



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102686957 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 19

(21) 申请号 201080059978. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 11. 03

F25B 7/00 (2006. 01)

F25B 9/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/257, 527 2009. 11. 03 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 06. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/055218 2010. 11. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02011/056824 EN 2011. 05. 12

(71) 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 B·H·米诺尔 K·康托马里斯

T·J·莱克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

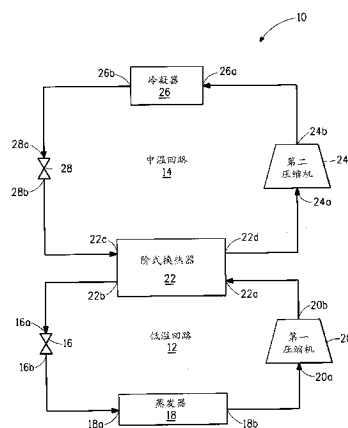
权利要求书 2 页 说明书 33 页 附图 5 页

(54) 发明名称

具有氟烯烃制冷剂的阶式制冷系统

(57) 摘要

本发明涉及在制冷系统中使包含氟烯烃的制冷剂循环通过的阶式制冷系统。所述阶式制冷系统包括低温制冷回路和中温制冷回路。所述氟烯烃通过任何一个回路,或两个回路循环。在一个特定实施方案中,所述氟烯烃通过中温回路循环。在阶式制冷系统包括第一和第二阶式换热器和第二热传递回路(其在第一和第二阶式换热器之间延伸)的特定实施方案中,第一和/或第二制冷剂可为但不必一定为氟烯烃。



1. 具有至少两个制冷回路的阶式制冷系统,每个回路使制冷剂循环通过,所述制冷系统包括:

(a) 用于降低第一制冷剂液体的压力和温度的第一膨胀装置;

(b) 具有入口和出口的蒸发器,其中来自所述第一膨胀装置的第一制冷剂液体通过蒸发器入口进入所述蒸发器并且在所述蒸发器中蒸发以形成第一制冷剂蒸气,从而产生冷却,并循环至所述出口;

(c) 具有入口和出口的第一压缩机,其中来自所述蒸发器的第一制冷剂蒸气循环至第一压缩机的入口并被压缩,从而提高所述第一制冷剂蒸气的压力和温度,并且所述压缩的第一制冷剂蒸气循环至所述第一压缩机的出口;

(d) 阶式换热器系统,其具有:

(i) 第一入口和第一出口,其中所述第一制冷剂蒸气从第一入口循环至第一出口并在所述换热器系统中被冷凝以形成第一制冷剂液体,从而排出热量,和

(ii) 第二入口和第二出口,其中第二制冷剂液体从第二入口循环至第二出口并吸收由所述第一制冷剂排出的热量,并且形成第二制冷剂蒸气;

(e) 具有入口和出口的第二压缩机,其中来自所述阶式换热器系统的第二制冷剂蒸气被吸入所述压缩机中并被压缩,从而提高所述第二制冷剂蒸气的压力和温度;

(f) 具有入口和出口的冷凝器,其用于使第二制冷剂蒸气循环通过并且用于从所述压缩机中冷凝所述第二制冷剂蒸气以形成第二制冷剂液体,其中所述第二制冷剂液体通过所述出口离开所述冷凝器;和

(g) 第二膨胀装置,其用于降低离开所述冷凝器并进入所述阶式换热器系统的第二入口的第二制冷剂液体的压力和温度;

其中所述第一和第二制冷剂中的至少一者包含氟烯烃。

2. 权利要求 1 的系统,其中所述第二制冷剂包含选自 HF0-1234yf、反式 1234ze 和 E-1234ze 的氟烯烃。

3. 权利要求 1 的系统,其中所述第二制冷剂基本上由 HF0-1234yf 组成。

4. 权利要求 2 的系统,其中所述第二制冷剂还包含 R134a。

5. 权利要求 2 的系统,其中所述第二制冷剂还包含 HFC-32。

6. 权利要求 3 的系统,其中所述第一制冷剂包含选自二氧化碳和一氧化二氮的组合物。

7. 权利要求 3 的系统,其中所述第一制冷剂包含 HF0-1234yf 和 HFC-32。

8. 权利要求 4 的系统,其中所述第一制冷剂包含选自二氧化碳和一氧化二氮的组合物。

9. 权利要求 4 的系统,其中所述第一制冷剂包含 HF0-1234yf 和 HFC-32。

10. 权利要求 5 的系统,其中所述第二制冷剂包含 HF0-1234yf。

11. 权利要求 5 的系统,其中所述第二制冷剂包含反式 1234ze。

12. 权利要求 5 的系统,其中所述第一制冷剂包含二氧化碳或一氧化二氮。

13. 权利要求 5 的系统,其中所述第一制冷剂包含 HF0-1234yf 和 HFC-32。

14. 具有至少两个制冷回路的阶式制冷系统,每个回路使制冷剂循环通过,所述制冷系统包括:

第一制冷回路,其包括:

(a) 用于降低第一制冷剂液体的压力和温度的第一膨胀装置;

(b) 具有入口和出口的蒸发器,其中来自所述第一膨胀装置的第一制冷剂液体通过所述蒸发器入口进入所述蒸发器并在所述蒸发器中蒸发以形成第一制冷剂蒸气,从而产生冷却,并循环至所述出口;

(c) 具有入口和出口的第一压缩机,其中来自所述蒸发器的第一制冷剂蒸气循环至所述第一压缩机的入口并被压缩,从而提高所述第一制冷剂蒸气的压力和温度,并且所述压缩的第一制冷剂蒸气循环至所述第一压缩机的出口;

(d) 阶式换热器系统,其包括:

(i) 第一阶式换热器,其具有:

(A) 第一入口和第一出口,其中来自所述蒸发器的第一制冷剂蒸气从所述第一入口循环至所述第一出口并在所述第一换热器中被冷凝以形成第一制冷剂液体,从而排出热量,和

(B) 第二入口和第二出口,其中来自所述第二入口的热传递流体循环至所述第二出口,其中当所述第一制冷剂蒸气被冷凝时,由所述第一制冷剂蒸气排放的热量被所述热传递流体吸收,

(ii) 第二阶式换热器,其具有:

(A) 第一入口和第一出口,其中来自所述第一阶式换热器的热传递流体从所述第一入口循环至所述第一出口并排放在所述第一阶式换热器中吸收的热量,和

(B) 第二入口和第二出口,其中第二制冷剂液体从所述第二入口循环至所述第二出口并吸收由所述热传递流体排出的热量,并且形成第二制冷剂蒸气;

(e) 具有入口和出口的第二压缩机,其中来自所述第二阶式换热器的第二制冷剂蒸气被吸入所述压缩机中并被压缩,从而提高所述第二制冷剂蒸气的压力和温度;

(f) 具有入口和出口的冷凝器,其用于使第二制冷剂蒸气循环通过并用于从所述压缩机中冷凝所述第二制冷剂蒸气以形成第二制冷剂液体,其中所述第二制冷剂液体通过所述出口离开所述冷凝器;和

(g) 第二膨胀装置,其用于降低离开所述冷凝器并进入所述第二阶式换热器的第二入口的第二制冷剂液体的压力和温度。

15. 在至少两个制冷回路之间交换热量的方法,包括:

(a) 在第一制冷回路中从要被冷却的主体吸收热量并将该热量排放至第二制冷回路;以及

(b) 在所述第二制冷回路中吸收来自所述第一制冷回路的热量并将该热量排放至环境中,其中在至少一个所述制冷回路中的制冷剂包含氟烯烃。

具有氟烯烃制冷剂的阶式制冷系统

[0001] 发明背景

1. 发明领域

[0002] 本公开涉及使包含氟烯烃的制冷剂循环通过的阶式制冷系统。具体地,此类阶式系统包括中温回路和低温回路以及可用于两个回路中的任一个或两者的氟烯烃制冷剂。

2. 背景技术

[0003] 阶式制冷系统是本领域已知的,参见例如 ICR07-B2-358,“CO₂-DX Systems for Medium-and Low-Temperature Refrigeration in Supermarket Applications”, T. Sienel, O. Finckh, International Congress of Refrigeration(国际制冷大会),2007年,北京。此类系统通常在中温回路中使用制冷剂,例如 1,1,1,2-四氟乙烷(R134a)或其与 HFC-125 及 HFC-143a(即 R404A)的共混物并在低温回路中使用二氧化碳(CO₂)以例如在超市中向展示柜提供冷却。

[0004] 过去几十年以来,制冷工业一直致力于寻找替代制冷剂以用于替代蒙特利尔议定书中规定将逐步淘汰的损耗臭氧层的氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC)。大多数冷冻剂制造商的解决方案都是将氢氟烃(HFC)冷冻剂商业化。目前应用最广泛的新型 HFC 制冷剂 HFC-134a 具有零臭氧损耗潜势,因此不受当前《蒙特利尔议定书》逐步淘汰规定的影响。

[0005] 其它环保法规可能最终导致全球性地逐步淘汰某些 HFC 制冷剂。目前,汽车业正面临与用于移动空调的制冷剂的全球变暖潜势有关的法规约束。因此,移动空调市场目前迫切需要找到降低全球变暖潜势的新型制冷剂。如果对例如固定式空调和制冷系统的法规约束在将来更加广泛实施,则对可用于制冷和空调产业所有领域的制冷剂的需求将感到甚至更迫切。

[0006] 目前提出的 HFC-134a 替代性制冷剂包括 HFC-152a、纯烃例如丁烷或丙烷、或“天然”制冷剂例如 CO₂。这些建议的替代物中许多是有毒、易燃和/或低能效的。也提议使用 HCFC-22、R404A、R407C 和 R410A 等的新替代物。由于已发现这些替代品,人们正在寻找此类可供选择的制冷剂的新用途以便利用它们低的或零臭氧损耗潜势和更低的全球变暖潜势。

[0007] 发明概述

[0008] 本公开的目的是提供阶式制冷系统,其使用具有独特特征的制冷剂组合物以满足与现有制冷剂相比低的或零臭氧损耗潜势和更低的全球变暖潜势的要求。

[0009] 除了更低的全球变暖潜势的优点以外,本发明的阶式制冷系统可具有比当前所用的阶式制冷系统更高的能量效率和容量。

[0010] 因此,根据本发明提供了具有至少两个制冷回路的阶式制冷系统,每个回路使制冷剂循环通过,所述制冷系统包括:

[0011] (a) 用于降低第一制冷剂液体的压力和温度的第一膨胀装置;

[0012] (b) 具有入口和出口的蒸发器,其中来自第一膨胀装置的第一制冷剂液体通过蒸发器入口进入蒸发器并在蒸发器中蒸发以形成第一制冷剂蒸气,从而产生冷却,并循环至

出口；

[0013] (c) 具有入口和出口的第一压缩机，其中来自蒸发器的第一制冷剂蒸气循环至第一压缩机的入口并被压缩，从而提高第一制冷剂蒸气的压力和温度，并且压缩的第一制冷剂蒸气循环至第一压缩机的出口；

[0014] (d) 阶式换热器系统，其包括：

[0015] (i) 第一入口和第一出口，其中第一制冷剂蒸气从第一入口循环至第一出口并在换热器系统中被冷凝以形成第一制冷剂液体，从而排出热量，和

[0016] (ii) 第二入口和第二出口，其中第二制冷剂液体从第二入口循环至第二出口并吸收由第一制冷剂排出的热量，并且形成第二制冷剂蒸气；

[0017] (e) 具有入口和出口的第二压缩机，其中来自阶式换热器系统的第二制冷剂蒸气被吸入压缩机中并被压缩，从而提高第二制冷剂蒸气的压力和温度；

[0018] (f) 具有入口和出口的冷凝器，其用于使第二制冷剂蒸气循环通过，并用于从压缩机中冷凝第二制冷剂蒸气以形成第二制冷剂液体，其中第二制冷剂液体通过冷凝器出口离开冷凝器；和

[0019] (g) 第二膨胀装置，其降低离开冷凝器并进入阶式换热器系统的第二入口的第二制冷剂液体的压力和温度。

[0020] 第一制冷剂或第二制冷剂，或它们两者，可包含氟烯烃。

[0021] 在一个特定实施方案中，阶式换热器系统可包括第一和第二阶式换热器，以及在第一和第二阶式换热器之间延伸的第二热传递回路。在该实施方案中，第二制冷剂液体间接地吸收由第一制冷剂蒸气通过热传递流体排出的热量，所述热传递流体在第一阶式换热器和第二阶式换热器之间通过第二热传递回路循环。第一阶式换热器具有第一入口和第一出口、以及第二入口和第二出口，其中第一制冷剂蒸气从第一入口循环至第一出口并排出热量并被冷凝，并且第二热传递流体从第二入口循环至第二出口并吸收来自第一制冷剂蒸气排出的热量，并且循环至第二阶式换热器。第二阶式换热器具有第一入口和第一出口、以及第二入口和第二出口，其中热传递流体从第一阶式换热器的第二出口循环至第二阶式换热器的第一入口并循环至第二阶式换热器的第一出口，并且排出从第一制冷剂吸收的热量。第二制冷剂液体从第二入口循环至第二阶式换热器的第二出口，并吸收由热传递流体排出的热量，并且形成第二制冷剂蒸气。在该实施方案中，第一和 / 或第二制冷剂可为但不必一定为氟烯烃。

[0022] 还根据本发明提供介于至少两个制冷回路之间的热量交换的方法，包括：

[0023] (a) 在第一制冷回路中从要被冷却的主体吸收热量并将该热量排放至第二制冷回路；以及

[0024] (b) 在第二制冷回路中吸收来自第一制冷回路的热量并将该热量排放至环境中，其中在至少一个制冷回路中的制冷剂包含氟烯烃。

[0025] 附图简述

[0026] 结合以下附图可以更好地理解本发明，其中：

[0027] 图 1 是根据本发明的一个实施方案的阶式制冷系统的示意图。

[0028] 图 2 是本发明的阶式制冷系统的另一个实施方案的示意图。

[0029] 图 3 是本发明的另一个实施方案的示意图，其显示具有第二热传递回路的阶式制

冷系统,该系统从较低温度回路向较高温度回路转移热量。

[0030] 图 4 是本发明的阶式制冷系统的另一个实施方案的示意图,所述制冷系统具有多个低温回路。

[0031] 图 5 是冷却容量和关于包含 HF0-1234yf 和 HFC-134a 的制冷剂组合物性能系数对所述组合物中 HF0-1234yf 重量百分比的图。

[0032] 发明详述

[0033] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0034] 制冷量(也称为冷却容量)是定义蒸发器中制冷剂焓变每单位质量循环制冷剂的术语,或是定义被蒸发器中的制冷剂移除的热量/单位体积离开蒸发器的制冷剂蒸气的术语(体积容量)。制冷量是制冷剂或热传递组合物制冷能力的量度。因此容量越高,对于给定制冷剂循环速率所产生的冷却就越大。冷却速率是指每单位时间内由蒸发器内的制冷剂移除的热量。

[0035] 性能系数(COP)是从要被冷却的主体移除的热量的量除以在给定的时间间隔范围用于操作所述循环所需的能量输入。COP 越高,能量效率就越高。COP 与能量效率比率(EER)直接相关,所述能量效率比率为制冷设备或空调设备在一组具体内温和外温下的效率等级。

[0036] 全球变暖潜势(GWP)是大气排放一千克具体温室气体与排放一千克二氧化碳相比而得的评估相对全球变暖影响的指数。可算出不同时间范围的GWP,其显示指定气体的大气寿命效应。100 年时间范围的GWP 通常是参考值。就混合物而言,可根据每种组分的单独GWP 计算加权平均数。

[0037] 平流层臭氧损耗潜势(ODP)是涉及由物质造成的臭氧损耗量的数值。ODP 是化学物质对平流层臭氧的影响与相似量的CFC-11(三氯氟甲烷)所产生影响相比较的比率。因此,CFC-11 的ODP 被限定为 1.0。其它CFC 和HCFC 具有在 0.01-1.0 范围内的ODP。由于它们不包含氯,HFC 具有零 ODP。

[0038] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包含一系列元素的组合物、步骤、方法、制品或设备不必仅限于那些元素,而可以包括其它未明确列出的元素,或此类组合物、步骤、方法、制品或设备固有的元素。此外,除非有相反的确切说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下任何一种情况均满足条件 A 或 B:A 是真实的(或存在的)且 B 是虚假的(或不存在的),A 是虚假的(或不存在的)且 B 是真实的(或存在的),以及 A 和 B 都是真实的(或存在的)。

[0039] 连接短语“由...组成”不包括任何没有指定的元素、步骤或成分。如果是在权利要求中,则此类词限制权利要求以不包含除了通常与之伴随的杂质以外不是所述那些的物质。当短语“由...组成”出现在权利要求的主体的子句中,而非紧接前序时,其仅限制在该子句中提到的要素;其它要素不作为整体从权利要求中被排除。

[0040] 连接短语“基本上由...组成”用于限定组合物、方法或设备除了照字面公开的那些以外,还包括物质、步骤、部件、组分或元素,前提条件是这些另外包括的物质、步骤、部件、组分或元素确实在很大程度上影响受权利要求书保护的本发明的一个或更多个基本特征和新颖特征。术语‘基本上由...组成’居于“包含”和‘由...组成’之间。

[0041] 当申请人使用开放式术语（例如“包含”）来限定发明或其部分时，应当容易地理解到（除非另有指明）该说明应被解释为也使用了术语“基本上由…组成”或“由…组成”描述这一发明。

[0042] 同样使用“一个”或“一种”来描述本文所述的要素和组分。这样做仅是为了方便并对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个，并且该单数也包括复数，除非很明显地另指他意。

[0043] 除非另有定义，本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。虽然与本文所述的那些类似或等同的方法和材料均可用于所公开组合物实施方案的实践或测试中，但是适宜的方法和材料是下文所述的。除非引用具体段落，本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其它参考文献全文均以引用方式并入本文。如发生矛盾，以本说明书及其包括的定义为准。此外，材料、方法和实施例仅是示例性的，并不旨在进行限制。

[0044] 根据本发明，提供了具有至少两个制冷回路的阶式制冷系统，该系统用于使制冷剂循环通过每个回路。一般而言，图 1 中以 10 示出此类阶式系统。本发明的阶式制冷系统具有至少两个制冷回路，包括如图 1 所示的第一或较低回路 12，其为低温回路；和如图 1 所示的第二或较高回路 14，其为中温回路 14。每个回路使制冷剂循环通过。

[0045] 如图 1 所示，本发明的阶式制冷系统包括第一膨胀装置 16。第一膨胀装置具有入口 16a 和出口 16b。第一膨胀装置降低循环通过第一或低温回路的第一制冷剂液体的压力和温度。

[0046] 本发明的阶式制冷系统还包括如图 1 所示的蒸发器 18。蒸发器具有入口 18a 和出口 18b。来自第一膨胀装置的第一制冷剂液体通过蒸发器入口进入蒸发器并在蒸发器中蒸发以形成第一制冷剂蒸气。这在要被冷却的主体例如低温展示柜中的食物处在第一或低温循环电路中产生冷却。然后第一制冷剂蒸气循环至蒸发器的出口。

[0047] 本发明的阶式制冷系统还包括第一压缩机 20。第一压缩机具有入口 20a 和出口 20b。来自蒸发器的第一制冷剂蒸气循环至第一压缩机的入口并被压缩，从而提高第一制冷剂蒸气的压力和温度。然后压缩的第一制冷剂蒸气循环至第一压缩机的出口。

[0048] 本发明的阶式制冷系统还包括阶式换热器系统 22。换热器具有第一入口 22a 和第一出口 22b。来自第一压缩机的第一制冷剂蒸气进入换热器的第一入口并在换热器中被冷凝以形成第一制冷剂液体，从而排放热量。然后第一制冷剂液体循环至换热器的第一出口。换热器还包括第二入口 22c 和第二出口 22d。第二制冷剂液体从第二入口循环至换热器的第二出口并蒸发以形成第二制冷剂蒸气，从而吸收由第一制冷剂排放的热量（当其被冷凝时）。该热量被排放至环境中。然后第二制冷剂蒸气循环至换热器的第二出口。因此，在图 1 的实施方案中，由第一制冷剂排放的热量被第二制冷剂直接吸收并被排放至环境中。

[0049] 本发明的阶式制冷系统还包括如图 1 所示的第二压缩机 24。第二压缩机具有入口 24a 和出口 24b。来自阶式换热器的第二制冷剂蒸气通过入口被吸入压缩机中并被压缩，从而提高第二制冷剂蒸气的压力和温度。然后第二制冷剂蒸气循环至第二压缩机的出口。

[0050] 本发明的阶式制冷系统还包括具有入口 26a 和出口 26b 的冷凝器 26。来自第二压缩机的第二制冷剂从入口循环并在冷凝器中被冷凝以形成第二制冷剂液体。第二制冷剂液体通过出口离开冷凝器。

[0051] 本发明的阶式制冷系统还包括具有入口 28a 和出口 28b 的第二膨胀装置 28。第二制冷剂液体穿过第二膨胀装置,所述第二膨胀装置降低离开冷凝器的第二制冷剂液体压力和温度。该液体在该膨胀期间可为部分蒸发的。降低压力和温度的第二制冷剂液体从膨胀装置循环至阶式换热器系统的第二入口。

[0052] 应当指出,在不脱离本发明的精神和范畴的情况下,可对如图 1 所示的实施方案作出各种形式的修改。例如,其或许可能包括多个阶式换热器而不是一个阶式换热器,以及多个第一压缩机而不是单个的第一压缩机,如在公布的标题为“Price Chopper Remodel Features Hill Phoenix Next Generation Refrigeration System”(2008年5月5日)的阶式制冷系统图表所示。此外,使用第二热传递流体,例如二醇的第二热传递回路,如在该图表中所示,可与本发明的系统一起使用以从要被冷却的主体(例如,超市的食品展示柜)传递热量至高或低制冷回路或它们两者。在此情况下,第二热传递回路被用来从要被冷却的主体传递热量至制冷回路,而不是第二热传递回路被用来在制冷回路之间传递热量,如下针对图 3 所述。

[0053] 根据本发明,在图 1 的实施方案的阶式系统中,第一制冷剂或第二制冷剂可包含氟烯烃。具体地讲,至少第二制冷剂,即通过中温回路循环的制冷剂包含氟烯烃。然而,在本发明的范畴内的第一制冷剂,即在低温回路中的制冷剂包含氟烯烃。此外第一和第二制冷剂均包含氟烯烃也在本发明的范畴内。另外,在一些实施方案中,第一或第二制冷剂可为任何氟烯烃或氟烯烃的混合物或氟烯烃与附加的如本文所述的制冷剂的混合物。

[0054] 此类氟烯烃可选自:

[0055] (i) 式 E- 或 Z- $R^1CH = CHR^2$ 的氟烯烃,其中 R^1 和 R^2 独立地为 C_1-C_6 全氟烷基;

[0056] (ii) 式环 $-[CX = CY(CZW)_n-]$ 的环状氟烯烃,其中 X、Y、Z 和 W 独立地为 H 或 F,并且 n 为 2-5 的整数;以及

[0057] (iii) 选自以下的氟烯烃:四氟乙烯 ($CF_2 = CF_2$)、六氟丙烯 ($CF_3CF = CF_2$)、1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯 ($CHF = CFCF_3$)、1,1,3,3,3-五氟-1-丙烯 ($CF_2 = CHCF_3$)、1,1,2,3,3-五氟-1-丙烯 ($CF_2 = CFCHF_2$)、1,2,3,3,3-四氟-1-丙烯 ($CHF = CFCHF_2$)、2,3,3,3-四氟-1-丙烯 ($CH_2 = CFCF_3$)、1,3,3,3-四氟-1-丙烯 ($CHF = CHCF_3$)、1,1,2,3-四氟-1-丙烯 ($CF_2 = CFCH_2F$)、1,1,3,3-四氟-1-丙烯 ($CF_2 = CHCHF_2$)、1,2,3,3-四氟-1-丙烯 ($CHF = CFCHF_2$)、3,3,3-三氟-1-丙烯 ($CH_2 = CHCF_3$)、2,3,3-三氟-1-丙烯 ($CHF_2CF = CH_2$)、1,1,2-三氟-1-丙烯 ($CH_3CF = CF_2$)、1,2,3-三氟-1-丙烯 ($CH_2FCF = CF_2$)、1,1,3-三氟-1-丙烯 ($CH_2FCH = CF_2$)、1,3,3-三氟-1-丙烯 ($CHF_2CH = CHF$)、1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯 ($CF_3CF = CFCF_3$)、1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($CF_3CF_2CF = CF_2$)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($CF_3CF = CHCF_3$)、1,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯 ($CHF = CFCF_2CF_3$)、1,1,1,2,3,4,4-七氟-2-丁烯 ($CHF_2CF = CFCF_3$)、1,3,3,3-四氟-2-(三氟甲基)-1-丙烯 ($(CF_3)_2C = CHF$)、1,1,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯 ($CF_2 = CHCF_2CF_3$)、1,1,2,3,4,4,4-七氟-1-丁烯 ($CF_2 = CFCHF_2CF_3$)、1,1,2,3,3,4,4-六氟-1-丁烯 ($CF_3CF_2CF = CH_2$)、1,3,3,4,4,4-六氟-1-丁烯 ($CHF = CHCF_2CF_3$)、1,2,3,4,4-六氟-1-丁烯 ($CHF = CFCF_2CHF_2$)、1,1,2,3,4,4-六氟-2-丁烯 ($CHF_2CF = CFCHF_2$)、1,1,1,2,3,4-六氟-2-丁烯 ($CH_2FCF = CFCF_3$)、1,1,1,2,4,4-六氟-2-丁烯 ($CHF_2CH = CFCF_3$)、1,1,1,3,4,4-六氟-2-丁烯 (CF_3CH

= CFCHF₂)、1,1,2,3,3,4-六氟-1-丁烯 (CF₂ = CFCF₂CH₂F)、1,1,2,3,4,4-六氟-1-丁烯 (CF₂ = CFCHFCHF₂)、3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)-1-丙烯 (CH₂ = C(CF₃)₂)、1,1,1,2,4-五氟-2-丁烯 (CH₂FCH = CFCF₃)、1,1,1,3,4-五氟-2-丁烯 (CF₃CH = CFCH₂F)、3,3,4,4,4-五氟-1-丁烯 (CF₃CF₂CH = CH₂)、1,1,1,4,4-五氟-2-丁烯 (CHF₂CH = CHCF₃)、1,1,1,2,3-五氟-2-丁烯 (CH₃CF = CFCF₃)、2,3,3,4,4-五氟-1-丁烯 (CH₂ = CFCF₂CHF₂)、1,1,2,4,4-五氟-2-丁烯 (CHF₂CF = CHCHF₂)、1,1,2,3,3-五氟-1-丁烯 (CH₃CF₂CF = CF₂)、1,1,2,3,4-五氟-2-丁烯 (CH₂FCF = CFCHF₂)、1,1,3,3,3-五氟-2-甲基-1-丙烯 (CF₂ = C(CF₃)(CH₃))、2-(二氟甲基)-3,3,3-三氟-1-丙烯 (CH₂ = C(CHF₂)(CF₃))、2,3,4,4,4-五氟-1-丁烯 (CH₂ = CFCHFCF₃)、1,2,4,4,4-五氟-1-丁烯 (CHF = CFCH₂CF₃)、1,3,4,4,4-五氟-1-丁烯 (CHF = CHCHF₂CF₃)、1,3,3,4,4-五氟-1-丁烯 (CHF = CHCF₂CHF₂)、1,2,3,4,4-五氟-1-丁烯 (CHF = CFCHFCHF₂)、3,3,4,4-四氟-1-丁烯 (CH₂ = CHCF₂CHF₂)、1,1-二氟-2-(二氟甲基)-1-丙烯 (CF₂ = C(CHF₂)(CH₃))、1,3,3,3-四氟-2-甲基-1-丙烯 (CHF = C(CF₃)(CH₃))、3,3-二氟-2-(二氟甲基)-1-丙烯 (CH₂ = C(CHF₂)₂)、1,1,1,2-四氟-2-丁烯 (CF₃CF = CHCH₃)、1,1,1,3-四氟-2-丁烯 (CH₃CF = CHCF₃)、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-2-戊烯 (CF₃CF = CFCF₂CF₃)、1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-十氟-1-戊烯 (CF₂ = CFCF₂CF₂CF₃)、1,1,1,4,4,4-六氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯 ((CF₃)₂C = CHCF₃)、1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯 (CF₃CF = CHCF₂CF₃)、1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯 (CF₃CH = CFCF₂CF₃)、1,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟-1-戊烯 (CHF = CFCF₂CF₂CF₃)、1,1,3,3,4,4,5,5,5-九氟-1-戊烯 (CF₂ = CHCF₂CF₂CF₃)、1,1,2,3,3,4,4,5,5-九氟-1-戊烯 (CF₂ = CFCF₂CF₂CHF₂)、1,1,2,3,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯 (CHF₂CF = CFCF₂CF₃)、1,1,1,2,3,4,4,5,5-九氟-2-戊烯 (CF₃CF = CFCF₂CHF₂)、1,1,1,2,3,4,4,4-六氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 (CHF = CFCF(CF₃)₂)、1,1,2,4,4,4-六氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 (CF₂ = CFCH(CF₃)₂)、1,1,1,4,4,4-六氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯 (CF₃CH = C(CF₃)₂)、1,1,3,4,4,4-六氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 (CF₂ = CHCF(CF₃)₂)、2,3,3,4,4,5,5,5-八氟-1-戊烯 (CH₂ = CFCF₂CF₂CF₃)、1,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊烯 (CHF = CFCF₂CF₂CHF₂)、3,3,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-1-丁烯 (CH₂ = C(CF₃)CF₂CF₃)、1,1,4,4,4-五氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 (CF₂ = CHCH(CF₃)₂)、1,3,4,4,4-五氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 (CHF = CHCF(CF₃)₂)、1,1,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-1-丁烯 (CF₂ = C(CF₃)CH₂CF₃)、3,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 ((CF₃)₂CFCH = CH₂)、3,3,4,4,5,5,5-七氟-1-戊烯 (CF₃CF₂CF₂CH = CH₂)、2,3,3,4,4,5,5-七氟-1-戊烯 (CH₂ = CFCF₂CF₂CHF₂)、1,1,3,3,5,5,5-七氟-1-丁烯 (CF₂ = CHCF₂CH₂CF₃)、1,1,1,2,4,4,4-七氟-3-甲基-2-丁烯 (CF₃CF = C(CF₃)(CH₃))、2,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 (CH₂ = CFCH(CF₃)₂)、1,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 (CHF = CHCH(CF₃)₂)、1,1,1,4-四氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯 (CH₂FCH = C(CF₃)₂)、1,1,1,3-四氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯 (CH₃CF = C(CF₃)₂)、1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯 ((CF₃)₂C = CHCH₃)、3,4,4,5,5,5-六氟-2-戊烯 (CF₃CF₂CF = CHCH₃)、1,1,1,4,4,4-六氟-2-甲基-2-丁烯 (CF₃C(CH₃) = CHCF₃)、3,3,4,5,5,5-六氟-1-戊烯 (CH₂ = CHCF₂CHFCF₃)、4,4,4-三氟-2-(三氟甲基)-1-丁烯 (CH₂ = C(CF₃)CH₂CF₃)、1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-1-己烯 (CF₃(CF₂)₃CF = CF₂)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-十二氟-3-己烯 (CF₃CF₂CF = CFCF₂CF₃)、1,1,1,4,4,4-六氟-2,3-双(三氟甲基)-2-丁烯

$((CF_3)_2C = C(CF_3)_2)$ 、1,1,1,2,3,4,5,5,5-九氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯 $((CF_3)_2CFCF = CFCF_3)$ 、1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯 $((CF_3)_2C = CHC_2F_5)$ 、1,1,1,3,4,5,5,5-八氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯 $((CF_3)_2CFCF = CHCF_3)$ 、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己烯 $(CF_3CF_2CF_2CF_2CH = CH_2)$ 、4,4,4-三氟-3,3-双(三氟甲基)-1-丁烯 $(CH_2 = CHC(CF_3)_3)$ 、1,1,1,4,4,4-六氟-3-甲基-2-(三氟甲基)-2-丁烯 $((CF_3)_2C = C(CH_3)(CF_3))$ 、2,3,3,5,5,5-六氟-4-(三氟甲基)-1-戊烯 $(CH_2 = CFCF_2CH(CF_3)_2)$ 、1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-3-甲基-2-戊烯 $(CF_3CF = C(CH_3)CF_2CF_3)$ 、1,1,1,5,5,5-六氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯 $(CF_3CH = CHCH(CF_3)_2)$ 、3,4,4,5,5,6,6,6-八氟-2-己烯 $(CF_3CF_2CF_2CF = CHCH_3)$ 、3,3,4,4,5,5,6,6,6-八氟-1-己烯 $(CH_2 = CHCF_2CF_2CF_2CHF_2)$ 、1,1,1,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯 $((CF_3)_2C = CHCF_2CH_3)$ 、4,4,5,5,5-五氟-2-(三氟甲基)-1-戊烯 $(CH_2 = C(CF_3)CH_2C_2F_5)$ 、3,3,4,4,5,5,5-七氟-2-甲基-1-戊烯 $(CF_3CF_2CF_2C(CH_3) = CH_2)$ 、4,4,5,5,6,6,6-七氟-2-己烯 $(CF_3CF_2CF_2CH = CHCH_3)$ 、4,4,5,5,6,6,6-七氟-1-己烯 $(CH_2 = CHCH_2CF_2C_2F_5)$ 、1,1,1,2,2,3,4-七氟-3-己烯 $(CF_3CF_2CF = CFC_2H_5)$ 、4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-1-戊烯 $(CH_2 = CHCH_2CF(CF_3)_2)$ 、1,1,1,2,5,5,5-七氟-4-甲基-2-戊烯 $(CF_3CF = CHCH(CF_3)(CH_3))$ 、1,1,1,3-四氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯 $((CF_3)_2C = CFC_2H_5)$ 、1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟-2-庚烯 $(CF_3CF = CFCF_2CF_2C_2F_5)$ 、1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟-3-庚烯 $(CF_3CF_2CF = CFCF_2C_2F_5)$ 、1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-2-庚烯 $(CF_3CH = CFCF_2CF_2C_2F_5)$ 、1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-2-庚烯 $(CF_3CF = CHCF_2CF_2C_2F_5)$ 、1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-3-庚烯 $(CF_3CF_2CH = CFCF_2C_2F_5)$ 和 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-3-庚烯 $(CF_3CF_2CF = CHCF_2C_2F_5)$ 。

[0058] 在一些实施方案中,氟烯烃是包含碳原子、氟原子和任选的氢或氯原子的化合物。在一个实施方案中,用于本发明组合物中的氟烯烃包括具有 2-12 个碳原子的化合物。在另一个实施方案中,氟烯烃包括具有 3-10 个碳原子的化合物,并且在另一个实施方案中,氟烯烃包括具有 3-7 个碳原子的化合物。代表性的氟烯烃包括但不限于表 1、表 2、以及表 3 中列出的所有化合物。

[0059] 在本发明的一个实施方案中,第一制冷剂选自具有式 E- 或 Z- $R^1CH = CHR^2$ (式 (i)) 的氟烯烃,其中 R^1 和 R^2 独立地为 C_1-C_6 全氟烷基。 R^1 和 R^2 基团的实例包括但不限于: CF_3 , $C_2F_5CF_2CF_2CF_3$, $CF(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF(CF_3)CF_2CF_3$, $CF_2CF(CF_3)_2$, $C(CF_3)_3$, $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_2CF_2CF(CF_3)_2$, $C(CF_3)_2C_2F_5$, $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF(CF_3)CF_2CF_2C_2F_5$, 以及 $C(CF_3)_2CF_2C_2F_5$ 。在一个实施方案中,式 (i) 的氟烯烃在分子中具有至少 4 个碳原子。在另一个实施方案中,第一制冷剂选自分子中具有至少 5 个碳原子的式 (i) 的氟烯烃。在另一个实施方案中,第一制冷剂选自分子中具有至少 6 个碳原子的式 (i) 的氟烯烃。表 1 中示出了示例性的非限制性式 (i) 的化合物。

[0060] 表 1

[0061]

| 代码 | 结构 | 化学名 |
|--------|---|---|
| F11E | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ | 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 |
| F12E | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-戊烯 |
| F13E | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-十氟-2-己烯 |
| F13iE | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,4,5,5,5-七氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯 |
| F22E | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-十氟-3-己烯 |
| F14E | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ | 1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十二氟-2-庚烯 |
| F14iE | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,4,4,5,6,6,6-九氟-5-(三氟甲基)-2-己烯 |
| F14sE | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)-\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,4,5,5,6,6,6-九氟-4-(三氟甲基)-2-己烯 |
| F14tE | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$ | 1,1,1,5,5,5-六氟-4,4-双(三氟甲基)-2-戊烯 |
| F23E | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-十二氟-3-庚烯 |
| F23iE | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,2,2,5,6,6,6-九氟-5-(三氟甲基)-3-己烯 |
| F15E | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ | 1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十四氟-2-辛烯 |
| F15iE | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,4,4,5,5,6,7,7,7-十一氟-6-(三氟甲基)-2-庚烯 |
| F15tE | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,5,5,6,6,6-八氟-4,4-双(三氟甲基)-2-己烯 |
| F24E | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十四氟-3-辛烯 |
| F24iE | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,2,2,5,5,6,7,7,7-十一氟-6-(三氟甲基)-3-庚烯 |
| F24sE | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)-\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,7-十一氟-5-(三氟甲基)-3-庚烯 |
| F24tE | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$ | 1,1,1,2,2,6,6,6-八氟-5,5-双(三氟甲基)-3-己烯 |
| F33E | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-十四氟-4-辛烯 |
| F3i3iE | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,2,5,6,6,6-八氟-2,5-双(三氟甲基)-3-己烯 |
| F33iE | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,7-十一氟-2-(三氟甲基)-3-庚烯 |
| F16E | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ | 1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十六氟-2-壬烯 |
| F16sE | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-4-(三氟甲基)-2-庚烯 |
| F16tE | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHC}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,6,6,6-八氟-4,4-双(三氟甲基)-2-庚烯 |
| F25E | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十六氟-3-壬烯 |
| F25iE | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,8,8,8-十三氟-7-(三氟甲基)-3-辛烯 |
| F25tE | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-十氟-5,5-双(三氟甲基)-3-庚烯 |
| F34E | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十六氟-4-壬烯 |
| F34iE | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,8,8,8-十三氟-7-(三氟甲基)-4-辛烯 |
| F34sE | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-6-(三氟甲基)-4-辛烯 |
| F34tE | $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_3$ | 1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-十氟-2,2-双(三氟甲基)-3-庚烯 |

[0062]

| 代码 | 结构 | 化学名 |
|--------|--|---|
| F3i4E | $(CF_3)_2CFCH=CH-(CF_2)_3CF_3$ | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟-2-(三氟甲基)-3-辛烯 |
| F3i4iE | $(CF_3)_2CFCH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$ | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,7-十氟-2,6-双(三氟甲基)-3-庚烯 |
| F3i4sE | $(CF_3)_2CFCH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$ | 1,1,1,2,5,6,6,7,7,7-十氟-2,5-双(三氟甲基)-3-庚烯 |
| F3i4tE | $(CF_3)_2CFCH=CH-C(CF_3)_3$ | 1,1,1,2,6,6,6-七氟-2,5,5-三(三氟甲基)-3-己烯 |
| F26E | $C_2F_5CH=CH(CF_2)_5CF_3$ | 1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十八氟-3-癸烯 |
| F26sE | $C_2F_5CH=CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_5$ | 1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十五氟-5-(三氟甲基)-3-壬烯 |
| F26tE | $C_2F_5CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$ | 1,1,1,2,2,6,6,7,7,8,8,8-十二氟-5,5-双(三氟甲基)-3-辛烯 |
| F35E | $C_2F_5CF_2CH=CH-(CF_2)_4CF_3$ | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十八氟-4-癸烯 |
| F35iE | $C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$ | 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,9,9,9-十五氟-8-(三氟甲基)-4-壬烯 |
| F35tE | $C_2F_5CF_2CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$ | 1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,8-十二氟-6,6-双(三氟甲基)-4-辛烯 |
| F3i5E | $(CF_3)_2CFCH=CH-(CF_2)_4CF_3$ | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十五氟-2-(三氟甲基)-3-壬烯 |
| F3i5iE | $(CF_3)_2CFCH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$ | 1,1,1,2,5,5,6,6,7,8,8,8-十二氟-2,7-双(三氟甲基)-3-辛烯 |
| F3i5tE | $(CF_3)_2CFCH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$ | 1,1,1,2,6,6,7,7,7-九氟-2,5,5-三(三氟甲基)-3-庚烯 |
| F44E | $CF_3(CF_2)_3CH=CH-(CF_2)_3CF_3$ | 1,1,1,2,2,3,3,4,4,7,7,8,8,9,9,10,10,10-十八氟-5-癸烯 |
| F44iE | $CF_3(CF_2)_3CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$ | 1,1,1,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十五氟-2-(三氟甲基)-4-壬烯 |
| F44sE | $CF_3(CF_2)_3CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$ | 1,1,1,2,2,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十五氟-3-(三氟甲基)-4-壬烯 |
| F44tE | $CF_3(CF_2)_3CH=CH-C(CF_3)_3$ | 1,1,1,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十二氟-2,2-双(三氟甲基)-3-辛烯 |
| F4i4iE | $(CF_3)_2CF_2CF_2CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$ | 1,1,1,2,3,3,6,6,7,8,8,8-十二氟-2,7-双(三氟甲基)-4-辛烯 |
| F4i4sE | $(CF_3)_2CF_2CF_2CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$ | 1,1,1,2,3,3,6,7,7,8,8,8-十二氟-2,6-双(三氟甲基)-4-辛烯 |
| F4i4tE | $(CF_3)_2CF_2CF_2CH=CH-C(CF_3)_3$ | 1,1,1,5,5,6,7,7,7-九氟-2,2,6-三(三氟甲基)-3-庚烯 |
| F4s4sE | $C_2F_5CF(CF_3)CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$ | 1,1,1,2,2,3,6,7,7,8,8,8-十二氟-3,6-双(三氟甲基)-4-辛烯 |
| F4s4tE | $C_2F_5CF(CF_3)CH=CH-C(CF_3)_3$ | 1,1,1,5,6,6,7,7,7-九氟-2,2,5-三(三氟甲基)-3-庚烯 |
| 4t4tE | $(CF_3)_3CCH=CH-C(CF_3)_3$ | 1,1,1,6,6,6-六氟-2,2,5,5-四(三氟甲基)-3-己烯 |

[0063] 通过使式 R^1 的全氟烷基碘与式 $R^2CH=CH_2$ 的全氟烷基三氢烯烃接触以形成式 $R^1CH_2CHIR^2$ 的三氢碘代全氟烷烃,可制得式 (i) 化合物。然后,可使该三氢碘代全氟烷烃脱碘化氢以形成 $R^1CH=CHR^2$ 。作为另外一种选择,通过使式 R^2I 的全氟烷基碘与式 $R^1CH=CH_2$ 的全氟烷基三氢烯烃反应,继而将形成的式 $R^1CHICH_2R^2$ 的三氢碘代全氟烷烃脱碘化氢,可制

得烯烃 $R^1CH = CHR^2$ 。

[0064] 在合适的反应容器（能够在反应温度和反应物与产物的自生压力下工作）中使反应物混合，从而可使全氟烷基碘与全氟烷基三氢烯烃的接触以成批模式进行。适宜的反应容器包括由不锈钢（具体地讲由奥氏体型不锈钢）以及由熟知的高镍合金例如 Monel® 镍铜合金、Hastelloy® 镍基合金和 Inconel® 镍铬合金制成的那些。

[0065] 作为另外一种选择，可以半成批模式进行反应，其中在反应温度下，通过适宜的加料设备（例如泵）将全氟烷基三氢烯烃反应物加入到全氟烷基碘反应物中。

[0066] 全氟烷基碘与全氟烷基三氢烯烃的比率应介于约 1 : 1 至约 4 : 1 之间，优选介于约 1.5 : 1 至 2.5 : 1 之间。小于 1.5 : 1 的比率趋于生成大量的 2 : 1 加合物，如 Jeanneaux 等人在“Journal of Fluorine Chemistry”第 4 卷，第 261-270 页（1974）中所报导的。

[0067] 所述全氟烷基碘与所述全氟烷基三氢烯烃接触的优选温度优选在约 150°C 至 300°C，优选约 170°C 至约 250°C，并且最优选约 180°C 至约 230°C 的范围内。

[0068] 全氟烷基碘化物与全氟烷基三氢烯烃反应的适宜接触时间为约 0.5 小时至 18 小时，优选约 4 至约 12 小时。

[0069] 通过全氟烷基碘与全氟烷基三氢烯烃的反应制备的三氢碘代全氟烷烃可直接用于脱碘化氢步骤或可优选在脱碘化氢步骤之前通过蒸馏进行回收和纯化。

[0070] 脱碘化氢步骤可通过将三氢碘代全氟烷烃与碱性物质接触来进行。适宜的碱性物质包括碱金属氢氧化物（例如氢氧化钠或氢氧化钾）、碱金属氧化物（例如氧化钠）、碱土金属氢氧化物（例如氢氧化钙）、碱土金属氧化物（例如氧化钙）、碱金属醇盐（例如甲醇钠或乙醇钠）、氨水、氨基钠或碱性物质的混合物（例如碱石灰）。优选的碱性物质是氢氧化钠和氢氧化钾。

[0071] 三氢碘代全氟烷烃与碱性物质的所述接触可在液相中进行，优选在能够溶解两种反应物的至少一部分的溶剂中进行。适于脱碘化氢步骤的溶剂包括一种或更多种极性有机溶剂，例如醇（如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、以及叔丁醇）、腈（如乙腈、丙腈、丁腈、苯腈或己二腈）、二甲基亚砷、N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺或环丁砜。可根据沸点产物以及纯化过程中从产物中分离痕量溶剂的难易程度来选择溶剂。通常，乙醇或异丙醇是所述反应的良好溶剂。

[0072] 通常，脱碘化氢反应可通过在合适的反应容器中将反应物中的一种（碱性物质或三氢碘代全氟烷烃）加入另一种反应物中进行。所述反应容器可由玻璃、陶瓷或金属制成，并且优选使用叶轮或搅拌机构进行搅拌。

[0073] 适于进行脱碘化氢反应的温度为约 10°C 至约 100°C，优选为约 20°C 至约 70°C。脱碘化氢反应可在环境压力或在降低的压力或升高的压力下进行。值得注意的是将式 (i) 化合物在它形成时从反应容器中蒸馏出的脱碘化氢反应。

[0074] 作为另外一种选择，可通过在存在相转移催化剂的情况下使所述碱性物质的水溶液在一种或更多种低极性有机溶剂中与三氢碘代全氟烷烃溶液接触以进行脱碘化氢反应，所述低极性有机溶剂如烷烃（如己烷、庚烷或辛烷）、芳族烃（如甲苯）、卤化烃（如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳或全氯乙烯）或醚（如乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、2- 甲基四氢呋喃、二氧杂环己烷、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚或四甘醇二甲醚）。合适的相转移催化剂包括

季铵卤化物（如溴化四丁基铵、四丁基硫酸氢铵、三乙基苄基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵和甲基三辛基氯化铵）、季磷卤化物（如甲基三苯基溴化磷和四苯基氯化磷）或本领域称为冠醚的环状聚醚化合物（如 18-冠-6 和 15-冠-5）。

[0075] 作为另外一种选择，脱碘化氢反应可在不存在溶剂的情况下，通过将三氢代碘全氟烷烃加入固体或液体碱性物质中进行。

[0076] 脱碘化氢反应的合适反应时间为约 15 分钟至约六小时或更长时间，具体情况取决于反应物的溶解度。通常，脱碘化氢反应快速，并且需要约 30 分钟至约三小时来完成。式 (i) 化合物可通过在加入水后进行相分离、通过蒸馏或通过它们的组合从脱碘化氢反应混合物中回收。

[0077] 在本发明的另一个实施方案中，第一制冷剂选自包括环状氟烯烃（环-[CX = CY(CZW)_n]-（式 (ii)）在内的氟烯烃，其中 X、Y、Z 和 W 独立地选自 H 和 F，并且 n 为 2-5 的整数）。在一个实施方案中，式 (ii) 氟烯烃分子中具有至少约 3 个碳原子。在另一个实施方案中，式 (ii) 氟烯烃分子中具有至少约 4 个碳原子。在另一个实施方案中，式 (ii) 氟烯烃分子中具有至少约 5 个碳原子。在另一个实施方案中，式 (ii) 氟烯烃分子中具有至少约 6 个碳原子。式 (ii) 的代表性环状氟烯烃列于表 2 中。

[0078] 表 2

[0079]

| 环状氟烯烃 | 结构 | 化学名 |
|--------------|--|---------------------------|
| HFO-C1316cc | 环-CF ₂ CF ₂ CF = CF- | 1,2,3,3,4,4-六氟环丁烯 |
| HFO-C1334cc | 环-CF ₂ CF ₂ CH = CH- | 3,3,4,4-四氟环丁烯 |
| HFO-C1436 | 环-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CH = CH- | 3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯 |
| HFO-C1418y | 环-CF ₂ CF = CFCF ₂ CF ₂ - | 1,2,3,3,4,4,5,5-八氟环戊烯 |
| HFO-C151-10y | 环-CF ₂ CF = CFCF ₂ CF ₂ CF ₂ - | 1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟环己烯 |

[0080] 本发明的第一制冷剂可包含单一的式 (i) 或式 (ii) 的化合物, 例如, 表 1 或表 2 中的化合物的一种, 也可包含式 (i) 或式 (ii) 的化合物的组合。

[0081] 在另一实施方案中, 第一制冷剂选自包括表 3 中所列化合物在内的氟烯烃。

[0082] 表 3

[0083]

| 名称 | 结构 | 化学名 |
|------------|---------------------------------------|-------------------|
| HFO-1225ye | $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHF}$ | 1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯 |
| HFO-1225zc | $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CF}_2$ | 1,1,3,3,3-五氟-1-丙烯 |
| HFO-1225yc | $\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$ | 1,1,2,3,3-五氟-1-丙烯 |
| HFO-1234ye | $\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CHF}$ | 1,2,3,3-四氟-1-丙烯 |
| HFO-1234yf | $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CH}_2$ | 2,3,3,3-四氟-1-丙烯 |
| HFO-1234ze | $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHF}$ | 1,3,3,3-四氟-1-丙烯 |
| HFO-1234yc | $\text{CH}_2\text{FCF} = \text{CF}_2$ | 1,1,2,3-四氟-1-丙烯 |
| HFO-1234zc | $\text{CHF}_2\text{CH} = \text{CF}_2$ | 1,1,3,3-四氟-1-丙烯 |
| HFO-1243yf | $\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CH}_2$ | 2,3,3-三氟-1-丙烯 |
| HFO-1243zf | $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}_2$ | 3,3,3-三氟-1-丙烯 |

[0084]

| 名称 | 结构 | 化学名 |
|-------------|---|-------------------------|
| HFO-1243yc | $\text{CH}_3\text{CF} = \text{CF}_2$ | 1,1,2-三氟-1-丙烯 |
| HFO-1243zc | $\text{CH}_2\text{FCH} = \text{CF}_2$ | 1,1,3-三氟-1-丙烯 |
| HFO-1243ye | $\text{CH}_2\text{FCF} = \text{CHF}$ | 1,2,3-三氟-1-丙烯 |
| HFO-1243ze | $\text{CHF}_2\text{CH} = \text{CHF}$ | 1,3,3-三氟-1-丙烯 |
| HCF0-1233xf | $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CH}_2$ | 2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯 |
| HCF0-1233zd | $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCl}$ | 1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯 |
| HFO-1318my | $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_3$ | 1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯 |
| HFO-1318cy | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$ | 1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 |
| HFO-1327my | $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCF}_3$ | 1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 |
| HFO-1327ye | $\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$ | 1,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯 |

| | | |
|-------------|--|----------------------------------|
| HFO-1327py | $\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_3$ | 1, 1, 1, 2, 3, 4, 4- 七氟 -2- 丁烯 |
| HFO-1327et | $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHF}$ | 1, 3, 3, 3- 四氟 -2-(三氟甲基)-1- 丙烯 |
| HFO-1327cz | $\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_3$ | 1, 1, 3, 3, 4, 4, 4- 七氟 -1- 丁烯 |
| HFO-1327cye | $\text{CF}_2 = \text{CFCHF}_2$ | 1, 1, 2, 3, 4, 4, 4- 七氟 -1- 丁烯 |
| HFO-1327cyc | $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$ | 1, 1, 2, 3, 3, 4, 4- 七氟 -1- 丁烯 |
| HFO-1336yf | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CH}_2$ | 2, 3, 3, 4, 4, 4- 六氟 -1- 丁烯 |
| HFO-1336ze | $\text{CHF} = \text{CHCF}_2\text{CF}_3$ | 1, 3, 3, 4, 4, 4- 六氟 -1- 丁烯 |
| HFO-1336eye | $\text{CHF} = \text{CFCHF}_2$ | 1, 2, 3, 4, 4, 4- 六氟 -1- 丁烯 |
| HFO-1336eyc | $\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$ | 1, 2, 3, 3, 4, 4- 六氟 -1- 丁烯 |
| HFO-1336pyy | $\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CFCHF}_2$ | 1, 1, 2, 3, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯 |
| HFO-1336qy | $\text{CH}_2\text{FCF} = \text{CFCF}_3$ | 1, 1, 1, 2, 3, 4- 六氟 -2- 丁烯 |
| HFO-1336pz | $\text{CHF}_2\text{CH} = \text{CFCF}_3$ | 1, 1, 1, 2, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯 |
| HFO-1336mzy | $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCHF}_2$ | 1, 1, 1, 3, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯 |
| HFO-1336qc | $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$ | 1, 1, 2, 3, 3, 4- 六氟 -1- 丁烯 |
| HFO-1336pe | $\text{CF}_2 = \text{CFCHFCH}_2$ | 1, 1, 2, 3, 4, 4- 六氟 -1- 丁烯 |
| HFO-1336ft | $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)_2$ | 3, 3, 3- 三氟 -2-(三氟甲基)-1- 丙烯 |
| HFO-1345qz | $\text{CH}_2\text{FCH} = \text{CFCF}_3$ | 1, 1, 1, 2, 4- 五氟 -2- 丁烯 |
| HFO-1345mzy | $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCH}_2\text{F}$ | 1, 1, 1, 3, 4- 五氟 -2- 丁烯 |
| HFO-1345fz | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ | 3, 3, 4, 4, 4- 五氟 -1- 丁烯 |
| HFO-1345mzz | $\text{CHF}_2\text{CH} = \text{CHCF}_3$ | 1, 1, 1, 4, 4- 五氟 -2- 丁烯 |
| HFO-1345sy | $\text{CH}_3\text{CF} = \text{CFCF}_3$ | 1, 1, 1, 2, 3- 五氟 -2- 丁烯 |
| HFO-1345fyc | $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$ | 2, 3, 3, 4, 4- 五氟 -1- 丁烯 |
| HFO-1345pyz | $\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CHCHF}_2$ | 1, 1, 2, 4, 4- 五氟 -2- 丁烯 |
| HFO-1345cyc | $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$ | 1, 1, 2, 3, 3- 五氟 -1- 丁烯 |

| | | |
|-------------|---|------------------------|
| HFO-1345pyy | $\text{CH}_2\text{FCF} = \text{CFCHF}_2$ | 1,1,2,3,4-五氟-2-丁烯 |
| HFO-1345eyc | $\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF} = \text{CHF}$ | 1,2,3,3,4-五氟-1-丁烯 |
| HFO-1345ctm | $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$ | 1,1,3,3,3-五氟-2-甲基-1-丙烯 |
| HFO-1345ftp | $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)$ | 2-(二氟甲基)-3,3,3-三氟-1-丙烯 |
| HFO-1345fye | $\text{CH}_2 = \text{CFCHFCF}_3$ | 2,3,4,4,4-五氟-1-丁烯 |
| HFO-1345eyf | $\text{CHF} = \text{CFCH}_2\text{CF}_3$ | 1,2,4,4,4-五氟-1-丁烯 |
| HFO-1345eze | $\text{CHF} = \text{CHCHFCF}_3$ | 1,3,4,4,4-五氟-1-丁烯 |

[0085]

| 名称 | 结构 | 化学名 |
|---------------|---|------------------------------|
| HFO-1345ezc | $\text{CHF} = \text{CHCF}_2\text{CHF}_2$ | 1,3,3,4,4-五氟-1-丁烯 |
| HFO-1345eye | $\text{CHF} = \text{CFCHFCHF}_2$ | 1,2,3,4,4-五氟-1-丁烯 |
| HFO-1354fzc | $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CHF}_2$ | 3,3,4,4-四氟-1-丁烯 |
| HFO-1354ctp | $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CH}_3)$ | 1,1,3,3-四氟-2-甲基-1-丙烯 |
| HFO-1354etm | $\text{CHF} = \text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$ | 1,3,3,3-四氟-2-甲基-1-丙烯 |
| HFO-1354tfp | $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CHF}_2)_2$ | 2-(二氟甲基)-3,3-二氟-1-丙烯 |
| HFO-1354my | $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCH}_3$ | 1,1,1,2-四氟-2-丁烯 |
| HFO-1354mzy | $\text{CH}_3\text{CF} = \text{CHCF}_3$ | 1,1,1,3-四氟-2-丁烯 |
| HFO-141-10myy | $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-2-戊烯 |
| HFO-141-10cy | $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-十氟-1-戊烯 |
| HFO-1429mzt | $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHCF}_3$ | 1,1,1,4,4,4-六氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯 |
| HFO-1429myz | $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯 |
| HFO-1429mzy | $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯 |
| HFO-1429eyc | $\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 1,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟-1-戊烯 |

| | | |
|--------------|---|--|
| HFO-1429czc | $\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 1, 1, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5- 九氟 -1- 戊烯 |
| HFO-1429cyc | $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ | 1, 1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5- 九氟 -1- 戊烯 |
| HFO-1429pyy | $\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$ | 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5- 九氟 -2- 戊烯 |
| HFO-1429myc | $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$ | 1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5- 九氟 -2- 戊烯 |
| HFO-1429mye | $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCHFCF}_3$ | 1, 1, 1, 2, 3, 4, 5, 5, 5- 九氟 -2- 戊烯 |
| HFO-1429eyym | $\text{CHF} = \text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$ | 1, 2, 3, 4, 4, 4- 六氟 -3-(三氟甲基) -1- 丁烯 |
| HFO-1429cym | $\text{CF}_2 = \text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$ | 1, 1, 2, 4, 4, 4- 六氟 -3-(三氟甲基) -1- 丁烯 |
| HFO-1429mzt | $\text{CF}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$ | 1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2-(三氟甲基) -2- 丁烯 |
| HFO-1429czym | $\text{CF}_2 = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$ | 1, 1, 3, 4, 4, 4- 六氟 -3-(三氟甲基) -1- 丁烯 |
| HFO-1438fy | $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5- 八氟 -1- 戊烯 |
| HFO-1438eycc | $\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ | 1, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5- 八氟 -1- 戊烯 |
| HFO-1438ftmc | $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 3, 3, 4, 4, 4- 五氟 -2-(三氟甲基) -1- 丁烯 |
| HFO-1438czzm | $\text{CF}_2 = \text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$ | 1, 1, 4, 4, 4- 五氟 -3-(三氟甲基) -1- 丁烯 |
| HFO-1438ezym | $\text{CHF} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$ | 1, 3, 4, 4, 4- 五氟 -3-(三氟甲基) -1- 丁烯 |
| HFO-1438ctmf | $\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$ | 1, 1, 4, 4, 4- 五氟 -2-(三氟甲基) -1- 丁烯 |

| | | |
|--------------|--------------------------|----------------------------|
| HFO-1447fzy | $(CF_3)_2CFCH = CH_2$ | 3,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 |
| HFO-1447fz | $CF_3CF_2CF_2CH = CH_2$ | 3,3,4,4,5,5,5-七氟-1-戊烯 |
| HFO-1447fycc | $CH_2 = CF_2CF_2CHF_2$ | 2,3,3,4,4,5,5-七氟-1-戊烯 |
| HFO-1447czcf | $CF_2 = CHCF_2CH_2CF_3$ | 1,1,3,3,5,5,5-七氟-1-戊烯 |
| HFO-1447mytm | $CF_3CF = C(CF_3)(CH_3)$ | 1,1,1,2,4,4,4-七氟-3-甲基-2-丁烯 |
| HFO-1447fyz | $CH_2 = CFCH(CF_3)_2$ | 2,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 |
| HFO-1447ezz | $CHF = CHCH(CF_3)_2$ | 1,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 |
| HFO-1447qzt | $CH_2FCH = C(CF_3)_2$ | 1,4,4,4-四氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯 |
| HFO-1447syt | $CH_3CF = C(CF_3)_2$ | 2,4,4,4-四氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯 |
| HFO-1456szt | $(CF_3)_2C = CHCH_3$ | 3-(三氟甲基)-4,4,4-三氟-2-丁烯 |
| HFO-1456szy | $CF_3CF_2CF = CHCH_3$ | 3,4,4,5,5,5-六氟-2-戊烯 |
| HFO-1456mstz | $CF_3C(CH_3) = CHCF_3$ | 1,1,1,4,4,4-六氟-2-甲基-2-丁烯 |

[0086]

| 名称 | 结构 | 化学名 |
|---------------------|--|---|
| HFO-1456fzce | $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHFCF}_3$ | 3,3,4,5,5,5-六氟-1-戊烯 |
| HFO-1456ftmf | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$ | 4,4,4-三氟-2-(三氟甲基)-1-丁烯 |
| HFO-151-12c | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$ | 1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-1-己烯 (或全氟-1-己烯) |
| HFO-151-12mcy | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-十二氟-3-己烯 (或全氟-3-己烯) |
| HFO-151-12mmtt | $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,4,4,4-六氟-2,3-双(三氟甲基)-2-丁烯 |
| HFO-151-12mmzz | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$ | 1,1,1,2,3,4,5,5,5-九氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯 |
| HFO-152-11mmtz | $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯 |
| HFO-152-11mmyyz | $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$ | 1,1,1,3,4,5,5,5-八氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯 |
| PFBE (或 HFO-1549fz) | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己烯 (或全氟丁基乙烯) |
| HFO-1549fzttmm | $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$ | 4,4,4-三氟-3,3-双(三氟甲基)-1-丁烯 |
| HFO-1549mmtts | $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)$ | 1,1,1,4,4,4-六氟-3-甲基-2-(三氟甲基)-2-丁烯 |
| HFO-1549fycz | $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ | 2,3,3,5,5,5-六氟-4-(三氟甲基)-1-戊烯 |
| HFO-1549myts | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-3-甲基-2-戊烯 |
| HFO-1549mzzz | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$ | 1,1,1,5,5,5-六氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯 |
| HFO-1558szy | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$ | 3,4,4,5,5,6,6,6-八氟-2-己烯 |
| HFO-1558fzccc | $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ | 3,3,4,4,5,5,6,6,6-八氟-2-己烯 |
| HFO-1558mmtzc | $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CH}_3$ | 1,1,1,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯 |
| HFO-1558ftmf | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 4,4,5,5,5-五氟-2-(三氟甲基)-1-戊烯 |
| HFO-1567fts | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ | 3,3,4,4,5,5,5-七氟-2-甲基-1-戊烯 |
| HFO-1567szz | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | 4,4,5,5,6,6,6-七氟-2-己烯 |
| HFO-1567fzfc | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 4,4,5,5,6,6,6-七氟-1-己烯 |
| HFO-1567sfyy | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFC}_2\text{H}_5$ | 1,1,1,2,2,3,4-七氟-3-己烯 |
| HFO-1567fzfy | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ | 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-1-戊烯 |
| HFO-1567myzzm | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$ | 1,1,1,2,5,5,5-七氟-4-甲基-2-戊烯 |
| HFO-1567mmtyf | $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{H}_5$ | 1,1,1,3-四氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯 |
| HFO-161-14myy | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟-2-庚烯 |
| HFO-161-14mcy | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟-2-庚烯 |
| HFO-162-13mzy | $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-2-庚烯 |
| HFC162-13myz | $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-2-庚烯 |
| HFO-162-13mcyz | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-3-庚烯 |
| HFO-162-13mcyz | $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ | 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-3-庚烯 |
| PEVE | $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ | 五氟乙基三氟乙烯基醚 |
| PMVE | $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ | 三氟甲基三氟乙烯基醚 |

[0087] 表 2 和表 3 中列出的化合物可商购获得,也可通过本领域已知的方法或本文所述的方法制备。

[0088] 1,1,1,4,4-五氟-2-丁烯可由 1,1,1,2,4,4-六氟丁烷 ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$) 在室温下在气相中通过固体 KOH 上的脱氟化氢作用制备。1,1,1,2,4,4-六氟丁烷的合成描述于 US 6,066,768 中。1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯可通过使用相转移催化剂在约 60°C 使 1,1,1,

4,4,4-六氟-2-碘丁烷($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_3$)与KOH反应来制备。1,1,1,4,4,4-六氟-2-碘丁烷的合成可通过全氟甲基碘(CF_3I)与3,3,3-三氟丙烯($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$)在约200℃、自生压力下反应约8小时来进行。

[0089] 3,4,4,5,5,5-六氟-2-戊烯可通过在200-300℃下使用固体KOH或在碳催化剂上进行1,1,1,2,2,3,3-七氟戊烷($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)的脱氟化氢反应来制备。1,1,1,2,2,3,3-七氟戊烷可通过3,3,4,4,5,5,5-七氟-1-戊烯($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)的氢化作用来制备。

[0090] 1,1,1,2,3,4-六氟-2-丁烯可通过使用固体KOH对1,1,1,2,3,3,4-七氟丁烷($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$)进行脱氟化氢来制备。

[0091] 1,1,1,2,4,4-六氟-2-丁烯可通过使用固体KOH对1,1,1,2,2,4,4-七氟丁烷($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)进行脱氟化氢来制备。

[0092] 1,1,1,3,4,4-六氟-2-丁烯可通过使用固体KOH对1,1,1,3,3,4,4-七氟丁烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$)进行脱氟化氢来制备。

[0093] 1,1,1,2,4-五氟-2-丁烯可通过使用固体KOH对1,1,1,2,2,3-六氟丁烷($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)进行脱氟化氢来制备。

[0094] 1,1,1,3,4-五氟-2-丁烯可通过使用固体KOH对1,1,1,3,3,4-六氟丁烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$)进行脱氟化氢来制备。

[0095] 1,1,1,3-四氟-2-丁烯可通过使1,1,1,3,3-五氟丁烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$)与KOH水溶液在120℃下反应来制备。

[0096] 1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-戊烯可通过使用相转移催化剂在约60℃下由($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)与KOH反应来制备。4-碘代-1,1,1,2,2,5,5,5-八氟戊烷的合成可通过使全氟碘乙烷($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$)与3,3,3-三氟丙烯在约200℃、自生压力下反应约8小时来进行。

[0097] 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-十氟-3-己烯可通过使用相转移催化剂在约60℃下由1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-十氟-3-碘己烷($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)与KOH反应来制备。1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-十氟-3-碘己烷的合成可通过全氟碘乙烷($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$)与3,3,4,4,4-五氟-1-丁烯($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)在约200℃、自生压力下反应约8小时来进行。

[0098] 1,1,1,4,5,5,5-七氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯可通过1,1,1,2,5,5,5-七氟-4-碘代-2-(三氟甲基)-戊烷($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$)与KOH在异丙醇中的脱氟化氢反应来制备。 $\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 通过在高温下,例如约200℃下,由(CF_3)₂CFI与 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的反应来制备。

[0099] 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-十氟-2-己烯可通过1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$)与四氟乙烯($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)和五氟化锑(SbF_5)的反应来制备。

[0100] 2,3,3,4,4-五氟-1-丁烯可通过高温下1,1,2,2,3,3-六氟丁烷在氟化氧化铝上的脱氟化氢反应来制备。

[0101] 2,3,3,4,4,5,5,5-八氟-1-戊烯可通过2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊烷在固体KOH上的脱氟化氢反应来制备。

[0102] 1,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊烯可通过高温下2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊烷在氟化氧化铝上的脱氟化氢反应来制备。

[0103] 式1、式2、表1、表2和表3的许多化合物以不同构型的异构体或立体异构体存在。当未指定具体的异构体时,本发明旨在包括所有单一构型的异构体、单一的立体异构体或

它们的任何组合。例如, F11E 旨在代表 E- 异构体、Z- 异构体或任何比率的两种异构体的任何组合或混合物。又如, HF0-1225ye 旨在代表 E- 异构体、Z- 异构体或任何比率的两种异构体的任何组合或混合物。

[0104] 此外, 第一制冷剂可为式 (i)、式 (ii)、表 1、表 2 和表 3 中的任何单个氟烯烃, 或为式 (i)、式 (ii)、表 1、表 2 和表 3 中不同氟烯烃的任意组合。

[0105] 在一些实施方案中, 第一制冷剂可为选自式 (i)、式 (ii)、表 1、表 2 和表 3 的单个氟烯烃或多个氟烯烃, 与至少一种另外的制冷剂的任意组合, 该制冷剂选自氢氟烃、氟代醚、烃、 CF_3I 、氨 (NH_3)、二氧化碳 (CO_2)、一氧化二氮 (N_2O)、以及它们的混合物, 这是指即任意前述化合物的混合物。

[0106] 在一些实施方案中, 第一制冷剂可包含氢氟烃, 该氢氟烃含有至少一种含碳、氢和氟的饱和化合物。尤其可用的是具有 1-7 个碳原子并且具有约 -90°C 至约 80°C 的常态沸点的氢氟烃。氢氟烃是可从多种来源获得的商业产品, 或可用本领域已知的方法制备。代表性的氢氟烃化合物包括但不限于氟代甲烷 (CH_3F , HFC-41)、二氟甲烷 (CH_2F_2 , HFC-32)、三氟甲烷 (CHF_3 , HFC-23)、五氟乙烷 (CF_3CHF_2 , HFC-125)、1, 1, 2, 2- 四氟乙烷 (CHF_2CHF_2 , HFC-134)、1, 1, 1, 2- 四氟乙烷 (CF_3CHF_2 , HFC-134a)、1, 1, 1- 三氟乙烷 (CF_3CH_3 , HFC-143a)、1, 1- 二氟乙烷 (CHF_2CH_3 , HFC-152a)、氟乙烷 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-161)、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3- 七氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$, HFC-227ca)、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3- 七氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_3$, HFC-227ea)、1, 1, 2, 2, 3, 3, - 六氟丙烷 ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, HFC-236ca)、1, 1, 1, 2, 2, 3- 六氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-236cb)、1, 1, 1, 2, 3, 3- 六氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$, HFC-236ea)、1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, HFC-236fa)、1, 1, 2, 2, 3- 五氟丙烷 ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-245ca)、1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC-245cb)、1, 1, 2, 3, 3- 五氟丙烷 ($\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$, HFC-245ea)、1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$, HFC-245eb)、1, 1, 1, 3, 3- 五氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-245fa)、1, 2, 2, 3- 四氟丙烷 ($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-254ca)、1, 1, 2, 2- 四氟丙烷 ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC-254cb)、1, 1, 2, 3- 四氟丙烷 ($\text{CHF}_2\text{CHFCH}_2\text{F}$, HFC-254ea)、1, 1, 1, 2- 四氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_3$, HFC-254eb)、1, 1, 3, 3- 四氟丙烷 ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-254fa)、1, 1, 1, 3- 四氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-254fb)、1, 1, 1- 三氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, HFC-263fb)、2, 2- 二氟丙烷 ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, HFC-272ca)、1, 2- 二氟丙烷 ($\text{CH}_2\text{FCHFCH}_3$, HFC-272ea)、1, 3- 二氟丙烷 ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{F}$, HFC-272fa)、1, 1- 二氟丙烷 ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, HFC-272fb)、2- 氟丙烷 ($\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$, HFC-281ea)、1- 氟丙烷 ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CH}_3$, HFC-281fa)、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4- 八氟丁烷 ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, HFC-338pcc)、1, 1, 1, 2, 2, 4, 4, 4- 八氟丁烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, HFC-338mf)、1, 1, 1, 3, 3- 五氟丁烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, HFC-365mfc)、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5- 十氟戊烷 ($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, HFC-43-10mee) 和 1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7- 十四氟庚烷 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, HFC-63-14mee)。

[0107] 在一些实施方案中, 第一制冷剂还可包含氟代醚。氟代醚包含至少一种化合物, 该化合物含有碳、氟、氧、以及任选的氢、氯、溴、或碘。氟代醚可商购获得, 也可用本领域已知的方法来制备。代表性的氟代醚包括但不限于九氟甲氧基丁烷 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$, 任何或所有可能的异构体或它们的混合物)、九氟乙氧基丁烷 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$, 任何或所有可能的异构体或它们的混合物)、2- 二氟甲氧基 -1, 1, 1, 2- 四氟乙烷 (HFOC-236eaE β γ 、或 $\text{CHF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$)、1, 1- 二氟 -2- 甲氧基乙烷 (HFOC-272fbE β γ , $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CHF}_2$)、1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟 -2- (氟甲氧基) 丙烷 (HFOC-347mmzE β γ 、或 $\text{CH}_2\text{FOCH}(\text{CF}_3)_2$)、1, 1, 1, 3, 3,

3-六氟-2-甲氧基丙烷 (HFOC-356mmzE β γ、或 $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$)、1,1,1,2,2-五氟-3-甲氧基丙烷 (HFOC-365mcE γ δ、或 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)、2-乙氧基-1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFOC-467mmyE β γ、或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$)、以及它们的混合物。

[0108] 在一些实施方案中,第一制冷剂还可包含至少一种烃。烃是仅具有碳和氢的化合物。尤其可用的是具有 3-7 个碳原子的化合物。烃可从众多化学制品供应商购得。代表性的烃包括但不限于丙烷、正丁烷、异丁烷、环丁烷、正戊烷、2-甲基丁烷、2,2-二甲基丙烷、环戊烷、正己烷、2-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、3-甲基戊烷、环己烷、正庚烷、环庚烷、以及它们的混合物。在一些实施方案中,所公开的组合物可包含含杂原子的烃,例如二甲醚 (DME、 CH_3OCH_3)。DME 可商购获得。

[0109] 在一些实施方案中,第一制冷剂还可包含二氧化碳 (CO_2),其可从各种来源商购获得,或由本领域已知的方法制得。

[0110] 在一些实施方案中,第一制冷剂还可包含氨 (NH_3),其可从各种来源商购获得,或由本领域已知的方法制得。

[0111] 在一些实施方案中,第一制冷剂还可包含三氟碘甲烷 (CF_3I),其可从各种来源商购获得,或由本领域已知的方法制得。

[0112] 在特定实施方案中,第一和第二制冷剂可如下表 4 中所示。

[0113] 表 4

[0114]

| | 用于低温电路的第一制冷剂 | 用于中温电路的第二制冷剂 |
|----|--------------------------------------|----------------------|
| 1 | CO_2 或 N_2O | HFO-1234yf |
| 2 | HFO-1234yf/HFC-32 | HFO-1234yf |
| 3 | 反式 HFO-1234ze/HFC-32 | HFO-1234yf |
| 4 | CO_2 或 N_2O | HFO-1234yf/HFC-134a |
| 5 | HFO-1234yf/HFC-32 | HFO-1234yf/HFC-134a |
| 6 | 反式 HFO-1234ze/HFC-32 | HFO-1234yf/HFC-134a |
| 7 | CO_2 或 N_2O | HFO-1234yf/HFC-32 |
| 8 | HFO-1234yf/HFC-32 | HFO-1234yf/HFC-32 |
| 9 | 反式 HFO-1234ze/HFC-32 | HFO-1234yf/HFC-32 |
| | 用于低温电路的第一制冷剂 | 用于中温电路的第二制冷剂 |
| 10 | CO_2 或 N_2O | 反式 HFO-1234ze/HFC-32 |
| 11 | HFO-1234yf/HFC-32 | 反式 HFO-1234ze/HFC-32 |

| | | |
|----|------------------------------------|------------------------|
| 12 | 反式 HF0-1234ze/HFC-32 | 反式 HF0-1234ze/HFC-32 |
| 13 | CO ₂ 或 N ₂ O | 反式 HF0-1234ze/HFC-134a |
| 14 | HF0-1234yf/HFC-32 | 反式 HF0-1234ze/HFC-134a |
| 15 | 反式 HF0-1234ze/HFC-32 | 反式 HF0-1234ze/HFC-134a |
| 16 | CO ₂ 或 N ₂ O | 反式 HF0-1234ze/HFC-125 |
| 17 | HF0-1234yf/HFC-32 | 反式 HF0-1234ze/HFC-125 |
| 18 | 反式 HF0-1234ze/HFC-32 | 反式 HF0-1234ze/HFC-125 |

[0115]

[0116] 在某些实施方案中,第二制冷剂基本上可由 HF0-1234yf 组成。在其它实施方案中,第二制冷剂可包含 HF0-1234yf 和 R134a。在另一个实施方案中,第二制冷剂可包含 HF0-1234yf 和 R32,或其可包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-32,或反式 HF0-1234ze 和 HFC-134a,或反式 HF0-1234ze 和 HFC-125。

[0117] 在第二制冷剂基本上由 HF0-1234yf 组成的实施方案中,第一制冷剂可包含二氧化碳 (CO₂) 或一氧化二氮 (N₂O)。作为另外一种选择,在第二制冷剂基本上由 HF0-1234yf 组成的实施方案中,第一制冷剂可包含 HF0-1234yf 和 HFC-32。在第二制冷剂基本上由 HF0-1234yf 组成的另一个实施方案中,第一制冷剂可包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-32。

[0118] 在第二制冷剂包含 HF0-1234yf 和 HFC-134a 的实施方案中,或当第二制冷剂包含 HF0-1234yf 和 HFC-32 时,第一制冷剂可包含二氧化碳或者一氧化二氮。作为另外一种选择,在第二制冷剂包含 HF0-1234yf 和 HFC-134a,或 HF0-1234yf 和 HFC-32 的实施方案中,第一制冷剂可包含 HF0-1234yf 和 HFC-32。在第二制冷剂包含 HF0-1234yf 和 HFC-134a,或 HF0-1234yf 和 HFC-32 的另一个实施方案中,第一制冷剂可包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-32。

[0119] 在第二制冷剂包含 HF0-1234yf 和 R134a 并且第一制冷剂包含 HF0-1234yf 和 HFC-32 的特定实施方案中,第二制冷剂可包含 1-99% 的 HF0-1234yf 和 99-1% 的 HFC-134a。在一个实施方案中,第二制冷剂包含 1-53.1% 的 HF0-1234yf 和 46.9-99% 的 HFC-134a。具体地讲,第二制冷剂包含 53% 的 HF0-1234yf 和 47% 的 HFC-134a。在一个实施方案中,第二制冷剂包含 1-59% 的 HF0-1234yf 和 41-99% 的 HFC-134a。在该实施方案中,第二制冷剂在 100°C 或 60°C 为不易燃的。该组合物为不易燃的,并具有在 40-59% 的 1234yf 和 41-60% 的 134a 范围内的最大容量。具体地讲,第二制冷剂可包含 53% 的 HF0-1234yf 和 47% 的 HFC-134a。

[0120] 在第二制冷剂包含 HF0-1234yf 和 HFC-32 的特定实施方案中,这些组分的范围可为 1-99% 的 HF0-1234yf 和 99-1% 的 HFC-32。在一个特定实施方案中,第二制冷剂可包含 20-99% 的 HF0-1234yf 和 80-99% 的 HFC-32。更具体地讲,第二制冷剂可包含 50-99% 的 HF0-1234yf 和 50-99% 的 HFC-32,甚至更具体地讲,第二制冷剂可包含 63% 的 HF0-1234yf 和 37% 的 HFC-32。在该实施方案中,第二制冷剂可用作 R404A 的替代品。在另一个实施方

案中,第二制冷剂可包含 27.5%的 HF0-1234yf 和 72.5%的 HFC-32。在该实施方案中,第二制冷剂可用作 R410A 的替代品。在第二制冷剂包含特别范围内的 HF0-1234yf 和 HFC-32 的前述实施方案的任何实施方案中,第一制冷剂可包含 CO₂ 或者 N₂O, HF0-1234yf/HFC-32 的共混物,或反式 HF0-1234ze/HFC-32 的共混物。

[0121] 在第二制冷剂包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-32 的实施方案中,第一制冷剂可包含二氧化碳或者一氧化二氮。作为另外一种选择,在第二制冷剂包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-32 的实施方案中,第一制冷剂可包含 HF0-1234yf 和 HFC-32。在第二制冷剂包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-32 的另一个实施方案中,第一制冷剂可包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-32。

[0122] 在第二制冷剂包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-32 的特定实施方案中,第二制冷剂包含 1-99%的 HF0-1234ze 和 99-1%的 HFC-32。1234ze 可为反式 1234ze 或顺式 1234ze。在第二制冷剂包含特别范围内的反式 HF0-1234ze 和 HFC-32 的前述实施方案的任何所述实施方案中,第一制冷剂可包含 CO₂ 或者 N₂O, HF0-1234yf/HFC-32 共混物,或反式 HF0-1234ze/HFC-32 共混物。

[0123] 在第二制冷剂包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-134a 的实施方案中,第一制冷剂可包含 CO₂ 或 N₂O。作为另外一种选择,在第二制冷剂包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-32 的实施方案中,第一制冷剂可包含 HF0-1234yf 和 HFC-134a。在第二制冷剂包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-32 的另一个实施方案中,第一制冷剂可包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-134a。

[0124] 在第二制冷剂包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-125 的实施方案中,第一制冷剂可包含二氧化碳或一氧化二氮。作为另外一种选择,在第二制冷剂包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-32 的实施方案中,第一制冷剂可包含 HF0-1234yf 和 HFC-125。在第二制冷剂包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-32 的另一个实施方案中,第一制冷剂可包含反式 HF0-1234ze 和 HFC-125。

[0125] 阶式系统的各种配置也在本发明的范围之内。例如参考图 2,其显示根据本发明的阶式系统,其中对应于在图 1 中所示的元件的元件用同样的附图标号和撇号 (') 表示。在图 2 中对应于在图 1 中所示的元件的元件均如上针对图 1 所述操作。此外,图 2 的阶式系统包括第二热传递回路,其包括第二流体冷却器 30 和第二流体换热器 32。第二流体换热器位于要被冷却的主体(如在中温展示柜中的食物)附近。第二冷却器冷却第二热传递流体。在图 2 的实施方案中使用第二热传递回路是有利的,因为其限制必须使用的制冷剂的量和制冷剂必须循环通过的管道的长度,然而,同时在必须彼此远离的位置之间(如在大的超市中的远端位置)转移热量。最小化制冷剂的量和制冷剂管道的长度降低制冷剂成本、渗漏率并减轻与使用易燃的和 / 或毒性的制冷剂相关的风险。此外,或作为如图 2 所示的构型的另外一种选择,第二回路可被用来从低温展示柜向低温回路以类似于在图 2 中所示的关于高温或中温回路所示的构型传递热量。然而,第二热传递流体的选择将相当受限制,因为在低温下,液体的粘度和相关的泵送成本增加。

[0126] 图 2 的阶式制冷系统还包括设置在低温制冷回路和中温制冷回路之间的阶式换热器系统。如在上述实施方案中,阶式换热器系统具有第一入口 22a' 和第一出口 22b', 其中第一制冷剂蒸气从第一入口循环至第一出口,并在换热器系统中冷凝以形成第一制冷剂液体,从而排出热量。阶式换热器系统还包括第二入口 22c' 和第二出口 22d', 其中第二制

冷剂液体从第二入口循环至第二出口,并吸收由第一制冷剂排出的热量,并形成第二制冷剂蒸气,如下文中将会解释的那样。因此,在图 2 的实施方案中,由第一制冷剂排出的热量被第二制冷剂直接吸收。

[0127] 具体地讲,参见图 2,第二热传递流体在第一入口 30a 进入第二冷却器并在第一出口 30b 离开第二冷却器。第二热传递流体可包括乙二醇、丙二醇、二氧化碳、盐水或任何多个其它流体或本领域已知的混悬液。在一些实施方案中,第二热传递流体可经历相变。此外,第二冷却器包括第二入口 30c 和第二出口 30d。第二制冷剂通过第二入口 30c 进入第二流体冷却器并蒸发,因此导致在冷却器中的热传递流体被冷却。冷却的热传递流体通过第一出口 30b 离开冷却器 30 并循环至位于要被冷却的主体附近的第二流体换热器 32。该要被冷却的主体可为在超市中冷冻的展示柜内的食物。热传递流体被该主体加热,并通过蒸发第二制冷剂回到要被再冷却的第二流体冷却器中,所述第二制冷剂同样循环通过第二流体冷却器。液体泵(未示出)将热传递流体从第二流体换热器泵送回第二流体冷却器。该加热过的热传递流体导致第二制冷剂在第二流体冷却器中蒸发。可将分开的膨胀装置(未示出)置于进入阶式换热器 22' 的入口管线处,并且入口管线进入第二流体冷却器 30 以便控制压力以及分别通过阶式换热器和第二流体冷却器的流量。尽管阶式换热器 22' 和第二流体冷却器 30 显示为平行连接,但它们或者可以串联连接而不脱离本发明的范畴。

[0128] 离开冷凝器 26' 的一部分降低压力和温度的第二制冷剂液体在入口 22c' 进入阶式换热器 22'。在阶式换热器 22' 中,如图 1 的第一实施方案中,第一制冷剂被冷凝,并且第二制冷剂蒸发并在出口 22d' 从换热器 22' 离开。在第二出口 30d 离开第二流体冷却器 30 的第二制冷剂从阶式换热器的出口 22d' 融入第二制冷剂并循环至第二压缩机 24'。通过中温回路 14' 和低温回路 12' 的循环另外与上文针对图 1 讨论的相同。

[0129] 本发明的阶式制冷系统的另一个实施方案示于图 3 中。在图 3 的实施方案中,对应于在图 1 中所示的元件的元件用相同的附图标号和双撇号(′)表示。在图 3 中对应于在图 1 中所示的元件的元件均如上针对图 1 所述操作。图 3 的系统包括第二热传递回路,通常以 40 所示,其包括两个阶式换热器而不是一个阶式换热器,如在图 1 和 2 的实施方案中所示。如在图 2 的实施方案中,在图 3 的实施方案中使用第二热传递回路是有利的,因为其限制了必须使用的制冷剂的量和制冷剂必须循环通过的管道的长度,然而,同时在必须彼此远离的位置之间转移热量。

[0130] 图 3 的实施方案包括阶式换热器系统,其包括通过第二热传递回路彼此连接的两个阶式换热器。在图 3 中的阶式换热器系统具有第一入口 42a 和第一出口 42b,其中第一制冷剂蒸气从第一入口循环至第一出口并在阶式换热器系统中冷凝以形成第一制冷剂液体,从而排出热量。阶式换热器系统还包括第二入口 44c 和第二出口 44d,其中第二制冷剂液体从第二入口循环至第二出口并间接吸收由第一制冷剂排出的热量,并且形成第二制冷剂蒸气。在图 3 的实施方案中,第二制冷剂液体间接吸收由第一制冷剂通过第二热传递流体排出的热量,换句话说,第一制冷剂排出热量至热传递流体,并且热传递流体循环至第二阶式换热器 44,其中其转移来自第一制冷剂的热量至第二制冷剂,如将在下文中所述的那样。该热量被排放至环境中。

[0131] 参见图 3,阶式制冷系统 10′ 包括在低温回路 12′ 中的第一阶式换热器 42,其具有第一入口 42a 和第一出口 42b,以及第二入口 42c 和第二出口 42d。中温回路 14′ 包括第二

阶式换热器 44, 其具有第一入口 44a 和第一出口 44b, 以及第二入口 44c 和第二出口 44d。如图 3 所示, 压缩的第一制冷剂蒸气从第一压缩机 20b 的出口循环至第一换热器 42 的第一入口 42a。如在图 1 的实施方案中所示, 该压缩的制冷剂蒸气在第一阶式换热器中被冷凝以形成第一制冷剂液体, 从而排放热量。然后第一制冷剂液体循环至第一阶式换热器的第一出口 42b。在第二热传递回路中的热传递流体在第一阶式换热器和也为中温回路 14 一部分的第二阶式换热器 44 之间循环。具体地讲, 热传递流体通过第二入口 42c 进入第一换热器 42 并通过第二出口 42d 离开第一换热器。该热传递流体吸收通过冷凝经由入口 42a 进入那个换热器的第一制冷剂而排出的热量, 并且被加热。加热过的热传递流体通过第二出口 42d 离开第一换热器并循环至第二换热器 44。热传递流体在第二换热器中通过将热量排至第二制冷剂而被冷却, 第二制冷剂通过第二入口 44c 进入第二换热器, 并通过第二出口 44d 离开第二换热器。第二制冷剂在第二阶式换热器中蒸发, 因为它被热传递流体加热, 并形成第二制冷剂蒸气。冷凝的热传递流体离开第二换热器的第一出口 44b。通过低温回路 12 和中温回路 14 的循环其它与上文针对图 1 讨论的相同, 不同的是在该实施方案中, 第一和 / 或第二制冷剂可为但不必一定为氟烯烃。

[0132] 本发明的阶式制冷系统的另一个实施方案示于图 4 中。在图 4 的实施方案中, 对应于在图 1 中所示的元件的元件用相同的附图标号和三撇号 (’’) 表示。在图 4 中对应于在图 1 中所示的元件的元件均如上针对图 1 所述操作。图 4 的系统包括两个低温回路, 类似于图 1 中的低温回路 12 的回路 12A 和回路 12B。两个低温回路中的一个, 如回路 12B, 提供在温度不同于, 例如中间至其中通过其它低温回路和通过中温回路提供的制冷的温度下的制冷。此类系统的优点为在低温回路中的制冷剂可被用于冷却两个不同的主体, 如在两个不同的温度下的两个分离的冷冻机展示柜。

[0133] 在图 4 的实施方案中, 阶式换热器系统被设置在两个回路之间。阶式换热器系统具有第一入口 22a’’ 和第二入口 22b’’、以及第一出口 52, 其中第一制冷剂蒸气从第一和第二入口循环至第一出口并在换热器系统中冷凝以形成第一制冷剂液体, 从而排出热量。阶式换热器系统还包括第三入口 22c’’ 和第二出口 22d’’, 其中第二制冷剂液体从第三入口循环至第二出口并间接吸收由第一制冷剂排出的热量, 并且形成第二制冷剂蒸气。因此, 在图 4 的实施方案中, 由第一制冷剂所排放的热量被第二制冷剂直接吸收, 并且该热量被排放至环境中。

[0134] 应当指出, 图 4 所述的实施方案包括所有的以上述方式传递热量的阶式换热器系统在本发明的范围内。

[0135] 在图 4 的实施方案的系统中, 第一制冷剂液体的流当其在 52 离开阶式换热器 22’’ 时或离开阶式换热器 22’’ 后被分流。一部分通过一个低温回路 12A 循环, 并且另一部分通过其它低温回路 12B 循环。通过回路 12B 循环的第一制冷剂部分在入口 54a 进入附加的膨胀装置 54, 并且第一制冷剂液体的该部分的压力和温度被降低。然后该降低压力和温度的液体制冷剂通过附加的膨胀装置的出口 54b 循环并循环至附加蒸发器 56。应当指出, 该液体在该膨胀期间可部分地蒸发。附加蒸发器 56 包括入口 56a 和出口 56b。来自附加膨胀装置的制冷剂液体通过蒸发器入口 56a 进入蒸发器并在蒸发器中蒸发以形成制冷剂蒸气, 从而形成冷却, 并循环至出口 56b。低温回路 12B 还包具有入口 58a 和出口 58b 的括附加压缩机 58。来自附加蒸发器 56 的第一制冷剂蒸气循环至附加压缩机 58 的入口 58a 并被压缩,

从而提高第一制冷剂蒸气的压力和温度,并且压缩的第一制冷剂蒸气循环至附加压缩机的出口 58b 并循环至阶式换热器 22”的入口 22b””。通过其它低温回路 12A 和中温回路 14”的循环另外与上文针对图 1 所讨论的相同。具体地讲,低温回路 12A 还包括蒸发器 18””,其可被封装在冷冻机展示柜之内,并且附加蒸发器 56 可被封装在冷冻机展示柜之内。因此,该系统可向两个分开的冷冻机展示柜提供冷却。

[0136] 还根据本发明,提供介于至少两个制冷回路之间交换热量的方法,包括:(a)在第一制冷回路中从要被冷却的主体中吸收热量并将该热量排放至第二制冷回路;和(b)在第二制冷回路中吸收来自第一制冷回路的热量并将该热量排放至环境中。在任一个回路中的制冷剂,即其中热量被吸收的回路,或其中热量被排出的回路,或它们两者可包含氟烯烃。来自第一制冷回路的热量可在第二制冷回路中被直接吸收,如图 1、2 和 4 中所述的实施方案,或可在第二制冷回路中被直接吸收,如图 3 所述的实施方案中。

实施例

[0137] 实施例 1

[0138] 阶式系统较高温度循环的冷却性能

[0139] 表 5 显示了一些示例性组合物性能与 HFC-134a 的比较。在表 5 中,Evap Pres 为蒸发器压力,Cond Pres 为冷凝器压力,Comp Disch T 为压缩机排放温度,COP 为性能系数(类似于能量效率),CAP 为容量,平均温度滑移为在蒸发器和冷凝器中的温度滑移的平均值,并且 GWP 为全球变暖潜势。所述数据基于以下条件。

[0140]

| | |
|--------|--------|
| 蒸发器温度 | -10°C |
| 冷凝器温度 | 40.0°C |
| 过冷量 | 6°C |
| 返回气体温度 | 10°C |
| 压缩机效率为 | 70% |

[0141] 注:蒸发器过热焓未包括在冷却容量和能量效率测定中。

[0142] 表 5

[0143]

| 组合物 | Evap Pres (kPa) | Cond Pres (kPa) | Comp Disch T (°C) | CAP (kW) | 相对于 134a(%) 的 CAP | COP | 相对于 134a(%) 的 COP | 平均温度滑移, °C | GWP* |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------|-------------------|-------|-------------------|------------|------|
| HFC-134a | 200.6 | 1016.5 | 81.4 | 2.231 | | 2.742 | | 0 | 1430 |
| HFO-1234yf | 220.5 | 1015.6 | 68.3 | 2.113 | 94.7 | 2.580 | 94.1 | 0 | 4 |
| HFO-1234yf/HFC-134a (20/80 重量%) | 224.8 | 1097.0 | 78.1 | 2.371 | 106.3 | 2.685 | 97.9 | 0.05 | 1145 |
| HFO-1234yf/HFC-134a (40/60 重量%) | 245.3 | 1149.3 | 74.7 | 2.470 | 110.7 | 2.653 | 96.8 | 0.25 | 848 |
| HFO-1234yf/HFC-134a (53/47 重量%) | 252.1 | 1160.2 | 72.8 | 2.487 | 111.5 | 2.640 | 96.3 | 0.10 | 674 |
| HFO-1234yf/HFC-134a (40/60 重量%) | 252.7 | 1156.7 | 72.0 | 2.475 | 110.9 | 2.635 | 96.1 | 0.11 | 574 |
| HFO-1234yf/HFC-134a (80/20 重量%) | 243.4 | 1112.0 | 70.0 | 2.357 | 105.6 | 2.618 | 95.5 | 0.80 | 138 |
| HFO-1234ze/HFC-134a (20/80 重量%) | 193.9 | 981.3 | 80.2 | 2.150 | 96 | 2.741 | 100 | 0.17 | 1145 |
| HFO-1234ze/HFC-134a (40/60 重量%) | 184.6 | 937.6 | 79.1 | 2.052 | 92 | 2.744 | 100 | 0.40 | 860 |
| HFO-1234ze/HFC-134a (50/50 重量%) | 189.3 | 912.9 | 78.6 | 1.996 | 89 | 2.746 | 100 | 0.51 | 718 |
| HFO-1234ze/HFC-134a (60/40 重量%) | 173.4 | 886.4 | 78.1 | 1.937 | 87 | 2.749 | 100 | 0.59 | 576 |
| HFO-1234ze/HFC-134a (80/20 重量%) | 160.7 | 828.6 | 77.2 | 1.808 | 81 | 2.756 | 101 | 0.53 | 293 |
| HFO-1234ze/HFC-125 (95/5 重量%) | 156.7 | 814.4 | 76.3 | 1.769 | 79 | 2.756 | 101 | 1.61 | 184 |
| HFO-1234ze/HFC-125 (90/10 重量%) | 166.6 | 864.4 | 76.4 | 1.869 | 84 | 2.746 | 100 | 2.96 | 355 |
| HFO-1234ze/HFC-125 (85/15 重量%) | 176.9 | 915.0 | 76.4 | 1.968 | 88 | 2.735 | 100 | 4.08 | 530 |
| HFO-1234ze/HFC-125 (80/20 重量%) | 187.7 | 966.1 | 76.4 | 2.067 | 93 | 2.718 | 99 | 4.99 | 705 |

[0144] *关于 HFC-134a 的 GWP 值取自“Climate Change 2007-IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)Fourth Assessment Report on Climate Change”,来自以下部分:题目为“Working Group 1 Report:“The Physical Science Basis”,第2章,第212-213页,表2.14。关于 F0-1234yf 的值公布于 Papadimitriou 等人的 Physical Chemistry Chemical Physics,2007年,第9卷,第1-13页。具体地讲,使用100年时间的水平 GWP 值。包含 HFC-134a 和 HFO-1234yf 的组合物的 GWP 值按单组分 GWP 值的加权平均值计算。

[0145] 在表5中的数据显示 1234yf/134a 组合物根据在系统中的 COP、容量、压力和温度为紧密匹配 134a,其具有较低的 GWP 值。此外,所有组合物具有低温滑移并且特定的组合物可基于管理机构对于 GWP 的要求来选择,这在此时还未被测定。包含 53 重量%的 HFO-1234yf 和 47 重量%的 HFC-134a 的组合物具有特别的提供低 GWP 和在冷却容量中峰值

的有益效果。这在图 5 中用图示表示。

[0146] 实施例 LE2

[0147] HFO-1234yf/HFC-134a 混合物的易燃性

[0148] 可通过按照 ASTM(美国材料与试验协会)E681-2004,使用电子点火源进行测试来鉴别易燃组合物。此类易燃性测试在包含 HFO-1234yf 和 HFC-134a 的组合物上,在 101kPa(14.7psia)、50%相对湿度,以及约 23°C(室温)、60°C 和 100°C 下以各种浓度在空气 中进行,以便测定是否易燃的,并且如果是的话,发现较低易燃性极限(LFL)和较高易燃性 极限(UFL)。结果示于表 6 中。

[0149] 表 6

[0150]

| % HFO-1234yf | % HFC-134a | 室温 | | 60°C | | 100°C | |
|--------------|------------|------------|-----|--------------|-----|------------|-----|
| | | LFL | UFL | LFL | UFL | LFL | UFL |
| 50.00 | 50.00 | 不易燃 | | 不易燃 | | 不易燃 | |
| 52.50 | 47.50 | 不易燃 | | 不易燃 | | 不易燃 | |
| 53.10 | 46.9 | 不易燃 | | 不易燃 | | 不易燃 | |
| 53.75 | 46.25 | 不易燃 | | 不易燃 | | 10.0% (单点) | |
| 55.00 | 45.00 | 不易燃 | | 不易燃 | | 9.0% 10.5% | |
| 57.50 | 42.50 | 不易燃 | | 不易燃 | | 8.0% 12.0% | |
| 59.00 | 41.0 | 不易燃 | | 不易燃 | | 未测试 | |
| 60.00 | 40.00 | 不易燃 | | 10.0% (单点) | | 未测试 | |
| 60.63 | 39.37 | 不易燃 | | 10.0% 11.0% | | 未测试 | |
| 61.25 | 38.75 | 不易燃 | | 10.0% 11.0% | | 未测试 | |
| 62.50 | 37.50 | 不易燃 | | 8.75% 10.75% | | 未测试 | |
| 65.00 | 35.00 | 不易燃 | | 8.0% 12.0% | | 未测试 | |
| 66.25 | 33.75 | 不易燃 | | 未测试 | | 未测试 | |
| 67.50 | 32.50 | 10.0% (单点) | | 未测试 | | 未测试 | |
| 70.00 | 30.00 | 9.0% 11.0% | | 未测试 | | 未测试 | |

[0151] 在室温条件下(约 23°C),在 HFC-134a 中具有 66.25 重量%或更低 HFO-1234yf 的

组合物将被认为是不易燃的。在 60℃, 在 HFC-134a 中具有 60.00 重量%或更低 HFO-1234yf 的组合物将被认为是不易燃的。在 100℃, 在 HFC-134a 中含有 53.10 重量%或更低 HFO-1234yf 的组合物将被认为是不易燃的。

[0152] 实施例 3

[0153] 对于阶式系统低温循环的冷却性能

[0154] 表 7 显示了某个组合物相对于 CO₂、R404A (对于包含 HFC-125、HFC-134a 和 HFC-143a 混合物的 ASHRAE 命名)、R410A (对于包含 HFC-32 和 HFC-125 混合物的 ASHRAE 命名) 和 HFC-32 的性能。在表 7 中, Evap Pres 为蒸发器压力, Cond Pres 为冷凝器压力, Comp Disch T 为压缩机排放温度, COP 为性能系数 (类似于能量效率), CAP 为容量, 平均温度滑移为在蒸发器和冷凝器中的温度滑移的平均值, 并且 GWP 为全球变暖潜势。所述数据基于以下条件。

[0155]

| | |
|--------|------|
| 蒸发器温度 | -35℃ |
| 冷凝器温度 | -6℃ |
| 过冷量 | 0℃ |
| 返回气体温度 | -25℃ |
| 压缩机效率为 | 70% |

[0156] 注: 蒸发器过热焓未包括在冷却容量和能量效率测定中。

[0157] 表 7

[0158]

| 组合物 | Evap Pres (kPa) | Cond Pres (kPa) | Comp Disch T (°C) | CAP (kW) | COP | 平均温度滑移, °C | GWP* |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------|-------|------------|------|
| CO ₂ | 1204.7 | 2960.8 | 57.3 | 12.132 | 4.229 | 0 | 1 |
| R404A | 168.3 | 449.4 | 20.0 | 2.175 | 4.791 | 0.5 | 3922 |
| HFO-1234yf/HFC-32 (63/37 重量%) | 163.6 | 503.5 | 31.5 | 2.271 | 4.875 | 6.7 | 252 |
| R410A | 220.1 | 654.1 | 38.3 | 2.966 | 4.836 | 0.1 | 2088 |
| HFO-1234yf/HFC-32 (27.5/72.5 重量%) | 213.6 | 635.4 | 46.4 | 2.934 | 4.865 | 0.8 | 490 |
| HFO-1234yf/HFC-32 (50/50 重量%) | 185.6 | 561.8 | 36.9 | 2.547 | 4.853 | 4.3 | 340 |

[0159]

| 组合物 | Evap Pres (kPa) | Cond Pres (kPa) | Comp Disch T (°C) | CAP (kW) | COP | 平均温度滑移, °C | GWP* |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|----------|-------|------------|------|
| HFO-1234yf/HFC-32 (40/60 重量%) | 200.2 | 599.6 | 41.0 | 2.739 | 4.851 | 2.5 | 407 |
| HFO-1234yf/HFC-32 (20/80 重量%) | 218.2 | 649.8 | 50.2 | 3.015 | 4.852 | 0.3 | 541 |
| HFC-32 | 221.0 | 666.3 | 60.8 | 3.126 | 4.833 | 0 | 675 |
| HFO-1234ze/HFC-32 (90/10 重量%) | 60.8 | 220.1 | 28.6 | 0.982 | 4.947 | 4.7 | 73 |
| HFO-1234ze/HFC-32 (80/20 重量%) | 74.7 | 266.2 | 33.2 | 1.201 | 4.958 | 7.5 | 140 |
| HFO-1234ze/HFC-32 (70/30 重量%) | 89.1 | 311.4 | 37.4 | 1.419 | 4.968 | 9.1 | 207 |
| HFO-1234ze/HFC-32 (60/40 重量%) | 104.1 | 356.1 | 41.4 | 1.637 | 4.958 | 9.8 | 274 |
| HFO-1234ze/HFC-32 (50/50 重量%) | 119.6 | 400.9 | 45.2 | 1.855 | 4.944 | 9.8 | 341 |
| HFO-1234ze/HFC-32 (40/60 重量%) | 135.9 | 446.6 | 48.8 | 2.074 | 4.927 | 9.2 | 407 |
| HFO-1234ze/HFC-32 (35/65 重量%) | 144.1 | 469.9 | 50.6 | 2.185 | 4.907 | 8.6 | 441 |
| HFO-1234ze/HFC-32 (30/70 重量%) | 153.0 | 493.8 | 52.4 | 2.298 | 4.892 | 8.0 | 474 |
| HFO-1234ze/HFC-32 (25/75 重量%) | 162.1 | 518.4 | 54.1 | 2.413 | 4.875 | 7.2 | 508 |
| HFO-1234ze/HFC-32 (20/80 重量%) | 171.7 | 543.9 | 55.7 | 2.532 | 4.858 | 6.2 | 541 |
| HFO-1234ze/HFC-32 (10/90 重量%) | 193.1 | 599.4 | 58.7 | 2.793 | 4.830 | 3.7 | 608 |

[0160] *关于HFC的GWP值取自“Climate Change 2007-IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)Fourth Assessment Report on Climate Change”,来自以下章节:题目为“Working Group 1 Report:“The Physical Science Basis”,第2章,第212-213页,表2.14。关于F0-1234yf的值公布于Papadimitriou等人的Physical Chemistry Chemical Physics,2007年,第9卷,第1-13页。具体地讲,使用100年时间的水平GWP值。包含一种以上组分组合物的GWP值按单个组分GWP值的加权平均值计算。

[0161] 包含63重量% HFO-1234yf和37重量% HFC-32的组合物实际上显示出相对于R404A更改善的COP,并且还具有显著较低的GWP。包含27.5重量%的HFO-1234yf和72.5重量%的HFC-32的组合物匹配R410A的性能系数和容量,其具有非常低温的滑移,显示类共沸行为并同样具有显著更低的GWP。

[0162] 应注意的是,包含HFO-1234yf和HFC-32混合物的所有组合物相对于CO₂具有改善的性能系数(能量效率)。

[0163] 实施例4

[0164] 总等效温室效应

[0165] 测定对于如本文所公开的系统的总等效温室效应 (TEWI) 与常规的非耦合的超市制冷系统, 以及常规的阶式系统相比较。TEWI 考虑到所述系统的能量效率的效果, 归因于用来向所述装置提供电能的能量源的贡献, 和向系统中充注制冷剂的量, 以及渗漏率以定量使用不同制冷剂的更完全的环境影响。

[0166] 该实施例使用常规的通常在中温 (MT) 和低温 (LT) 制冷系统中均使用 R404A 的欧洲直接膨胀 (DX) 超市制冷系统, 作为用于比较的基本情况。基于典型的欧洲超市系统做出的某个假设示于表 8 中。此外, 期望的设备寿命被假定为 15 年, 并且从发电排放的 CO₂ 估算为 0.616kg CO₂/kw-hr。

[0167] 表 8

| 变量 | MT 循环 | LT 循环 |
|------------------------|-------|-------|
| 工作功率(kw) | 75 | 20 |
| 分级的运行时间(%) | 55 | 85 |
| [0168] 制冷剂充注量(kg) | 200 | 100 |
| 平均制冷剂排放率* (每年充注量的%) | 15 | 15 |
| 使用寿命終了制冷剂的回收(%) | 80 | 80 |

[0169] * 包括易变的和意外的释放, 独立于制冷剂的选择。

[0170] 表 9 提供了其中所述系统性能 (性能系数, 或性能系数, 能量效率的量度) 被估算的条件。在表 9 中, temp 为温度, evap 为蒸发器, cond 为冷凝器, 并且 comp 为压缩机。

[0171] 表 9

| 循环 | 非耦合 | 阶式 |
|-----------|--|--|
| [0172] MT | evap temp=-10°C cond temp=40°C 返回气体 temp= +10°C 过冷 temp= 6°C comp 效率= 0.70 | evap temp=-10°C cond temp=40°C 返回气体 temp= +10°C 过冷 temp= 6°C comp 效率= 0.70 |
| LT | evap temp=-35°C cond temp=40°C 返回气体 temp= -15°C 过冷 temp= 6°C comp 效率= 0.70 | evap temp=-35°C cond temp=-6°C 返回气体 temp= -15°C 过冷 temp= 0°C comp 效率= 0.70 |

[0173] 表 10 相对于常规的非耦合的和阶式系统列出了本发明的多个不同的实施方案, 其中给出了 TEWI 的确定, 以及如基于上文在表 9 中所列的条件计算的估算出的性能系数值。

[0174] 表 10

[0175]

| 系统命名 | MT 制冷剂(GWP) | MT 性能系数 | LT 制冷剂 (GWP) | LT 性能系数 | 阶式/非耦合 |
|----------------|--|---------|---------------------|---------|--------|
| 0 | R404A(3922) | 2.62 | R404A(3922) | 1.36 | 非耦合 |
| 1 | HFC-134a(1430) | 2.88 | R404A(3922) | 1.36 | 非耦合 |
| 1a | HFC-134a(1430) | 2.88 | R404A(3922) | 4.75 | 阶式 |
| 2 | R404A(3922) | 2.62 | CO ₂ (1) | 4.20 | 阶式 |
| 3 | HFO-1234yf/HFC-134a, 53/47 重量%(674) | 2.89 | CO ₂ (1) | 4.20 | 阶式 |
| 4 | HFO-1234yf(4) | 2.80 | CO ₂ (1) | 4.20 | 阶式 |
| 5A (北方的 EU) | 超临界 CO ₂ (1) | 2.31(*) | CO ₂ (1) | 4.20 | 阶式 |
| 5B (南方的 EU) | 超临界 CO ₂ (1) | 2.04(*) | CO ₂ (1) | 4.20 | 阶式 |

[0176] * 估算关于性能系数的这些值以匹配相对于在 MT 和 LT 回路中均使用 R404A 系统的能量消耗 (Sienel, T. ;Finckh, O. ,“CO₂-DX Systems for Medium-and Low-Temperature Refrigeration in Supermarket Applications”, 制冷国际大会, 2007 年, 北京, 中国)。

[0177] TEWI 值显示间接的贡献, 其包含能量源和用途, 以及由于从系统中以给定的 GWP 排放的制冷剂的直接贡献。表 11 根据在装置寿命期间当量 CO₂ 的排放 (以百万 kg), 以从最大至最少的环境影响的顺序列出了间接的和直接贡献, 以及关于上文所述不同的系统计算的 TEWI 值。

[0178] 表 11

[0179]

| 系统命名 | 来自能量消耗, MT 回路 | 来自能量消耗, LT 回路 | 间接贡献 | 来自制冷剂排放, MT 回路 | 来自制冷剂排放, LT 回路 | 直接贡献 | TEWI |
|------|---------------|---------------|------|----------------|----------------|------|------|
| 0 | 3.34 | 1.38 | 4.72 | 1.92 | 0.96 | 2.88 | 7.60 |
| 1 | 3.04 | 1.38 | 4.42 | 0.70 | 0.96 | 1.66 | 6.08 |
| 2 | 3.34 | 0.45 | 3.79 | 1.92 | 0 | 1.92 | 5.71 |
| 1a | 3.04 | 0.39 | 3.43 | 0.70 | 0.96 | 1.66 | 5.09 |
| 5b | 4.27 | 0.45 | 4.72 | 0 | 0 | 0 | 4.72 |
| 5a | 3.81 | 0.45 | 4.26 | 0 | 0 | 0 | 4.26 |
| 3 | 3.04 | 0.45 | 3.57 | 0.33 | 0 | 0.33 | 3.81 |
| 4 | 3.12 | 0.45 | 3.57 | 0 | 0 | 0 | 3.57 |

[0180] 表 11 中的结果展示使用 HFO 基的制冷剂 (例如在阶式制冷系统 3 和 4 的中温回路中) 能够比使用现有技术已知的制冷剂的那些非耦合或阶式制冷系统导致更低的 TEWI 值。

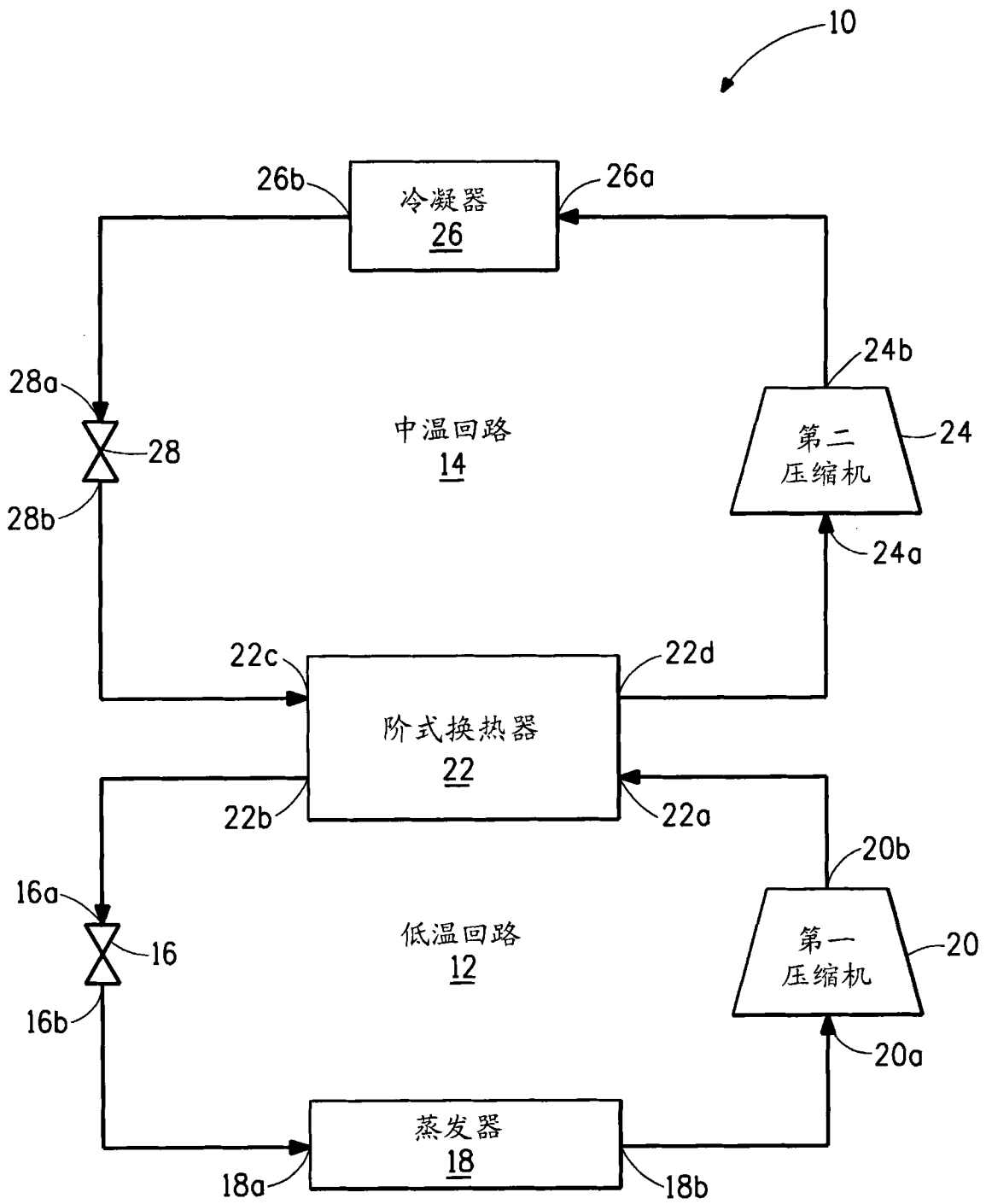


图 1

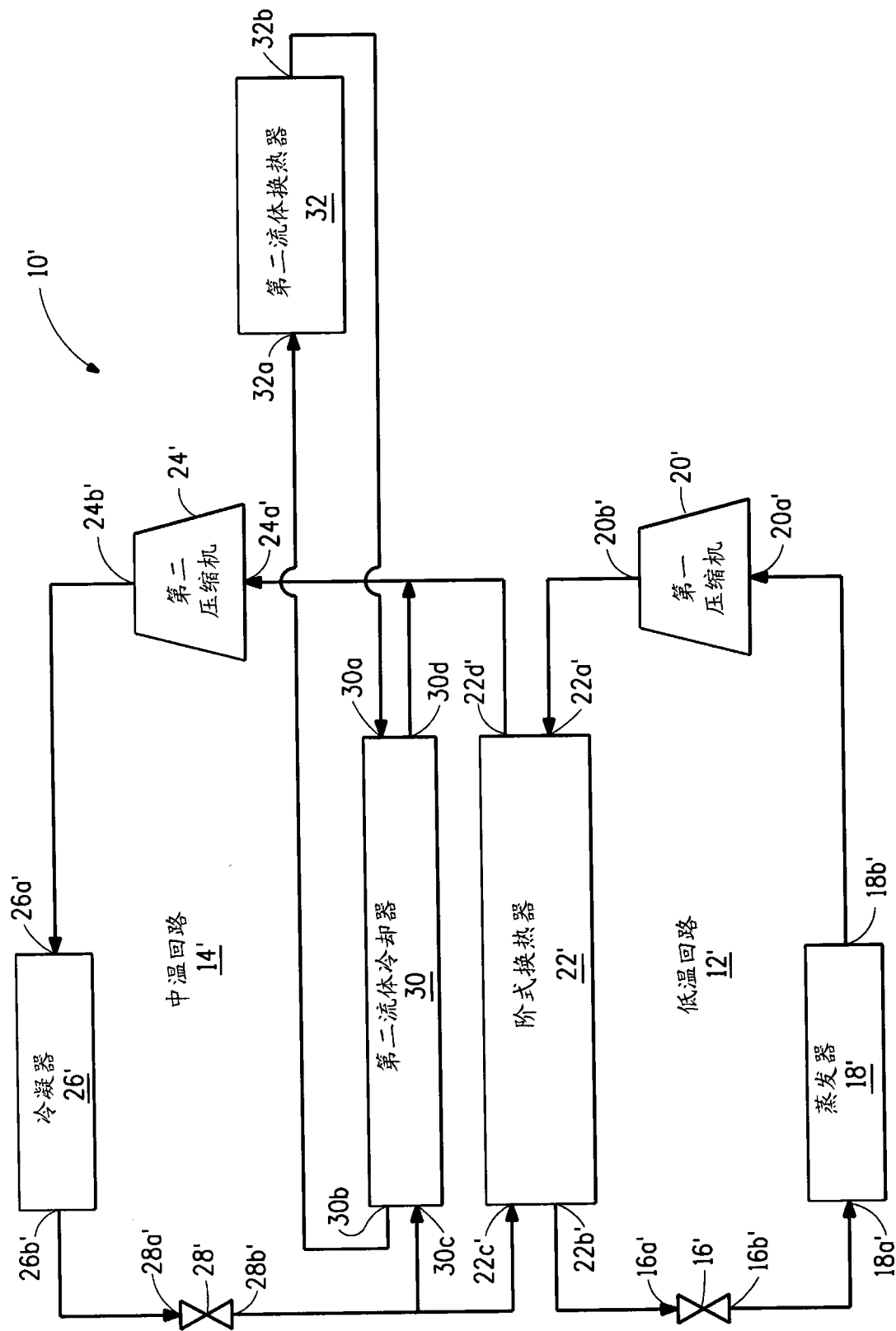


图 2

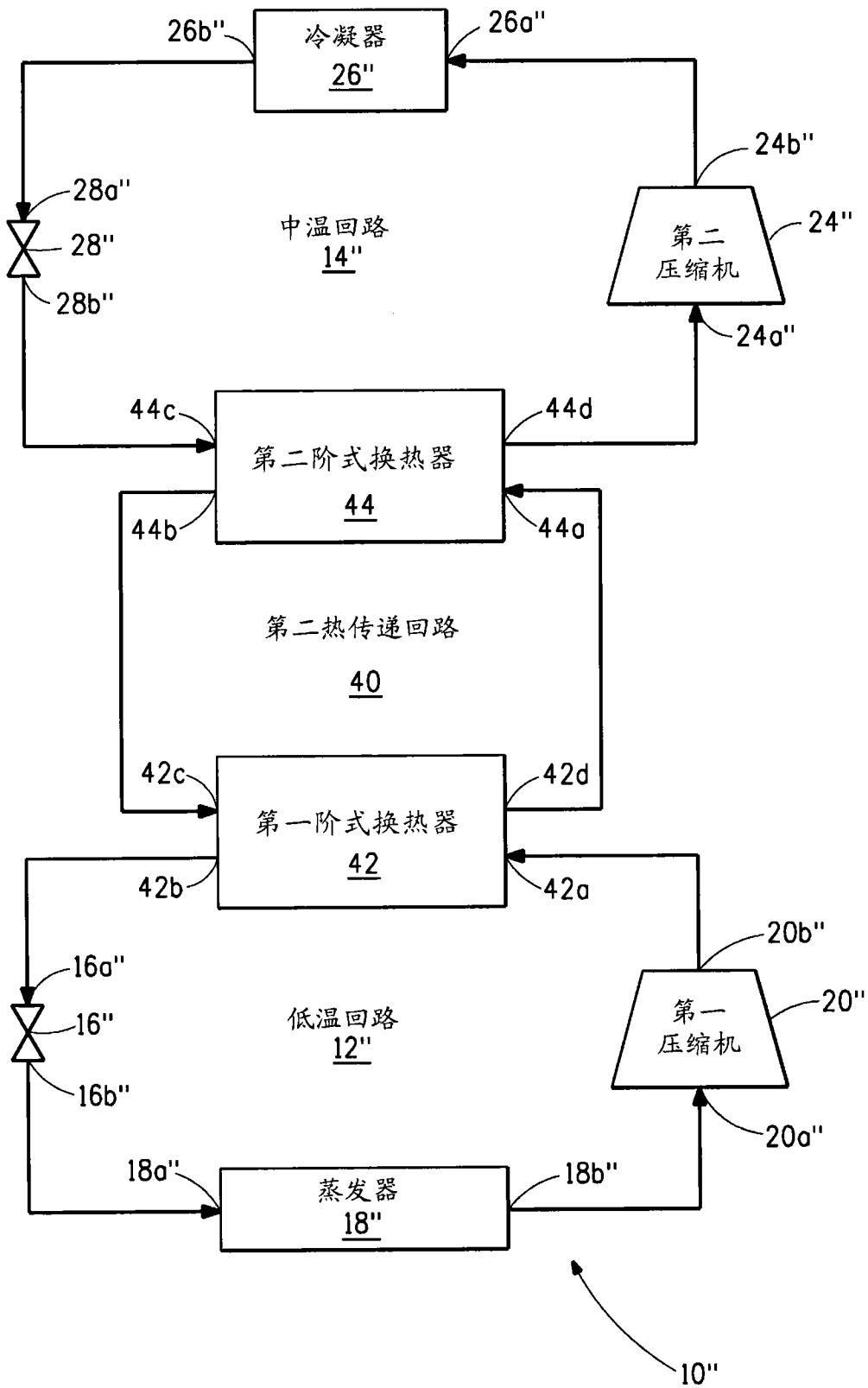


图 3

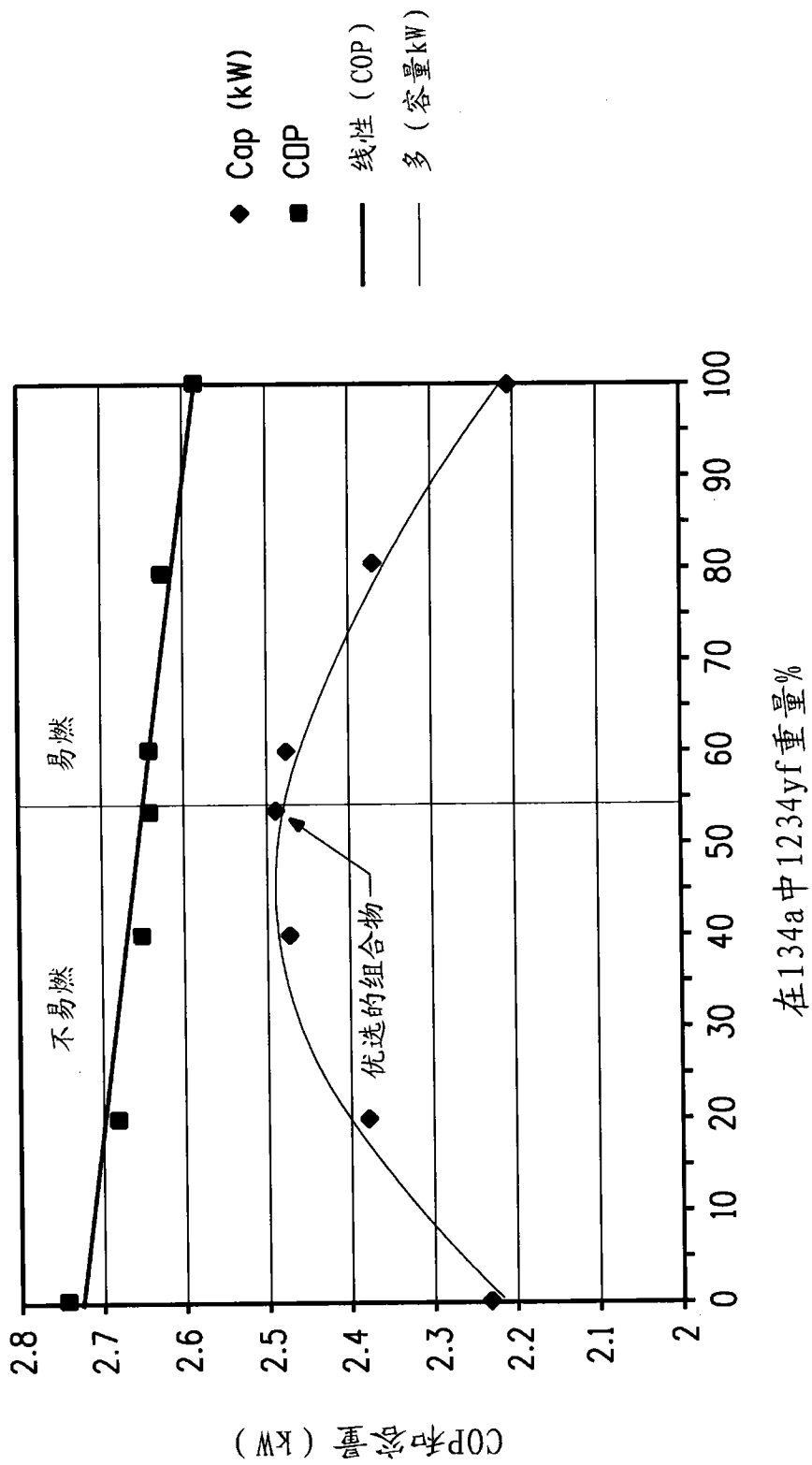


图 5