



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102272259 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200980148418. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 12. 02

C09K 3/30 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 5/04 (2006. 01)

0821924. 8 2008. 12. 02 GB

C08J 9/14 (2006. 01)

0902144. 5 2009. 02. 10 GB

C11D 7/50 (2006. 01)

0906549. 1 2009. 04. 16 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 06. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2009/002805 2009. 12. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02010/064007 EN 2010. 06. 10

(71) 申请人 墨西哥化学阿玛科股份有限公司

地址 墨西哥墨西哥城

(72) 发明人 罗伯特·埃利奥特·洛

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 李翔

权利要求书 3 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

传热组合物

(57) 摘要

本发明提供一种传热组合物,其包含:基于所述组合物总重量的最少约 80 重量%的 R-1243zf 和最多 20 重量%的 R-32。

1. 一种传热组合物,其包含:基于所述组合物总重量的最少约 80 重量%的 R-1243zf 和最多 20 重量%的 R-32。
2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其包含:基于所述组合物总重量的约 80 ~ 约 99 重量%的 R-1243zf 和约 1 ~ 约 20 重量%的 R-32。
3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其包含:约 84 ~ 约 97 重量%的 R-1243zf 和约 3 ~ 约 16 重量%的 R-32。
4. 根据权利要求 2 所述的组合物,其包含:约 86 ~ 约 94 重量%的 R-1243zf 和约 6 ~ 约 14 重量%的 R-32。
5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的组合物,其基本上由 R-1243zf 和 R-32 组成。
6. 根据权利要求 5 所述的组合物,其包含约 95%的 R-1243zf 和约 5%的 R-32。
7. 根据权利要求 5 所述的组合物,其包含约 94%的 R-1243zf 和约 6%的 R-32。
8. 根据权利要求 5 所述的组合物,其包含约 90%的 R-1243zf 和约 10%的 R-32。
9. 根据权利要求 5 所述的组合物,其包含约 88%的 R-1243zf 和约 12%的 R-32。
10. 根据权利要求 5 所述的组合物,其包含约 86%的 R-1243zf 和约 14%的 R-32。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述组合物的 GWP 小于 3500,优选小于 2000。
12. 根据权利要求 11 所述的组合物,其中所述组合物的 GWP 小于 1000,优选小于 150。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中温度滑移小于约 15k,优选小于约 10k。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述组合物的体积制冷容量相对于其意图替代的现有制冷剂的偏差在约 15%以内,优选在约 10%以内。
15. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述组合物的可燃性低于单独的 R-1243zf。
16. 根据权利要求 15 所述的组合物,其中所述组合物与单独的 R-1243zf 相比具有:
 - (a) 较高的可燃极限;
 - (b) 较高的着火能量;和 / 或
 - (c) 较低的火焰速度。
17. 根据权利要求 15 或 16 所述的组合物,其为不可燃的。
18. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述组合物的循环效率相对于其意图替代的现有制冷剂的偏差在约 10%以内。
19. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述组合物的压缩机排出温度相对于其意图替代的现有制冷剂的偏差在约 15k 以内,优选在约 10k 以内。
20. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其还包含润滑剂。
21. 根据权利要求 20 所述的组合物,其中所述润滑剂选自:矿物油、硅油、多烷基苯 (PAB)、多元醇酯 (POE)、聚亚烷基二醇 (PAG)、聚亚烷基二醇酯 (PAG 酯)、聚乙烯醚 (PVE)、聚(α -烯烃)及其组合。
22. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其还包含稳定剂。
23. 根据权利要求 22 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 / 酯、酚化合物和环氧化物及其混合物。

24. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其还包含附加的阻燃剂。
25. 根据权利要求 24 所述的组合物,其中所述附加的阻燃剂选自三-(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、各种卤代芳族化合物、氧化锑、三水合铝、聚氯乙烯、氟化碘烃、氟化溴烃、三氟碘甲烷、全氟烷基胺、溴-氟烷基胺及其混合物。
26. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其为制冷剂组合物。
27. 一种传热装置,其包含根据权利要求 1~26 中任一项所述的组合物。
28. 根据权利要求 1~26 中任一项所述的组合物在传热装置中的用途。
29. 根据权利要求 27 或 28 所述的传热装置,其为制冷装置。
30. 根据权利要求 29 所述的传热装置,其选自:机动车空调系统、住宅用空调系统、商用空调系统、住宅用制冷器系统、住宅用冷冻器系统、商用制冷器系统、商用冷冻器系统、冷却器空调系统、冷却器制冷系统和商用或住宅用热泵系统。
31. 根据权利要求 29 或 30 所述的传热装置,其包括压缩机。
32. 一种发泡剂,其包含根据权利要求 1~26 中任一项所述的组合物。
33. 一种可发泡组合物,其包含一种或更多种能够形成泡沫的组分以及根据权利要求 1~26 中任一项所述的组合物,其中所述一种或更多种能够形成泡沫的组分选自聚氨酯、热塑性聚合物和树脂,例如聚苯乙烯和环氧树脂,及其混合物。
34. 一种泡沫,其可由根据权利要求 33 所述的可发泡组合物获得。
35. 根据权利要求 34 所述的泡沫,其包含:根据权利要求 1~26 中任一项所述的组合物。
36. 一种可喷射组合物,其包含:待喷射的材料和推进剂,所述推进剂包含根据权利要求 1~26 中任一项所述的组合物。
37. 一种冷却制品的方法,其包括:使根据权利要求 1~26 中任一项所述的组合物冷凝,然后使所述组合物在待冷却制品附近蒸发。
38. 一种加热制品的方法,其包括:使根据权利要求 1~26 中任一项所述的组合物在待加热制品附近冷凝,然后使所述组合物蒸发。
39. 一种从生物质中提取物质的方法,其包括:使生物质与包含根据权利要求 1~26 中任一项所述组合物的溶剂接触,以及将所述物质与所述溶剂分离。
40. 一种清洁制品的方法,其包括:使所述制品与包含根据权利要求 1~26 中任一项所述组合物的溶剂接触。
41. 一种从水溶液中提取材料的方法,其包括:使所述水溶液与包含根据权利要求 1~26 中任一项所述组合物的溶剂接触,以及将所述材料与所述溶剂分离。
42. 一种从颗粒状固体基质中提取材料的方法,其包括:使所述颗粒状固体基质与包含根据权利要求 1~26 中任一项所述组合物的溶剂接触,以及将所述材料与所述溶剂分离。
43. 一种机械发电装置,其包含根据权利要求 1~26 中任一项所述的组合物。
44. 根据权利要求 43 所述的机械发电装置,其适于采用兰金循环或其变型由热产生功。
45. 一种改装传热装置的方法,其包括以下步骤:移出现有传热流体,以及引入根据权

利要求 1 ~ 26 中任一项所述的组合物。

46. 根据权利要求 45 所述的方法,其中所述传热装置为制冷装置。

47. 根据权利要求 46 所述的方法,其中所述传热装置为空调系统。

48. 一种降低由于操作包含现有化合物或组合物的产品而导致的环境影响的方法,所述方法包括:用根据权利要求 1 ~ 26 中任一项所述的组合物至少部分替代所述现有化合物或组合物。

49. 一种产生温室气体排放配额的方法,其包括:(i) 用根据权利要求 1 ~ 26 中任一项所述的组合物替代现有化合物或组合物,其中根据权利要求 1 ~ 26 中任一项所述的组合物的 GWP 低于所述现有化合物或组合物;和(ii) 获得所述替代步骤的温室气体排放配额。

50. 根据权利要求 49 所述的方法,其中使用本发明的组合物导致比使用所述现有化合物或组合物获得的低的总等效温升冲击,和/或低的生命周期碳产生。

51. 根据权利要求 49 或 50 所述的方法,其在来自空调、制冷、传热、发泡剂、气溶胶或可喷射推进剂、气态电介质、冷冻手术、兽医程序、牙科程序、灭火、火焰抑制、溶剂、清洁剂、气喇叭、弹丸枪、局部麻醉剂和膨胀应用领域的产品上实施。

52. 根据权利要求 48 或 51 所述的方法,其中所述产品选自:传热装置、发泡剂、可发泡组合物、可喷射组合物、溶剂或机械发电装置。

53. 根据权利要求 52 所述的方法,其中所述产品为传热装置。

54. 根据权利要求 48 ~ 53 中任一项所述的方法,其中所述现有化合物或组合物为传热组合物。

55. 根据权利要求 54 所述的方法,其中所述传热组合物为选自 R-22、R-410A、R-407A、R-407B、R-407C、R507 和 R-404a 的制冷剂。

56. 根据权利要求 54 所述的方法,其中所述传热组合物为选自 R-134a、R-1234yf 和 R-152a 的制冷剂。

57. 基本上如前所述的任选参考实施例的任何新型传热组合物。

传热组合物

[0001] 本发明涉及传热组合物,特别涉及可适合替代现有制冷剂例如 R-134a、R-152a、R-1234yf、R-22、R-410A、R-407A、R-407B、R-407C、R507 和 R-404a 的传热组合物。

[0002] 在本说明书中对之前公开的文献或任何背景知识的列举或论述不应被视为承认该文献或背景知识是现有技术的一部分或是公知常识。

[0003] 机械制冷系统和相关传热装置例如热泵和空调系统是公知的。在这类系统中,制冷剂流体在低压下蒸发,从周围区域带走热。然后将所得蒸气压缩并传输至冷凝器,所得蒸气在该处冷凝并将热释放至第二区域,冷凝液通过膨胀阀返回至蒸发器,如此完成循环。压缩蒸气和泵送液体需要的机械能量由例如电动机或内燃机提供。

[0004] 制冷剂除具有适合的沸点和高的蒸发潜热之外,其优选性能包括低毒性、不可燃性、无腐蚀性、高稳定性和不具有令人讨厌的气味。其它的期望性能为:易于在低于 25 巴的压力下压缩、压缩时低的排出温度、高的制冷容量、高效率(高的性能系数)和在要求的蒸发温度下超过 1 巴的蒸发器压力。

[0005] 二氯二氟甲烷(制冷剂 R-12)具有适合的性能组合并且是多年来最广泛使用的制冷剂。由于对完全和部分卤化的氯氟碳使保护地球的臭氧层受损的国际关注,所以存在对它们的制造和使用应受到严格限制并最后完全淘汰的一般协议。二氯二氟甲烷的应用在 20 世纪 90 年代逐步淘汰。

[0006] 一氯二氟甲烷(R-22)由于其较低的臭氧耗竭潜能所以被引入来替代 R-12。随后关注到 R-22 为潜在的温室气体,所以其应用也正在逐步淘汰。

[0007] 虽然本发明涉及的传热装置的类型是基本上封闭的系统,但是由于在设备的操作期间或在维护程序期间的渗漏,所以可发生制冷剂损失至大气中。因此,用臭氧耗竭潜能为零的材料替代完全和部分卤化的氯氟碳制冷剂非常重要。

[0008] 除可能耗竭臭氧之外,已经表明大气中显著浓度的卤化碳制冷剂可促进全球变暖(所谓的温室效应)。因此,期望使用由于能够与其它大气成分例如羟基反应或由于易于通过光解过程降解,而具有相对短的大气寿命的制冷剂。

[0009] 已经引入 R-410A 和 R-407(包括 R-407A、R-407B 和 R-407C)作为 R-22 的替代制冷剂。然而,R-22、R-410A 和 R-407 均具有高的全球变暖潜能(GWP,亦称温室变暖潜能)。

[0010] 引入 1,1,1,2-四氟乙烷(制冷剂 R-134a)作为 R-12 的替代制冷剂。然而,尽管臭氧耗竭潜能低,但是 R-134a 的 GWP 为 1300。期望找到 GWP 较低的 R-134a 的替代品。

[0011] R-152a(1,1-二氟乙烷)已经确定作为 R-134a 的替代品。其比 R-134a 稍微有效并且温室变暖潜能为 120。然而,认定 R-152a 的可燃性过高,例如不能安全地用于机动车空调系统中。特别是认为其在空气中的可燃下限过低,其火焰速度过高,其着火能量过低。

[0012] 由此需要提供具有改善性能例如低可燃性的替代制冷剂。氟碳化合物燃烧化学是复杂的并且不可预知。将不可燃的氟碳化合物与可燃的氟碳化合物混合并非总是能够降低流体的可燃性。例如,本发明人已经发现:如果将不可燃的 R-134a 与可燃的 R-152a 混合,则混合物的可燃下限相对于纯的 R-152a 可降低(即混合物可比纯的 R-152a 更可燃)。如果考虑三元或四元的组合物,则情况变得更复杂和更加不可预知。

[0013] 还需要提供改动很小或者无需改动即可用于现有装置例如制冷装置中的替代制冷剂。

[0014] 已经确定 R-1234yf (2,3,3,3- 四氟丙烯) 作为候选的替代制冷剂在某些应用中特别是机动车空调或热泵应用中替代 R-134a。其 GWP 为约 4。R-1234yf 是可燃的,但是其可燃性特征对于包括机动车空调或热泵在内的某些应用通常被认为是可接受的。特别是其可燃下限、着火能量和火焰速度均显著低于 R-152a。

[0015] 操作空调或制冷系统的环境影响,就温室气体排放而言,应考虑不仅参考制冷剂的所谓的“直接”GWP,而且参考所谓的“间接”排放,意即由于操作所述系统导致的对电或燃料的消耗引起的那些二氧化碳排放。已经提出了该总 GWP 影响的几种度量,包括称为总等效温升冲击 (TEWI) 分析或生命周期碳产生 (LCCP) 分析的那些。这两种度量包括评估制冷剂 GWP 和能量效率对总变暖影响的作用。

[0016] 已经发现 R-1234yf 的能量效率和制冷容量显著低于 R-134a,并且此外已经发现所述流体在系统管路和换热器中显示出增加的压降。其一个结果是使用 R-1234yf 并实现相当于 R-134a 的能量效率和冷却性能,需要增加设备复杂性和增加管路尺寸,导致与设备相关的间接排放的增加。此外,认为 R-1234yf 的制备比 R-134a 复杂并且其原料的使用(氟化和氯化)效率低于 R-134a。所以用 R-1234yf 替代 R-134a 会比 R-134a 消耗更多原料和产生更多温室气体的间接排放。

[0017] R-1243zf 为低可燃性制冷剂并具有相对低的 GWP。R-1243zf (亦称为 HFC1243zf) 为 3,3,3- 三氟丙烯 ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$)。其沸点、临界温度及其它性能使得其有潜力替代较高 GWP 的制冷剂例如 R-134a、R-410A 和 R-407。然而,R-1243zf 的性能使得其无法作为现有制冷剂例如 R-134a、R-410A 和 R-407 的理想的直接替代品。特别地,其容量过低,这表明具有固定压缩机排量并设计用于现有制冷剂的制冷机或空调系统当充有 R-1243zf 并控制至相同操作温度时,传递的冷量会较少。除了其可燃性之外,这个不足也影响其单独使用时作为现有制冷剂替代品的适用性。

[0018] 设计用于 R-134a 的某些现有技术可能甚至不能接受某些传热组合物降低的可燃性 (GWP 小于 150 的任何组合物被认为在某种程度上是可燃的)。

[0019] 本发明人已使用 ASHRAE 标准 34 方法在 60°C 下在 12 升烧瓶中确定 R-1243zf 和 R-134a 以及 R-1234yf 和 R-134a 的二元混合物的限制性不可燃组合物。发现 48% / 52% (基于重量) R-134a/R-1234yf 混合物为不可燃的,79% / 21% (基于重量) 的 R-134a/R-1243zf 混合物为不可燃的。R-1234yf 混合物的 GWP (625) 低于等同的不可燃的 R-1243zf 混合物并且还显示出稍高的容量。然而,其压降特征和循环能量效率劣于 R-1243zf 混合物。期望尝试改进这些效果。

[0020] 因此本发明的一个首要目的是提供一种传热组合物,其本身可用作或适合用作现有制冷惯用品 (usage) 的替代品,其应具有降低的 GWP,然而其容量和能量效率 (可便利地表示为“性能系数”) 相对于例如使用现有制冷剂 (例如 R-134a、R-152a、R-1234yf、R-22、R-410A、R-407A、R-407B、R-407C、R507 和 R-404a) 获得的那些值的偏差理想地在 20% 以内,相对于这些值的偏差优选在 10% 或更小 (例如约 5%) 以内。本领域已知,流体之间该量级的差值通常可通过重新设计设备和系统操作特征来解决而无需承担显著的成本差异。组合物也应理想地具有降低的毒性和可接受的可燃性。

[0021] 本发明通过提供一种传热组合物解决了上述不足,所述传热组合物包含:基于组合物总重量的最少约 80 重量%的 R-1243zf 和最多 20 重量%的 R-32。这些组合物在本文中称为本发明的组合物。

[0022] 有利地,这些组合物包含:基于组合物总重量的约 80 ~ 约 99 重量%、优选约 84 ~ 约 97 重量%、或约 86 ~ 约 94 重量%的 R-1243zf,以及约 1 ~ 约 20 重量%、优选约 3 ~ 16 重量%、或约 6 ~ 约 14 重量%的 R-32。

[0023] 本发明的组合物可以基本上不包含其它组分。换言之,这些(二元)组合物基本上由 R-32 和 R-1243zf 以规定量组成,或由 R-32 和 R-1243zf 以规定量组成。

[0024] 二元组合物的实例包括:包含约 6/94 重量%、5/95 重量%、10/90 重量%、12/88 重量%或 14/86 重量%的 R-32/R-1243zf 的那些。所述 6/94 组合物提供例如与 R-134a 非常接近的匹配的性能系数。所述 10/90 组合物显示出例如与 R-134a 相比改进的制冷容量,温度滑移小于 1.5K。所述 14/86 组合物显示出例如有利的高制冷容量和低 GWP(小于 100)的组合。

[0025] 本文所述的全部化学品均为市售的。例如,含氟化合物可从 Apollo Scientific(UK) 获得。

[0026] 本发明的组合物的臭氧耗竭潜能为零。

[0027] 出乎意料地,已经发现本发明的组合物可提供用于空调以及低温和中温制冷系统的可接受的性能作为现有制冷剂例如 R-22、R-410A、R-407A、R-407B、R-407C、R507 和 R-404a 的替代品,同时降低 GWP 而不会导致高的可燃性危险。

[0028] 除非另有说明,否则本文所用的“低温制冷”表示蒸发温度为约 -40 ~ 约 -80°C 的制冷。“中温制冷”表示蒸发温度为约 -15 ~ 约 -40°C 的制冷。

[0029] 除非另有说明,否则本文用 IPCC(联合国气候变化政府间专家委员会)TAR(第三次评估报告)的 GWP 值。R-1243zf 的 GWP 已经认定为 4,这与已知的大气反应速率数据相符并与 R-1234yf 和 R-1225ye(1,2,3,3,3-五氟丙-1-烯)类似。

[0030] 在此基础上选定的现有制冷剂混合物的 GWP 如下:

[0031]

R-407A 1990

R-407B 2695

R-407C 1653

[0032]

R-404A 3784

R507 3850

[0033] 在一个实施方案中,本发明组合物的 GWP 小于 R-22、R-410A、R-407A、R-407B、R-407C、R507 或 R-404a 的 GWP。合适地,本发明组合物的 GWP 小于约 3500、3000、2500 或 2000。例如,所述 GWP 可小于 2500、2400、2300、2200、2100、2000、1900、1800、1700、1600 或 1500。

[0034] 优选地,本发明的组合物(例如适合用于替代 R-134a、R-1234yf 或 R-152a 的那

些制冷剂)的 GWP 小于 1300,优选小于 1000,更优选小于 500、400、300 或 200,尤其是小于 150 或 100,甚至在某些情况下小于 50。

[0035] 有利地,当与组合物的各个可燃的组分(例如 R-1243zf)相比时,所述组合物具有降低的可燃性危险。一方面,与单独的 R-1243zf 相比,所述组合物具有(a)较高的可燃下限;(b)较高的着火能量;或(c)较低的火焰速度中的一个或多个。在一个优选实施方案中,本发明的组合物为不可燃的。

[0036] 可燃性可根据 ASHRAE Standard 34 结合 ASTM Standard E-681,采用根据 2004 年的附录 34p 的试验方法来确定。

[0037] 在某些应用中,所述制剂可能不必通过 ASHRAE 34 方法分类为不可燃的;可以开发在空气中的可燃极限充分降低以使得它们安全用于应用的流体,例如只要理论上不能通过制冷设备装料泄漏到周围环境中而产生可燃混合物即可。我们发现向可燃制冷剂 R-1243zf 添加其它制冷剂的效果是以此方式改变混合物在空气中的可燃性。

[0038] 可认作非共沸混合物在恒压下的泡点和露点温度之间差值的温度滑移为制冷剂的特征;如果期望用混合物替代流体,则经常优选在替代流体中具有类似的或降低的滑移。在一个实施方案中,本发明的组合物为非共沸的。

[0039] 适宜地,本发明的组合物(在蒸发器中)的温度滑移小于约 15K,例如小于约 10K 或 5K。

[0040] 有利地,本发明的组合物的体积制冷容量相对于其替代的现有制冷剂流体的偏差在约 15%以内,优选在约 10%以内或甚至在约 5%以内。

[0041] 在一个实施方案中,本发明组合物的循环效率(性能系数)相对于其替代的现有制冷剂流体的偏差在约 10%以内,优选在约 5%以内或甚至优于其替代的现有制冷剂流体。

[0042] 适宜地,本发明组合物的压缩机排出温度相对于其替代的现有制冷剂流体的偏差在约 15K 以内,优选在约 10K 以内,或甚至在约 5K 以内(例如,在 R-407B/R-404A/R-507 的情况下)。

[0043] 除非另有说明,否则如本文所用的,本文(包括权利要求书中)的组合物中所述的全部%量为基于组合物总重量的重量比。

[0044] 根据本发明的组合物适宜地基本上不包含(例如 0.5%或更小,优选 0.1%或更小)R-1225(五氟丙烯),适宜地基本上不包含 R-1225ye(1,2,3,3,3-五氟丙烯)或 R-1225zc(1,1,3,3,3-五氟丙烯),这些化合物可能具有毒性相关问题。

[0045] 在另外的方面,本发明组合物不包含任何 R-1234yf 和/或 R-134a 和/或 R-161 和/或 R-125 和/或 R-744。

[0046] 本发明组合物的能量效率在等同条件下优选为 R-134a 的至少 95%(优选至少 98%),同时具有 R-134a 值的降低或等同的压降特征和 95%或更高的冷却能力。所述组合物还有利地具有比单独的 R-1234yf 更好的能量效率和压降特征。

[0047] 本发明的传热组合物适用于现有设备设计,并与目前和认可的 HFC 制冷剂一起使用的各种润滑剂相容。它们可任选地通过使用适合的添加剂来稳定或与矿物油相容。

[0048] 优选地,当本发明组合物用于传热设备时,其与润滑剂组合。

[0049] 适宜地,所述润滑剂选自矿物油、硅油、多烷基苯(PAB)、多元醇酯(POE)、聚亚烷

基二醇 (PAG)、聚亚烷基二醇酯 (PAG 酯)、聚乙烯醚 (PVE)、聚 (α -烯烃) 及其组合。

[0050] 有利地,所述润滑剂还包含稳定剂。

[0051] 优选地,所述稳定剂选自基于二烯的化合物、磷酸盐 / 酯、酚化合物和环氧化物及其混合物。

[0052] 适宜地,所述制冷剂组合物还包含附加的阻燃剂。

[0053] 有利地,所述附加的阻燃剂选自三-(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、各种卤代芳族化合物、氧化锑、三水合铝、聚氯乙烯、氟化碘烃、氟化溴烃、三氟碘甲烷、全氟烷基胺、溴-氟烷基胺及其混合物。

[0054] 优选地,所述传热组合物为制冷剂组合物。

[0055] 优选地,所述传热装置为制冷装置。

[0056] 适宜地,所述传热装置选自:机动车空调系统、住宅用空调系统、商用空调系统、住宅用制冷器系统、住宅用冷冻器系统、商用制冷器系统、商用冷冻器系统、冷却器空调系统、冷却器制冷系统和商用或住宅用热泵系统。优选地,所述传热装置为制冷装置或空调系统。

[0057] 有利地,传热装置包括离心类型的压缩机。

[0058] 本发明还提供本发明的组合物用于本文所述传热装置中的用途。

[0059] 根据本发明的另一方面,提供一种包含本发明组合物的发泡剂。

[0060] 根据本发明的又一方面,提供一种包含一种或更多种能够形成泡沫的组分以及本发明组合物的可发泡组合物。

[0061] 优选地,所述一种或更多种能够形成泡沫的组分选自聚氨酯、热塑性聚合物和树脂,例如聚苯乙烯和环氧树脂。

[0062] 根据本发明的另一方面,提供一种可由本发明的可发泡组合物获得的泡沫。

[0063] 优选地,所述泡沫包含本发明的组合物。

[0064] 根据本发明的又一方面,提供一种包含待喷射材料和含有本发明组合物的推进剂的可喷射组合物。

[0065] 根据本发明的另一方面,提供一种冷却制品的方法,其包括:使本发明的组合物冷凝,然后使所述组合物在待冷却制品附近蒸发。

[0066] 根据本发明的另一方面,提供一种加热制品的方法,其包括:使本发明的组合物在待加热制品附近冷凝,然后使所述组合物蒸发。

[0067] 根据本发明的另一方面,提供一种从生物质中提取物质的方法,其包括:使生物质与包含本发明组合物的溶剂接触,并将所述物质与溶剂分离。

[0068] 根据本发明的另一方面,提供一种清洁制品的方法,其包括:使制品与包含本发明组合物的溶剂接触。

[0069] 根据本发明的另一方面,提供一种从水溶液中提取材料的方法,其包括:使水溶液与包含本发明组合物的溶剂接触,并将所述材料与溶剂分离。

[0070] 根据本发明的另一方面,提供一种从颗粒状固体基质中提取材料的方法,其包括:使颗粒状固体基质与包含本发明组合物的溶剂接触,并将所述材料与溶剂分离。

[0071] 根据本发明的另一方面,提供一种包含本发明组合物的机械发电装置。

[0072] 优选地,所述机械发电装置适于采用兰金循环 (Rankine Cycle) 或其变型以由热

产生功。

[0073] 根据本发明的又一方面,提供一种改装传热装置的方法,其包括:移出存在的传热流体和引入本发明组合物的步骤。优选地,所述传热装置为制冷装置或(静态)空调系统。有利地,所述方法还包括:获得温室气体(例如二氧化碳)排放配额分配的步骤。

[0074] 在本发明的另一方面,提供一种降低由于操作包含现有化合物或组合物的产品而导致对环境影响的方法,所述方法包括:用本发明的组合物至少部分替代现有化合物或组合物。优选地,该方法包括:获得温室气体(例如二氧化碳)排放配额分配的步骤。

[0075] 环境影响包括通过产品操作产生和排放温室变暖气体。

[0076] 如上所述,可认为该环境影响不仅包括由于渗漏或其它损失具有显著环境影响的化合物或组合物的那些排放,而且包括由装置在其工作寿命内消耗的能量所导致的二氧化碳排放。这种环境影响可通过被称为总等效温升冲击(TEWI)的度量来量化。该度量已经用于量化某些静态制冷和空调设备包括例如超级市场制冷系统的环境影响(参见例如,[http://en.wikipedia.org/wiki/Total equivalent warming impact](http://en.wikipedia.org/wiki/Total_equivalent_warming_impact))。

[0077] 还可认为环境影响包括由化合物或组合物的合成和制造导致的温室气体的排放。在这种情况下,制造排放与能量消耗和直接损失效果相加,以得到已知为生命周期碳产生(LCCP,参见例如<http://www.sae.org/events/aars/presentations/2007papasavva.pdf>)的度量。LCCP通常用于评价机动车空调系统的环境影响。

[0078] 授予排放配额用于降低使全球变暖的污染物的排放,并且可例如储蓄、交易或买卖。它们通常以二氧化碳的当量数表示。因此,如果避免排放 1kg 的 R-407A,那么可授予等价于 $1 \times 1990 = 1990\text{kg CO}_2$ 的排放配额。

[0079] 在本发明的另一个实施方案中,提供一种产生温室气体排放配额的方法,其包括:(i) 用本发明的组合物替代现有化合物或组合物,其中本发明的组合物的 GWP 低于所述现有化合物或组合物;和(ii) 获得所述替代步骤的温室气体排放配额。

[0080] 在一个优选实施方案中,使用本发明的组合物获得具有比使用现有化合物或组合物所获得的低的总等效温升冲击和/或低的生命周期碳产生的设备。

[0081] 可对例如在空调、制冷(例如低温和中温制冷)、传热、发泡剂、气溶胶或可喷射推进剂、气态电介质、冷冻手术、兽医程序、牙科程序、灭火、火焰抑制、溶剂(例如用于调味品和香料的载体)、清洁剂、气喇叭、弹丸枪、局部麻醉剂和膨胀应用的领域中任何适合的产品实施这些方法。优选地,所述领域为空调或制冷。

[0082] 适合的产品的实例包括传热装置、发泡剂、可发泡组合物、可喷射组合物、溶剂和机械发电装置。在一个优选实施方案中,所述产品为传热装置,例如制冷装置或空调装置。

[0083] 现有化合物或组合物按 GWP 和/或 TEWI 和/或 LCCP 测定的环境影响高于替代它的本发明的组合物。现有化合物或组合物可包含氟碳化合物,例如全氟-、氢氟-、氯氟-或氢氯氟-碳化合物或可包含氟化烯烃。

[0084] 优选地,现有化合物或组合物为传热化合物或组合物例如制冷剂。可被替代的制冷剂的实例包括 R-134a、R-152a、R-1234yf、R-410A、R-407A、R-407B、R-407C、R507、R-22 和 R-404A。

[0085] 可替代任何量的现有化合物或组合物以降低环境影响。这可取决于被替代的现有化合物或组合物的环境影响和本发明替代组合物的环境影响。优选地,产品中的现有化合

物或组合物完全被本发明的组合物替代。

[0086] 通过以下非限制性实施例对本发明进行说明。

实施例

[0087] 以下在表 1 中列出了某些 R-1243zf 基组合物。混合物 A 为本发明的组合物。这些组合物的 GWP 均小于 100。认为它们是现有制冷剂 R-134a 的适合的替代品。还认为它们是制冷剂 R-1234yf 的适合的替代品。

[0088] 表 1 :以重量%表示的混合物的组成

[0089]

	R-32	R-161	R-1243zf	R-1234yf	R-134a	GWP
混合物 A	5	0	95	0	0	31
混合物 B	5	5	90	0	0	32
混合物 C	5	10	85	0	0	32
混合物 D	10	5	85	0	0	59
混合物 E	10	10	80	0	0	59
混合物 H	5	5	70	20	0	32
混合物 J	5	5	45	45	0	32
混合物 K	5	5	20	70	0	32
混合物 L	0	15	80	0	5	70
混合物 M	0	15	40	40	5	70

[0090] 认为这些混合物相对于纯的材料 R-1243zf 或 R-1234yf 显示出改进的制冷性能 (容量和 / 或能量效率), 同时保持与纯的 R-161 或纯的 R-1243zf 相比降低的可燃性特征。

[0091] 利用 REFPROP 热力学性能工具, 使用蒸气压缩循环模型, 计算混合物 A-E 和 H-M 的理论制冷性能并与现有制冷剂比较。这些计算依照用于 (例如) INEOS Fluor “KleaCalc” 软件的标准方法进行 (并且也可使用本领域技术人员公知的用于预测制冷和空调系统性能的其它有用的模型进行), 使用以下条件:

[0092]

平均蒸发温度 5°C

平均冷凝温度 50°C

蒸发器过热 10K

冷凝器过冷 6K

压缩机等熵效率 67%

压缩机吸入温度 15°C

[0093] 结果总结于表 2 中。

[0094]

表 2:

结果	R-134a	R-1234yf	混合 物 A	混合 物 B	混合 物 C	混合 物 D	混合 物 E	混合 物 H	混合 物 J	混合 物 K	混合 物 L	混合 物 M
COP	3.41	3.30	3.40	3.41	3.42	3.41	3.41	3.39	3.36	3.35	3.43	3.39
体积容量 (kJ/m ³)	2414	2256	2334	2439	2537	2692	2788	2510	2566	2576	2397	2517
制冷效果 (kJ/kg)	148.24	115.44	156.28	163.61	170.91	169.31	176.44	154.44	144.40	136.76	171.36	155.37
压力比	3.77	3.47	3.62	3.60	3.57	3.60	3.58	3.54	3.48	3.46	3.53	3.46
压缩机排出温度 (°C)	76.66	65.84	74.23	75.58	76.86	78.19	79.36	74.26	72.76	71.51	75.44	73.37
蒸发器入口压力 (巴, 绝对压力)	3.50	3.71	3.53	3.68	3.83	4.05	4.20	3.88	4.07	4.14	3.65	3.96
冷凝器入口压力 (巴, 绝对压力)	13.18	12.85	12.76	13.25	13.69	14.59	15.03	13.74	14.18	14.33	12.86	13.71
蒸发器入口温度 (°C)	5.00	5.00	3.98	3.84	3.75	3.09	3.04	4.01	4.33	4.52	4.55	4.78
蒸发器露点 (°C)	5.00	5.00	6.02	6.16	6.25	6.91	6.96	5.99	5.67	5.48	5.45	5.22
蒸发器排气温度 (°C)	15.00	15.00	16.02	16.16	16.25	16.91	16.96	15.99	15.67	15.48	15.45	15.22
蒸发器滑移(出-入)(K)	0.0	0.0	2.0	2.3	2.5	3.8	3.9	2.0	1.3	1.0	0.9	0.4
比吸入管路压降 (kPa)	411	531	409	378	352	334	313	384	395	410	372	381
实际吸入管路压降	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
压缩机吸入压力 (巴, 绝对压力)	3.50	3.71	3.53	3.68	3.83	4.05	4.20	3.88	4.07	4.14	3.65	3.96
压缩机排出压力 (巴, 绝对压力)	13.18	12.85	12.76	13.25	13.69	14.59	15.03	13.74	14.18	14.33	12.86	13.71
冷凝器露点 (°C)	50.00	50.00	51.91	52.00	52.03	52.97	52.93	51.58	51.08	50.79	50.58	50.27
冷凝器泡点 (°C)	50.00	50.00	48.09	48.00	47.97	47.03	47.07	48.42	48.91	49.21	49.42	49.73
冷凝器出口液体温度 (°C)	44.00	44.00	42.09	42.00	41.97	41.03	41.07	42.42	42.91	43.21	43.42	43.73
冷凝器滑移(入-出)(K)	0.00	0.00	3.82	4.00	4.06	5.94	5.87	3.16	2.17	1.59	1.15	0.54

[0095] 表 2 中全部混合物 A-M 相对于 R-1234yf 显示出改进的能量效率和体积容量。

[0096] 此外, 与 R-134a 或 R-1234yf 相比, 它们显示出相等的或较低的比吸入管路压降。吸入管路为将空调系统蒸发器连接至压缩机的管道。显示的比压降对于每种流体取普通吸入管路直径 (在该情况下使用 16.2mm) 和冷却负荷 (在该情况下使用 6.7kW) 来计算。真

实的空调系统 - 特别是机动车空调 - 的能量效率受到吸入管路中压降的影响, 高压降导致效率降低。因此可以预期本发明的混合物与 R-1234yf 相比显示出更有利的压降。

[0097] 本发明的混合物与 R-134a 相比还显示出相等或降低的压缩机排出温度。

[0098] 利用蒸气压缩循环的理论模型评价本发明进一步选择的组合物的性能。所用的模型在实验上测定的数据用于混合物的蒸气压力 and 气液平衡行为, 回归至 Peng Robinson 状态方程, 与各组分的理想气体焓的相关系数一起来计算流体的相关热力学性能。该模型由 Mathworks Ltd 在英国出售的 Matlab 软件包中提供。R-32 和 R-134a 的理想气体焓得自公共领域测定的信息, 即 NIST Fluid Properties Database, 如软件包“REFPROP”v8.0 所示。使用基于如 Poling 等人的第五版的“The Properties of Gases and Liquids”(其通过引用并入本文) 中所述的 Joback 的基团贡献法的可靠估算技术来估计氟化烯烃理想气体焓的温度变化。R-1234yf 和 R-1225ye(Z) 的理想气体热容也通过测量来确定, 并且这些数据表明 Joback 方法的预测具有足够的精确度。

[0099] 这些计算依照用于 (例如) INEOS Fluor “KleaCalc”软件的标准方法进行 (也可使用本领域技术人员公知的用于预测制冷和空调系统性能的其它有用的模型), 使用以下条件:

[0100]

平均蒸发温度:	5°C
平均冷凝温度:	50°C
蒸发器过热:	10K
冷凝器过冷	5K
蒸发器压降	0 巴
吸入管路压降	0 巴
冷凝器压降	0 巴
冷却负荷	6 kW
压缩机吸入温度	15°C
压缩机等熵效率	67%

[0101]

[0102] 使用用于不可压缩流体压降的 Darcy-Weisbach 方程, 使用用于摩擦压降的 Colebrook 关系式并且进行以下假定, 来评估在吸入管路条件下流体的相对压降特性:

[0103] 恒定冷却容量 (如上所述 6kW)

[0104] 吸入管道的有效内径: 16.2mm

[0105] 假定吸入管路内部平滑。

[0106] 在压缩机吸入温度和压力下估算气体密度

[0107] 假定气体不可压缩

[0108] 认为在相同的温度和压力下气体粘度与 R-134a 相等。

[0109] Darcy-Weisbach 和 Colebrook 方程的形式得自 ASHRAE 手册 (2001 Fundamentals

Volume), 第 2 节, 通过引用将其并入本文。

[0110] 表 3 显示纯的流体 R-1234yf、R-134a 和 R-1243zf 的对比性能

[0111] 表 3

[0112]

性能	单位	R-1234yf	R-134a	R-1243zf
压力比		3.51	3.79	3.58
体积效率		90.7%	90.2%	90.5%
冷凝器滑移	K	0.0	0.0	0.0
蒸发器滑移	K	0.0	0.0	0.0
蒸发器入口温度	°C	5.0	5.0	5.0
冷凝器出口温度	°C	45.0	45.0	45.0
冷凝器压力	巴, 绝对压力	13.04	13.21	11.32
蒸发器压力	巴, 绝对压力	3.71	3.48	3.16
制冷效果	kJ/kg	117.09	147.70	148.09
COP		3.27	3.36	3.36
排出温度	°C	72.3	77.4	71.4
质量流量	kg/h	184	146	146
体积流量	m ³ /h	9.48	9.11	10.60
体积容量	kJ/m ³	2279	2372	2037
比压降	kPa/m	716	578	671
相对于 R-134a 的压降		124%	100%	116%
相对于 R-134a 的容量		96%	100%	86%
现对于 R-134a 的 COP		97%	100%	100%

[0113] 可见 R-1243zf 和 R-1234yf 的压降和容量特征劣于 R-134a。

[0114] 某些二元 R-32/R-1243zf 和三元 R-32/R-1234yf/R-1243zf 混合物的 (使用上述方法计算的) 性能数据示于表 4 ~ 6 中。

[0115] 实施例仅仅为说明性的和非限制性的。本发明由权利要求限定。

[0116]

表 4

混合物性能 - 6% R-32 (以重量百分数计的组成)		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
性质	单位	R-32	R-134a	R-1234yf	R-1243zf	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
压力比		3.62	3.61	3.60	3.59	3.58	3.57	3.56	3.55	3.54	3.53									
体积效率		90.5%	90.6%	90.6%	90.6%	90.7%	90.7%	90.7%	90.8%	90.8%	90.8%									
冷凝器滑移	K	3.8	3.8	3.6	3.5	3.4	3.3	3.1	3.0	2.8	2.6									
蒸发器滑移	K	2.3	2.3	2.2	2.2	2.1	2.0	2.0	1.9	1.8	1.7									
蒸发器入口温度	°C	3.9	3.9	3.9	3.9	4.0	4.0	4.0	4.1	4.1	4.2									
蒸发器出口温度	°C	43.1	43.1	43.2	43.2	43.3	43.4	43.4	43.5	43.6	43.7									
冷凝器压力	巴, 绝对压力	12.93	13.11	13.30	13.49	13.68	13.87	14.05	14.24	14.43	14.68									
蒸发器压力	巴, 绝对压力	3.57	3.63	3.70	3.76	3.82	3.89	3.95	4.01	4.08	4.16									
制冷效果	kJ/kg	156.40	153.04	149.71	146.39	143.10	139.84	136.62	133.45	130.34	126.08									
COP		3.36	3.35	3.34	3.33	3.32	3.32	3.31	3.30	3.29	3.27									
排出温度	°C	75.3	75.4	75.5	75.6	75.7	75.8	76.0	76.1	76.3	76.5									
质量流量	kg/hr	138	141	144	148	151	154	158	162	166	171									
体积流量	m ³ /hr	9.28	9.17	9.06	8.96	8.86	8.76	8.67	8.58	8.49	8.38									
体积容量	kJ/m ³	2327	2355	2384	2411	2439	2466	2492	2519	2544	2578									
比压降	kPa/m	564	567	569	572	575	579	583	587	591	598									
相对于 R-134a 的压降		98%	98%	99%	99%	100%	100%	101%	102%	102%	104%									
相对于 R-134a 的容量		98%	99%	100%	102%	103%	104%	105%	106%	107%	109%									
相对于 R-134a 的 COP		100%	100%	99%	99%	99%	99%	98%	98%	98%	97%									

[0117]

表 5

性质	混合物性能 - 10% R-32 (以重量百分数计的组成)									
	R-32	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%
压力比	R-134a	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
体积效率	R-1234yf	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%
冷凝器滑移	R-1243zf	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%
蒸发器滑移	单位									
蒸发器入口温度		3.62	3.61	3.60	3.59	3.57	3.56	3.55	3.54	3.53
蒸发器出口温度	K	90.6%	90.7%	90.7%	90.8%	90.8%	90.8%	90.9%	90.9%	91.0%
冷凝器压力	K	5.5	5.4	5.2	5.0	4.8	4.6	4.4	4.1	3.9
蒸发器压力	°C	3.6	3.5	3.4	3.3	3.2	3.1	2.9	2.8	2.7
制冷效果	°C	3.2	3.3	3.3	3.3	3.4	3.5	3.5	3.6	3.7
COP	巴, 绝对压力	42.2	42.3	42.4	42.5	42.6	42.7	42.8	42.9	43.0
排出温度	巴, 绝对压力	13.96	14.15	14.35	14.55	14.74	14.94	15.14	15.34	15.53
质量流量	kJ/kg	3.86	3.92	3.99	4.06	4.13	4.19	4.26	4.33	4.39
体积流量		161.25	157.81	154.40	151.01	147.66	144.34	141.09	137.89	134.75
体积容量	°C	3.36	3.35	3.34	3.33	3.32	3.31	3.30	3.29	3.28
比压降	kg/hr	77.6	77.7	77.9	78.0	78.1	78.3	78.5	78.6	78.9
相对于 R-134a 的压降	m ³ /hr	134	137	140	143	146	150	153	157	160
相对于 R-134a 的容量	kJ/m ³	8.58	8.48	8.38	8.29	8.20	8.11	8.02	7.94	7.87
相对于 R-134a 的 COP	kPa/m	2518	2547	2577	2606	2634	2663	2692	2719	2745
		509	512	514	517	520	523	527	531	535
		88%	89%	89%	90%	90%	91%	91%	92%	93%
		106%	107%	109%	110%	111%	112%	113%	115%	116%
		100%	100%	99%	99%	99%	98%	98%	98%	97%

[0118]

表 6

混合物性能 - 12% R-32 (以重量百分数计的组成)											
		R-32	12%	12%	12%	12%	12%	12%	12%	12%	12%
性质	单位										
压力比			3.62	3.60	3.59	3.58	3.57	3.56	3.55	3.54	3.53
体积效率			90.7%	90.7%	90.8%	90.8%	90.9%	90.9%	90.9%	91.0%	91.0%
冷凝器滑移	K		6.2	6.0	5.8	5.5	5.3	5.0	4.8	4.6	4.4
蒸发器滑移	K		4.1	4.0	3.9	3.8	3.6	3.5	3.3	3.2	3.0
蒸发器入口温度	°C		2.9	3.0	3.0	3.1	3.2	3.3	3.3	3.4	3.5
蒸发器出口温度	°C		41.9	42.0	42.1	42.2	42.4	42.5	42.6	42.7	42.8
冷凝器压力	巴, 绝对压力		14.46	14.66	14.86	15.06	15.27	15.47	15.67	15.88	16.07
冷凝器压力	巴, 绝对压力		4.00	4.07	4.14	4.21	4.28	4.35	4.42	4.49	4.55
制冷效果	kJ/kg		163.51	160.04	156.59	153.17	149.80	146.47	143.19	139.99	136.84
COP			3.36	3.35	3.34	3.33	3.32	3.31	3.30	3.29	3.28
排出温度	°C		78.7	78.8	79.0	79.1	79.3	79.5	79.7	79.9	80.1
质量流量	kg/hr		132	135	138	141	144	147	151	154	158
体积流量	m ³ /hr		8.27	8.17	8.08	7.99	7.91	7.83	7.75	7.67	7.59
体积容量	kJ/m ³		2613	2643	2672	2702	2731	2760	2788	2817	2844
比压降	kPa/m		486	488	491	493	496	500	503	506	510
相对于 R-134a 的压降			84%	85%	85%	85%	86%	86%	87%	88%	88%
相对于 R-134a 的容量			110%	111%	113%	114%	115%	116%	118%	119%	120%
相对于 R-134a 的 COP			100%	100%	99%	99%	99%	98%	98%	98%	98%