



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106133110 A

(43)申请公布日 2016. 11. 16

(21)申请号 201580014190.5

(22)申请日 2015.03.17

(30)优先权数据

2014-055604 2014.03.18 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/057903 2015.03.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/141678 JA 2015.09.24

(71)申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 福岛正人

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 胡焯 刘多益

(51)Int.Cl.

G09K 5/04(2006.01)

F25B 1/00(2006.01)

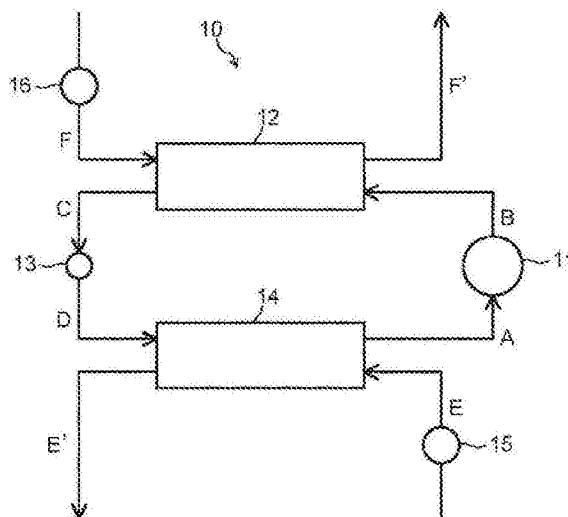
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54)发明名称

热循环用工作介质、热循环系统用组合物以及热循环系统

(57)摘要

本发明提供对全球变暖的影响小、温度梯度小、排出温度足够低且循环性能(冷冻能力和效率系数)优良的热循环用工作介质、热循环系统用组合物以及热循环系统。本发明涉及含有三氟乙烯和1,2-二氟乙烯的热循环用工作介质、热循环系统用组合物以及使用这些组合物的热循环系统。热循环用工作介质中,三氟乙烯和1,2-二氟乙烯的总量的比例优选在20质量%以上100质量%以下。



1. 热循环用工作介质,其特征在于,含有三氟乙烯和1,2-二氟乙烯。
2. 如权利要求1所述的热循环用工作介质,其特征在于,所述三氟乙烯和所述1,2-二氟乙烯的总量相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在20质量%以上100质量%以下。
3. 如权利要求1或2所述的热循环用工作介质,其特征在于,所述三氟乙烯相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在57质量%以上90质量%以下。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的热循环用工作介质,其特征在于,所述1,2-二氟乙烯相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在43质量%以下。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的热循环用工作介质,其特征在于,所述1,2-二氟乙烯相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在10质量%以上。
6. 如权利要求1~5中任一项所述的热循环用工作介质,其特征在于,还含有二氟甲烷。
7. 如权利要求6所述的热循环用工作介质,其特征在于,所述二氟甲烷相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在10质量%以上60质量%以下。
8. 如权利要求1~5中任一项所述的热循环用工作介质,其特征在于,还含有五氟乙烷。
9. 如权利要求8所述的热循环用工作介质,其特征在于,所述五氟乙烷相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在15质量%以上60质量%以下。
10. 如权利要求1~5中任一项所述的热循环用工作介质,其特征在于,还含有二氟甲烷和五氟乙烷。
11. 如权利要求10所述的热循环用工作介质,其特征在于,所述二氟甲烷和所述五氟乙烷的总量相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在35质量%以上60质量%以下。
12. 热循环系统用组合物,其特征在于,含有权利要求1~11中任一项所述的热循环用工作介质和冷冻机油。
13. 热循环系统,其特征在于,使用了权利要求12所述的热循环系统用组合物。
14. 如权利要求13所述的热循环系统,其特征在于,所述热循环系统为冷冻·冷藏机器、空调机器、发电系统、热输送装置或二次冷却机。
15. 如权利要求14所述的热循环系统,其特征在于,所述热循环系统为室内空调、店铺用组合式空调、建筑物用组合式空调、设备用组合式空调、燃气机热泵、列车用空调装置、汽车用空调装置、内置型陈列柜、独立式陈列柜、商用冷冻·冷藏库、制冰机或自动售货机。

热循环用工作介质、热循环系统用组合物以及热循环系统

技术领域

[0001] 本发明涉及热循环用工作介质、含有该工作介质的热循环系统用组合物、以及使用该组合物的热循环系统。

背景技术

[0002] 以往,作为冷冻机用制冷剂、空调机器用制冷剂、发电系统(废热回收发电等)用工作流体、潜热输送装置(热管等)用工作介质、二次冷却介质等工作介质,使用了一氯三氟甲烷、二氯二氟甲烷等氯氟烃(CFC),一氯二氟甲烷等氢氯氟烃(HCFC)。但是,CFC和HCFC被指出对平流层的臭氧层存在影响,现在成为了被限制的对象。

[0003] 另外,在本说明书中,对于卤化烃,将其化合物的简称记在化合物名之后的括号内,根据需要使用其简称以代替化合物名。

[0004] 由于这种原因,作为热循环用工作介质,使用对臭氧层影响小的二氟甲烷(HFC-32)、四氟乙烷、五氟乙烷(HFC-125)等氢氟烃(HFC)来替代CFC和HCFC。例如,R410A(HFC-32和HFC-125质量比为1:1的混合介质)是一直以来广泛使用的制冷剂。但是,HFC被指出可能是全球变暖的原因。因此,迫切需要开发能够代替R410A的对臭氧层的影响小且温室效应系数低的热循环用工作介质。

[0005] 于是,最近由于具有碳-碳双键且该键容易被空气中的OH自由基分解,因此针对作为对臭氧层影响很小且对全球变暖影响小的化合物的氢氟烯烃(HFO)、即具有碳-碳双键的HFC具有越来越多的期待。另外,本说明书中在没有特别限定的情况下,则将饱和HFC称作HFC,与HFO区别使用。

[0006] 作为用于热循环用工作介质的HFO,专利文献1中提出了3,3,3-三氟丙烯(HFO-1243zf)、1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)、2-氟丙烯(HFO-1261yf)、2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、1,1,2-三氟丙烯(HFO-1243yc)。另外,专利文献2中例举了1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFO-1225ye)、反式-1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze(E))、顺式-1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze(Z))、HFO-1234yf等。

[0007] 但是,专利文献1中记载的HFO的循环性能中冷冻能力均不充分,而且这些HFO中氟原子的比例少的化合物具有可燃性。另外,专利文献2中记载的HFO的循环性能中冷冻能力也不充分。另外,循环性能是指冷冻能力和效率系数。

[0008] 于是,作为循环性能优良的工作介质,提出了含有三氟乙烯(HFO-1123)的组合物(例如参照专利文献3)。专利文献3中,还以提高工作介质的不燃性和循环性能等为目的,尝试了进一步将HFO-1123与各种HFC和HFO组合的工作介质。

[0009] 但是,从冷冻能力、效率、温度梯度、排出温度等各种特性的平衡的方面考虑,专利文献3中记载的热循环用工作介质还无法充分满足这些要求。

[0010] 例如,如果压缩机排出气体温度(以下称作排出温度)高,则存在对构成压缩机的材料、通常与工作介质共同包含于热循环系统用组合物的冷冻机油和有机化合物等的耐热性产生影响的问题。另外,将热循环用工作介质用于冷冻循环时的温度梯度如果过大,则难

以得到能量效率良好的热循环系统。

[0011] 因此,针对含有对全球变暖的影响小的HF0且排出温度足够低、温度梯度小、循环性能(冷冻能力和效率系数)高的热循环用工作介质存在需求。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本专利特开平04-110388号公报

[0015] 专利文献2:日本专利特表2006-512426号公报

[0016] 专利文献3:国际公开第2012/157764号

发明内容

[0017] 发明所要解决的技术问题

[0018] 本发明的目的在于提供能够实现对臭氧层的影响和对全球变暖的影响小、排出温度足够低、温度梯度小、且循环性能(冷冻能力和效率系数)优良的热循环的工作介质、含有该工作介质的热循环系统用组合物、以及使用该组合物的热循环系统。

[0019] 解决技术问题所采用的技术方案

[0020] 本发明提供具有以下构成的热循环用工作介质、热循环系统用组合物以及热循环系统。

[0021] [1]热循环用工作介质,其中,含有HF0-1123和1,2-二氟乙烯(HF0-1132)。

[0022] [2][1]中记载的热循环用工作介质,其中,所述HF0-1123和所述HF0-1132的总量相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在20质量%以上100质量%以下。

[0023] [3][1]或[2]中记载的热循环用工作介质,其中,所述HF0-1123相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在57质量%以上90质量%以下。

[0024] [4][1]~[3]中任一项记载的热循环用工作介质,其中,所述HF0-1132相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在43质量%以下。

[0025] [5][1]~[4]中任一项记载的热循环用工作介质,其中,所述HF0-1132相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在10质量%以上。

[0026] [6][1]~[5]中任一项记载的热循环用工作介质,其中,还含有HFC-32。

[0027] [7][6]中记载的热循环用工作介质,其中,所述HFC-32相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在10质量%以上60质量%以下。

[0028] [8][1]~[5]中任一项记载的热循环用工作介质,其中,还含有HFC-125。

[0029] [9][8]中记载的热循环用工作介质,其中,所述HFC-125相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在15质量%以上60质量%以下。

[0030] [10][1]~[5]中任一项记载的热循环用工作介质,其中,还含有HFC-32和HFC-125。

[0031] [11][10]中记载的热循环用工作介质,其中,所述HFC-32和所述HFC-125的总量相对于所述热循环用工作介质的总量的比例在35质量%以上60质量%以下。

[0032] [12]热循环系统用组合物,其中,含有[1]~[11]中任一项记载的热循环用工作介质和冷冻机油。

[0033] [13]使用了[12]中记载的热循环系统用组合物的热循环系统。

[0034] [14][13]中记载的热循环系统,其中,所述系统为冷冻·冷藏机器、空调机器、发电系统、热输送装置或二次冷却机。

[0035] [15][14]中记载的热循环系统,其中,所述热循环系统为室内空调、店铺用组合式空调、建筑物用组合式空调、设备用组合式空调、燃气机热泵、列车用空调装置、汽车用空调装置、内置型陈列柜、独立式陈列柜、商用冷冻·冷藏库、制冰机或自动售货机。

[0036] 发明效果

[0037] 本发明的热循环用工作介质和热循环系统用组合物在用于热循环时温度梯度小、排出温度足够低且循环性能(冷冻能力和效率系数)优良。另外,对臭氧层的影响小,且对全球变暖的影响小。

[0038] 另外,本发明的热循环系统由于使用了本发明的热循环用工作介质,因此不仅对全球变暖的影响小、耐久性高,而且循环性能优良,能够将系统小型化。此外,由于能量效率优良,因此能够降低电力消耗。

附图说明

[0039] 图1是表示冷冻循环系统的一个示例的结构示意图。

[0040] 图2是将冷冻循环系统中的热循环用工作介质的状态变化以压力-焓线图记载的循环图。

具体实施方式

[0041] 下面,对本发明的实施方式进行说明。

[0042] [热循环用工作介质]

[0043] 本发明的热循环用工作介质(以下也称作工作介质)是含有HFO-1123和HFO-1132的工作介质。

[0044] HFO-1132中存在反式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(E))和顺式-1,2-二氟乙烯(HFO-1132(Z))这2种立体异构体。本发明中,作为HFO-1132可单独使用HFO-1132(E)或HFO-1132(Z),也可使用HFO-1132(E)和HFO-1132(Z)的混合物。特别优选HFO-1132(E)。

[0045] 本发明的工作介质能进一步含有HFC-32和HFC-125中的至少一种。

[0046] 本发明的工作介质中含有的HFO-1123和HFO-1132均为具有容易被空气中的OH自由基分解的碳-碳双键的HFO,因此本发明的工作介质对臭氧层的影响小且对全球变暖的影响小。

[0047] 具体而言,本发明的工作介质是基于政府间气候变化专业委员会(IPCC)第4次评价报告书(2007年)的温室效应系数(以下称作GWP)(100年)与R410A(GWP2088)相比足够低的值。另外,本说明书中若无特别限定则GWP是IPCC第4次评价报告书(2007年)的100年的值。另外,混合物的GWP是根据组成质量的加权平均数。

[0048] 作为将工作介质用于热循环时所必需的性质的循环性能以效率系数和能力来评价。热循环系统为冷冻循环系统时,能力为冷冻能力。另外,作为将工作介质用于冷冻循环系统时的评价项目,除了循环性能以外,还可例举温度梯度以及排出气体温度。

[0049] 本发明的工作介质的循环性能优良、温度梯度小、能量效率良好。另外,能够构建排出温度足够低、耐久性高的热循环系统。

[0050] 以下记载排出温度以及温度梯度的定义。

[0051] <排出温度>

[0052] 热循环用工作介质的排出温度(压缩机排出气体温度)是冷冻循环中的最高温度。排出温度会影响构成压缩机的材料和热循环系统用组合物所含的工作介质以外的冷冻机油、高分子材料等的耐热性,因此优选排出温度是较低的温度。例如,为了代替R410A,不论是低于或高于R410A的排出温度,工作介质的排出温度必须是通过R410A运转的热循环系统机器所能够容许的温度。

[0053] <温度梯度>

[0054] 温度梯度是衡量混合物的工作介质的由液相、气相组成的差异的指标。温度梯度定义为热交换器、例如蒸发器中蒸发的或冷凝器中冷凝的起始温度和终止温度不同的性质。共沸混合介质的温度梯度为0,近似共沸混合物的温度梯度极小,接近于0。

[0055] 如果温度梯度大,则例如蒸发器的入口温度降低而导致结霜的可能性增高。另外,在热循环系统中,为了提高热交换效率而通常使热交换器中流动的工作介质和水及空气等热源流体形成对流,在稳定运转状态下热源流体的温度差小,因此在温度梯度大的混合介质的情况下难以得到能量效率良好的热循环系统。因此,将混合物作为工作介质使用时,期望是温度梯度小的工作介质。

[0056] 进一步,非共沸混合介质在从压力容器填充于冷冻空调机器时存在组成发生变化的问题。进一步,在冷冻空调机器发生制冷剂泄露的情况下,冷冻空调机器内的制冷剂组成发生变化的可能性极大,难以恢复至初始状态的制冷剂组成。如果是共沸混合物或近似共沸混合介质,则能够避免上述问题。

[0057] 本发明的工作介质所含有的HF0-1123和HF0-1132以规定的组成形成近似共沸混合物,温度梯度变小。另外,在还含有HFC-32和HFC-125中的至少一种的情况下,本发明的工作介质中HF0-1123、HF0-1132、HFC-32和/或HFC-125各成分以规定的组成形成近似共沸混合物,温度梯度变小。特别地,具有后述组成的混合物是温度梯度为1℃以下的极小的值的工作介质。

[0058] 本发明中,HF0-1132相对于工作介质的总量(100质量%)的比例(以下用“1132/工作介质”表示)优选在43质量%以下。1132/工作介质在43质量%以下时,能得到排出温度足够低、循环性能(冷冻能力和效率系数)优良的温度梯度为1℃以下的极小的值的工作介质。1132/工作介质优选在10质量%以上43质量%以下,更优选在13质量%以上40质量%以下,最优选在15质量%以上35质量%以下。

[0059] 本发明中,HF0-1123和HF0-1132的总量相对于工作介质的总量(100质量%)的比例(以下用“(1123+1132)/工作介质”表示)优选在20质量%以上100质量%以下,更优选在40质量%以上100质量%以下,最优选在60质量%以上100质量%以下。(1123+1132)/工作介质为所述范围时,能得到循环性能(冷冻能力和效率系数)优良且温度梯度小、排出温度足够低的工作介质。

[0060] HF0-1123相对于工作介质的总量(100质量%)的比例(以下用“1123/工作介质”表示)优选在57质量%以上90质量%以下,更优选在60质量%以上85质量%以下,最优选在65质量%以上80质量%以下。1123/工作介质为所述范围时,能够防止效率系数的显著降低并将冷冻能力维持在足够高的水平。进一步能够得到温度梯度足够小、排出温度足够低、且

GWP低的工作介质。

[0061] 另外,已知在单独使用HF0-1123时,如果在高温或高压下存在火源,则会产生伴随着急速的温度和压力上升的连锁自分解反应。但是,认为在本发明的热循环用工作介质中,通过将HF0-1123与HF0-1132混合来得到HF0-1123的比例被抑制在所述范围内的混合物,能够抑制自分解反应。

[0062] 在本发明的的工作介质还含有HFC-32和HFC-125中的至少一种的情况下,HFC-32相对于工作介质的总量(100质量%)的比例(以下用“32/工作介质”表示。)以及HFC-125相对于工作介质的总量的比例(以下用“125/工作介质”表示。)均优选在60质量%以下,HFC-32和HFC-125的总量的比例(以下用“(32+125)/工作介质”表示。)也优选在60质量%以下。所述范围的情况下,能得到循环性能(冷冻能力和效率系数)优良且温度梯度足够小、排出温度足够低的工作介质。

[0063] 32/工作介质的更优选的范围是10~60质量%,最优选的范围是10~40质量%。125/工作介质的更优选的范围是15~60质量%,最优选的范围是15~40质量%。另外,(32+125)/工作介质的更优选的范围是35~60质量%,最优选的范围是40~60质量%。

[0064] 此外,虽然不在本发明的的工作介质的组成范围内,但是含有HF0-1123且含有HFC-32和HFC-125这两者的工作介质的效率系数和能力也高,循环性能优良。另外,温度梯度小、能量效率良好,排出温度低,耐久性高。

[0065] <任意成分>

[0066] 在不损害本发明的效果的范围,本发明的热循环用工作介质除HF0-1123、HF0-1132、HFC-32和HFC-125之外也可任意含有通常的工作介质中所含有的化合物。

[0067] 作为本发明的的工作介质可任意含有的HF0-1123、HF0-1132、HFC-32和HFC-125以外的化合物(以下称作任意成分),可例举HF0-1123和HF0-1132以外的HF0、HFC-32和HFC-125以外的HFC、烃、HCFO和CFO。

[0068] 本发明的的工作介质中,任意成分的含量在在工作介质(100质量%)中低于10质量%,优选低于3质量%。任意成分的含量如果超过10质量%,则在制冷剂等用途中从热循环机器泄漏时,不仅工作介质的温度梯度可能变大,而且排出温度和GWP的平衡可能被破坏。

[0069] (HF0-1123和HF0-1132以外的HF0)

[0070] 作为本发明的的工作介质可含有的HF0-1123和HF0-1132以外的HF0,可例举HF0-1261yf、HF0-1243yc、反式-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye(E))、顺式-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye(Z))、HF0-1234yf、HF0-1234ze(E)、HF0-1234ze(Z)、HF0-1243zf等。这些HF0可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0071] 在本发明的的工作介质含有HF0-1123和HF0-1132以外的HF0时,其含量在工作介质(100质量%)中优选为1~9质量%,更优选为1~2质量%。

[0072] (HFC-32和HFC-125以外的HFC)

[0073] HFC是提高热循环系统的循环性能的冷冻能力的成分。作为本发明的的工作介质可含有的HFC-32和HFC-125以外的HFC,可例举HFC-152a、二氟乙烷、三氟乙烷、HFC-134a、五氟丙烷、六氟丙烷、七氟丙烷、五氟丁烷、七氟环戊烷等。HFC可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0074] 作为HFC,从对臭氧层影响小且对全球变暖影响小的观点出发,特别优选HFC-134和HFC-152a。

[0075] 在本发明的工作介质含有HFC-32和HFC-125以外的HFC时,其含量在工作介质(100质量%)中优选为1~9质量%,更优选为1~2质量%。这些HFC的含量可根据工作介质的要求特性进行调整。

[0076] (烃)

[0077] 作为烃,可例举丙烷、丙烯、环丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷等。

[0078] 烃可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0079] 在本发明的工作介质含有烃时,其含量在工作介质(100质量%)中优选为1~9质量%,更优选为1~2质量%。烃如果在1质量%以上,则能够充分提高冷冻机油在工作介质中的溶解性。烃如果在9质量%以下,则具有抑制热循环用工作介质的燃烧性的效果。

[0080] (HCF0、CF0)

[0081] 作为HCF0可例举氢氯氟丙烯和氢氯氟乙烯等,从防止大幅降低热循环系统的循环性能的冷冻能力并充分抑制工作介质的可燃性的观点出发,特别优选1-氯-2,3,3,3-四氟丙烯(HCF0-1224yd)、1-氯-1,2-二氟乙烯(HCF0-1122)。

[0082] HCF0可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0083] 作为CF0可例举氯氟丙烯和氯氟乙烯等,从防止大幅降低热循环系统的循环性能的冷冻能力并充分抑制工作介质的可燃性的观点出发,特别优选1,1-二氯-2,3,3,3-四氟丙烯(CF0-1214ya)、1,2-二氯-1,2-二氟乙烯(CF0-1112)。

[0084] 在本发明的工作介质含有HCF0和/或CF0时,其含量总量在工作介质(100质量%)中优选为1~9质量%。氯原子具有抑制可燃性的效果,如果HCF0和CF0的含量在该范围内,则可防止大幅降低热循环系统的循环性能的冷冻能力并能够充分抑制工作介质的可燃性。而且还是提高冷冻机油在工作介质中的溶解性的成分。作为HCF0和CF0,优选对臭氧层影响小且对全球变暖影响小的HCF0。

[0085] [热循环系统用组合物]

[0086] 本发明的热循环用工作介质在用于热循环系统时,通常能够与冷冻机油混合而作为热循环系统用组合物进行使用。另外,本发明的热循环系统用组合物除热循环用工作介质和冷冻机油之外,还可含有稳定剂、泄漏检测物质等公知的添加剂。

[0087] (冷冻机油)

[0088] 作为冷冻机油,可以无特别限制地使用与以往的由卤化烃构成的工作介质共同用于热循环系统用组合物的公知的冷冻机油。作为冷冻机油,具体可例举含氧类合成油(酯类冷冻机油、醚类冷冻机油)、氟类冷冻机油、矿物类冷冻机油、烃类合成油等。

[0089] 作为酯类冷冻机油,可例举二元酸酯油、多元醇酯油、复合酯油(日文:コンプレックスエステル油)、多元醇碳酸酯油等。

[0090] 作为二元酸酯油,优选碳数5~10的二元酸(戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸等)与具有直链或支链烷基的碳数1~15的一元醇(甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇等)的酯。具体可例举戊二酸二(十三烷基)酯、己二酸二(2-乙基己基)酯、己二酸二异癸酯、己二酸二(十三烷基)酯、癸二酸二(3-乙基己基)酯等。

[0091] 作为多元醇酯油,优选二醇(乙二醇、1,3-丙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,7-庚二醇、1,12-十二烷二醇等)或具有3~20个羟基的多元醇(三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇、甘油、山梨糖醇、山梨糖醇酐、山梨糖醇甘油缩合物等)和碳数6~20的脂肪酸(己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、二十烷酸、油酸等直链或支链的脂肪酸、或 α 碳原子为季碳原子的所谓的新酸(日文:ネオ酸)等)的酯。

[0092] 另外,这些多元醇酯油也可具有游离的羟基。

[0093] 作为多元醇酯油,优选受阻醇(日文:ヒンダードアルコール)(新戊二醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基丁烷、季戊四醇等)的酯(三羟甲基丙烷三壬酸酯、季戊四醇-2-乙基己酸酯、季戊四醇四壬酸酯等)。

[0094] 复合酯油是指脂肪酸以及二元酸与一元醇以及多元醇的酯。作为脂肪酸、二元酸、一元醇、多元醇,能够使用与上述相同的成分。

[0095] 多元醇碳酸酯油是指碳酸与多元醇的酯。

[0096] 作为多元醇,可例举与上述相同的二醇和与上述相同的多元醇。另外,作为多元醇碳酸酯油,也可以是环状亚烷基碳酸酯的开环聚合物。

[0097] 作为醚类冷冻机油,可例举聚乙烯基醚油和聚氧化烯油。

[0098] 作为聚乙烯基醚油,有将烷基乙烯基醚等乙烯基醚单体聚合而得的聚乙烯基醚油,还有将乙烯基醚单体和具有烯炔性双键的烃单体共聚而得的共聚物。

[0099] 乙烯基醚单体可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0100] 作为具有烯炔性双键的烃单体,可例举乙烯、丙烯、各种丁烯、各种戊烯、各种己烯、各种庚烯、各种辛烯、二异丁烯、三异丁烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、各种烷基取代苯乙烯等。具有烯炔性双键的烃单体可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0101] 聚乙烯基醚共聚物可以是嵌段共聚物或无规共聚物中的任一种。聚乙烯基醚油可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0102] 作为聚氧化烯油,可例举聚氧化烯一元醇、聚氧化烯多元醇、聚氧化烯一元醇和聚氧化烯多元醇的烷基醚化物、聚氧化烯一元醇和聚氧化烯多元醇的酯化物等。

[0103] 聚氧化烯一元醇和聚氧化烯多元醇可例举通过在氢氧化碱等催化剂的存在下,使碳数2~4的环氧烷(环氧乙烷、环氧丙烷等)开环加成聚合于水或含羟基化合物等引发剂的方法等而得的聚氧化烯一元醇和聚氧化烯多元醇。另外,聚亚烷基链中的氧化烯单元在一分子中既可以相同,也可以含有两种以上的氧化烯单元。优选在一分子中至少含有氧化丙烯单元。

[0104] 作为反应中所用的引发剂,可例举水、甲醇和丁醇等一元醇、乙二醇、丙二醇、季戊四醇、甘油等多元醇。

[0105] 作为聚氧化烯油,优选聚氧化烯一元醇和聚氧化烯多元醇的烷基醚化物和酯化物。另外,作为聚氧化烯多元醇,优选聚氧化烯二醇。特别优选被称作聚二醇油的聚氧化烯二元醇的末端羟基被甲基等烷基覆盖的聚氧化烯二元醇的烷基醚化物。

[0106] 作为氟类冷冻机油,可例举合成油(后述的矿物油、聚 α -烯烃、烷基苯、烷基萘等)的氢原子被氟原子取代的化合物、全氟聚醚油、氟化硅油等。

[0107] 作为矿物类冷冻机油,可例举将常压蒸馏或减压蒸馏原油而得的冷冻机油馏分再

通过适度组合的纯化处理(溶剂脱柏油、溶剂萃取、氢化分解、溶剂脱蜡、催化脱蜡、氢化纯化、白土处理等)进行纯化而得的石蜡类矿物油、环烷类矿物油等。

[0108] 作为烃类合成油,可例举聚 α -烯烃、烷基苯、烷基萘等。

[0109] 冷冻机油可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0110] 作为冷冻机油,从与热循环用工作介质的相容性来看,较好是选自多元醇酯油、聚乙烯基醚油和聚二醇油中的一种以上。另外,从利用后述的稳定剂能够获得显著的抗氧化效果的观点来看,特别优选为聚二醇油。

[0111] 热循环系统用组合物中冷冻机油的含量为不显著降低本发明的效果的范围即可,根据用途、压缩机的形式等虽有差异,但相对于热循环用工作介质(100质量份),通常为10~100质量份,优选20~50质量份。

[0112] (稳定剂)

[0113] 稳定剂是提高热循环用工作介质对热和氧化的稳定性的成分。可以无特别限制地使用和以往的由卤化烃构成的工作介质共同用于热循环系统的公知的稳定剂,例如,抗氧化性增强剂、耐热性增强剂、金属惰性剂等。

[0114] 作为抗氧化性增强剂和耐热性增强剂,可例举N,N'-二苯基苯二胺、对辛基二苯胺、p,p'-二辛基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺、N-(对十二烷基)苯基-2-萘胺、二-1-萘胺、二-2-萘胺、N-烷基吩噻嗪、6-(叔丁基)苯酚、2,6-二-(叔丁基)苯酚、4-甲基-2,6-二-(叔丁基)苯酚、4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚)等。抗氧化性增强剂和耐热性增强剂可单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0115] 作为金属惰性剂,可例举咪唑、苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、2,5-二巯基噻二唑、亚水杨基-丙二胺、吡唑、苯并三唑、三唑、2-甲基苯并咪唑、3,5-二甲基吡唑、亚甲基双-苯并三唑、有机酸或其酯、脂肪族伯胺、脂肪族仲胺或脂肪族叔胺、有机酸或无机酸的铵盐、杂环式含氮化合物、烷基酸磷酸酯的铵盐或其衍生物等。

[0116] 稳定剂的添加量为不显著降低本发明的效果的范围即可,相对于工作介质100质量份,优选在5质量份以下,更优选在1质量份以下。

[0117] (泄漏检测物质)

[0118] 作为泄露检测物质,可例举紫外线荧光染料、臭味气体和臭味遮蔽剂等。

[0119] 作为紫外线荧光染料,可例举美国专利第4249412号说明书、日本专利特表平10-502737号公报、日本专利特表2007-511645号公报、日本专利特表2008-500437号公报、日本专利特表2008-531836号公报记载的紫外线荧光染料等与以往的由卤化烃构成的工作介质共同用于热循环系统的公知的紫外线荧光染料。

[0120] 作为臭味遮蔽剂,可例举日本专利特表2008-500437号公报、日本专利特表2008-531836号公报记载的物质等与以往的由卤化烃构成的工作介质共同用于热循环系统的公知的香料。

[0121] 使用泄露检测物质时,也可使用提高泄漏检测物质在工作介质中的溶解性的增溶剂。

[0122] 作为增溶剂,可例举日本专利特表2007-511645号公报、日本专利特表2008-500437号公报、日本专利特表2008-531836号公报记载的增溶剂等。

[0123] 泄漏检测物质的添加量为不显著降低本发明的效果的范围即可,相对于工作介质

100质量份,优选2质量份以下,更优选0.5质量份以下。

[0124] (其他化合物)

[0125] 本发明的热循环系统用组合物除润滑剂、稳定剂、泄漏检测物质以外,也可含有以往的用于热循环用工作介质、制冷剂、导热介质的化合物(以下记述为其他化合物。)。作为其他化合物,可例举下述的化合物。

[0126] 含氟醚:全氟丙基甲醚($C_3F_7OCH_3$)、全氟丁基甲醚($C_4F_9OCH_3$)、全氟丁基乙醚($C_4F_9OC_2H_5$)、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙醚($CF_2HCF_2OCH_2CF_3$ 、旭硝子株式会社(旭硝子社)制、AE-3000)等。

[0127] 其他化合物的含量为不显著降低本发明的效果的范围即可,在热循环系统用组合物(100质量%)中通常在30质量%以下,优选在20质量%以下,更优选在15质量%以下。

[0128] 本发明的热循环系统用组合物通过含有含HF0-1123和HF0-1132的工作介质,能够使热循环系统的温度梯度小、排出温度低、且循环性能(冷冻能力和效率系数)优良、对全球变暖的影响小。

[0129] [热循环系统]

[0130] 本发明的热循环系统是使用了本发明的热循环系统用工作介质的系统。将本发明的工作介质用于热循环系统时,通常以上述热循环系统用组合物中含有工作介质的形式进行使用。本发明的热循环系统既可以是利用由冷凝器而得的温热的热泵系统,也可以是利用由蒸发器而得的冷热的冷冻循环系统。

[0131] 作为本发明热循环系统,具体可例举冷冻·冷藏机器、空调机器、发电系统、热输送装置以及二次冷却机等。其中,本发明的热循环系统在更高温的工作环境下也能稳定地发挥热循环性能,因此优选作为多设置于室外等的空调机器使用。另外,本发明的热循环系统优选作为冷冻·冷藏机器使用。

[0132] 作为空调机器,具体可例举室内空调、组合式空调(店铺用组合式空调、建筑物用组合式空调、设备用组合式空调等)、燃气机热泵、列车空调装置、汽车用空调装置等。

[0133] 作为冷冻·冷藏机器,具体可例举陈列柜(内置型陈列柜、独立式陈列柜等)、商用冷冻·冷藏库、自动售货机和制冰机等。

[0134] 作为发电系统,优选利用兰金循环(日文:ランキンサイクル)系统的发电系统。

[0135] 作为发电系统,具体可例举在蒸发器中利用地热能、太阳热、50~200℃左右的中~高温范围的废热等加热工作介质、用膨胀机将高温高压状态的蒸汽状的工作介质绝热膨胀,利用通过该绝热膨胀产生的功来驱动发电机进行发电的系统。

[0136] 另外,本发明的热循环系统也可以是热输送装置。作为热输送装置,优选潜热输送装置。

[0137] 作为潜热输送装置,可例举利用封入装置内的工作介质的蒸发、沸腾、冷凝等现象而进行潜热输送的热管以及两相密闭型热虹吸装置。热管适用于半导体元件和电子设备的发热部的冷却装置等相对小型的冷却装置。两相密闭型热虹吸由于不需要毛细结构(日文:ウヅグ)而结构简单,因此广泛用于气体-气体型热交换器、促进道路的雪融化以及防冻等。

[0138] 以下,作为本发明的热循环系统的一个示例对冷冻循环系统进行说明。冷冻循环系统是在蒸发器中热循环用工作介质通过负荷流体除去热能、将负荷流体冷却至更低温度的系统。

[0139] 图1是表示本发明的冷冻循环系统的一个示例的结构示意图。冷冻循环系统10是大大致由以下部分构成的系统：将热循环用工作介质蒸汽A压缩成高温高压的热循环用工作介质蒸汽B的压缩机11，将由压缩机11排出的热循环用工作介质蒸汽B冷却、液化成低温高压的热循环用工作介质C的冷凝器12，使从冷凝器12排出的热循环用工作介质C膨胀成低温低压的热循环用工作介质D的膨胀阀13，将从膨胀阀13排出的热循环用工作介质D加热成高温低压的热循环用工作介质蒸汽A的蒸发器14，向蒸发器14供给负荷流体E的泵15，向冷凝器12供给流体F的泵16。

[0140] 在冷冻循环系统10中，重复以下的(i)~(iv)的循环。

[0141] (i)使用压缩机11将从蒸发器14排出的工作介质蒸汽A压缩成高温高压的工作介质蒸汽B(以下称作“AB过程”)。

[0142] (ii)在冷凝器12中利用流体F将从压缩机11排出的工作介质蒸汽B冷却、液化成低温高压的工作介质C。此时，流体F被加热成流体F'，从冷凝器12排出(以下称作“BC过程”)。

[0143] (iii)使用膨胀阀13将从冷凝器12排出的工作介质C膨胀成低温低压的工作介质D(以下称作“CD过程”)。

[0144] (iv)在蒸发器14中利用负荷流体E将从膨胀阀13排出的工作介质D加热成高温低压的工作介质蒸汽A。此时，负荷流体E被冷却成负荷流体E'，从蒸发器14排出(以下称作“DA过程”)。

[0145] 冷冻循环系统10是由绝热·等熵变化、等焓变化以及等压变化构成的循环系统。如果将工作介质的状态变化记录在图2所示的压力-焓线(曲线)图上，则能够表示成以A、B、C、D为顶点的梯形。

[0146] AB过程是在压缩机11中进行绝热压缩、使高温低压的工作介质蒸汽A成为高温高压的工作介质蒸汽B的过程，在图2中由AB线表示。

[0147] BC过程是在冷凝器12中进行等压冷却、使高温高压的工作介质蒸汽B成为低温高压的工作介质C的过程，在图2中由BC线表示。此时的压力为冷凝压力。压力-焓线与BC线的交叉点中，高焓值一侧的交叉点T₁为冷凝温度，低焓值一侧的交叉点T₂为冷凝沸点温度。此处，混合介质的温度梯度以T₁和T₂的差值表示。

[0148] CD过程是在膨胀阀13中进行等焓膨胀、使低温高压的工作介质C成为低温低压的工作介质D的过程，在图2中由CD线表示。另外，如果用T₃表示低温高压的工作介质C的温度，则T₂-T₃为(i)~(iv)循环中工作介质的过冷却度(以下根据需要以“SC”表示)。

[0149] DA过程是在蒸发器14中进行等压加热、使低温低压的工作介质D恢复成高温低压的工作介质蒸汽A的过程，在图2中由DA线表示。此时的压力为蒸发压力。压力-焓线与DA线的交叉点中高焓值一侧的交叉点T₆为蒸发温度。如果用T₇表示工作介质蒸汽A的温度，则T₇-T₆为(i)~(iv)循环中工作介质的过热度(以下根据需要以“SH”表示)。另外，T₄表示工作介质D的温度。

[0150] 如上所述，工作介质的循环性能可用例如工作介质的冷冻能力(以下根据需要以“Q”表示)和效率系数(以下根据需要以“COP”表示)来评价。如果使用工作介质的A(蒸发后、高温低压)、B(压缩后、高温高压)、C(冷凝后、低温高压)、D(膨胀后、低温低压)的各状态中的各焓值h_A、h_B、h_C、h_D，则能够由下式(1)、(2)分别求出工作介质的Q和COP。

[0151] $Q = h_A - h_D \cdots (1)$

[0152] $COP=Q/\text{压缩功}=(h_A-h_D)/(h_B-h_A)\cdots(2)$

[0153] 另外,COP是指冷冻循环系统的效率,COP的值越高,表示能够以越小的输入(例如压缩机运转所需的电量)得到更大的输出(例如Q)。

[0154] 另一方面,Q是指冷冻负荷流体的能力,Q越高,表示同一系统中能实现越多的功。换言之,具有较大的Q值时,表示能够以少量的工作介质得到目的性能,能够实现系统的小型化。

[0155] 使用本发明的工作介质的本发明的热循环系统,例如,图1所示的冷冻循环系统10与使用了以往的空调机器等中一般使用的R410A的系统相比,在将温室效应系数抑制得显著更低的同时,能够将Q和COP同时设定为高水平,即与R410A同等或更高的水平。

[0156] 另外,热循环系统在运转时,为了避免由水分的混入、氧等非冷凝性气体的混入而产生的不良情况,较好是设置抑制这些物质混入的元件。

[0157] 热循环系统内如果混入水分,则特别在低温使用时可能产生问题。例如,产生如下问题:毛细管内结冰、工作介质和冷冻机油的水解、由循环过程中产生的酸成分导致材料劣化、污染物的产生等。特别地,在冷冻机油为聚二醇油、多元醇酯油等的情况下,吸湿性极高,另外容易发生水解反应,作为冷冻机油的特性降低,是损害压缩机的长期可靠性的主要原因。因此,为了抑制冷冻机油的水解,需要控制热循环系统内的水分浓度。

[0158] 作为控制热循环系统内的水分浓度的方法,可例举使用干燥剂(硅胶、活性氧化铝、沸石等)等水分除去手段的方法。从脱水效率方面考虑,优选干燥剂与液态的工作介质接触。例如,优选在冷凝器12的出口或蒸发器14的入口配置干燥剂,与工作介质接触。

[0159] 作为干燥剂,从干燥剂与工作介质的化学反应性、干燥剂的吸湿能力的方面考虑,优选沸石类干燥剂。

[0160] 作为沸石类干燥剂,在使用与以往的矿物类冷冻机油相比吸湿量高的冷冻机油的情况下,从吸湿能力优良的观点出发,优选以下式(3)所示的化合物为主成分的沸石类干燥剂。

[0161] $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O\cdots(3)$

[0162] 其中,M是Na、K等1族元素或Ca等2族元素,n是M的原子价,x和y是取决于结晶构造的值。通过改变M能够调整细孔径。

[0163] 在选定干燥剂时,细孔径以及破坏强度是重要的。

[0164] 使用具有比工作介质的分子直径更大的细孔径的干燥剂时,工作介质吸附在干燥介质中,作为结果,工作介质和干燥剂产生化学反应,生成非凝聚性气体,产生干燥剂的强度降低、吸附能力降低等不期望的现象。

[0165] 因此,作为干燥剂,优选使用细孔径小的沸石类干燥剂。特别优选细孔径为3.5埃以下的钠·钾A型合成沸石。通过使用具有比工作介质的分子直径更小的细孔径的钠·钾A型合成沸石,不发生工作介质的吸附,能够选择性地仅吸附除去热循环系统内的水分。换言之,工作介质不易吸附于干燥剂,因此热分解难以产生,作为结果,能够抑制构成热循环系统的材料的劣化和污染的产生。

[0166] 沸石类干燥剂的尺寸如果过小,则导致热循环系统的阀和配管细部的阻塞,如果过大则干燥能力降低,因此优选约0.5~5mm。作为形状,优选颗粒状或圆筒状。

[0167] 沸石类干燥剂能够通过粘合剂(膨润土等)将粉末状的沸石固化而形成任意的形

状。只要沸石类干燥剂为主要成分,则也可组合使用其他干燥剂(硅胶、活性氧化铝等)。

[0168] 沸石类干燥剂相对于工作介质的使用比例无特别限制。

[0169] 进一步,如果热循环系统内混入非冷凝性气体,则导致冷凝器和蒸发器中热传导的不良和工作压力上升的负面影响,因此需要极力抑制其混入。特别地,作为非冷凝性气体之一的氧气与工作介质和冷冻机油反应,促进分解。

[0170] 非冷凝性气体浓度在工作介质的气相部中,以相对于工作介质的容积比例计优选为1.5体积%以下,特别优选0.5体积%以下。

[0171] (氯浓度)

[0172] 热循环系统内如果存在氯,则会导致与金属反应而生成堆积物、轴承部的磨耗、热循环用工作介质和冷冻机油的分解等不期望的影响。

[0173] 热循环系统内的氯的浓度相对于热循环用工作介质以质量比例计,优选在100ppm以下,特别优选在50ppm以下。

[0174] (金属浓度)

[0175] 热循环系统内如果存在钡、镍、铁等金属,则会产生HF0-1123的分解和低聚物化等不期望的影响。

[0176] 热循环系统内的金属浓度相对于热循环用工作介质以质量比例计,优选在5ppm以下,特别优选在1ppm以下。

[0177] (酸浓度)

[0178] 热循环系统内如果存在酸,则会导致促进HF0-1123的氧化分解、自分解反应等不期望的影响。

[0179] 热循环系统内的酸浓度相对于热循环用工作介质以质量比例计,优选在1ppm以下,特别优选在0.2ppm以下。

[0180] 另外,以从热循环组合物中除去酸为目的,优选通过在热循环系统内设置借助NaF等除酸剂来将酸除去的手段,从热循环组合物除去酸。

[0181] (残渣浓度)

[0182] 热循环系统内如果存在金属粉、冷冻机油以外的其他油、高沸点成分等残渣,则会导致汽化器部分的阻塞和旋转部的阻力增加等不期望的影响,需要极力抑制其混入。热循环系统内的残渣浓度相对于热循环用工作介质以质量比例计,优选在1000ppm以下,特别优选在100ppm以下。

[0183] 可使用过滤器等对热循环系统用工作介质进行过滤来除去残渣。另外,在形成热循环系统用工作介质之前,也可分别使用过滤器将热循环系统用工作介质的各成分(HF0-1123、HF0-1234yf等)过滤来除去残渣,之后混合作为热循环系统用工作介质。

[0184] 以上说明的本发明的热循环系统通过使用本发明的工作介质,能够抑制对全球变暖的影响并获得良好的循环性能(冷冻能力和效率系数)。

[0185] 另外,如上所述,含有HF0-1123以及HFC-32和HFC-125这两者的工作介质也和本发明的工作介质同样,在用于热循环系统时循环性能(冷冻能力和效率系数)优良且温度梯度小、排出温度低。因此,通过使用该工作介质而具有与本发明的工作介质相同的构成,能够得到温度梯度小、排出温度低、且循环性能(冷冻能力和效率系数)优良的热循环系统。

[0186] 实施例

[0187] 下面,通过实施例详细说明本发明,但本发明不限于以下的实施例。例1~48是实施例,例50~55是具有与本发明的工作介质不同的组成的参考例。另外,例49是例1~48的实施例和例50~55的参考例中用作评价标准的R410A的示例,是比较例。

[0188] 工作介质的冷冻循环性能(冷冻能力Q和效率系数COP)、温度梯度和排出温度的测定和评价按以下方法实施。

[0189] <温度梯度、冷冻循环性能的测定>

[0190] 冷冻循环性能(冷冻能力以及效率系数)和温度梯度的测定如下实施:在图1所示的冷冻循环系统10中使用工作介质,通过图2所示的热循环,即AB过程中使用压缩机11进行绝热压缩,在BC过程中使用冷凝器12进行等压冷却,在CD过程中使用膨胀阀13进行等焓膨胀,在DA过程中使用蒸发器14进行等压加热的情况下实施。

[0191] 测定条件为:蒸发器14中工作介质的平均蒸发温度为0℃、冷凝器12中工作介质的平均冷凝温度为40℃、冷凝器12中工作介质的过冷却度(SC)为5℃、蒸发器14中工作介质的过热度(SH)为5℃。另外,不计由机器效率导致的损失以及配管、热交换器中的压力损失。

[0192] 冷冻能力(Q)和效率系数(COP)通过使用工作介质的A(蒸发后、高温低压)、B(压缩后、高温高压)、C(冷凝后、低温高压)、D(膨胀后、低温低压)的各状态的焓值h,由上式(1)、(2)求出。

[0193] 冷冻循环性能的计算中所需的热力学性质,根据基于对应状态原理的普遍化状态方程(Soave-Redlich-Kwong式)以及热力学的各关系式算出。在无法得到特性值的情况下,使用基于原子团贡献法的推算方法算出。

[0194] 在后述的例41中作为将与上述同样地测定的R410A的冷冻能力以及制冷系数分别设为1.000时的相对比求出了冷冻能力以及制冷系数。

[0195] <排出温度的测定和评价>

[0196] 图1所示的冷冻循环系统10中,与上述冷冻循环性能的测定同样地在平均蒸发温度为0℃、平均冷凝温度为40℃、过冷却度(SC)为5℃、过热度(SH)为5℃的温度条件下使用工作介质,测定了排出温度T。然后,求出了与用于上述条件的冷冻循环系统时的R410A的排出温度T(73.4℃)的差值(以下称作排出温度差 ΔT)。

[0197] <GWP的计算>

[0198] 基于工作介质含有的各化合物的GWP(示于表1),作为组成质量的加权平均求出了工作介质的GWP。即,将构成工作介质的各化合物的质量%与GWP之积的合计值除以100,求出了工作介质的GWP。

[0199] [表1]

[0200]

化合物	GWP
HFO-1123	0.3
HFO-1132(E)	10
HFC-32	675
HFG-125	3500

[0201] [例1~12]

[0202] 例1~12中,调制以表2所示的比例混合HFO-1123和HFO-1132的工作介质,按照上

述方法对这些工作介质的冷冻循环性能(冷冻能力Q和效率系数COP)、温度梯度和排出温度进行测定评价。

[0203] 冷冻能力(相对于R410A)和效率系数(相对于R410A)的测定·评价结果、温度梯度和排出温度差的测定结果以及GWP的计算结果示于表2。

[0204] [表2]

[0205]

	工作介质组成[质量%]			评价				
	1123+1132	HFO-1123	HFO-1132(E)	相对 COP	相对能力	温度梯度 [°C]	排出温度差 ΔT [°C]	GWP
例1	100	20	80	1.004	0.967	1.6	8.6	8
例2	100	40	60	0.978	1.037	1.6	7.2	6
例3	100	50	50	0.965	1.068	1.3	6.4	5
例4	100	55	45	0.959	1.082	1.1	5.9	5
例5	100	56	44	0.957	1.085	1.1	5.8	5
例6	100	57	43	0.956	1.087	1.0	5.7	4
例7	100	58	42	0.955	1.090	1.0	5.7	4
例8	100	60	40	0.952	1.095	0.9	5.5	4
例9	100	70	30	0.941	1.117	0.5	4.7	3
例10	100	80	20	0.931	1.134	0.2	4.0	2
例11	100	90	10	0.924	1.143	0.0	3.5	1
例12	100	99	1	0.921	1.146	0.0	3.1	0.3

[0206] 由表2所示结果可知,由HFO-1123和HFO-1132(E)构成的例1~例12的工作介质不仅相对于R410A的效率系数和冷冻能力良好,而且温度梯度小。另外,GWP也是极小的值。特别可知,1132/工作介质在43质量%以下的例6~例12的工作介质的温度梯度是1°C以下的极小的值,能量效率优良。

[0207] [例13~48]

[0208] 例13~例20中调制了以表3所示比例混合了HFO-1123、HFO-1132(E)、HFC-32的工作介质。另外,例21~例28中调制了以表4所示比例混合了HFO-1123、HFO-1132(E)、HFC-125的工作介质。例29~例34中调制了以表5所示比例混合了HFO-1123、HFO-1132(E)、HFC-32和HFC-125的工作介质。进一步,例35~例48中调制了HFO-1132(E)的比例为10质量%的以表6所示比例混合了HFO-1132(E)、HFO-1123、HFC-32和/或HFC-125的工作介质。另外,表3~6中,作为“1123+1132”[质量%],以质量%表示HFO-1123和HFO-1132(E)的合计量相对于工作介质总量的比例((1123+1132)/工作介质)。所述表2和后述表8中也同样如此。

[0209] 针对由此而得的工作介质,以与上述相同的方法测定了冷冻循环性能(冷冻能力Q和效率系数COP)、温度梯度和排出温度。冷冻能力(相对于R410A)和效率系数(相对于R410A)的测定·评价结果、温度梯度和排出温度差的测定结果以及GWP的计算结果分别示于表3~表6。

[0210] [表3]

[0211]

	工作介质组成[质量%]				评价				
	1123+1132	HFO-1123	HFO-1132(E)	HFC-32	相对COP	相对能力	温度梯度 [°C]	排出温度差 ΔT [°C]	GWP
例13	40	20	20	60	0.977	1.183	0.3	13.2	407
例14	60	40	20	40	0.960	1.178	0.2	10.1	272
例15	80	60	20	20	0.943	1.170	0.2	7.0	137
例16	60	20	40	40	0.974	1.137	0.5	11.2	274
例17	80	40	40	20	0.981	1.129	0.8	8.4	139
例18	63	20	43	37	0.975	1.130	0.6	10.9	254
例19	83	40	43	17	0.963	1.118	0.9	8.2	119
例20	80	20	60	20	0.993	1.070	1.4	10.0	141

[0212] [表4]

[0213]

	工作介质组成[质量%]				评价				
	1123+1132	HFO-1123	HFO-1132(E)	HFC-125	相对COP	相对能力	温度梯度 [°C]	排出温度差 ΔT [°C]	GWP
例21	40	20	20	60	0.941	0.927	0.6	-7.4	2102
例22	60	40	20	40	0.935	1.008	0.6	-3.6	1402
例23	80	60	20	20	0.932	1.074	0.4	0.2	702
例24	60	20	40	40	0.963	0.963	0.7	-2.8	1404
例25	60	40	40	20	0.957	1.036	0.9	1.5	704
例26	63	20	43	37	0.966	0.971	0.7	-1.8	1289
例27	82	40	43	17	0.980	1.038	1.0	2.3	599
例28	80	20	60	20	0.985	0.977	1.2	2.9	708

[0214] [表5]

[0215]

	工作介质组成[质量%]					评价				
	1123+1132	HFO-1123	HFO-1132(E)	HFC-32	HFC-125	相对COP	相对能力	温度梯度 [°C]	排出温度差 ΔT [°C]	GWP
例29	40	20	20	20	40	0.980	1.034	0.6	-0.8	1537
例30	60	40	20	20	20	0.951	1.107	0.4	3.1	937
例31	40	20	20	40	20	0.972	1.110	0.4	6.0	972
例32	60	20	40	20	20	0.970	1.066	0.7	4.3	839
例33	53	10	43	20	27	0.977	1.034	0.6	3.0	1094
例34	63	20	43	10	27	0.969	1.023	0.8	1.7	1017

[0216] [表6]

[0217]

	工作介质组成[质量%]					评价				
	1123+1132	HFO-1123	HFO-1132(E)	HFC-32	HFC-125	相对COP	相对能力	温度梯度 [°C]	排出温度差 ΔT [°C]	GWP
例35	30	20	10	70	0	0.963	1.161	0.4	14.4	474
例36	50	40	10	50	0	0.964	1.185	0.3	11.2	339
例37	70	60	10	30	0	0.945	1.190	0.1	8.0	204
例38	90	80	10	10	0	0.929	1.167	0.0	5.0	69
例39	30	20	10	0	70	0.933	0.893	0.8	-9.6	2461
例40	50	40	10	0	50	0.927	0.977	0.7	-3.8	1751
例41	70	60	10	0	30	0.924	1.051	0.4	-2.2	1061
例42	90	80	10	0	10	0.923	1.115	0.1	1.6	351
例43	30	20	10	20	50	0.958	1.006	0.8	-3.2	1886
例44	30	40	10	20	30	0.948	1.084	0.5	0.7	1186
例45	70	60	10	20	10	0.940	1.152	0.2	4.5	496
例46	30	20	10	40	30	0.974	1.086	0.8	3.5	1321
例47	30	40	10	40	10	0.961	1.156	0.3	7.6	621
例48	30	20	10	60	10	0.981	1.141	0.4	10.7	756

[0218] 由表3~表6所示结果可知,含有HFO-1123和HFO-1132、且至少含有HFC-32和HFC-

125中的至少一种的例13~例48的工作介质不仅相对于R410A的效率系数和冷冻能力良好,而且温度梯度小。特别可知,1132/工作介质在10质量%以上43质量%以下的例13~例19、例21~例27、以及例29~例48的工作介质的温度梯度是1℃以下的极小的值,能量效率优良。另外已知,含有HFC-125的例21~例34以及例39~例48的工作介质的排出温度大致在低水平。

[0219] [例49]

[0220] 作为例49,针对作为上述例1~例48的相对比较标准的R410A(HFC-32和HFC-125的质量比为1:1的混合介质),与上述方法同样地测定了冷冻循环性能(冷冻能力以及效率系数)、温度梯度以及排出温度。冷冻能力以及效率系数如表7所示,为1.000。温度梯度以及GWP的计算结果示于表7。

[0221] [表7]

[0222]	工作介质组成[质量%]		相对性能 (相对于R410A)		温度梯度	排出温度 差 ΔT	GWP
	HFC-125	HFC-32	COP	能力	[°C]	[°C]	
例49 (R410A)	50	50	1.000	1.000	0.2	0.0	2088

[0223] [例50~55]

[0224] 例50~例55中调制了以表8所示比例混合了HFO-1123、HFC-32、HFC-125的工作介质。

[0225] 针对所得的工作介质,以与上述相同的方法测定了冷冻循环性能(冷冻能力Q和效率系数COP)、温度梯度和排出温度。冷冻能力(相对于R410A)和效率系数(相对于R410A)的测定·评价结果、温度梯度和排出温度差的测定结果以及GWP的计算结果示于表8。

[0226] [表8]

[0227]					评价				
	1123+ 1132	HFO- 1123	HFC-32	HFC- 125	相对COP	相对能力	温度梯度 [°C]	排出温度 差ΔT[°C]	GWP
例50	20	20	20	60	0.960	0.968	0.9	-5.7	2236
例51	40	40	20	40	0.949	1.051	0.8	-1.7	1535
例52	60	60	20	20	0.940	1.125	0.4	2.1	835
例53	20	20	40	40	0.979	1.053	0.7	1.0	1870
例54	40	40	40	20	0.965	1.130	0.6	5.1	970
例55	20	20	60	20	0.988	1.111	0.6	8.1	1185

[0228] 由表8所示结果可知,含有HFO-1123、HFC-32和HFC-125的例50~例55的工作介质不仅相对于R410A的效率系数和冷冻能力良好,而且温度梯度小。

[0229] 产业上利用的可能性

[0230] 本发明的工作介质能够用作冷冻冷藏机器(内置型陈列柜、独立式陈列柜、商用冷冻贩冷藏库、自动售货机和制冰机等)用制冷剂、空调机器(室内空调、店铺用组合式空调、建筑物用组合式空调、设备用组合式空调、燃气机热泵、列车用空调装置、汽车用空调装置)用制冷剂、发电系统(废热回收发电等)用工作介质、热输送装置(热管等)用工作介质、二次冷却机用介质。

[0231] 另外,这里引用2014年3月18日提出申请的日本专利申请2014-055604号的说明

书、权利要求书、附图和摘要的全部内容作为本发明的说明书的揭示。

[0232] 符号说明

[0233] 10…冷冻循环系统、11…压缩机、12…冷凝器、13…膨胀阀、14…蒸发器、15,16…泵、A,B…热循环用工作介质蒸汽、C,D…热循环用工作介质、E,E'…负荷流体、F…流体。

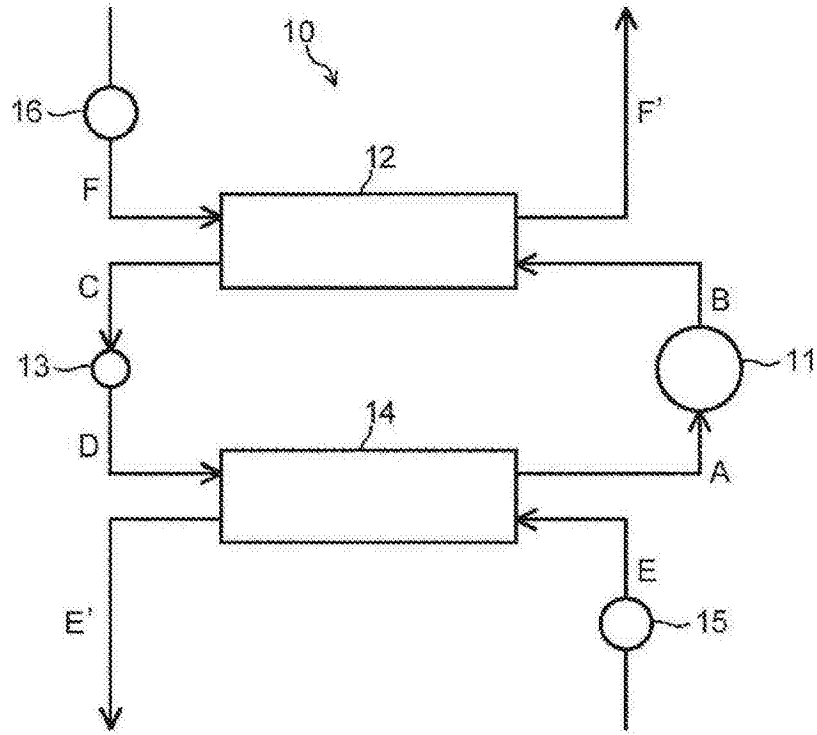


图1

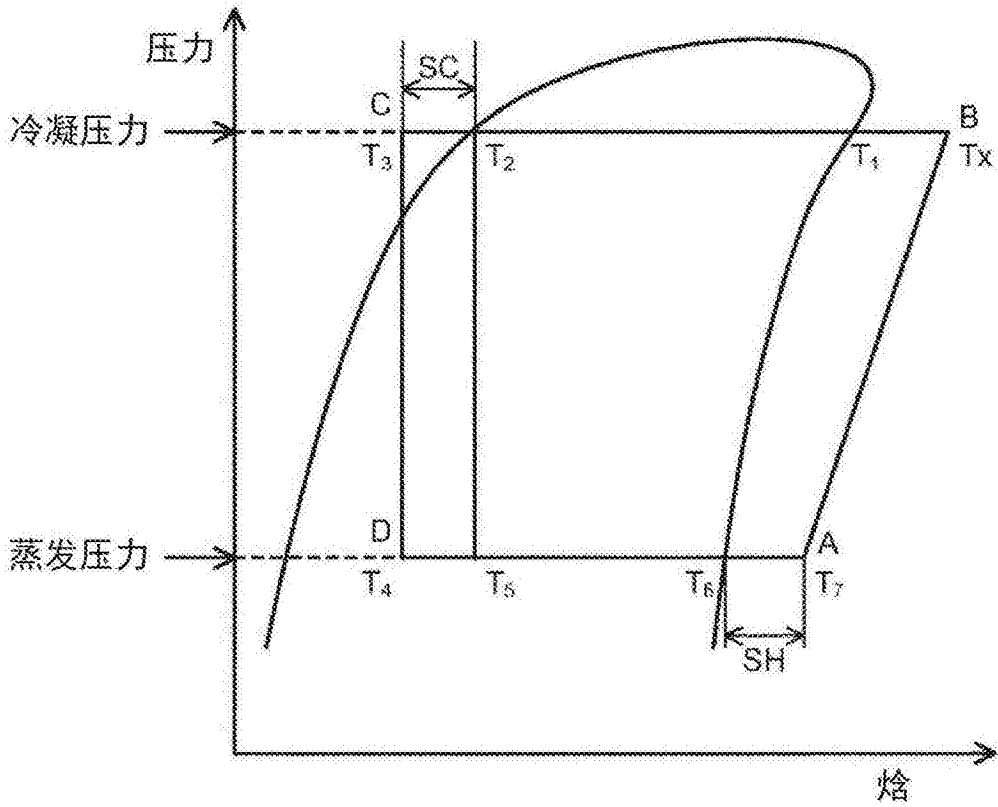


图2