностям, испытываемым в известном уровне техники. В частности, оно предлагает составы для переноса тепла с низким GWP, обладающие хорошими энергетическими характеристиками и в которых соединения, используемые для переноса тепла, обладают хорошей смешиваемостью с жидкой смазкой.

В частности, изобретение предлагает составы для переноса тепла на основе HFO-1234yf, обладающие улучшенной смешиваемостью с некоторыми жидкими смазками, такими, как полиалкиленгликоли.

Это достигается, смешивая HFO-1234yf, с HFC-134a. Таким образом, данные авторы изобретения констатируют, что HFC-134a улучшает характеристики смешиваемости HFO-1234yf с полиалкиленгликолями, помимо того, что позволяют достичь простой экстраполяцией характеристик смешиваемости HFO-1234yf, с одной стороны, и HFC-134a с другой стороны, с жидкой смазкой. Следовательно, имеет место синергический эффект между HFO-1234yf и HFC-134a с точки зрения смешиваемости с жидкой смазкой.

Смазки типа полиалкиленгликоля обладают хорошей смазывающей способностью, низкой температурой течения, хорошей текучестью при низкой температуре и хорошей совместимостью с эластомерами, обычно присутствующими в контуре сжатия пара. Кроме того, они являются относительно менее дорогими, чем другие жидкие смазки, и это касается смазок, применение которых действительно широко распространено в некоторых областях, в частности, в области кондиционирования воздуха в автомобилях. Таким образом, очень полезно улучшить смешиваемость HFO-1234yf с жидкой смазкой, типа полиалкиленгликоля, таким образом, чтобы иметь возможность использовать это соединение для переноса тепла в сочетании с этой жидко смазкой в более широком масштабе.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ФИГУР

Фиг.1 представляет собой график, изображающий смешиваемость различных смесей HFO-1234yf и HFC-134a с полиалкиленгликолевой смазкой ND8. Содержание HFC-134a по отношению к смеси HFO-1234yf и HFC-134a указано по абсциссе и изменяется от 0 до 100%, и температура, начиная с которой смесь перестает быть смешиваемой со смазкой, указана по ординате (в °C). Экспериментальные данные представлены черными кружками. Сокращения NM и M обозначают, соответственно, зону несмешиваемости и зону смешиваемости. Совокупность результатов получена с содержанием смазки ND8 17% по отношению к сумме трех соединений HFO-1234yf/HFC-134a и смазки ND8. Для большей детализации будут обращаться к примеру, следующему ниже.

ОПИСАНИЕ СПОСОБОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Теперь изобретение будет описано более детально и не ограничивающим образом в описании, следующем ниже.

Если не указано иное, в совокупности заявки указанные содержания соединений даны в массовых процентах.

Согласно настоящей заявке, потенциал глобального потепления (GWP) определяют

по отношению к диоксиду углерода и по отношению к периоду 100 лет, согласно способу, указанному в “The scientific assessment of ozone depletion, 2002, a report of World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project”.

5 Под термином «соединение для переноса тепла», соответственно «жидкость для переноса тепла» (или охлаждающая жидкость) подразумевают соединение, соответственно, жидкость, способную поглощать тепло, испаряясь при низкой температуре и низком давлении и выделять тепло, конденсируясь при высокой температуре и высоком давлении в контуре сжатия пара. Обычно, жидкость для переноса тепла может содержать одно, два или более трех соединений для переноса тепла.

10 Под термином «состав для переноса тепла» подразумевают состав, содержащий жидкость для переноса тепла и, возможно, одну или несколько добавок, которые не являются соединениями для переноса тепла для рассматриваемого применения.

Изобретение основано на применении двух соединений для переноса тепла, а именно, HFO-1234yf и HFC-134a, и жидкой смазки с получением состава для переноса тепла.
15 Состав для переноса тепла можно вводить в контур сжатия пара таким, как есть. Альтернативно, можно вводить в контур, по отдельности, с одной стороны, жидкость для переноса тепла (а именно, HFO-1234yf и HFC-134a) и, с другой стороны, жидкую смазку, в ту же самую точку или в другую. Можно также вводить индивидуальные соединения для переноса тепла (HFO-1234yf и HFC-134a) по отдельности.

20 Жидкая смазка представляет собой, предпочтительно, продукт, типа полиалкиленгликоля.

Обычно, полиалкиленгликолевая смазка, подходящая для применения в рамках изобретения, содержит от 5 до 50 повторяющихся оксиалкиленовых групп, каждая из которых содержит от 1 до 5 атомов углерода.

25 Полиалкиленгликоль может быть линейным или разветвленным. Он может представлять собой гомополимер или сополимер 2, 3 или большего числа групп, выбранных среди оксиэтиленовой, оксипропиленовой, оксибутиленовой, оксипентиленовой групп и комбинаций из этих групп.

Предпочтительные гликоли содержат по меньшей мере 50% оксипропиленовых групп. Полиалкиленгликоль с точки зрения изобретения может содержать в виде смеси полиалкиленгликоли различных формул.

Подходящие полиалкиленгликоли описаны в документе US 4971712. Другие подходящие полиалкиленгликоли представляют собой полиалкиленгликоли, имеющие на каждом конце гидроксильные группы, такие, как описанные в документе US 4755316.
35 Другие подходящие полиалкиленгликоли представляют собой полиалкиленгликоли, имеющие блокированную концевую гидроксильную группу. Гидроксильная группа может быть блокирована алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода (и содержащей, возможно, один или несколько гетероатомов, таких, как азот), или фторалкильной группой, содержащей гетероатомы, такие, как азот, или фторалкильной группой, такой, как описанная в документе US 4975212, или другими подобными группами.
40

Когда оба гидроксильных конца полиалкиленгликоля являются блокированными, можно использовать ту же самую концевую группу или комбинацию из двух разных групп.

45 Концевые гидроксильные группы могут быть также блокированы, образуя сложный эфир с карбоновой кислотой, так, как это описано в документе US 5008028. Карбоновая кислота также может быть фторированной.

Когда оба конца полиалкиленгликоля блокированы, один или другой может быть

сложным эфиром, или один конец может быть заблокирован сложным эфиром, а другой конец может быть свободным или может быть заблокирован одной из вышеупомянутых алкильных, гетероалкильных или фторалкильных групп.

Жидкие смазки типа полиалкиленгликоля, доступные в продаже, представляют собой, например, смазки Goodwrench от General Motors и MOPAR-56 от Daimler-Crysler. Другие подходящие смазки выпускаются фирмами Dow Chemical и Denso.

Вязкость жидкой смазки может составлять, например, от 1 до 1000 сантистокс при 40°C, предпочтительно, от 10 до 200 сантистокс при 40°C, более предпочтительно, от 20 до 100 сантистокс при 40°C, и, идеально, от 40 до 50 сантистокс при 40°C.

Вязкость определяют согласно степеням вязкости ISO по стандарту ASTM D2422.

Смазка, поставляемая в продажу фирмой Denso под названием ND8, имеющая вязкость 46 сантистокс, является особенно подходящей.

Содержание жидкой смазки, которое должно быть использовано в сочетании с жидкостью для переноса тепла, зависит, в основном, от типа применяемого устройства. В самом деле, общее количество жидкой смазки в устройстве зависит, главным образом, от типа компрессора, в то время как общее количество жидкости для переноса тепла в устройстве зависит, в основном, от теплообменников и трубопровода.

Обычно, содержание жидкой смазки в составе для переноса тепла, или, говоря другими словами, по отношению к суммарному количеству жидкой смазки и жидкости для переноса тепла составляет от 1 до 99%, предпочтительно, от 5 до 50%, например, от 10 до 40% или от 15 до 35%.

Согласно частному способу осуществления, используемая жидкая смазка состоит из полиалкиленгликоля, описанного выше, за исключением любого другого смазочного компонента.

Согласно альтернативному способу осуществления, в сочетании с полиалкиленгликолем используют другую жидкую смазку. Она может быть выбрана, в частности, среди масел минеральной природы, силиконовых масел, парафинов природного происхождения, нафтенных, синтетических парафинов, алкилбензолов, поли-альфа-олефинов, сложных эфиров многоатомных спиртов и/или простых поливиниловых эфиров. Сложные эфиры многоатомных спиртов и простые поливиниловые эфиры являются предпочтительными. Когда в сочетании с полиалкиленгликолем используют другую жидкую смазку, желательно, чтобы смешиваемость HFO-1234yf и/или HFC-134a с этой смазкой была бы больше соответствующей смешиваемости HFO-1234yf и/или HFC-134a с полиалкиленгликолем. Это так, в частности, по меньшей мере, для части смазок, типа сложного эфира многоатомного спирта или простого поливинилового эфира.

Соединения для переноса тепла, в основном используемые в рамках настоящего изобретения, представляют собой HFO-1234yf и HFC-134a.

Однако составы для переноса тепла согласно изобретению могут, возможно, содержать одно или несколько дополнительных соединений для переноса тепла, отличных от HFO-1234yf и HFC-134a. Эти соединения для переноса тепла могут быть выбраны, в частности, среди углеводородов, фторуглеводородов, простых эфиров, простых гидрофторэфиров и фторолефинов.

Согласно частным способам осуществления, жидкости для переноса тепла согласно изобретению могут представлять собой тройные составы (состоящие из трех соединений для переноса тепла) или четверные (состоящие из четырех соединений для переноса тепла) в сочетании с жидкой смазкой с образованием составов для переноса тепла согласно изобретению.

Однако бинарные жидкости для переноса тепла являются предпочтительными.

Под бинарной жидкостью подразумевают или жидкость, состоящую из смеси HFO-1234yf и HFC-134a; или жидкость, состоящую, по существу, из смеси HFO-1234yf и HFC-134a, но которая может содержать примеси из расчета не более 1%, предпочтительно, меньше 0,5%, более предпочтительно, меньше 0,1%, еще более предпочтительно, меньше 0,05% и особенно предпочтительно, меньше 0,01%.

Согласно частным способам осуществления, содержание HFO-1234yf в жидкости для переноса тепла может составлять: от 0,1 до 5%; или от 5 до 10%; или от 10 до 15%; или от 15 до 20%; или от 20 до 25%; или от 25 до 30%; или от 30 до 35%; или от 35 до 40%; или от 40 до 45%; или от 45 до 50%; или от 50 до 55%; или от 55 до 60%; или от 60 до 65%; или от 65 до 70%; или от 70 до 75%; или от 75 до 80%; или от 80 до 85%; или от 85 до 90%; или от 90 до 95%; или от 95 до 99,9%.

Согласно частным способам осуществления, содержание HFC-134a в жидкости для переноса тепла может составлять: от 0,1 до 5%; или от 5 до 10%; или от 10 до 15%; или от 15 до 20%; или от 20 до 25%; или от 25 до 30%; или от 30 до 35%; или от 35 до 40%; или от 40 до 45%; или от 45 до 50%; или от 50 до 55%; или от 55 до 60%; или от 60 до 65%; или от 65 до 70%; или от 70 до 75%; или от 75 до 80%; или от 80 до 85%; или от 85 до 90%; или от 90 до 95%; или от 95 до 99,9%.

Величины, приведенные в трех предыдущих абзацах, применяются к жидкости для переноса тепла без жидкой смазки, и неприменимы к составу для переноса тепла, который содержит жидкость для переноса тепла, жидкую смазку и, возможно, другие добавки.

Другие добавки, которые могут быть использованы в рамках изобретения, могут быть выбраны, в частности, среди стабилизаторов, поверхностно-активных веществ, индикаторов, флуоресцирующих веществ, отдушек и солюбилизирующих добавок.

Стабилизатор, или стабилизаторы, когда они присутствуют, составляют, предпочтительно, самое большее 5% масс. в составе для переноса тепла. Среди стабилизаторов можно, в частности, назвать нитрометан, аскорбиновую (кислоту, терефталевую кислоту, диазолы, такие как толутриазол или бензотриазол, фенольные соединения, такие как токоферол, гидрохинон, трет-бутилгидрохинон, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, эпоксиды (алкильные, возможно, фторалкильные, или перфторированные, или алкенильные или ароматические), такие как простой н-бутилглицидиловый эфир, простой гександиолдиглицидиловый эфир, простой аллилглицидиловый эфир, простой бутилфенилглицидиловый эфир, фосфиты, фосфонаты, тиолы и лактоны.

В качестве индикаторов (которые могут быть детектированы) можно назвать дейтерированные или недейтерированные фторуглеводороды, дейтерированные углеводороды, перфторуглеводороды, простые фторированные эфиры, бромсодержащие соединения, йодсодержащие соединения, спирты, альдегиды, кетоны, протоксид азота и комбинации этих соединений. Индикатор отличен от соединения или соединений для переноса тепла, образующих жидкость для переноса тепла.

В качестве солюбилизирующих добавок можно назвать углеводороды, простой диметиловый эфир, простые полиалкиленовые эфиры, амиды, кетоны, нитрилы, хлоруглероды, сложные эфиры, лактоны, простые ариловые эфиры, простые фторированные эфиры и 1,1,1-трифторалканы. Солюбилизирующая добавка отлична от соединения или соединений для переноса тепла, образующих жидкость для переноса тепла.

В качестве флуоресцирующих веществ можно назвать нафталимиды, перилены,

кумарины, антрацены, фенантрацены, ксантены, тиоксантены, нафтоксантены, флуоресцеины и производные и сочетания этих соединений.

В качестве отдушек можно назвать алкилакрилаты, аллилакрилаты, акриловые кислоты, сложные акриловые эфиры, простые алкиловые эфиры, сложные алкиловые эфиры, алкины, альдегиды, тиолы, простые тиоэфиры, дисульфиды, аллилизотиоцианаты, алкановые кислоты, норборнены, производные норборненов, циклогексен, гетероциклические ароматические соединения, аскаридол, о-метоксиметилфенол и сочетания этих соединений.

Способ переноса тепла согласно изобретению основан на применении устройства, включающего в себя контур сжатия пара, который содержит состав для переноса тепла (а именно, жидкость для переноса тепла и по меньшей мере одну жидкую смазку). Способ переноса тепла может представлять собой способ нагрева или охлаждения жидкости или вещества.

Контур сжатия пара содержит, по меньшей мере, испаритель, компрессор, конденсатор и диффузор, а также линии для транспортировки жидкости между этими элементами. Испаритель и конденсатор содержат теплообменник, позволяющий осуществлять теплообмен между жидкостью для переноса тепла и другой жидкостью или веществом.

В качестве компрессора можно использовать, в частности, одно- или многоступенчатый центробежный компрессор или центробежный мини-компрессор. Вращающиеся компрессоры, поршневые или винтовые также могут быть использованы. Компрессор может приводиться в действие электромотором, или газовой турбиной (например, питаемой выхлопными газами двигателя, для мобильных применений), или при помощи зубчатой передачи.

Устройство может включать в себя турбину для генерирования электричества (цикл Ранкина).

Устройство, возможно, может также содержать, по меньшей мере, один контур с жидким теплоносителем, используемый для передачи тепла (с изменением или без изменения состояния) между контуром с жидкостью для переноса тепла и нагреваемыми или охлаждаемыми жидкостью или веществом.

Устройство, возможно, может также содержать два контура сжатия пара (или больше), содержащие одинаковые или разные жидкости для переноса тепла. Например, контуры сжатия газа могут быть соединены между собой.

Контур сжатия пара работает согласно классическому циклу сжатия пара. Цикл включает в себя изменение состояния жидкости для переноса тепла из жидкой фазы (или двухфазной системы жидкость/пар) в паровую фазу при относительно низком давлении, затем сжатие жидкости в паровой фазе до относительно высокого давления, изменение состояния (конденсация) жидкости для переноса тепла из паровой фазы в жидкую фазу при относительно высоком давлении и уменьшение давления, чтобы вновь начать цикл.

В случае процесса охлаждения, тепло, происходящее из жидкости или вещества, которое охлаждают (непосредственно или косвенно, посредством жидкого теплоносителя), поглощается жидкостью для переноса тепла во время испарения этой последней, и это при относительно низкой температуре по отношению к окружающей среде. Процессы охлаждения включают в себя процессы кондиционирования воздуха (на подвижных устройствах, например, в автомобилях, или в стационарных условиях), охлаждения или замораживания, или процессы техники низких температур.

В случае процесса нагрева, тепло передается (непосредственно или косвенно,

посредством жидкого теплоносителя) от жидкости для переноса тепла, во время ее конденсации, жидкости или веществу, которое нагревают, и это при относительно высокой температуре по отношению к окружающей среде. Устройство, позволяющее осуществлять перенос тепла, называют в этом случае «тепловым насосом».

5 Для применения жидкостей для переноса тепла согласно изобретению можно использовать теплообменник любого типа и, в частности, теплообменники с совпадающими потоками или, предпочтительно, теплообменники с противотоком. Можно также использовать теплообменники с микроканалами.

Изобретение дает возможность, в частности, осуществлять процессы охлаждения при умеренной температуре, то есть в которых температура охлаждаемой жидкости
10 или охлаждаемого вещества составляет от -15°C до 15°C , предпочтительно, от -10°C до 10°C , более предпочтительно, от -5°C до 5°C (идеально, около 0°C).

Изобретение дает возможность также осуществлять процессы нагрева при умеренной температуре, то есть в которых температура нагреваемой жидкости или нагреваемого
15 вещества составляет от 30 до 80°C , предпочтительно, от 35 до 55°C , более предпочтительно, от 40 до 50°C (идеально, около 45°C).

В процессах «охлаждения или нагрева при умеренной температуре», указанных выше, температура жидкости для переноса тепла на входе в испаритель составляет, предпочтительно, от -20°C до 10°C , в частности, от -15°C до 5°C , более предпочтительно,
20 от -10°C до 0°C , например, около -5°C ; и температура начала конденсации жидкости для переноса тепла в конденсаторе составляет, предпочтительно, от 25°C до 90°C , в частности, от 30°C до 70°C , более предпочтительно, от 35°C до 55°C , например, около 50°C . Эти процессы могут представлять собой процессы охлаждения, кондиционирования воздуха или нагрева.

Изобретение позволяет также осуществлять процессы способов охлаждения при низкой температуре, то есть в которых температура охлаждаемой жидкости или охлаждаемого вещества составляет от -40°C до -10°C , предпочтительно, от -35°C до
25 -25°C , более предпочтительно, от -30°C до -20°C (идеально, около -25°C).

В процессах «охлаждения при низкой температуре», упомянутых выше, температура жидкости для переноса тепла на входе в испаритель составляет, предпочтительно, от
30 -45°C до -15°C , в частности, от -40°C до -20°C , более предпочтительно, от -35°C до -25°C , например, около -30°C ; и температура начала конденсации жидкости для переноса тепла в конденсаторе составляет, предпочтительно, от 25°C до 80°C , в частности, от 30°C до 60°C , более предпочтительно, от 35°C до 55°C , например, около 40°C .

35 Надо заметить, что добавление HFC-134a в жидкость для переноса тепла, состоящую из HFO-1234yf (или содержащую HFO-1234yf) улучшает смешиваемость жидкости для переноса тепла с жидкой смазкой, то есть увеличивает температуру порога появления зоны несмешиваемости (определяемой как температура, начиная с которой соединения, находящиеся в жидкой фазе, образуют эмульсию) и, следовательно, позволяет увеличить
40 возможности использования жидкости для переноса тепла, например, давая возможность применения при более высокой температуре конденсации.

Вообще, изобретение позволяет приступить к замене любой жидкости для переноса тепла во всех применениях, связанных с переносом тепла, например, при кондиционировании воздуха в автомобилях. Например, жидкости для переноса тепла
45 и составы для переноса тепла согласно изобретению могут служить для замены:

- 1,1,1,2-тетрафторэтана (R134a);
- 1,1-дифторэтана (R152a);
- 1,1,1,3,3-пентафторпропана (R245fa);

- смесей пentaфторэтана ((R125a), 1,1,1,2-тетрафторэтана (R134a) и изобутана (R600a), а именно, R422;

- хлордифторметана (R22);

5 - смеси 51,2% хлорпentaфторэтана (R115) и 48,8% хлордифторэтана (R22), а именно, R502;

- любого углеводорода;

- смеси 20% дифторметана (R32), 40% пentaфторэтана (R125) и 40% 1,1,1,2-тетрафторэтана (R134a), а именно, R407A;

10 - смеси 23% дифторметана (R32), 25% пentaфторэтана (R125) и 52% 1,1,1,2-тетрафторэтана (R134a), а именно, R407C;

- смеси 30% дифторметана (R32), 30% пentaфторэтана (R125) и 40% 1,1,1,2-тетрафторэтана (R134a), а именно, R407F;

- R1234yf (2,3,3,3-тетрафторпропилена);

- R1234ze (1,3,3,3-тетрафторпропилена).

15 ПРИМЕР

Следующий пример иллюстрирует изобретение, не ограничивая его.

В этом примере изучали смешиваемость HFO-1234yf, HFC-134a и их смесей с жидкой смазкой типа PAG ND8.

20 Автоклав помещали в прозрачный резервуар, питаемый термостатированной водяной баней или гликолированной водой соответственно температурам опыта, от -30°C до +80°C.

Для каждой испытываемой жидкости для переноса тепла (смесь HFO-1234yf и HFC-134a в заданных соотношениях), жидкость для переноса тепла вводили в автоклав.

Затем добавляли определенную первую порцию жидкой смазки и смесь перемешивали.

25 Увеличивали температуру внутри автоклава до получения эмульсии, сигнализирующей о несмешиваемости смеси. Затем смесь охлаждали, вводили в смесь дополнительное количество смазки и действовали повторно аналогичным образом.

Эта попытка позволяла получить для каждой данной жидкости для переноса тепла HFO-1234yf/HFC-134a кривую, дающую возможность визуализировать зону

30 несмешиваемости смеси со смазкой PAG в зависимости от температуры.

Взаимно, использование данных позволяло определить для данной концентрации жидкой смазки температуру порога несмешиваемости в зависимости от содержания HFC-134a в смеси HFO-1234yf/HFC-134a. Это то, что представлено на фиг.1 для количества жидкой смазки 17%.

35 Когда смесь не содержала HFC-134a, эмульсия появлялась при температуре 26°C. Когда, напротив, смесь не содержала HFO-1234yf, эмульсия появлялась при температуре 69°C. Это позволило провести теоретическую пунктирную линию, показывающую ожидаемую температуру появления эмульсии для смеси HFO-1234yf и HFC-134a, которая была получена с приданием весового коэффициента соответствующим температурам

40 смешиваемости.

Экспериментально, тем не менее, замечали, что зона смешиваемости была более значительной, чем теоретически ожидаемая зона. Это означало, что имеет место синергический эффект между HFO-1234yf и HFC-134a по отношению к смешиваемости с жидкой смазкой.

45 Подобный результат получали с количеством жидкой смазки 30%, например, вместо 17%. Наблюдали также, что добавление 20% HFC-134a к HFO-1234yf позволяло увеличить зону смешиваемости приблизительно на десяток градусов по отношению к ожидаемой величине.

Формула изобретения

1. Состав для переноса тепла, содержащий 2,3,3,3-тетрафторпропилен, 1,1,1,2-тетрафторэтан и полиалкиленгликоль, в котором полиалкиленгликоль имеет вязкость от 1 до 1000 сСт при 40°C, и в котором 1,1,1,2-тетрафторэтан составляет от 5 до 15% масс. по отношению к сумме 1,1,1,2-тетрафторэтана и 2,3,3,3-тетрафторпропилена, присутствующих в составе.

2. Состав для переноса тепла по п. 1, в котором 2,3,3,3-тетрафторпропилен, 1,1,1,2-тетрафторэтан и полиалкиленгликоль составляют по меньшей мере 95%, предпочтительно, по меньшей мере 99%, более предпочтительно, по меньшей мере 99,9% состава.

3. Состав для переноса тепла по п. 1 или 2, содержащий от 1 до 99% полиалкиленгликоля, предпочтительно, от 5 до 50%, более предпочтительно, от 10 до 40%, и, идеально, от 15 до 35%.

4. Состав для переноса тепла по п. 1 или 2, в котором полиалкиленгликоль имеет вязкость от 10 до 200 сСт при 40°C, предпочтительно, от 20 до 100 сСт при 40°C и, идеально, от 40 до 50 сСт при 40°C.

5. Состав для переноса тепла по п. 1 или 2, дополнительно содержащий: одну или несколько добавок, выбранных среди соединений для переноса тепла, смазок, стабилизаторов, поверхностно-активных веществ, индикаторов, флуоресцирующих веществ, отдушек, солюбилизующих добавок и их смесей; предпочтительно, одну или несколько добавок, выбранных среди стабилизаторов, поверхностно-активных веществ, индикаторов, флуоресцирующих веществ, отдушек, солюбилизующих добавок и их смесей.

6. Применение полиалкиленгликоля в качестве жидкой смазки в контуре сжатия пара в сочетании с жидкостью для переноса тепла, содержащей смесь 2,3,3,3-тетрафторпропилена и 1,1,1,2-тетрафторэтана, где полиалкиленгликоль имеет вязкость от 1 до 1000 сСт при 40°C, и где 1,1,1,2-тетрафторэтан составляет от 5 до 15% масс. по отношению к сумме 1,1,1,2-тетрафторэтана и 2,3,3,3-тетрафторпропилена, присутствующих в жидкости для переноса тепла.

7. Применение по п. 6, в котором полиалкиленгликоль используют из расчета от 1 до 99%, предпочтительно, от 5 до 50%, более предпочтительно, от 10 до 40% и, идеально, от 15 до 35% по отношению к сумме полиалкиленгликоля и жидкости для переноса тепла.

8. Применение по п. 6 или 7, в котором полиалкиленгликоль имеет вязкость от 10 до 200 сСт при 40°C, предпочтительно, от 20 до 100 сСт при 40°C и, идеально, от 40 до 50 сСт при 40°C.

9. Установка для переноса тепла, имеющая в своем составе контур сжатия пара, содержащий состав для переноса тепла, который представляет собой состав по одному из пп. 1-5.

10. Установка по п. 9, выбранная среди мобильных или стационарных установок для нагрева при помощи теплового насоса, кондиционирования воздуха, охлаждения, замораживания и осуществления циклов Ранкина (Rankine), в частности, автомобильных установок для кондиционирования воздуха.

11. Способ нагрева или охлаждения среды посредством контура сжатия пара, содержащего жидкость для переноса тепла, причем указанный способ включает в себя последовательно испарение, по меньшей мере, частичное, жидкости для переноса тепла, сжатие жидкости для переноса тепла, конденсацию, по меньшей мере, частичную,

жидкости для переноса тепла и расширение жидкости для переноса тепла, в котором жидкость для переноса тепла представляет собой состав по одному из пп. 1-5.

12. Способ уменьшения воздействия на окружающую среду установки для переноса тепла, включающей в себя контур для сжатия пара, содержащий исходную жидкость для переноса тепла, при этом указанный способ содержит стадию замещения исходной жидкости для переноса тепла в контуре сжатия пара конечной жидкостью для переноса тепла, причем конечная жидкость для переноса тепла имеет GWP (Global-warming potential) меньший, чем GWP исходной жидкости для переноса тепла, в котором конечная жидкость для переноса тепла представляет собой состав по одному из пп. 1-5.

13. Применение 1,1,1,2-тетрафторэтана для увеличения смешиваемости 2,3,3,3-тетрафторпропилена с жидкой смазкой, в котором жидкая смазка представляет собой полиалкиленгликоль, имеющий вязкость от 1 до 1000 сантистокс при 40°C, и в котором 1,1,1,2-тетрафторэтан добавлен в количестве от 5 до 15% масс. по отношению к сумме 1,1,1,2-тетрафторэтана и 2,3,3,3-тетрафторпропилена.

14. Применение по п. 13, в котором полиалкиленгликоль имеет вязкость от 10 до 200 сСт при 40°C, предпочтительно от 20 до 100 сСт при 40°C и, идеально, от 40 до 50 сСт при 40°C.

15. Набор, содержащий:

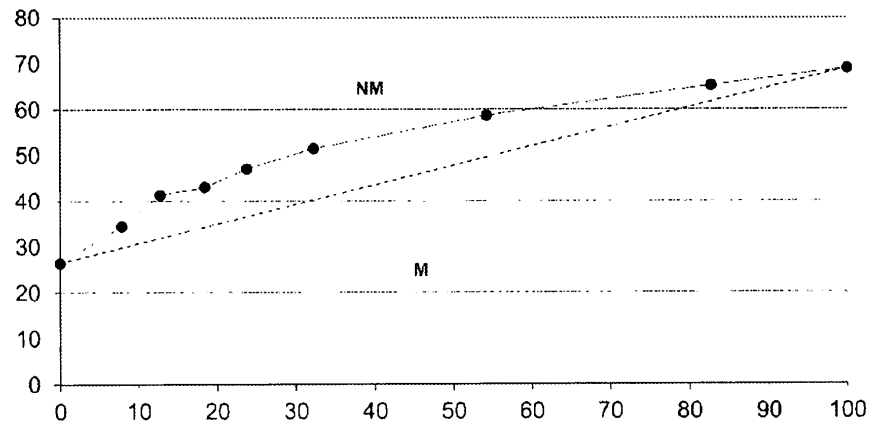
- жидкость для переноса тепла, содержащую 2,3,3,3-тетрафторпропилен и 1,1,1,2-тетрафторэтан, где 1,1,1,2-тетрафторэтан составляет от 5 до 15% масс. по отношению к сумме 1,1,1,2-тетрафторэтана и 2,3,3,3-тетрафторпропилена, присутствующих в жидкости для переноса тепла, и

- жидкую смазку, содержащую полиалкиленгликоль, имеющий вязкость от 1 до 1000 сантистокс при 40°C,

для применения в установке для переноса тепла, включающей в себя контур для сжатия пара.

16. Набор по п. 15, в котором полиалкиленгликоль имеет вязкость от 10 до 200 сСт при 40°C, предпочтительно, от 20 до 100 сСт при 40°C и, идеально, от 40 до 50 сСт при 40°C.

1 / 1



Фиг.1