



(21) 申请号 202310280903.9

(22) 申请日 2019.06.25

(30) 优先权数据

62/691490 2018.06.28 US

(62) 分案原申请数据

201980043884.X 2019.06.25

(71) 申请人 科慕埃弗西有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 C·C·奥尔古德 B·H·米诺尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

专利代理师 王琳 林毅斌

(51) Int.Cl.

C09K 5/04 (2006.01)

F25B 9/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书42页

(54) 发明名称

具有低全球变暖潜能值的制冷剂共混物

(57) 摘要

本申请涉及具有低全球变暖潜能值的制冷剂共混物。本发明涉及用于制备包含一种或多种经纯化的氢氟烃化合物的制冷剂共混物的方法，其中所述一种或多种氢氟烃化合物已从一个或多个制冷系统、空调系统或热泵系统中回收并纯化。

1. 一种制备包含一种或多种回收的氢氟烃化合物的制冷剂共混物的方法,所述方法包括:

(a) 从一个或多个制冷系统中回收所述一种或多种氢氟烃;

(b) 纯化所述一种或多种氢氟烃化合物,以形成一种或多种经纯化的氢氟烃化合物;以及

(c) 将所述一种或多种经纯化的氢氟烃化合物与一种或多种具有小于约20的全球变暖潜能值的氢氟烯烃共混,以形成所述制冷剂共混物;

其中所述一种或多种氢氟烃化合物选自二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)和1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、或它们的任何混合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述一种或多种氢氟烯烃中的每一种具有小于约10的有效全球变暖潜能值。

3. 根据权利要求1所述的方法,还包括:

(d) 从一个或多个制冷系统、空调系统或热泵系统中回收所述一种或多种氢氟烯烃;以及

(e) 纯化所述一种或多种氢氟烯烃以形成一种或多种经纯化的氢氟烯烃。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述一种或多种氢氟烯烃选自由以下项组成的组:(Z)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HFO-1336mzz-(Z))、(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HFO-1336mzz-(E))、2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、(E)-1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze-(E))、三氟乙烯(HFO-1123)、(E)-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFO-1225ye-(E))和3,3,3-三氟丙烯(HFO-1243zf)、或它们的任何混合物。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述制冷剂共混物包含:

约66重量%至约68重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);

约6重量%至约8重量%的经纯化的五氟乙烷(R-125);以及

约25重量%至约27重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

6. 根据权利要求4所述的方法,其中所述制冷剂共混物包含:

约24重量%至约25重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);

约24重量%至约25重量%的经纯化的五氟乙烷(R-125);

约25重量%至约26重量%的经纯化的1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a);以及

约25重量%至约26重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

7. 根据权利要求4所述的方法,其中所述制冷剂共混物包含:

约43重量%至约45重量%的经纯化的1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a);以及

约55重量%至约57重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤(b)的所述纯化包括从所述一种或多种氢氟烃化合物中除去液体杂质、气体杂质或它们的组合。

9. 一种降低制冷剂共混物的全球变暖潜能值的方法,所述方法包括:

(a) 选择从一个或多个制冷系统中回收的一种或多种氢氟烃;

(b) 纯化所述一种或多种氢氟烃化合物,以形成一种或多种经纯化的氢氟烃化合物;以及

(c) 将所述一种或多种经纯化的氢氟烃化合物与一种或多种具有小于约20的全球变暖潜能值的氢氟烯烃共混,以形成经纯化的制冷剂共混物;

其中与包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的所述一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物相比,所述经纯化的制冷剂共混物具有降低的全球变暖潜能值;

其中所述一种或多种氢氟烃化合物选自二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)和1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)。

10. 一种制冷系统、空调系统或热泵系统,其包括根据权利要求1所述的方法制备的制冷剂共混物。

## 具有低全球变暖潜能值的制冷剂共混物

[0001] 本申请为一项发明专利申请的分案申请,其母案的申请日为2019年6月25日、申请号为201980043884.X(PCT/US2019/038936)、发明名称为“具有低全球变暖潜能值的制冷剂共混物”。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2018年6月28日提交的美国临时申请序列号62/691,490的权益,其公开内容全文以引用方式并入本文。

### 技术领域

[0004] 本发明涉及用于制备包含一种或多种经纯化的氢氟烃化合物的制冷剂共混物的方法,其中所述一种或多种氢氟烃化合物已从一个或多个制冷系统中回收并纯化。

### 背景技术

[0005] 近几十年来,多个行业一直致力于寻找消耗臭氧的氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC)的替代品。CFC和HCFC已用于广泛的应用,包括它们作为气溶胶推进剂、制冷剂、清洁剂、用于热塑性和热固性泡沫的膨胀剂、传热介质、气体电介质、灭火和抑燃剂、动力循环工作流体、聚合介质、颗粒去除流体、载流体、抛光研磨剂和置换干燥剂的用途。在寻找这些多用途化合物的替代品中,许多行业已转为使用氢氟烃(HFC)和/或氢氟烯烃(HFO)。具有低臭氧损耗潜能值和低全球变暖潜能值的HFO被认为是替代饱和CFC的候选物,并且可以用于范围广泛的应用中,包括用作制冷剂。

### 发明内容

[0006] 本申请涉及以下内容:

[0007] [1].一种制备包含一种或多种回收的氢氟烃化合物的制冷剂共混物的方法,所述方法包括:

[0008] (a) 从一个或多个制冷系统中回收所述一种或多种氢氟烃;

[0009] (b) 纯化所述一种或多种氢氟烃化合物,以形成一种或多种经纯化的氢氟烃化合物;以及

[0010] (c) 将所述一种或多种经纯化的氢氟烃化合物与一种或多种具有小于约20的全球变暖潜能值的氢氟烯烃共混,以形成所述制冷剂共混物;

[0011] 其中所述一种或多种氢氟烃化合物选自二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)和1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、或它们的任何混合物。

[0012] [2].根据上述[1]所述的方法,其中所述一种或多种氢氟烯烃中的每一种具有小于约10的有效全球变暖潜能值。

[0013] [3].根据上述[1]所述的方法,其中所述一种或多种氢氟烯烃中的每一种具有小于约2的有效全球变暖潜能值。

[0014] [4].根据上述[1]所述的方法,其中所述一种或多种氢氟烯烃中的每一种具有小于约1的有效全球变暖潜能值。

[0015] [5].根据上述[1]所述的方法,其中步骤(b)在步骤(c)的混合之前进行一次或多次。

[0016] [6].根据上述[1]所述的方法,还包括:

[0017] (d)从一个或多个制冷系统、空调系统或热泵系统中回收所述一种或多种氢氟烯烃;以及

[0018] (e)纯化所述一种或多种氢氟烯烃以形成一种或多种经纯化的氢氟烯烃。

[0019] [7].根据上述[6]所述的方法,其中步骤(d)和步骤(e)各自在步骤(c)的共混之前进行。

[0020] [8].根据上述[6]所述的方法,其中所述一种或多种经纯化的氢氟烃或经纯化的氢氟烯烃化合物中的每一种具有约0的有效全球变暖潜能值。

[0021] [9].根据上述[1]所述的方法,其中所述一种或多种氢氟烯烃选自以下项组成的组:(Z)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HF0-1336mzz-(Z))、(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HF0-1336mzz-(E))、2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)、(E)-1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze-(E))、三氟乙烯(HF0-1123)、(E)-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye-(E))和3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)、或它们的任何混合物。

[0022] [10].根据上述[9]所述的方法,其中所述氢氟烃化合物是二氟甲烷(R-32)。

[0023] [11].根据上述[10]所述的方法,其中所述氢氟烯烃是2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0024] [12].根据上述[11]所述的方法,其中所述制冷剂共混物包含:

[0025] 约21重量%至约22重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及

[0026] 约78重量%至约79重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0027] [13].根据上述[11]所述的方法,其中所述制冷剂共混物包含:

[0028] 约68重量%至约69重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及

[0029] 约30重量%至约31重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0030] [14].根据上述[11]所述的方法,其中所述制冷剂共混物包含:

[0031] 约34重量%至约36重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及

[0032] 约64重量%至约66重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0033] [15].根据上述[9]所述的方法,其中所述氢氟烃是二氟甲烷(R-32)和五氟乙烷(R-125)的混合物。

[0034] [16].根据上述[15]所述的方法,其中所述氢氟烯烃是2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0035] [17].根据上述[16]所述的方法,其中所述制冷剂共混物包含:

[0036] 约66重量%至约68重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);

[0037] 约6重量%至约8重量%的经纯化的五氟乙烷(R-125);以及

[0038] 约25重量%至约27重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0039] [18].根据上述[9]所述的方法,其中一种或多种氢氟烃化合物是二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)和1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)的混合物。

- [0040] [19]. 根据上述[18]所述的方法, 其中所述氢氟烯烃是2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。
- [0041] [20]. 根据上述[19]所述的方法, 其中所述制冷剂共混物包含:
- [0042] 约24重量%至约25重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);
- [0043] 约24重量%至约25重量%的经纯化的五氟乙烷(R-125);
- [0044] 约25重量%至约26重量%的经纯化的1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a); 以及
- [0045] 约25重量%至约26重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。
- [0046] [21]. 根据上述[9]所述的方法, 其中所述氢氟烃化合物是1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)。
- [0047] [22]. 根据上述[21]所述的方法, 其中所述氢氟烯烃是2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。
- [0048] [23]. 根据上述[22]所述的方法, 其中所述制冷剂共混物包含:
- [0049] 约43重量%至约45重量%的经纯化的1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a); 以及
- [0050] 约55重量%至约57重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。
- [0051] [24]. 根据上述[1]所述的方法, 其中所述制冷系统包括空调器、冷冻机、制冷机、冷却器、热泵、移动式制冷机、移动式空调单元、浸没式冷却系统、数据中心冷却系统、或它们的任何组合。
- [0052] [25]. 根据上述[24]所述的方法, 其中所述空调器是汽车空调器。
- [0053] [26]. 根据上述[24]所述的方法, 其中所述热泵是高温热泵。
- [0054] [27]. 根据上述[24]所述的方法, 其中所述冷却器是水冷却器、满液式蒸发器冷却器、直接膨胀式冷却器、螺杆式冷却器、涡旋式冷却器或离心式冷却器。
- [0055] [28]. 根据上述[24]所述的方法, 其中所述制冷机是步入式制冷机。
- [0056] [29]. 根据上述[24]所述的方法, 其中所述冷冻机是步入式冷冻机。
- [0057] [30]. 根据上述[1]所述的方法, 其中步骤(b)的所述纯化包括从所述一种或多种氢氟烃化合物中除去固体杂质。
- [0058] [31]. 根据上述[22]所述的方法, 其中所述固体杂质通过一种或多种选自下列的纯化技术来除去: 加压过滤、真空过滤、膜离心过滤、重力过滤、深层过滤器过滤、颗粒床过滤、使用碳、纤维或金属过滤的筒式过滤、以及预涂层过滤。
- [0059] [32]. 根据上述[1]所述的方法, 其中步骤(b)的所述纯化包括从所述一种或多种氢氟烃化合物中除去液体杂质、气体杂质或它们的组合。
- [0060] [33]. 根据上述[24]所述的方法, 其中所述液体杂质、气体杂质或它们的组合通过选自蒸馏、淹析、与分子筛接触和蒸气空间吹扫的一种或多种纯化技术来除去。
- [0061] [34]. 根据上述[7]所述的方法, 其中步骤(e)的所述纯化包括从所述一种或多种氢氟烯烃中除去固体杂质。
- [0062] [35]. 根据上述[34]所述的方法, 其中所述固体杂质通过一种或多种选自下列的纯化技术来除去: 加压过滤、真空过滤、膜离心过滤、重力过滤、深层过滤器过滤、颗粒床过滤、使用碳、纤维或金属过滤的筒式过滤、以及预涂层过滤。
- [0063] [36]. 根据上述[7]所述的方法, 其中步骤(e)的所述纯化包括从所述一种或多种氢氟烯烃中除去液体杂质、气体杂质或它们的组合。

[0064] [37]. 根据上述[36]所述的方法, 其中所述液体杂质、气体杂质或它们的组合通过选自蒸馏、滗析、与分子筛接触和蒸气空间吹扫的一种或多种纯化技术来除去。

[0065] [38]. 一种降低制冷剂共混物的全球变暖潜能值的方法, 所述方法包括:

[0066] (a) 选择从一个或多个制冷系统中回收的一种或多种氢氟烃;

[0067] (b) 纯化所述一种或多种氢氟烃化合物, 以形成一种或多种经纯化的氢氟烃化合物; 以及

[0068] (c) 将所述一种或多种经纯化的氢氟烃化合物与一种或多种具有小于约20的全球变暖潜能值的氢氟烯烃共混, 以形成经纯化的制冷剂共混物;

[0069] 其中与包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的所述一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物相比, 所述经纯化的制冷剂共混物具有降低的全球变暖潜能值;

[0070] 其中所述一种或多种氢氟烃化合物选自二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)和1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)。

[0071] [39]. 根据上述[38]所述的方法, 其中所述一种或多种氢氟烯烃选自由以下项组成的组: (Z)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HFO-1336mzz-(Z))、(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HFO-1336mzz-(E))、2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、(E)-1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze-(E))、三氟乙烯(HFO-1123)、(E)-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFO-1225ye-(E))和3,3,3-三氟丙烯(HFO-1243zf)、或它们的任何混合物。

[0072] [40]. 根据上述[38]所述的方法, 其中所述制冷剂共混物具有的有效全球变暖潜能值相比于包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的所述一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物的所述全球变暖潜能值为约10%或更小。

[0073] [41]. 根据上述[38]所述的方法, 其中所述经纯化的制冷剂共混物具有的有效全球变暖潜能值相比于包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的所述一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物的所述全球变暖潜能值为约5%或更小。

[0074] [42]. 根据上述[38]所述的方法, 其中所述制冷剂共混物具有的有效全球变暖潜能值相比于包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的所述一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物的所述全球变暖潜能值为约1%或更小。

[0075] [43]. 一种制冷系统、空调系统或热泵系统, 其包括根据上述[1]所述的方法制备的制冷剂共混物。

[0076] 本申请尤其提供了制备包含一种或多种回收的氢氟烃化合物的制冷剂共混物的方法, 所述方法包括:

[0077] (a) 从一个或多个制冷系统、空调系统或热泵系统中回收一种或多种氢氟烃;

[0078] (b) 纯化所述一种或多种氢氟烃化合物, 以形成一种或多种经纯化的氢氟烃化合物; 以及

[0079] (c) 将所述一种或多种经纯化的氢氟烃化合物与一种或多种具有小于约20的全球变暖潜能值的氢氟烯烃共混, 以形成所述制冷剂共混物;

[0080] 其中所述一种或多种氢氟烃化合物选自二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)和1,1,1,

2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、或它们的任何混合物。

[0081] 本申请还提供了降低制冷剂共混物的全球变暖潜能值的方法,所述方法包括:

[0082] (a) 选择从一个或多个制冷系统、空调系统或热泵系统中回收的一种或多种氢氟烃;

[0083] (b) 纯化所述一种或多种氢氟烃化合物,以形成一种或多种经纯化的氢氟烃化合物;以及

[0084] (c) 将所述一种或多种经纯化的氢氟烃化合物与一种或多种具有小于约20的全球变暖潜能值的氢氟烯烃共混,以形成经纯化的制冷剂共混物;

[0085] 其中与包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的所述一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物相比,所述经纯化的制冷剂共混物具有降低的全球变暖潜能值;

[0086] 其中所述一种或多种氢氟烃化合物选自二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)和1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、或它们的任何混合物。

[0087] 本申请还提供了包含根据本文所述方法制备的制冷剂共混物的制冷系统、空调系统或热泵系统。

[0088] 除非另有定义,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域中的普通技术人员通常理解的相同的含义。本文描述了用于本发明中的方法和材料;另外,也可以使用本领域中已知的合适的方法和材料。所述材料、方法和示例仅为示例性,并非旨在为限制性的。本文提及的所有出版物、专利申请、专利、序列、数据库条目和其他参考文献全文以引用方式并入本文。如发生矛盾,以本说明书及其所包括的定义为准。

## 具体实施方式

[0089] 全球变暖潜能值(GWP)是用于估算与排放一千克二氧化碳相比,由于大气排放一千克特定温室气体而造成的相对全球变暖贡献的指标。可计算不同的时间范围内的GWP,显示出对于给定气体的大气寿命的影响。对于100年时间范围内的GWP通常是参考值。

[0090] 因为GWP是1吨气体排放物在给定时间段内将吸收多少能量的量度,所以从装置或系统的使用中回收并且随后再循环和/或纯化的化合物(例如,氢氟烃或氢氟烯烃)与新制造用于制备制冷剂混合物或共混物的化合物相比,将贡献最小或甚至为零的“有效GWP”。为清楚起见,回收意在描述在将制冷剂用于制冷系统、空调系统或热泵系统中一段时间后从该系统中除去制冷剂的过程。再生旨在表示对已被回收的化合物或共混物进行清洁/纯化,并且包括从用过的制冷剂中除去杂质诸如润滑剂、固体、水和空气,而且还潜在地调制冷剂混合物的组成。再生可以在现场或在专门用于回收、纯化和转售用过的制冷剂的“再生装置”或实体处完成。再循环旨在表示从系统中现场除去制冷剂,然后进行最低限度的清洁或不进行清洁,并且再引入到相同或相似的系统中。因此,如本文所用,术语“有效GWP”是指包含已根据本文所提供的方法中的一种或多种方法从装置或系统的使用中回收并且随后再生、再循环和/或纯化的化合物(诸如氢氟烃或氢氟烯烃)的制冷剂混合物或共混物的GWP。相对于仅包含新制造用于制冷剂混合物或共混物中的“原始”组分的制冷剂混合物或共混物的GWP,这种混合物的有效GWP可以显著降低。制冷剂共混物的经回收和再生/再循环/纯



化的部分不增加存在的全球变暖化合物的净全球供应量,因此,制冷剂共混物的经回收部分对制冷剂混合物或共混物的GWP的贡献为零。应当指出的是,制冷剂可以在没有再循环、再生或纯化步骤的情况下被回收和再利用,但是这种再利用可能不如预期的那样起作用,并且可能对稍后使用该未经纯化的制冷剂的系统有害。

[0091] 如本文所用,术语“臭氧消耗潜能值”(ODP)在“臭氧消耗的科学评估,2002,世界气象协会的臭氧研究和监测项目的报告”,第1.4.4节,第1.28至1.31页(见本节第一段)中定义。ODP表示化合物以质量为基础相对于三氯氟甲烷(CFC.11)的预期的平流层中臭氧消耗的程度。

[0092] 性能系数(COP)是蒸发器中除去的热量除以运行压缩机所需的能量。COP越高,能量效率就越高。COP与能量效率比(EER)正相关,EER也就是对具体设定的内部温度和外部温度下制冷或空调装备的效率评价。

[0093] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其他变型旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的过程、方法、制品或装置不必仅限于那些要素,而是可包括未明确列出的或此类过程、方法、制品或装置固有的其他要素。此外,除非明确指明相反,“或”是指包容性的或且不是排他性的或。例如,条件A或B满足以下条件中的一个:A为真(或存在)且B为假(或不存在),A为假(或不存在)且B为真(或存在),以及A和B两者都为真(或存在)。

[0094] 如本文所用,术语“基本上由…组成”用于定义除了文献公开的那些之外,还包括材料、步骤、特征结构、组分或要素的组合物、方法,前提条件是这些附加包括的材料、步骤、特征结构、组分、或要素不显著地影响权利要求保护的发明的一个或多个基本特征和新颖特征,尤其是实现本发明方法中的任一个所期望的结果的作用模式。术语“基本上由…组成”(consists essentially of)或“基本上由…组成”(consisting essentially of)占据在“包含”和“由…组成”之间的中间位置。

[0095] 此外,采用“一个”或“一种”的用途来描述本文所述的要素和组分。这只是为了方便起见,并且给出了本发明范围的一般意义。该描述应该被理解为包括一个或至少一个,并且单数也包括复数,除非显然有另外的含义。

[0096] 如本文所用,术语“约”意在解释由于实验误差(例如,加或减指示值的大约10%)而引起的变化。除非另有明确说明,否则本文所报告的所有测量结果均应理解为由术语“约”修饰,无论该术语是否被明确地使用。

[0097] 当量、浓度或其他值或参数以范围、优选的范围或优选的上限值和/或优选的下限值的列表给出时,其应理解为具体地公开由任何范围上限或优选值和任何范围下限或优选值中的任何一对所形成的所有范围,无论范围是否被单独地公开。凡在本文中给出某一数值范围之处,该范围均旨在包括其端点,以及在该范围内的所有整数和分数,除非另行指出。

[0098] 以下缩写可以用于本文,并且将易于被本领域的普通技术人员理解:

[0099] CFC:氯氟烃

[0100] COP:性能系数

[0101] GWP:全球变暖潜能值

[0102] HFC:氢氟烃

- [0103] HCFC:氢氯氟烃
- [0104] HCF0:氢氯氟烯烃
- [0105] HF0:氢氟烯烃
- [0106] ODP:臭氧损耗潜能值
- [0107] R-32或HFC-32:二氟甲烷
- [0108] R-125或HFC-125:五氟乙烷
- [0109] R-134a或HFC-134a:1,1,1,2-四氟乙烷
- [0110] R-152a或HFC-152a:1,1-二氟乙烷
- [0111] R-134或HFC-134:1,1,2,2-四氟乙烷
- [0112] R-227ea或HFC-227ea:1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷
- [0113] HF0-1336mzz或1336mzz:1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(异构体的混合物)
- [0114] HF0-1336mzz- (Z)或1336mzz (Z) : (Z) -1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯
- [0115] HF0-1336mzz- (E)或1336mzz (E) : (E) -1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯
- [0116] HF0-1225ye- (E)或1225ye (E) : (E) -1,2,3,3,3-五氟丙烯
- [0117] HF0-1234yf或1234yf:2,3,3,3-四氟丙烯
- [0118] HF0-1234ze或1234ze:1,3,3,3-四氟丙烯(异构体的混合物)
- [0119] HF0-1234ze- (Z)或1234ze (Z) : (Z) -1,3,3,3-四氟丙烯
- [0120] HF0-1234ze- (E)或1234ze (E) : (E) -1,3,3,3-四氟丙烯
- [0121] HF0-1123或1123:三氟乙烯
- [0122] HF0-1243zf或1243zf:3,3,3-三氟丙烯
- [0123] R-407A:由ASHRAE指定为包含R-32、R-125和R-134a(分别为20重量%/20重量%/40重量%)的制冷剂共混物
- [0124] R-407C:由ASHRAE指定为包含R-32、R-125和R-134a(分别为23重量%/25重量%/52重量%)的制冷剂共混物
- [0125] R-410A:由ASHRAE指定为包含R-32和R-125(分别为50重量%/50重量%)的制冷剂共混物
- [0126] R-454A:由ASHRAE指定为包含R-32和HF0-1234yf(分别为35重量%/65重量%)的制冷剂共混物
- [0127] R-454B:由ASHRAE指定为包含R-32和HF0-1234yf(分别为68.9重量%/31.1重量%)的制冷剂共混物
- [0128] R-454C:由ASHRAE指定为包含R-32和R-HF0-1234yf(分别为21.5重量%/78.5重量%)的制冷剂共混物
- [0129] R-449A:R454A:由ASHRAE指定为包含R-32、R-125、R-134a和HF0-1234yf(分别为24.3重量%/24.7重量%/25.7重量%/25.3重量%)的制冷剂共混物
- [0130] R-513A:由ASHRAE指定为包含R-134a和HF0-1234yf(分别为44重量%/56重量%)的制冷剂共混物
- [0131] 用于制备本发明组合物的方法
- [0132] 本申请提供了制备包含一种或多种回收的氢氟烃化合物的制冷剂共混物的方法,所述方法包括:

- [0133] (a) 从一个或多个制冷系统、空调系统或热泵系统中回收一种或多种氢氟烃；
- [0134] (b) 纯化所述一种或多种氢氟烃化合物，以形成一种或多种经纯化的氢氟烃化合物；以及
- [0135] (c) 将所述一种或多种经纯化的氢氟烃化合物与一种或多种具有小于约50的全球变暖潜能值的氢氟烯烃共混，以形成所述制冷剂共混物。
- [0136] 在一些实施方案中，所述一种或多种氢氟烃化合物选自二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)和1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、或它们的任何混合物。
- [0137] 在一些实施方案中，氢氟烃化合物是二氟甲烷(R-32)。
- [0138] 在一些实施方案中，氢氟烃化合物是五氟乙烷(R-125)。
- [0139] 在一些实施方案中，氢氟烃化合物是1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)。
- [0140] 在一些实施方案中，氢氟烃化合物是1,1-二氟乙烷(HFC-152a)。
- [0141] 在一些实施方案中，氢氟烃化合物是1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)。
- [0142] 在一些实施方案中，氢氟烃化合物是1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)。
- [0143] 在一些实施方案中，氢氟烃是选自下列的两种或更多种氢氟烃的混合物：二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)和1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、或它们的任何混合物。
- [0144] 在一些实施方案中，氢氟烃是选自下列的两种、三种、四种或五种氢氟烃的混合物：二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)和1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、或它们的任何混合物。
- [0145] 在一些实施方案中，一种或多种氢氟烯烃具有小于约40、小于约30、小于约20、小于约10、小于约5、小于约2.5或小于约1的全球变暖潜能值。
- [0146] 在一些实施方案中，一种或多种氢氟烯烃中的每一种具有小于约10的有效全球变暖潜能值。在一些实施方案中，一种或多种氢氟烯烃中的每一种具有小于约2的有效全球变暖潜能值。在一些实施方案中，一种或多种氢氟烯烃中的每一种具有小于约1的有效全球变暖潜能值。
- [0147] 在一些实施方案中，一种或多种氢氟烯烃具有约1至约50，例如，约1至约40、约1至约30、约1至约20、约1至约10、约1至约5、约1至约2.5、约2.5至约40、约2.5至约30、约2.5至约20、约2.5至约10、约2.5至约5、约5至约40、约5至约30、约5至约20、约5至约10、约10至约40、约10至约30、约10至约20、约20至约40、约20至约30或约30至约40的全球变暖潜能值。
- [0148] 在一些实施方案中，一种或多种氢氟烯烃具有约1至约10的全球变暖潜能值。
- [0149] 在一些实施方案中，一种或多种氢氟烯烃具有约1至约5的全球变暖潜能值。
- [0150] 在一些实施方案中，一种或多种氢氟烯烃具有约0.1至约1的全球变暖潜能值。
- [0151] 在一些实施方案中，一种或多种经纯化的制冷剂(氢氟烃或氢氟烯烃)化合物中的每一种具有小于5，例如，小于4、小于3、小于2、小于1或小于0.1的有效全球变暖潜能值。
- [0152] 在一些实施方案中，一种或多种经纯化的制冷剂化合物中的每一种具有约0至约5，例如，约0至约4、约0至约3、约0至约2、约0至约1的有效全球变暖潜能值。
- [0153] 在一些实施方案中，一种或多种经纯化的制冷剂化合物中的每一种具有约0的有

效全球变暖潜能值。

[0154] 在本文所述方法的一些实施方案中,步骤(b)在步骤(c)的混合之前进行一次或多次。

[0155] 在一些实施方案中,步骤(b)使用一种或多种纯化技术进行一次或多次,所述纯化技术可以相同或不同。

[0156] 在一些实施方案中,一种或多种经纯化的氢氟烃化合物与进行步骤(b)之前的所述一种或多种氢氟烃相比,纯度表现出约1%至约99.9%的提高,例如,与进行步骤(b)之前的所述一种或多种氢氟烃相比,纯度表现出约1%至约95%、约1%至约90%、约1%至约75%、约1%至约50%、约1%至约25%、约1%至约10%、约10%至约95%、约10%至约90%、约10%至约75%、约10%至约50%、约10%至约25%、约25%至约95%、约25%至约90%、约25%至约75%、约25%至约50%、约50%至约95%、约50%至约90%、约50%至约75%、约75%至约95%或约75%至约90%的提高。

[0157] 例如,一种或多种经纯化的氢氟烃化合物包含的杂质(即,污染物)的总量等于或小于如AHRI标准700-2017制冷剂规范(Specification for Refrigerants)中所述的污染物最大允许水平,该AHRI标准的公开内容全文以引用方式并入本文。

[0158] 例如,一种或多种经纯化的氢氟烃化合物包含的杂质(即,污染物)的总量等于或小于空气和其他不可冷凝物、水、挥发性杂质、颗粒/固体、氯化物等中的一者或多者的最大允许水平。不可冷凝物可以包括但不限于氧气、氮气、二氧化碳、氦气、氩气、或它们的任何组合。

[0159] 例如,一种或多种经纯化的氢氟烃化合物包含的杂质(即,污染物)的总量等于或小于如表1至表8中任一者所述的污染物最大允许水平,如本文和AHRI标准700-2017制冷剂规范中所述,该AHRI标准的公开内容全文以引用方式并入本文。

[0160] 表1:

[0161]

	单位	R123	R124	R125	R134a	R141b
特性						
沸点	℃, 101.3kPa 下	27.8	-12	-48.1	-26.1	32
沸点范围	K	±0.3	±0.3	±0.3	±0.3	±0.3
临界温度	℃	183.7	122.3	66	101.1	206.8
异构体含量异构体	重量%	0-8 R123a + R123b	0-5 R124a	N/A	0-0.5 R134	0-0.1ea R141, R141a
气相污染物						
空气和其他不可冷凝物, 最大值	体积%, 25.0℃ 下	N/A <sup>2</sup>	1.5	1.5	1.5	N/A <sup>2</sup>
液相污染物						
水, 最大值	ppm, 按重量计	20	10	10	10	100
所有其他挥发性杂质, 最大值	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.9
高沸点残余物, 最大值	体积%或重量%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
颗粒/ 固体	通过或失败	视觉上 清洁	视觉上 清洁	视觉上 清洁	视觉上 清洁	视觉上 清洁
酸度, 最大值	ppm, 按重量计 (按 HCl 计)	1	1	1	1	1
氯化物 <sup>a</sup>	通过或失败	无可 见 浊度	无可 见 浊度	无可 见 浊度	无可 见 浊度	无可 见 浊度
	单位	R142b	R143a	R152a	R218	R227ea
特性						
沸点	℃, 101.3kPa 下	-9.2	-47.2	-24	-36.8	-16.5
沸点范围	K	--	±0.3	±0.3	±0.3	--
临界温度	℃	137.1	72.7	113.3	72	101.7
异构体含量异构体	重量%	0-0.1ea R142, R142a	0-0.01 R143	N/A	--	--
气相污染物						

[0162]

空气和其他不可冷凝物, 最大值	体积%, 25.0℃下	2	1.5	1.5	1.5	1.5
液相污染物						
水, 最大值	ppm, 按重量计	15	10	10	10	10
所有其他挥发性杂质, 最大值	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
高沸点残余物, 最大值	体积%或重量%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
颗粒/固体	通过或失败	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁
酸度, 最大值	ppm, 按重量计 (按 HCl 计)	3	1	1	1	1
氯化物 <sup>a</sup>	通过或失败	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度
a. 对于通过/失败, 公认的氯化物水平为约 3ppm。 N/A 不适用						

[0163] 表2:

[0164]

	单位	R236fa	R245fa	R1233zd (E)	R1234yf	R1234ze (E)	R1336mzz (Z)
特性							
沸点	℃, 101.3kPa 下	-1.4	14.9	18.3	-29.4	-19	33.4
沸点范围	K	±0.3	±0.3	--	N/A	N/A	N/A
临界温度	℃	124.9	154.1	165.6	94.8	109.4	171.3
异构体含量异构体	重量%	--	0-0.1ea R245ca, R245cb, R245ea, R245eb	--	N/A	0.3 R1234ze (Z)	0-0.1 R1336mzz (E)
气相污染物							
空气和其他不可冷凝物, 最大值	体积%, 25.0℃下	1.5	N/A	N/A	1.5	1.5	N/A
液相污染物							
水, 最大值	ppm, 按重量计	10	20	20	10	10	20
所有其他挥发性杂质, 最大值	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0165]

	单位	R236fa	R245fa	R1233zd (E)	R1234yf	R1234ze (E)	R1336mzz (Z)
高沸残余物, 最大值	体积%或重 量%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
颗粒/固体	通过或失败	视觉 上清 洁	视觉 上清 洁	视觉 上清 洁	视觉 上清 洁	视觉 上清 洁	视觉 上清 洁
酸度, 最大值	ppm, 按重量 计 (按 HCl 计)	1	1	1	1	1	1
氯化物 <sup>a</sup>	通过或失败	无 可 见 浊 度	无 可 见 浊 度	无 可 见 浊 度	无 可 见 浊 度	无 可 见 浊 度	无 可 见 浊 度
<sup>a</sup> . 对于通过/失败, 公认的氯化物水平为约 3ppm。 N/A 不适用							

[0166] 表3:

[0167]

	单位	R50	R170	RE170	R290	R600
特性						
沸点	°C, 101.3kPa 下	-161.5	-88.6	-24.8	-42.1	-0.5
沸点范围	K	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5
最小标称组成	重量%	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
其他允许的杂质	重量%	N/A	N/A	N/A	2 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup>
气相						
空气和其他不可 冷凝物, 最大值	体积%, 25.0°C 下	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
液相 <sup>b</sup>						
硫磺气味	通过或失败	无	无	无	无	无
高沸点残余物, 最大值	重量%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
颗粒/固体	通过或失败	视觉 上清 洁	视觉 上清 洁	视觉 上清 洁	视觉 上清 洁	视觉 上清 洁
酸度, 最大值	ppm, 按重量计 (按 HCl 计)	1	1	1	1	1
水, 最大值	mg kg <sup>-1</sup>	10	10	10	10	10
所有其他挥发性 杂质, 最大值	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
总 C <sub>3</sub> 、C <sub>4</sub> 和 C <sub>5</sub> 聚 烯烃, 最大值	重量%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

[0168]

	单位	R50	R170	RE170	R290	R600
注释: <sup>a</sup> . 允许存在 2%的其他 C3 和 C4 饱和烃 <sup>b</sup> . 从液相中蒸发 N/A 不适用						

[0169] 表3(续):

[0170]

	单位	R600a	R601	R601a	R610	R1150	R1270
特性							
沸点	℃, 101.3kPa 下	-11.8	36.1	27.8	34.6	-103.8	-47.6
沸点范围	K	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5	±0.5
最小标称组成	重量%	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
其他允许的杂质	重量%	2 <sup>a</sup>	0-1 R601a	0-1 R601	N/A	N/A	0-1 R290
气相							
空气和其他不可冷凝物, 最大值	体积%, 25.0℃下	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
液相 <sup>b</sup>							
硫磺 气味	通过或失败	无	无	无	无	无	无
高沸点残余物, 最大值	重量%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
颗粒/固体	通过或失败	视觉上 清洁	视觉上 清洁	视觉上 清洁	视觉上 清洁	视觉上 清洁	视觉上 清洁
酸度, 最大值	ppm, 按重量计 (按 HCl 计)	1	1	1	1	1	1
水, 最大值	mg kg <sup>-1</sup>	10	10	10	10	10	10
所有其他挥发性杂质, 最大值	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
总 C <sub>3</sub> 、C <sub>4</sub> 和 C <sub>5</sub> 聚烯烃, 最大值	重量%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
注释: a. 允许存在 2% 的其他 C3 和 C4 饱和烃 b. 从液相中蒸发 N/A 不适用							

[0171] 表4:



[0172]

	单位	R-744
特性		
升华点	℃, 101.3kPa	-78.4
升华点范围	K	±0.3
汽相 <sup>a</sup> :		
空气和其他不可冷凝物, 最大值	在低于临界温度 10℃下的体积%, 并且直接测量不可冷凝物	1.5
液相 <sup>b</sup>		
水, 最大值	ppm, 按重量计	10
高沸点残余物, 最大值	重量%	0.0005
颗粒/固体	通过或失败	视觉上清洁
最小纯度	重量%	99.9
注释:		
<i>a.</i> 从气相中取样。		
<i>b.</i> 从液相中蒸发的样品。		

[0173]

表5:

[0174]

	单位	R444A	R444B	R445A	R446A	R447A
特性						
制冷剂组分	N/A	R-32/ 152a/ 1234ze(E)	R-32/ 152a/ 1234ze(E)	R-744/ 134a/ 1234ze(E)	R-32/ 1234ze(E)/ 600	R-32/ 125/ 1234ze(E)
标称 组合物	重量%	12.0/ 5.0/ 83.0	41.5/ 10.0/ 48.5	6.0/ 9.0/ 85.0	68.0/ 29.0/ 3.0	68.0/ 3.5/ 28.5
允许的组成	重量%	11.0-13.0/ 4.0-6.0/ 81.0-85.0	40.5-42.5/ 9.0-11.0/ 47.5-49.5	5.0-7.0/ 8.0-10.0/ 83.0-87.0	67.0-68.5/ 28.4-31.0/ 2.0-3.1	67.5-69.5/ 3.0-5.0/ 27.5-29.5
泡点	℃, 101.3kPa 下	-34.3	-44.6	-50.3	-49.4	-49.3
露点	℃, 101.3kPa 下	-22.8	-30.5	-30.6	-43.2	-50.3
临界温度	℃	104.4	95.4	95.5	74.9	75.5
气相污染物						
空气和其他不可冷凝物, 最大	体积%, 25.0℃下	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[0175]

	单位	R444A	R444B	R445A	R446A	R447A
液相污染物						
水, 最大值	ppm, 按重量计	10	10	10	10	10
所有其他挥发性杂质, 最大值	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
高沸点残余物, 最大值	体积%或重量%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
颗粒/固体	通过或失败	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁
酸度, 最大值	ppm, 按重量计 (按 HCl 计)	1	1	1	1	1
氯化物 <sup>a</sup>	通过或失败	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度
注释: <sup>a</sup> . 对于通过/失败, 公认的氯化物水平为约 3ppm。 N/A 不适用						

[0176] 表5(续):

[0177]

	单位	R447B	R448A	R449A	R449B	R449C
特性						
制冷剂组分	N/A	R-32/ 125/ 1234ze(E)	R-32/ 125/ 1234yf/ 134a/ 1234ze(E)	R-32/ 125/ 1234yf/ 134a	R-32/ 125/ 1234yf/ 134a	R-32/ 125/ 1234yf/ 134a
标称组成	重量%	68.0/ 8.0/ 24.0	26.0/ 26.0/ 20.0/ 21.0/ 7.0	24.3/ 24.7/ 25.3/ 25.7	25.2/ 24.3/ 23.2/ 27.3	20.0/ 20.0/ 31.0/ 29.0
允许的组成	重量%	66.0-69.0/ 7.0-10.0/ 22.0-25.0	24.0-26.5/ 25.5-28.0/ 18.0-20.5/ 20.0-23.0/ 5.0-7.5	23.3-24.5/ 24.5-25.7/ 24.3-25.5/ 25.5-26.7	23.7-25.5/ 24.0-25.8/ 21.7-23.5/ 27.0-28.8	18.5-20.5/ 19.5-21.5/ 29.5-31.5/ 28.5-30.5
泡点	°C, 101.3kPa 下	-50.0	-45.9	-46	-46.1	-44.6
露点	°C, 101.3kPa 下	-44.2	-35	-41.6	-50.0	-37.8

[0178]

	单位	R447B	R448A	R449A	R449B	R449C
临界温度	℃	75.8	88	86.2	76.5	82.4
气相污染物						
空气和其他不可冷凝物, 最大值	体积%, 25.0℃下	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
液相污染物						
水, 最大值	ppm, 按重量计	10	10	10	10	10
所有其他挥发性杂质, 最大值	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
高沸点残余物, 最大值	体积%或重量%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
颗粒/固体	通过或失败	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁
酸度, 最大值	ppm, 按重量计 (按 HCl 计)	1	1	1	1	1
氯化物 <sup>a</sup>	通过或失败	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度
注释: <sup>a</sup> . 对于通过/失败, 公认的氯化物水平为约 3ppm。 N/A 不适用						

[0179] 表6:

[0180]

	单位	R450A	R451A	R451B	R452A	R452B
特性						
制冷剂组分	N/A	R134a/ 1234ze(E)	R1234yf/ 134a	R1234yf/ 134a	R32/ R125/ R1234yf	R32/ R125/ R1234yf
标称组成	重量%	42.0/ 58.0	89.8/ 10.2	88.8/ 11.2	11.0/ 59.0/ 30.0	67.0/ 7.0/ 26.0
允许的组成	重量%	40.0-44.0/ 56.0-60.0	89.6-90.0/ 10.0-10.4	88.6-89.0/ 11.0-11.4	9.3-12.7/ 57.2-60.8/ 29.0-30.1	65.0-69.0/ 5.5-8.5/ 24.0-28.0
泡点	℃, 101.3kPa 下	-23.4	-30.8	-31	-47.0	-51.0
露点	℃, 101.3kPa 下	-22.8	-30.5	-30.6	-43.2	-50.3
临界温度	℃	104.4	95.4	95.5	74.9	75.7
气相污染物						

[0181]

	单位	R450A	R451A	R451B	R452A	R452B
空气和其他不可冷凝物, 最大值	体积%, 25.0℃下	5.1	1.5	1.5	1.5	1.5
液相污染物						
水, 最大值	ppm, 按重量计	10	10	10	10	10
所有其他挥发性杂质, 最大值	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
高沸点残余物, 最大值	体积%或重量%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
颗粒/固体	通过或失败	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁
酸度, 最大值	ppm, 按重量计 (按 HCl 计)	1	1	1	1	1
氯化物 <sup>a</sup>	通过或失败	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度
注释: a.对于通过/失败, 公认的氯化物水平为约 3ppm。 N/A 不适用						

[0182] 表6(续):

[0183]

	单位	R452C	R453A	R454A	R454B	R454C
特性						
制冷剂组分	N/A	R32/ 125/ 1234yf	R32/ 125/ 134a/ 227ea/ 600/ 601ea	R32/ 1234yf	R32/ 1234yf	R32/ 1234yf
标称组成	重量%	12.5/ 61.0/ 26.5	20.0/ 20.0/ 53.8/ 5.0/ 0.6/ 0.6	35.0/ 65.0	68.9/ 31.1	21.5/ 78.5
允许的组成	重量%	11.0- 13.0/ 60.0- 62.0/ 25.0-27.0	19.0-21.0/ 19.0-21.0/ 52.8-54.8/ 4.5-5.5/ 0.4-0.7/ 0.4-0.7	33.0-37.0/ 63.0-67.0	67.9-69.9/ 30.1-32.1	19.5-23.5/ 76.5-80.5
泡点	℃, 101.3kPa 下	-47.5	-42.2	-48.4	-50.9	-46.0

[0184]

	单位	R452C	R453A	R454A	R454B	R454C
露点	℃, 101.3kPa 下	-44.2	-35	-41.6	-50.0	-37.8
临界温度	℃	75.8	88	86.2	76.5	82.4
气相污染物						
空气和其他不可冷凝物, 最大值	体积%, 25.0℃下	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
液相污染物						
水, 最大值	ppm, 按重量计	10	10	10	10	10
所有其他挥发性杂质, 最大值	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
高沸残余物, 最大值	体积%或重量%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
颗粒/固体	通过或失败	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁
酸度, 最大值	ppm, 按重量计 (按 HCl 计)	1	1	1	1	1
氯化物 <sup>a</sup>	通过或失败	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度
注释: <sup>a</sup> . 对于通过/失败, 公认的氯化物水平为约 3ppm。 N/A 不适用						

[0185]

表7:

[0186]

	单位	R455A	R456A	R457A	R458A
特性					
制冷剂组分	N/A	R744/ 32/ 1234yf	R32/ 134a 1234ze (E)	R32/ 1234yf/ 152a	R32/ 125/ 134a/ 227ea/ 236fa
标称组成	重量%	3.0/ 21.5/ 75.5	6.0/ 45.0/ 49.0	18.0/ 70.0/ 12.0	20.5/ 4.0/ 61.4/ 13.5/ 0.6
允许的组成	重量%	2.0-5.0/ 19.5-22.5/ 73.5-77.5	5.0-7.0/ 44.0-46.0/ 48.0-50.0	16.5-18.5/ 68.5-70.5/ 10.1-12.1	20.0-21.0/ 3.5-4.5/ 60.9-61.9/ 13.0-14.0/ 0.5-0.7

[0187]

	单位	R455A	R456A	R457A	R458A
泡点 <sup>1</sup>	℃, 101.3kPa 下	-51.6	-30.4	-42.7	-39.8
露点 <sup>1</sup>	℃, 101.3kPa 下	-39.1	-25.6	-35.5	-32.4
临界温度	℃	82.8	102.4	92.6	92.0
气相污染物					
空气和其他不可冷凝物, 最大值	体积%, 25.0℃ 下	5.1	1.5	1.5	1.5
液相污染物					
水, 最大值	ppm, 按重量计	10	10	10	10
所有其他挥发性杂质, 最大值	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5
高沸残余物, 最大值	体积%或重量%	0.01	0.01	0.01	0.01
颗粒/固体	通过或失败	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁
酸度, 最大值	ppm, 按重量计 (按 HCl 计)	1	1	1	1
氯化物 <sup>a</sup>	通过或失败	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度
注释: <sup>a</sup> . 对于通过/失败, 公认的氯化物水平为约 3ppm。 N/A 不适用					

[0188] 表7(续):

[0189]

	单位	R459A	R459B	R460A	R460B
特性					
制冷剂组分	N/A	32/ 1234yf/ 1234ze (E)	32/ 1234yf/ 1234ze (E)	32/ 125/ 134a/ 1234ze (E)	32/ 125/ 134a/ 1234ze (E)
标称组成	重量%	68.0/ 26.0/ 6.0	21.0/ 69.0/ 10.0	12.0/ 52.0/ 14.0/ 22.0	28.0/ 25.0/ 20.0/ 27.0
允许的组成	重量%	66.5-68.5/ 24.0-28.0/ 5.5-7.5	20.0-21.5/ 67.0-71.0/ 9.0-11.0	11.0-13.0/ 51.0-53.0/ 13.0-15.0/ 21.0-23.0	27.0-29.0/ 24.0-26.0/ 19.0-21.0/ 26.0-28.0
泡点 <sup>1</sup>	℃, 101.3kPa 下	-50.3	-44.0	-44.6	-45.2
露点 <sup>1</sup>	℃, 101.3kPa 下	-48.6	-36.1	-37.2	-37.1

[0190]

	单位	R459A	R459B	R460A	R460B
临界温度	℃	81.5	89.8	81.6	85.7
气相污染物					
空气和其他不可冷凝物, 最大值	体积%, 25.0℃下	1.5	1.5	1.5	1.5
液相污染物					
水, 最大值	ppm, 按重量计	10	10	10	10
所有其他挥发性杂质, 最大值	重量%	0.5	0.5	0.5	0.5
高沸残余物, 最大值	体积%或重量%	0.01	0.01	0.01	0.01
颗粒/固体	通过或失败	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁
酸度, 最大值	ppm, 按重量计 (按 HCl 计)	1	1	1	1
氯化物 <sup>a</sup>	通过或失败	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度
注释: a. 对于通过/失败, 公认的氯化物水平为约 3ppm。 N/A 不适用					

[0191] 表8:

[0192]

	单位	R513A	R513B	R515A
特性				
制冷剂组分	N/A	R1234yf/ 134a	R1234yf/ 134a	R1234ze(E)/ 227ea
标称组成	重量%	56.0/44.0	58.5/41.5	88.0/12.0
允许的组成	重量%	55.0-57.0/ 43.0-45.0	58.0-59.0/ 41.0-42.0	86.0-89.0/ 11.0-14.0
泡点	℃, 101.3kPa 下	-29.2	-29.2	-18.9
露点	℃, 101.3kPa 下	-29.1	-29.1	-18.9
临界温度	℃	96.5	95.5	108.4
气相污染物				
空气和其他不可冷凝物, 最大值	体积%, 25.0℃下	1.5	1.5	1.5
液相污染物				
水, 最大值	ppm, 按重量计	10	10	10
所有其他挥发性杂质, 最大值	重量%	0.5	0.5	0.5
高沸残余物, 最大值	体积%或重量%	0.01	0.01	0.01
颗粒/固体	通过或失败	视觉上清洁	视觉上清洁	视觉上清洁
酸度, 最大值	ppm, 按重量计 (按 HCl 计)	1	1	1

[0193]

	单位	R513A	R513B	R515A
氯化物 <sup>a</sup>	通过或失败	无可见浊度	无可见浊度	无可见浊度
注释: a. 对于通过/失败, 公认的氯化物水平为约 3ppm。 N/A 不适用				

[0194] 在一些实施方案中, 本文所提供的方法还包括:

[0195] (d) 从一个或多个制冷系统、空调系统或热泵系统中回收所述一种或多种氢氟烯烃。

[0196] 在一些实施方案中,步骤(d)在步骤(c)的共混之前进行。

[0197] 在一些实施方案中,本文所提供的方法还包括:

[0198] (e) 纯化所述一种或多种氢氟烯烃以形成一种或多种经纯化的氢氟烯烃。

[0199] 在一些实施方案中,步骤(e)在步骤(c)的共混之前进行。

[0200] 在一些实施方案中,本文所提供的方法还包括:

[0201] (d) 从一个或多个制冷系统、空调系统或热泵系统中回收所述一种或多种氢氟烯烃;以及

[0202] (e) 纯化所述一种或多种氢氟烯烃以形成一种或多种经纯化的氢氟烯烃。

[0203] 在一些实施方案中,步骤(d)和步骤(e)各自在步骤(c)的共混之前进行。

[0204] 在一些实施方案中,一种或多种经纯化的氢氟烯烃化合物与进行步骤(b)之前的一种或多种氢氟烯烃相比,纯度表现出约1%至约99.9%的提高,例如,与进行步骤(b)之前的一种或多种氢氟烯烃相比,纯度表现出约1%至约95%、约1%至约90%、约1%至约75%、约1%至约50%、约1%至约25%、约1%至约10%、约10%至约95%、约10%至约90%、约10%至约75%、约10%至约50%、约10%至约25%、约25%至约95%、约25%至约90%、约25%至约75%、约25%至约50%、约50%至约95%、约50%至约90%、约50%至约75%、约75%至约95%或约75%至约90%的提高。

[0205] 例如,一种或多种经纯化的氢氟烯烃化合物包含的杂质(即,污染物)的总量等于或小于如AHRI标准700-2017制冷剂规范中所述的污染物最大允许水平,该AHRI标准的公开内容全文以引用方式并入本文。

[0206] 例如,一种或多种经纯化的氢氟烯烃化合物包含的杂质(即,污染物)的总量等于或小于空气和其他不可冷凝物、水、挥发性杂质、颗粒/固体、氯化物等中的一者或多者的最大允许水平。

[0207] 例如,一种或多种经纯化的氢氟烯烃化合物包含的杂质(即,污染物)的总量等于或小于如表1至表8中任一者所述的污染物最大允许水平,如本文和AHRI标准700-2017制冷剂规范中所述,该AHRI标准的公开内容全文以引用方式并入本文。

[0208] 在一些实施方案中,一种或多种氢氟烯烃选自由以下项组成的组:(Z)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HF0-1336mzz-(Z))、(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HF0-1336mzz-(E))、2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)、(E)-1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze-(E))、三氟乙烯(HF0-1123)、(E)-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye-(E))和3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)、或它们的任何混合物。

[0209] 在一些实施方案中,氢氟烯烃化合物是二氟甲烷(R-32)。

[0210] 在一些实施方案中,氢氟烯烃是2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0211] 在一些实施方案中,氢氟烯烃是(Z)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HF0-1336mzz-(Z))。

[0212] 在一些实施方案中,氢氟烯烃是(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HF0-1336mzz-(E))。

[0213] 在一些实施方案中,氢氟烯烃是(E)-1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze-(E))。



- [0214] 在一些实施方案中,氢氟烯烃是三氟乙烯(HF0-1123)。
- [0215] 在一些实施方案中,氢氟烯烃是(E)-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye-(E))。
- [0216] 在一些实施方案中,氢氟烯烃是3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)。
- [0217] 在一些实施方案中,氢氟烯烃是任何两种或更多种选自下列的氢氟烯烃的混合物:(Z)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HF0-1336mzz-(Z))、(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HF0-1336mzz-(E))、2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)、(E)-1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze-(E))、三氟乙烯(HF0-1123)、(E)-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye-(E))和3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)。
- [0218] 在一些实施方案中,氢氟烯烃是任何两种、三种、四种或五种选自下列的氢氟烯烃的混合物:(Z)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HF0-1336mzz-(Z))、(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HF0-1336mzz-(E))、2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)、(E)-1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze-(E))、三氟乙烯(HF0-1123)、(E)-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye-(E))和3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)。
- [0219] 在一些实施方案中,氢氟烃是二氟甲烷(R-32)和五氟乙烷(R-125)的混合物。
- [0220] 在一些实施方案中,氢氟烃是二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)和1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)的混合物。
- [0221] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物包含:
- [0222] 约21重量%至约22重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及
- [0223] 约78重量%至约79重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。
- [0224] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物基本上由以下各项组成:
- [0225] 约21重量%至约22重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及
- [0226] 约78重量%至约79重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。
- [0227] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物由以下各项组成:
- [0228] 约21重量%至约22重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及
- [0229] 约78重量%至约79重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。
- [0230] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物包含:
- [0231] 约68重量%至约69重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及
- [0232] 约30重量%至约31重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。
- [0233] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物基本上由以下各项组成:
- [0234] 约68重量%至约69重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及
- [0235] 约30重量%至约31重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。
- [0236] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物由以下各项组成:
- [0237] 约68重量%至约69重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及
- [0238] 约30重量%至约31重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。
- [0239] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物包含:
- [0240] 约34重量%至约36重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及
- [0241] 约64重量%至约66重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0242] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物基本上由以下各项组成:

[0243] 约34重量%至约36重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及

[0244] 约64重量%至约66重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

[0245] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物由以下各项组成:

[0246] 约34重量%至约36重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及

[0247] 约64重量%至约66重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

[0248] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物包含:

[0249] 约66重量%至约68重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);

[0250] 约6重量%至约8重量%的经纯化的五氟乙烷(R-125);以及

[0251] 约25重量%至约27重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

[0252] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物基本上由以下各项组成:

[0253] 约66重量%至约68重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);

[0254] 约6重量%至约8重量%的经纯化的五氟乙烷(R-125);以及

[0255] 约25重量%至约27重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

[0256] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物由以下各项组成:

[0257] 约66重量%至约68重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);

[0258] 约6重量%至约8重量%的经纯化的五氟乙烷(R-125);以及

[0259] 约25重量%至约27重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

[0260] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物包含:

[0261] 约24重量%至约25重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);

[0262] 约24重量%至约25重量%的经纯化的五氟乙烷(R-125);

[0263] 约25重量%至约26重量%的经纯化的1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a);以及

[0264] 约25重量%至约26重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

[0265] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物基本上由以下各项组成:

[0266] 约24重量%至约25重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);

[0267] 约24重量%至约25重量%的经纯化的五氟乙烷(R-125);

[0268] 约25重量%至约26重量%的经纯化的1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a);以及

[0269] 约25重量%至约26重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

[0270] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物由以下各项组成:

[0271] 约24重量%至约25重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);

[0272] 约24重量%至约25重量%的经纯化的五氟乙烷(R-125);

[0273] 约25重量%至约26重量%的经纯化的1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a);以及

[0274] 约25重量%至约26重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

[0275] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物包含:

[0276] 约43重量%至约45重量%的经纯化的1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a);以及

[0277] 约55重量%至约57重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

[0278] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物基本上由以下各项组成:

[0279] 约43重量%至约45重量%的经纯化的1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a);以及

[0280] 约55重量%至约57重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

[0281] 在一些实施方案中,根据本文所述方法制备的制冷剂共混物由以下各项组成:

[0282] 约43重量%至约45重量%的经纯化的1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a);以及

[0283] 约55重量%至约57重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

[0284] 在本文所述方法的一些实施方案中,步骤(b)的纯化包括从一种或多种氢氟烃化合物中除去固体杂质。

[0285] 在一些实施方案中,通过一种或多种独立地选自过滤的纯化技术来除去固体杂质。过滤类型或方法可以包括压力、真空、膜离心、重力、深度过滤器、颗粒床、使用碳、纤维或金属的筒式过滤器、以及预涂层过滤。过滤尤其可用于除去固体颗粒,诸如金属细粒和不溶性聚合物、塑料和弹性体。

[0286] 在一些实施方案中,步骤(b)的纯化包括从一种或多种氢氟烃化合物中除去液体杂质、气体杂质或它们的组合。

[0287] 在一些实施方案中,通过独立地选自蒸馏、滗析、与分子筛接触和蒸气空间吹扫的一种或多种纯化技术来除去液体杂质、气体杂质或它们的组合。分子筛尤其可用于除水和用于除气的蒸气空间吹扫。蒸馏和滗析对于除去有机物、低聚物和可溶性聚合物杂质是有效的。

[0288] 在一些实施方案中,步骤(e)的纯化包括从一种或多种氢氟烯烃中除去固体杂质。

[0289] 在一些实施方案中,通过一种或多种独立地选自下列的纯化技术来除去固体杂质:加压过滤、真空过滤、膜离心过滤、重力过滤、深层过滤器过滤、颗粒床过滤,使用碳、纤维或金属过滤的筒式过滤、以及预涂层过滤。

[0290] 在一些实施方案中,步骤(e)的纯化包括从一种或多种氢氟烯烃中除去液体杂质、气体杂质或它们的组合。

[0291] 在一些实施方案中,通过一种或多种独立地选自蒸馏、与分子筛接触和蒸气空间吹扫的纯化技术来除去液体杂质、气体杂质或它们的组合。

[0292] 在一些实施方案中,本申请还提供了降低制冷剂共混物的全球变暖潜能值的方法,所述方法包括:

[0293] (a) 选择从一个或多个制冷系统、空调系统或热泵系统中回收的一种或多种氢氟烃;

[0294] (b) 纯化所述一种或多种氢氟烃化合物,以形成一种或多种经纯化的氢氟烃化合物;以及

[0295] (c) 将所述一种或多种经纯化的氢氟烃化合物与一种或多种具有小于约50的全球变暖潜能值的氢氟烯烃共混,以形成经纯化的制冷剂共混物;

[0296] 其中与包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的所述一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物相比,所述经纯化的制冷剂共混物具有降低的全球变暖潜能值;

[0297] 其中所述一种或多种氢氟烃化合物选自二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)、1,1,

1,2-四氟乙烷(R-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)和1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)。

[0298] 在一些实施方案中,制冷剂共混物具有的有效全球变暖潜能值相比于包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物的GWP为约5%或更小,例如,约10%或更小、约20%或更小、约30%或更小、约40%或更小、约50%或更小、约60%或更小、约70%或更小、约80%或更小、约90%或更小或约99%或更小。

[0299] 在一些实施方案中,经纯化的制冷剂共混物具有的有效全球变暖潜能值相比于包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物的GWP为约5%或更小。

[0300] 在一些实施方案中,制冷剂共混物具有的有效全球变暖潜能值相比于包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物的GWP为约1%或更小。

[0301] 在一些实施方案中,制冷剂共混物具有的有效全球变暖潜能值为包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物的GWP的约5%至约99%,例如,约5%至约90%、约5%至约80%、约5%至约70%、约5%至约60%、约5%至约50%、约5%至约40%、约5%至约30%、约5%至约20%或约5%至约10%。

#### [0302] 使用方法

[0303] 根据本文所述方法制备的组合物可以用作用于将热从热源运送到散热器的工作流体。此类热传递组合物也可用作循环中的制冷剂,在循环中流体发生相变;也就是说,从液体到气体再返回,反之亦然。示例性热传递系统包括但不限于空调器(例如,汽车空调器)、冷冻机、制冷机、热泵、冷却器(例如,水冷却器、满液式蒸发器冷却器、直接膨胀式冷却器、离心式冷却器)、步入式冷却机、高温热泵、移动式制冷机、移动式空调单元、浸没式冷却系统、数据中心冷却系统、以及它们的组合。

[0304] 机械蒸汽压缩制冷系统、空调系统和热泵系统包括蒸发器、压缩机、冷凝器和膨胀装置。制冷循环在多个步骤中重复使用制冷剂,从而在一个步骤中产生冷却效应,并且在不同的步骤中产生加热效应。该循环可以描述如下:液体制冷剂通过膨胀装置进入蒸发器,并且液体制冷剂通过从环境中提取热量,在蒸发器中在低温下沸腾以形成气体并产生冷却。通常,空气或热传递流体在蒸发器上或周围流动,以使蒸发器中的制冷剂蒸发所引起的冷却效应传递至待冷却的物体。低压气体进入压缩机,其中气体被压缩以提高其压力和温度。然后,高压(压缩)气体制冷剂进入冷凝器,其中制冷剂冷凝并将其热量排放到环境中。制冷剂返回到膨胀装置,通过该膨胀装置,液体从冷凝器中的更高压力水平膨胀至蒸发器中的低压水平,从而重复该循环。

[0305] 待冷却或加热的物体可定义为期望提供冷却或加热的任何空间、位置、对象或物体。示例包括需要空气调节、冷却或加热的空间(敞口或封闭),诸如房间、公寓或建筑,诸如公寓大楼、大学宿舍、连排房屋或者其他毗连住宅或单户住宅、医院、办公楼、超市、学院或大学教室或行政大楼、以及汽车或卡车乘客室。另外,待冷却的物体可以包括电子设备,诸如计算机装备、中央处理单元(CPU)、数据中心、服务器库和个人计算机,以及其他。

[0306] 所谓的“在…附近”意指包含制冷剂组合物的系统的蒸发器位于待冷却的物体内部或邻近处,使得在蒸发器上方移动的空气将移动到待冷却的物体内部或周围。在用于制热的方法中,“在…附近”意指包含制冷剂组合物的系统的冷凝器位于待加热的物体内部或邻近处,使得在蒸发器上方移动的空气将移动到待加热的物体中或周围。在一些实施方案中,就热传递而言,“在…附近”可以例如意指待冷却的物体直接浸没在热传递组合物中,或者容纳热传递组合物的管在内部周围延伸进出电子装备。

[0307] 本文所提供的组合物可以在其中使用的制冷系统的示例为包括下列各项的装备:商业、工业或住宅制冷机和冷冻机,制冰机、自给式冷却器和冷冻机、满液式蒸发器冷却器、直接膨胀式冷却器、螺杆式冷却器、涡旋式冷却器、离心式冷却器、步入式和伸手可取式冷却器和冷冻机、以及组合系统。在一些实施方案中,本文所提供的组合物可以用于超市制冷系统中。另外,固定应用可利用二次回路系统,其使用主要制冷剂在一个位置制冷,经由第二热传递流体转移至远程位置。

[0308] 在一些实施方案中,本文所提供的组合物可用于移动式热传递系统,包括制冷、空调或热泵系统或装置。在一些实施方案中,本文所提供的组合物可用于固定式热传递系统,包括制冷、空调或热泵系统或装置。

[0309] 如本文所用,移动式制冷系统、空调系统或热泵系统是指结合到公路、铁路、海洋或空中运输单元中的任何制冷装置、空调器装置或热泵装置。移动式空调系统或热泵系统可以用于汽车、卡车、有轨车或其他运输系统中。具体地,移动式热泵可以用于不包括内燃机来产生热量的混合动力车辆或电动车辆。移动式制冷可包括卡车、飞机或有轨车中的运输制冷。此外,意在为独立于任何移动载体的系统(称为“联运”系统)提供制冷的装置包括在本发明中。此类联运系统包括“集装箱”(例如,海路/陆路联合运输)以及“可拆卸货厢”(例如,公路和铁路联合运输)。

[0310] 如本文所用,固定式空调系统或热泵系统是在操作期间固定在一个位置的系统。固定式空调系统或热泵系统可在任何多种建筑物内相连或附接到其上。这些固定式应用可以是固定式空调和热泵,包括但不限于冷却器、热泵(包括住宅用热泵和高温热泵),住宅、商业或工业空调系统,并且包括窗式、无管道式、导管式、整体式末端,以及在建筑外部但连接到建筑的那些(诸如屋顶系统)。

[0311] 固定式热传递可以指用于冷却电子设备的系统,诸如浸没式冷却系统、浸入式冷却系统、相变冷却系统、数据中心冷却系统或简单的液体冷却系统。

[0312] 在一些实施方案中,提供了使用本发明的化合物或组合物作为热传递流体的方法。所述方法包括将所述组合物从热源传送至散热器。

[0313] 在一些实施方案中,提供了用于产生冷却的方法,所述方法包括在待冷却的物体附近蒸发本文所公开的组合物中的任一种,然后冷凝所述组合物。

[0314] 在一些实施方案中,提供了用于产生加热的方法,所述方法包括在待加热的物体附近冷凝本文所公开的组合物中的任一种,然后蒸发所述组合物。

[0315] 在一些实施方案中,本文所提供的组合物可用于热传递应用,其中工作流体是热传递组分。优选地,用作热传递组分的组合物具有-60℃至300℃的沸点范围。

[0316] 在一些实施方案中,本文所提供的组合物用于制冷或空调中。优选地,用作制冷剂或空调组分的组合物具有-80℃至35℃的沸点范围。对于一些冷却器应用,沸点范围优选地

为0℃至35℃。

[0317] 本文所公开的化合物或组合物可以用作当前使用的(例如,“现有”)制冷剂的替代品,当前使用的制冷剂包括但不限于R-123(或HFC-123,2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷)、R-11(或CFC-11,三氯氟甲烷)、R-12(或CFC-12,二氯二氟甲烷)、HFC-134a(1,1,1,2-四氟乙烷)、HFC-32(二氟甲烷)、R-22(氯二氟甲烷)、R-245fa(或HFC-245fa,1,1,1,3,3-五氟丙烷)、R-114(或CFC-114,1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷)、R-236fa(或HFC-236fa,1,1,1,3,3,3-六氟丙烷)、R-236ea(或HFC-236ea,1,1,1,2,3,3-六氟丙烷)、R-124(或HCFC-124,2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷),以及其他。

[0318] 如本文所用,术语“现有制冷剂”应被理解为意指热传递系统被设计用于操作的制冷剂,或驻留在热传递系统中的制冷剂。

[0319] 通常,如果能够在被设计用于不同制冷剂的初始制冷装备中使用,例如,在只有最小程度的系统修改或没有系统修改的情况下,则替代制冷剂是最有用的。在许多应用中,所公开的组合物的一些实施方案可用作制冷剂,并且至少提供能与之相比的冷却性能(意味着冷却能力)作为寻求替代的制冷剂。

[0320] 制冷容量(有时称为冷却容量)是定义蒸发器中每单位质量的循环制冷剂或工作流体中的制冷剂或工作流体的焓变的术语。体积冷却容量是指离开蒸发器的每单位体积制冷剂蒸气被蒸发器中的制冷剂或工作流体移除的热量。制冷容量是制冷剂、工作流体或热传递组合物产生冷却的能力的量度。因此,工作流体的体积冷却容量越高,在蒸发器处能够以给定压缩机可实现的最大体积流量产生的冷却速率就越大。冷却速率是指每单位时间的蒸发器中的制冷剂去除的热量。

[0321] 类似地,体积加热容量是定义每单位体积进入压缩机的制冷剂或工作流体蒸气由冷凝器中的制冷剂或工作流体供应的热量的术语。制冷剂或工作流体的体积加热容量越高,在冷凝器处以给定压缩机可实现的最大体积流量产生的加热速率就越大。

[0322] 在一些实施方案中,本申请提供了用于操作热传递系统或用于传递热量的方法,该方法被设计成用现有制冷剂操作,方式为将本文所公开的组合物装入空系统,或用本文所公开的组合物基本上替代所述现有制冷剂。

[0323] 如本文所用,术语“基本上替代”应被理解为意指允许现有制冷剂从系统中排出,或从系统泵送现有制冷剂,然后将本文所公开的组合物装入系统。在装入替代制冷剂之前,可以用一种或多种量的替代制冷剂冲洗系统。应当理解,在一些实施方案中,在本文所提供的组合物已装入系统之后,一些少量的现有制冷剂可以存在于系统中。

[0324] 在另一个实施方案中,提供了用于再填充容纳现有制冷剂和润滑剂的热传递系统的方法,所述方法包括从该热传递系统中基本上除去现有制冷剂,同时将相当大部分润滑剂保留在所述系统中并且将本文所提供的组合物中的一种组合物引入该热传递系统。在一些实施方案中,该系统中的润滑剂被部分地替代。

[0325] 如本文所用,术语“润滑剂”是指任何添加至组合物或压缩机(并且接触任何热传递系统内使用的任何热传递组合物)的材料,该材料向压缩机提供润滑,以有助于防止零件卡住。

[0326] 在一些实施方案中,本文所提供的组合物可以用于加满冷却器中的制冷剂填料。例如,如果使用R-449A的冷却器已经由于制冷剂泄漏而发生性能下降,则可以将本文所公

开的组合物添加到冷却器中以使性能恢复到规范要求值。

[0327] 在一些实施方案中,提供了容纳本发明所公开的组合物中的任一种的热交换系统,其中所述系统选自由以下项组成的组:空调器、冷冻机、制冷机、热泵、水冷却器、满液式蒸发器冷却器、直接膨胀式冷却器、螺杆式冷却器、涡旋式冷却器、离心式冷却器、步入式冷却机、热泵、移动式制冷机、移动式空调单元,以及具有它们的组合的系统。此外,本文所提供的组合物可以用于二次回路系统,其中这些组合物用作初级制冷剂,因此为次级热传递流体提供冷却,从而将远程位置冷却。

[0328] 本文所提供的组合物在本文所述的热交换器中可以具有一些温度滑移。因此,如果热交换器以逆流模式或具有逆流趋势的错流模式工作,则系统可以更有效地工作。逆流趋势意味着热交换器越接近逆流模式,热传递就越有效。因此,空调热交换器,特别是蒸发器被设计用于提供逆流趋势的一些方面。

[0329] 因此,本文提供了空调系统或热泵系统,其中所述系统包括以逆流模式或具有逆流趋势的错流模式工作的一个或多个热交换器(例如,蒸发器、冷凝器或这两者)。

[0330] 在一些实施方案中,本文提供了制冷系统,其中所述系统包括以逆流模式或具有逆流趋势的错流模式工作的一个或多个热交换器(例如,蒸发器、冷凝器或这两者)。

[0331] 在一些实施方案中,该制冷系统、空调系统或热泵系统是固定式制冷系统、空调系统或热泵系统。在一些实施方案中,该制冷系统、空调系统或热泵系统是移动式制冷系统、空调系统或热泵系统。

[0332] 另外,在一些实施方案中,本文所公开的组合物可以在二次回路系统中充当初级制冷剂,所述二次回路系统通过使用次级热传递流体向远程位置提供冷却,所述次级热传递流体可以包括水、盐水溶液(例如,氯化钙)、二醇、二氧化碳或氟化烃流体(例如,HFC、HCFC、HFO、HCF0、CF0或PFC)。在这种情况下,次级热传递流体在其与蒸发器相邻时为待冷却的物体,并且在移动至待冷却的第二远程物体之前被冷却。在一些实施方案中,本文所公开的组合物可以充当次级热传递流体,从而向远程位置传递或提供冷却(或加热)。

[0333] 在一些实施方案中,本文所提供的组合物包含一种或多种非制冷剂组分(本文也称为添加剂),所述非制冷剂组分选自由以下项组成的组:润滑剂、染料(例如,UV染料)、增溶剂、增容剂、稳定剂、示踪剂、全氟聚醚、抗磨剂、极压剂、腐蚀抑制剂和氧化抑制剂、金属表面能降低剂、金属表面去活化剂、自由基清除剂、泡沫控制剂、粘度指数改进剂、倾点降低剂、洗涤剂、粘度调节剂、以及它们的混合物。实际上,这些任选的非制冷剂组分中有许多适合这些类别中的一种或多种类别,并且可以具有能使它们本身实现一种或多种性能特性的品质。

[0334] 在一些实施方案中,一种或多种非制冷剂组分以相对于总体组合物的较小量存在。在一些实施方案中,所公开的组合物中添加剂浓度的量为小于约0.1重量%至多达约5重量%的总组合物。在本发明的一些实施方案中,添加剂以介于约0.1重量%至约5重量%之间的总组合物的量或以介于约0.1重量%至约3.5重量%之间的量存在于所公开的组合物中。选择用于所公开的组合物的添加剂组分基于实用性和/或各个设备部件或系统需求进行选择。

[0335] 在一些实施方案中,润滑剂选自由以下项组成的组:矿物油、烷基苯、多元醇酯、聚亚烷基二醇、聚乙烯醚、聚碳酸酯、全氟聚醚、硅酮、硅酸酯、磷酸酯、链烷烃、环烷烃、聚 $\alpha$ -烯

烃、以及它们的组合。

[0336] 本文所公开的润滑剂可为可商购获得的润滑剂。例如，润滑剂可以是由BVA Oils以BVM 100N出售的石蜡矿物油；由Crompton Co.以商标 **Suniso**<sup>®</sup> 1GS、**Suniso**<sup>®</sup> 3GS和**Suniso**<sup>®</sup> 5GS出售的环烷烃矿物油；由Pennzoil以商标 **Sontex**<sup>®</sup> 372LT出售的环烷烃矿物油；由Calumet Lubricants以商标 **Calumet**<sup>®</sup> R0-30出售的环烷烃矿物油；由Shrieve Chemicals以商标 **Zerol**<sup>®</sup> 75、**Zerol**<sup>®</sup> 150和 **Zerol**<sup>®</sup> 500出售的直链烷基苯；以及由Nippon Oil作为HAB 22出售的支链烷基苯；由Castrol, United Kingdom以商标 **Castrol**<sup>®</sup> 100出售的多元醇酯(POE)；得自Dow (Dow Chemical, Midland, Michigan)的聚亚烷基二醇(PAG)诸如RL-488A，以及它们的任何混合物。

[0337] 尽管本文所公开的组合物的以上重量比，应理解在一些热传递系统中，在组合物被使用的情况下，可从此类热传递系统的一个或多个设备部件获取附加的润滑剂。例如，在一些制冷系统、空调系统和热泵系统中，可以将润滑剂装入压缩机和/或压缩机润滑剂贮槽中。除任何润滑剂添加剂之外，此类润滑剂将存在于此类系统的制冷剂中。在使用中，当处于压缩机中时，制冷剂组合物可获取设备润滑剂的量，以由起始比率改变制冷剂-润滑剂组合物。

[0338] 与本发明的组合物一起使用的非制冷剂组分可包括至少一种染料。在一些实施方案中，染料包括至少一种紫外线(UV)染料。如本文所用，“紫外线”染料被定义为吸收电磁光谱的紫外或“近”紫外区域中的光的UV荧光或磷光组合物。可以检测到在UV光照射下由UV荧光染料产生的荧光，该UV光发出波长在约10纳米至约775纳米范围内的至少一些辐射。

[0339] UV染料是用于通过允许观察装置(例如，制冷机组、空调器或热泵)的泄漏点处或附近染料的荧光来检测组合物泄漏的可用组分。UV射线(例如，来自染料的荧光)可以在紫外线下观察到。因此，如果包含此类UV染料的组合物从装置中的给定点渗漏，可在泄漏点或泄漏点附近检测荧光。

[0340] 在一些实施方案中，UV染料可以是荧光染料。在一些实施方案中，荧光染料选自由以下项组成的组：萘二甲酰亚胺、二萘嵌苯、香豆素、蒽、菲、氧杂蒽、噻吨、苯并夹氧杂蒽、荧光素、以及它们的任何混合物。

[0341] 在一些实施方案中，本发明的组合物包含至少一种增溶剂。在一些实施方案中，选择增溶剂以改善所公开的组合物中的一种或多种染料的溶解度。在一些实施方案中，所述组合物中的染料与增溶剂的重量比在约99:1至约1:1的范围内。示例性增溶剂包括但不限于至少一种选自由以下项组成的组的化合物：烃、烃醚、聚氧亚烷基二醇醚(例如，二丙二醇二甲醚)、酰胺、腈、酮、氯烃(例如，二氯甲烷、三氯乙烯、氯仿、或它们的混合物)、酯、内酯、芳族醚、氟代醚、1,1,1-三氟烷烃、以及它们的任何混合物。

[0342] 在一些实施方案中，所述非制冷剂组分包含至少一种增容剂。如本文所用，术语“增容剂”是指改善所公开的组合物的氢氟烃在热传递系统润滑剂中的溶解度的化合物。在一些实施方案中，增容剂改善压缩机的回油性。在一些实施方案中，组合物与系统润滑剂一起使用以降低富油相粘度。

[0343] 在一些实施方案中，增容剂改善一种或多种润滑剂与所公开的组合物的相容性。



在一些实施方案中,增容剂选自自由以下项组成的组:烃、烃醚、聚氧亚烷基二醇醚(例如,二丙二醇二甲醚)、酰胺、腈、酮、氯烃(例如,二氯甲烷、三氯乙烯、氯仿、或它们的混合物)、酯、内酯、芳族醚、氟代醚、1,1,1-三氟烷烃、以及它们的任何混合物。

[0344] 在一些实施方案中,增溶剂和/或增容剂选自自由烃醚组成的组。在一些实施方案中,烃醚由仅包含碳、氢和氧的醚组成,诸如二甲醚(DME)。

[0345] 在一些实施方案中,增容剂可以是含有3至15个碳原子的线性或环状脂族或芳族烃增容剂。在一些实施方案中,增容剂包括至少一种选自自由以下项组成的组的烃:丙烷(包括丙烯和丙烷)、丁烷(包括正丁烷和异丁烷)、戊烷(包括正戊烷、异戊烷、新戊烷和环戊烷)、己烷、辛烷、壬烷、癸烷等等。在一些实施方案中,增容剂是可商购获得的烃,包括但不限于以商标 **Isopar**<sup>®</sup> H由Exxon Chemical (USA) 出售的那些,十一烷(C<sub>11</sub>)与十二烷(C<sub>12</sub>)的混合物(高纯度C<sub>11</sub>至C<sub>12</sub>异链烷烃),Aromatic 150(C<sub>9</sub>至C<sub>11</sub>芳族),Aromatic 200(C<sub>9</sub>至C<sub>15</sub>芳族)和Naptha 140(C<sub>5</sub>至C<sub>11</sub>链烷烃、环烷烃和芳族烃的混合物),以及它们的任何混合物。

[0346] 在一些实施方案中,增容剂可以包括至少一种聚合物增容剂。在一些实施方案中,所述聚合物增容剂可以是氟化丙烯酸酯和非氟化丙烯酸酯的无规共聚物,其中所述聚合物包括由式CH<sub>2</sub>=C(R<sup>1</sup>)CO<sub>2</sub>R<sup>2</sup>、CH<sub>2</sub>=C(R<sup>3</sup>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R<sup>4</sup>和CH<sub>2</sub>=C(R<sup>5</sup>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>XR<sup>6</sup>表示的至少一种单体的重复单元,其中X是氧或硫;R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>和R<sup>5</sup>独立地选自自由H和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基基团组成的组;并且R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>和R<sup>6</sup>独立地选自自由含有C和F的基于碳链的基团组成的组,并且还可以包含H、Cl、醚氧,或硫醚、亚砷、砷形式的硫,以及它们的混合物。此类聚合物增容剂的示例包括可以商标 **Zonyl**<sup>®</sup> PHS从E.I.duPont de Nemours and Company (Wilmington,DE,19898,USA) 商购获得的那些。**Zonyl**<sup>®</sup> PHS是通过使以下各项聚合而制备的无规共聚物:40重量%的CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>m</sub>F(也称为**Zonyl**<sup>®</sup> 氟代甲基丙烯酸酯或ZFM),其中m是1至12,主要是2至8,以及60重量%的甲基丙烯酸月桂酯(CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>3</sub>,也称为LMA)。

[0347] 在一些实施方案中,增容剂组分包含约0.01重量%至30重量%(基于增容剂的总量计)的添加剂,该添加剂以降低润滑剂对金属的粘附力的方式降低存在于热交换器中的金属铜、铝、钢或其他金属以及它们的金属合金的表面能。降低金属表面能的添加剂的示例包括以商标 **Zonyl**<sup>®</sup> FSA、**Zonyl**<sup>®</sup> FSP和 **Zonyl**<sup>®</sup> FSJ从DuPont商购获得的那些。

[0348] 在一些实施方案中,本文所提供的组合物还包含为金属表面去活化剂的非制冷剂组分。在一些实施方案中,金属表面去活化剂选自自由以下项组成的组:草酰双(亚苄基)酰肼(CAS注册号6629-10-3)、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰肼(CAS注册号32687-78-8)、2,2'-草酰胺基双-乙基-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯(CAS注册号70331-94-1)、N,N'-(二亚水杨基)-1,2-二氨基丙烷(CAS注册号94-91-7)、乙二胺四乙酸(CAS注册号60-00-4)或前述任何物质的盐、以及它们的任何混合物。

[0349] 所提供的所述非制冷剂组分还可以包括选自自由以下项组成的组的稳定剂:受阻酚、硫代磷酸盐、丁基化硫代磷酸三苯酯、有机磷酸酯、有机亚磷酸酯、芳基烷基醚、萜烯、萜类化合物、环氧化物、氟化环氧化物、氧杂环丁烷、抗坏血酸、硫醇、内酯、硫醚、胺、硝基甲烷、烷基硅烷、二苯甲酮衍生物、芳基硫醚、二乙烯基对苯二甲酸、二苯基对苯二甲酸、脞(诸

如乙醛二甲基脒)、离子液体、以及它们的任何混合物。

[0350] 在一些实施方案中,稳定剂选自以下项组成的组:生育酚;对苯二酚;叔丁基对苯二酚;单硫代磷酸酯;以及二硫代磷酸酯,以商品名 **Irgalube**<sup>®</sup> 63从Ciba Specialty Chemicals (Basel, Switzerland) (后文称为“Ciba”) 商购获得;二烷基硫代磷酸酯,分别以商品名 **Irgalube**<sup>®</sup> 353和 **Irgalube**<sup>®</sup> 350从Ciba商购获得;丁基化硫代磷酸三苯酯,以商品名 **Irgalube**<sup>®</sup> 232从Ciba商购获得;磷酸胺,以商品名 **Irgalube**<sup>®</sup> 349 (Ciba) 从Ciba商购获得;受阻亚磷酸盐,以 **Irgafos**<sup>®</sup> 168从Ciba商购获得,以及亚磷酸三-(二-叔丁基苯基)酯,以商品名 **Irgafos**<sup>®</sup> OPH从Ciba商购获得;(亚磷酸二正辛基酯);以及异癸基二苯基亚磷酸酯,以商品名 **Irgafos**<sup>®</sup> DDPP从Ciba商购获得;磷酸三烷基酯,诸如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、以及磷酸三(2-乙基己基)酯;磷酸三芳基酯,包括磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、以及磷酸三二甲苯酯;以及混合磷酸烷基-芳基酯,包括磷酸异丙基苯基酯 (IPPP) 和磷酸双(叔丁基苯基)苯基酯 (TBPP);丁基化磷酸三苯酯,诸如以商品名 **Syn-O-Ad**<sup>®</sup> 商购获得的那些,包括 **Syn-O-Ad**<sup>®</sup> 8784;叔丁基化磷酸三苯酯,诸如以商标 **Durad**<sup>®</sup> 620商购获得的那些;异丙基化磷酸三苯酯,诸如以商标 **Durad**<sup>®</sup> 220和 **Durad**<sup>®</sup> 110商购获得的那些;苯甲醚;1,4-二甲氧基苯;1,4-二乙氧基苯;1,3,5-三甲氧基苯;月桂烯、别罗勒烯、柠檬烯(特别是右旋柠檬烯);视黄醛;蒎烯;薄荷醇;香叶醇;金合欢醇;植醇;维生素A;萜品烯; $\delta$ -3-萜烯;萜品油烯;水芹烯;葑烯;二戊烯;类胡萝卜素,诸如番茄红素、 $\beta$ -胡萝卜素,以及叶黄素,诸如玉米黄质;类视色素,诸如肝黄质和异维甲酸;蒎烷;1,2-环氧丙烷;1,2-环氧丁烷;正丁基缩水甘油醚;三氟甲基环氧乙烷;1,1-双(三氟甲基)环氧乙烷;3-乙基-3-羟甲基-氧杂环丁烷,诸如OXT-101 (Toagosei Co., Ltd);3-乙基-3-((苯氧基)甲基)-氧杂环丁烷,诸如OXT-211 (Toagosei Co., Ltd);3-乙基-3-((2-乙基-己氧基)甲基)-氧杂环丁烷,诸如OXT-212 (Toagosei Co., Ltd);抗坏血酸;甲硫醇(甲基硫醇);乙硫醇(乙基硫醇);辅酶A;二巯基琥珀酸 (DMSA);圆柚硫醇((R)-2-(4-甲基环己-3-烯基)丙烷-2-硫醇);半胱氨酸((R)-2-氨基-3-磺酰基-丙酸);硫辛酰胺(1,2-二硫戊环-3-戊酰胺);5,7-双(1,1-二甲基乙基)-3-[2,3(或3,4)-二甲基苯基]-2(3H)-苯并呋喃酮,以商品名 **Irganox**<sup>®</sup> HP-136从Ciba商购获得;苄基苯基硫醚;二苯基硫醚;二异丙基胺;3,3'-硫代二丙酸双十八烷基酯,以商品名 **Irganox**<sup>®</sup> PS 802 (Ciba) 从Ciba商购获得;3,3'-硫代丙酸双十二烷基酯,以商标 **Irganox**<sup>®</sup> PS 800从Ciba商购获得;二-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯,以商标 **Tinuvin**<sup>®</sup> 770从Ciba商购获得;琥珀酸聚-(N-羟乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羟基-哌啶基酯,以商标 **Tinuvin**<sup>®</sup> 622LD (Ciba) 从Ciba商购获得;甲基双牛脂胺;双牛脂胺;酚- $\alpha$ -萘胺;双(二甲氨基)甲基硅烷 (DMAMS);三(三甲基甲硅烷基)硅烷 (TMSS);乙烯基三乙氧基硅烷;乙烯基三甲氧基硅烷;2,5-二氟二苯甲酮;2',5'-二羟基苯乙酮;2-氨基二苯

甲酮;2-氯二苯甲酮;苄基苯基硫醚;二苯基硫醚;二苄基硫醚;离子液体;以及它们的任何混合物。

[0351] 在一些实施方案中,本文所提供的组合物还包含为离子液体稳定剂的添加剂。在一些实施方案中,离子液体稳定剂选自由在室温(大约25℃)下为液体的有机盐组成的组。在一些实施方案中,所述有机盐包含阳离子,所述阳离子选自由以下项组成的组:吡啶鎓、哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、咪唑鎓、吡唑鎓、噻唑鎓、噁唑鎓和三唑鎓、以及它们的任何混合物;以及阴离子,所述阴离子选自由以下项组成的组: $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 和 $\text{F}^-$ 、以及它们的任何混合物。在一些实施方案中,离子液体稳定剂选自由以下项组成的组:emim  $\text{BF}_4$  (1-乙基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐);bmim  $\text{BF}_4$  (1-丁基-3-甲基咪唑四硼酸盐);emim  $\text{PF}_6$  (1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐);以及bmim  $\text{PF}_6$  (1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐),其全部可得自Fluka(Sigma-Aldrich)。

[0352] 在一些实施方案中,本文所提供的组合物还包含为受阻酚的稳定剂。在一些实施方案中,受阻酚是任何经取代的酚化合物,包括含有一个或多个经取代的或者环状、直链或支链的脂族取代基的酚,诸如烷基化一元酚,包括2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚;2,6-二-叔丁基-4-乙基苯酚;2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚;生育酚;等等;对苯二酚和烷基化对苯二酚,包括叔丁基对苯二酚、对苯二酚的其他衍生物;等等;羟基化硫代二苯醚,包括4,4'-硫代-双(2-甲基-6-叔丁基苯酚);4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚);2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚);等等;烷基化双酚,包括:4,4'-亚甲基双(2,6-二-叔丁基苯酚);4,4'-双(2,6-二-叔丁基苯酚);2,2'-或4,4'-联苯酚二醇的衍生物;2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚);2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚);4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚);4,4'-异亚丙基双(2,6-二-叔丁基苯酚);2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-壬基苯酚);2,2'-异亚丁基双(4,6-二甲基苯酚);2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚,2,2'-或4,4'-联苯基二醇,包括2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚);丁基化羟基甲苯(BHT,或2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚)、含有杂原子的双酚,包括2,6-二-叔- $\alpha$ -二甲氨基对甲酚、4,4'-硫代双(6-叔丁基-间甲酚);等等;酰氨基酚;2,6-二-叔丁基-4(N,N'-二甲氨基甲基苯酚);包括硫醚;双(3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苄基)硫醚;双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫化物,以及它们的任何混合物。

[0353] 在一些实施方案中,本文所提供的组合物还包含为示踪剂的非制冷剂组分。在一些实施方案中,示踪剂包括来自相同类别的化合物或来自不同类别的化合物的两种或更多种示踪剂化合物。在一些实施方案中,示踪剂以基于总体组合物的重量计约50份每百万重量份(ppm)至约1000ppm的总浓度存在于组合物中。在其他实施方案中,示踪剂以约50ppm至约500ppm的总浓度存在于所述组合物中。在一些实施方案中,示踪剂以约100ppm至约300ppm的总浓度存在于所述组合物中。

[0354] 在一些实施方案中,示踪剂选自由以下项组成的组:氢氟烃(HFC)、氟代氢氟烃、全氟化碳、氟代醚、溴化化合物、碘化化合物、醇、醛和酮、一氧化二氮、以及它们的任何组合。在一些实施方案中,示踪剂选自由以下项组成的组:氟乙烷、1,1-二氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷、1,1,1,3,3-五氟丙烷、1,1,1,3,3-五氟丁烷、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟庚烷、

三氟碘甲烷、氟化烃、氟化氢氟烃、全氟化碳、氟代醚、溴化化合物、碘化化合物、醇、醛、酮、一氧化二氮 (N<sub>2</sub>O)、以及它们的任何混合物。在一些实施方案中,可以将示踪剂以预定量添加至本发明的组合物,以允许检测该组合物的任何稀释、污染或其他改变。

[0355] 在一些实施方案中,本文所提供的组合物还包含为如美国专利公布号2007-0284555中所述的全氟聚醚的添加剂,该专利公布的公开内容全文以引用方式并入本文。

[0356] 将认识到,本文所提及的如适用于非制冷剂组分的某些添加剂已被识别为潜在制冷剂。然而,根据本发明,当使用这些添加剂时,它们不以将影响本发明的制冷剂混合物的新颖特征和基本特征的量存在。

[0357] 如本文所述,根据本发明的方法制备的组合物具有零臭氧损耗潜能值和低全球变暖潜能值(GWP)。另外,本文所提供的组合物可以具有比当前使用的多种氢氟烃制冷剂低的全球变暖潜能值。因此,根据本发明,本文所述的组合物可以用于产生冷却、产生加热和传递热量的方法中。

#### [0358] 实施例

[0359] 将通过具体实施例更详细地描述本发明。以下实施例是出于示例性目的而提供的,并非旨在以任何方式限制本发明。

#### [0360] 实施例1:制备具有降低的有效GWP的组合物

[0361] 因为GWP是1吨气体排放物在给定时间段内将吸收多少能量的量度,所以从装置或系统的使用中再生并且随后再循环和/或纯化的化合物(例如,氢氟烃或氢氟烯烃)与新制造的化合物相比,将贡献最小或为零的“有效GWP”。例如,如表9所示,组合物R-449A是包含24.3重量%的HFC-32、24.7重量%的HFC-125、25.7重量%的HFC-134a和25.3重量%的HFO-1234yf并且GWP为1282的制冷剂混合物。通过用一种或多种经再循环/再生/纯化的组分(例如,从制冷装置或系统中回收、随后纯化并共混以配制R-449A的组分)制备R-449A,R-449A的GWP可以降低至多99%。在表9中所提供的数据中,制冷剂共混物的回收/再循环/再生部分被认为对制冷剂共混物的有效GWP的贡献为零。

[0362] 表9:

组合物	GWP	再生组分%	“有效” GWP	GWP 降低 (%)
R-449A	1282	0	1282	0
用再循环/再生的 R-134a 配制的 R-449A	-	0.26	948	26
用再循环/再生的 R-32 和 R-125 (R-410A) 配制的 R-449A	-	0.49	344	73
用再循环/再生的 R-32、R-125 和 R-134a (R-407A) 配制的 R-449A	-	0.49	477	63
用再循环/再生的 R-32、R-125 和 R-134a (R-407C) 配制的 R-449A	-	0.62	94	93
用再循环/再生的 R-32、R-125 (R-410A) 和 R-134a 配制的 R-449A	-	0.75	10	99

[0364] 表10至表11示出,使用回收/再循环/再生的HFC组分,R-513A(44重量%的HFC-134a、56重量%的HF0-1234yf)和R-452B(67重量%的HFC-32、7重量%的HFC-125、26重量%的HF0-1234yf)的GWP可以分别降低99.9%和40%。

[0365] 表10:

组合物	GWP	再生组分%	“有效” GWP	GWP 降低 (%)
	573	0	573	0
用再循环/再生的 R-134a 配制的 R-513A	-	0.44	1	99.9

[0367] 表11:

组合物	GWP	再生组分%	“有效” GWP	GWP 降低 (%)
	676	0	676	0
用再循环/再生的 HFC-32 和 HFC-125 (R-410A) 配制的 R-452B	-	0.14	406	40

[0369] 实施例2:使用原始原料制备R-449A的方法

[0370] 制冷剂R-449A标称为24.3重量%HFC-32、24.7重量%HFC-125、25.7重量%HFC-134a和25.3重量%HF0-1234yf的混合物。当使用四种组分(即,新制造的组分)的原始原料共混时,R-449A具有约1281的GWP。用于制备1kg R-449A的示例性方法描述如下:

- [0371] 1.通过清洁、干燥和抽空共混容器,来将制冷剂容器准备好。
- [0372] 2.将输送管线从共混容器附接到HFC-134a的供给容器。
- [0373] 3.称量253g HFC-134a转移到共混容器中。
- [0374] 4.将输送管线从共混容器附接到HF0-1234yf的供给容器。
- [0375] 5.称量257g HF0-1234yf转移到共混容器中。
- [0376] 6.将输送管线从共混容器附接到HFC-125的供给容器。
- [0377] 7.称量247g HFC-125转移到共混容器中。
- [0378] 8.将输送管线从共混容器附接到HFC-32的供给容器。
- [0379] 9.称量243g HFC-32转移到共混容器中。
- [0380] 10.将上述各组分在共混容器中通过滚动或其他方式充分混合约1小时。
- [0381] 11.从共混容器中获得制冷剂的液相样品,并且通过气相色谱(GC)分析以确认制备的R-449A的所测量组成在可接受的规范和公差内。

[0382] 实施例3:使用再循环的R-134a制备R-449A的方法

[0383] 根据下述示例性规程,使用26%回收/再循环/再生的HFC内容物制备1kg R-449A,并且当使用回收和再生和/或再循环的R-134a制备时,R-449A将表现出约26%的较低“有效”GWP:

- [0384] 1.通过清洁、干燥和抽空共混容器,来将制冷剂容器准备好。
- [0385] 2.将输送管线从空的抽空共混容器附接到再循环或再生的HFC-134a的供给容器。
- [0386] 3.称量253克再循环或再生的HFC-134a转移到共混容器中;

[0387] a.回收的HFC-134a可以通过从制冷装置或系统(例如,电器、机动车或任何其他制冷系统、空调系统或热泵系统)中除去用过的HFC-134a来获得;

[0388] b.回收的HFC-134a中的杂质必须在使用该回收的HFC-134a制备新的共混物之前从其中除去;

[0389] c.杂质包括在新的制冷剂共混物中不期望具有的任何固体、液体或气体,包括但不限于锈、油、污垢、水、空气、其他不可冷凝的气体,等等。

[0390] d.除去杂质可以通过多种方法来实现,包括但不限于过滤、使用分子筛的干燥器、蒸馏、蒸气空间吹扫,等等。

[0391] 4.将输送管线从共混容器附接到HF0-1234yf的供给容器。

[0392] 5.称量257g HF0-1234yf转移到共混容器中。

[0393] 6.将输送管线从共混容器附接到HFC-125的供给容器。

[0394] 7.称量247g HFC-125转移到共混容器中。

[0395] 8.将输送管线从共混容器附接到HFC-32的供给容器。

[0396] 9.称量243g HFC-32转移到共混容器中。

[0397] 10.将上述各组分在共混容器中通过滚动或其他方式充分混合约1小时

[0398] 11.从共混容器中获得制冷剂的液相样品,并且通过GC分析以确认制备的R-449A的所测量组成在可接受的规范和公差内。

[0399] 12.可能有必要将各单独组分中的一种或多种组分添加到共混容器中的所制备的混合物中,以使总组成在规范内。

[0400] 实施例4:使用再循环的R-410A制备R-449A的方法

[0401] 根据下述示例性规程,使用49%再循环/再生的HFC内容物制备1kg R-449A,并且当使用再生和/或再循环的R-410A制备时,R-449A将表现出约73%的较低“有效”GWP:

[0402] 1.遵照实施例3的步骤1至5进行。

[0403] 2.在已将HFC-134a和HF0-1234yf装入共混容器中之后,代替作为单独组分添加HFC-125和HFC-32来继续往下操作,如下添加回收/再循环/再生的R-410A。

[0404] 3.将输送管线从空的抽空共混容器附接到回收的R-410A(R-125和R-32的50重量%/50重量%共混物)的供给容器。

[0405] 4.称量490g R-410A转移到共混容器中。

[0406] a.回收的R-410A可以通过从制冷装置或系统(例如,电器、机动车或任何其他制冷系统、空调系统或热泵系统)中除去用过的R-410A来获得;

[0407] b.回收的R-410A中的杂质必须在使用该回收的R-410A制备新的制冷剂共混物之前从其中除去,包括但不限于锈、油、污垢、水、空气、其他不可冷凝的气体,等等。

[0408] c.除去杂质可以通过多种方法来实现,包括但不限于过滤、使用分子筛的干燥器、蒸馏、蒸气空间吹扫,等等。

[0409] 5.将上述各组分在共混容器中通过滚动或其他方式充分混合约1小时。

[0410] 6.从共混容器中获得制冷剂的液相样品,并且通过GC分析以确认制备的R-449A的所测量组成在可接受的规范和公差内。

[0411] 7.可能有必要将各单独组分中的一种或多种组分添加到共混容器中的所制备的混合物中,以使总组成在规范内。

[0412] 实施例5:使用再循环的R-407A制备R-449A的方法

[0413] 根据下述示例性规程,使用62%再循环/再生的HFC内容物制备1kg R-449A,并且当使用回收和再生和/或再循环的R-407A(HFC-32/HFC-125/HFC-134a分别以20重量%/40重量%/40重量%混合的混合物)制备时,R-449A将表现出约93%的较低“有效”GWP:

[0414] 1.通过清洁、干燥和抽空共混容器,来将制冷剂容器准备好

[0415] 2.将输送管线从共混容器附接到HF0-1234yf的供给容器。

[0416] 3.称量250g HF0-1234yf转移到共混容器中。

[0417] 4.将输送管线从共混容器附接到R-407A的供给容器。

[0418] 5.称量625g回收的R-407A转移到气缸中。

[0419] a.回收的R-407A可以通过从制冷装置或系统(例如,电器、机动车或任何其他制冷系统、空调系统或热泵系统)中除去用过的R-407A来获得;

[0420] b.回收的R-407A纯度中的杂质必须在使用该回收的R-407A制备新的制冷剂共混物之前从其中除去,包括但不限于锈、油、污垢、水、空气、其他不可冷凝的气体,等等。

[0421] c.除去杂质可以通过多种方法来实现,包括但不限于过滤、使用分子筛的干燥器、蒸馏、蒸气空间吹扫,等等。

[0422] 6.将输送管线从共混容器附接到HFC-32的供给容器。

[0423] 7.称量125g HFC-32转移到共混容器中。

[0424] 8.将上述各组分在共混容器中通过滚动或其他方式充分混合约1小时。

[0425] 9.从共混容器中获得制冷剂的液相样品,并且通过GC分析以确认制备的R-449A的所测量组成在可接受的规范和公差内。

[0426] 10.可能有必要将各单独组分中的一种或多种组分添加到共混容器中的所制备的混合物中,以使总组成在规范内。

[0427] 实施例6:使用再循环的R-134a和再循环的R-410A制备R-449A的方法

[0428] 根据下述示例性规程,使用75%再循环/再生的HFC内容物制备1kg R-449A,并且当使用回收、再生和/或再循环的R-134a和R-410A制备时,R-449A将表现出大于99%的较低“有效”GWP:

[0429] 1.通过清洁、干燥和抽空共混容器,来将制冷剂容器准备好。

[0430] 2.将输送管线从共混容器附接到回收的HFC-134a的供给容器。

[0431] 3.称量253克回收的HFC-134a转移到气缸中。

[0432] a.回收的HFC-134a可以通过从制冷装置或系统(例如,电器、机动车或任何其他制冷系统、空调系统或热泵系统)中除去用过的HFC-134a来获得;

[0433] b.回收的HFC-134a中的杂质必须在使用该回收的HFC-134a制备新的制冷剂共混物之前从其中除去,包括但不限于锈、油、污垢、水、空气、其他不可冷凝的气体,等等。

[0434] c.除去杂质可以通过多种方法来实现,包括但不限于过滤、使用分子筛的干燥器、蒸馏、蒸气空间吹扫,等等。

[0435] 4.将输送管线从共混容器附接到HF0-1234yf的供给容器。

[0436] 5.称量257g HF0-1234yf转移到共混容器中。

[0437] 6.将输送管线从共混容器附接到再循环/再生/回收的R-410A的供给容器。

[0438] 7.称量490g R-410A转移到气缸中。

[0439] a.回收的R-410A可以通过从制冷装置或系统(例如,电器、机动车或任何其他制冷系统、空调系统或热泵系统)中除去用过的R-410A来获得;

[0440] b.回收的R-410A中的杂质必须在使用该回收的R-410A制备新的制冷剂共混物之前从其中除去,包括但不限于锈、油、污垢、水、空气、其他不可冷凝的气体,等等。

[0441] c.除去杂质可以通过多种方法来实现,包括但不限于过滤、使用分子筛的干燥器、蒸馏、蒸气空间吹扫,等等。

[0442] 8.将上述各组分在共混容器中通过滚动或以其他方式充分混合约1小时

[0443] 9.从共混容器中获得制冷剂的液相样品,并且通过GC分析以确认制备的R-449A的所测量组成在可接受的规范和公差内。

[0444] 实施例7:使用再循环的R-134a制备R-513A的方法

[0445] 根据下述示例性规程,使用44%再循环/再生的HFC内容物制备1kg R-513A,并且当使用回收、再生和/或再循环的R-134a制备时,R-513A将表现出大于99%的较低“有效”GWP:

[0446] 1.通过清洁、干燥和抽空共混容器,来将制冷剂容器准备好。

[0447] 2.将输送管线从共混容器附接到回收的HFC-134a的供给容器。

[0448] 3.称量440g回收的HFC-134a转移到共混容器中。

[0449] a.回收的HFC-134a可以通过从制冷装置或系统(例如,电器、机动车或任何其他制冷系统或空调系统)中移除用过的HFC-134a来获得;

[0450] b.回收的HFC-134a纯度中的杂质必须在使用该回收的HFC-134a制备新的制冷剂共混物之前从其中除去,包括但不限于锈、油、污垢、水、空气、其他不可冷凝的气体,等等。

[0451] c.除去杂质可以通过多种方法来实现,包括但不限于过滤、使用分子筛的干燥器、蒸馏、蒸气空间吹扫,等等。

[0452] 4.将输送管线从共混容器附接到HF0-1234yf的供给容器。

[0453] 5.称量560g HF0-1234yf转移到共混容器中。

[0454] 6.将上述各组分在共混容器中通过滚动或以其他方式充分混合约1小时。

[0455] 7.从共混容器中获得制冷剂的液相样品,并且通过GC分析以确认制备的R-513A的所测量组成在可接受的规范和公差内。

[0456] 8.可能有必要将各单独组分中的一种或多种组分添加到共混容器中的所制备的混合物中,以使总组成在规范内。

[0457] 实施例8:使用再循环的HFC-32制备R-454A的方法

[0458] 根据下述示例性规程,使用35%再循环/再生的HFC内容物制备1kg R-454A,并且当使用再生和/或再循环的R-32制备时,R-454A将表现出大于99%的较低“有效”GWP:

[0459] 1.通过清洁、干燥和抽空共混容器,来将制冷剂容器准备好

[0460] 2.将输送管线从共混容器附接到回收的HFC-32的供给容器

[0461] 3.称量350g回收的HFC-32转移到气缸中

[0462] a.回收的HFC-32可以通过从制冷装置或系统(例如,电器、机动车或任何其他制冷系统、空调系统或热泵系统)中除去用过的HFC-32来获得;

[0463] b.回收的HFC-32纯度中的杂质必须在使用该回收的HFC-32制备新的制冷剂共混物之前从其中除去,包括但不限于锈、油、污垢、水、空气、其他不可冷凝的气体,等等。



[0464] c.除去杂质可以通过多种方法来实现,包括但不限于过滤、使用分子筛的干燥器、蒸馏、蒸气空间吹扫,等等。

[0465] 4.将输送管线从共混容器附接到HF0-1234yf的供给容器。

[0466] 5.称量650g HF0-1234yf转移到共混容器中。

[0467] 6.将上述各组分在共混容器中通过滚动或其他方式充分混合约1小时。

[0468] 7.从共混容器中获得制冷剂的液相样品,并且通过GC分析以确认制备的R-454A的所测量组成在规范和公差内。

[0469] 8.可能有必要将各单独组分中的一种或多种组分添加到共混容器中的所制备的混合物中,以使总组成在规范内。

[0470] 实施例9:使用再循环的HFC-32制备R-454B的方法

[0471] 根据下述示例性规程,使用68.9%再循环/再生的HFC内容物制备1kg R-454B,并且当使用再生和/或再循环的R-32制备时,R-454B将表现出大于99%的较低“有效”GWP:

[0472] 1.通过清洁、干燥和抽空共混容器,来将制冷剂容器准备好

[0473] 2.将输送管线从空的抽空容器附接到回收的HFC-32的供给容器。

[0474] 3.称量689g回收的HFC-32转移到共混容器中。

[0475] a.回收的HFC-32可以通过从制冷装置或系统(例如,电器、机动车或任何其他制冷系统、空调系统或热泵系统)中除去用过的HFC-32来获得;

[0476] b.回收的HFC-32纯度中的杂质必须在使用该回收的HFC-32制备新的制冷剂共混物之前从其中除去,包括但不限于锈、油、污垢、水、空气、其他不可冷凝的气体,等等。

[0477] c.除去杂质可以通过多种方法来实现,包括但不限于过滤、使用分子筛的干燥器、蒸馏、蒸气空间吹扫,等等。

[0478] 4.将输送管线从共混容器附接到HF0-1234yf的供给容器

[0479] 5.称量311g HF0-1234yf转移到共混容器中。

[0480] 6.将上述各组分在共混容器中通过滚动或其他方式充分混合约1小时。

[0481] 7.从共混容器中获得制冷剂的液相样品,并且通过GC分析以确认制备的R-454B的所测量组成在规范和公差内。

[0482] 8.可能有必要将各单独组分中的一种或多种组分添加到共混容器中的所制备的混合物中,以使总组成在规范内。

[0483] 实施例10:使用再循环的HFC-32制备R-454C的方法

[0484] 根据下述示例性规程,使用21.5%再循环/再生的HFC内容物制备1kg R-454C,并且当使用再生和/或再循环的R-32制备时,R-454C将表现出大于99%的较低“有效”GWP:

[0485] 1.通过清洁、干燥和抽空共混容器,来将制冷剂容器准备好

[0486] 2.将输送管线从共混容器附接到回收的HFC-32的供给容器

[0487] 3.称量215g回收的HFC-32转移到共混容器中。

[0488] a.回收的HFC-32可以通过从制冷装置或系统(例如,电器、机动车或任何其他制冷系统、空调系统或热泵系统)中除去用过的HFC-32来获得;

[0489] b.回收的HFC-32纯度中的杂质必须在使用该回收的HFC-32制备新的制冷剂共混物之前从其中除去,包括但不限于锈、油、污垢、水、空气、其他不可冷凝的气体,等等。

[0490] c.除去杂质可以通过多种方法来实现,包括但不限于过滤、使用分子筛的干燥器、

蒸馏、蒸气空间吹扫,等等。

[0491] 4.将输送管线从共混容器附接到HF0-1234yf的供给容器。

[0492] 5.称量785g HF0-1234yf转移到共混容器中。

[0493] 6.将上述各组分在共混容器中通过滚动或其他方式充分混合约1小时。

[0494] 7.从共混容器中获得制冷剂的液相样品,并且通过GC分析以确认制备的R-454C的所测量组成在规范和公差内。

[0495] 8.可能有必要将各单独组分中的一种或多种组分添加到共混容器中的所制备的混合物中,以使总组成在规范内。

#### [0496] 其他实施方案

[0497] 1.在一些实施方案中,本申请提供了制备包含一种或多种经纯化的氢氟烃化合物的制冷剂共混物的方法,所述方法包括:

[0498] (a)从一个或多个制冷系统、空调系统或热泵系统中回收一种或多种氢氟烃;

[0499] (b)纯化所述一种或多种氢氟烃化合物,以形成一种或多种经纯化的氢氟烃化合物;以及

[0500] (c)将所述一种或多种经纯化的氢氟烃化合物与一种或多种具有小于约20的全球变暖潜能值的氢氟烯烃共混,以形成所述制冷剂共混物;

[0501] 其中所述一种或多种氢氟烃化合物选自二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)和1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、或它们的任何混合物。

[0502] 2.根据实施方案1所述的方法,其中所述一种或多种氢氟烯烃中的每一种具有小于约10的有效全球变暖潜能值。

[0503] 3.根据实施方案1所述的方法,其中所述一种或多种氢氟烯烃中的每一种具有小于约2的有效全球变暖潜能值。

[0504] 4.根据实施方案1所述的方法,其中所述一种或多种氢氟烯烃中的每一种具有小于约1的有效全球变暖潜能值。

[0505] 5.根据实施方案1至4中任一项所述的方法,其中步骤(b)在步骤(c)的混合之前进行一次或多次。

[0506] 6.根据实施方案1至5中任一项所述的方法,还包括:

[0507] (d)从一个或多个制冷系统、空调系统或热泵系统中再生所述一种或多种氢氟烯烃;以及

[0508] (e)纯化所述一种或多种氢氟烯烃以形成一种或多种经纯化的氢氟烯烃。

[0509] 7.根据实施方案6所述的方法,其中步骤(d)和步骤(e)各自在步骤(c)的共混之前进行。

[0510] 8.根据实施方案1至7中任一项所述的方法,其中所述一种或多种经纯化的氢氟烃或经纯化的氢氟烯烃化合物中的每一种具有约0的有效全球变暖潜能值。

[0511] 9.根据实施方案1至8中任一项所述的方法,其中所述一种或多种氢氟烯烃选自由以下项组成的组:(Z)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HF0-1336mzz-(Z))、(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HF0-1336mzz-(E))、2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)、(E)-1,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234ze-(E))、三氟乙烯(HF0-1123)、(E)-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HF0-1225ye-(E))和

3,3,3-三氟丙烯(HF0-1243zf)、或它们的任何混合物。

[0512] 10. 根据实施方案1至9中任一项所述的方法,其中所述氢氟烃化合物是二氟甲烷(R-32)。

[0513] 11. 根据实施方案1至10中任一项所述的方法,其中所述氢氟烯烃是2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0514] 12. 根据实施方案1至11中任一项所述的方法,其中所述制冷剂共混物包含:

[0515] 约21重量%至约22重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及

[0516] 约78重量%至约79重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0517] 13. 根据实施方案1至11中任一项所述的方法,其中所述制冷剂共混物包含:

[0518] 约68重量%至约69重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及

[0519] 约30重量%至约31重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0520] 14. 根据实施方案1至11中任一项所述的方法,其中所述制冷剂共混物包含:

[0521] 约34重量%至约36重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);以及

[0522] 约64重量%至约66重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0523] 15. 根据实施方案1至9中任一项所述的方法,其中所述氢氟烃是二氟甲烷(R-32)和五氟乙烷(R-125)的混合物。

[0524] 16. 根据实施方案1至9和15中任一项所述的方法,其中所述氢氟烯烃是2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0525] 17. 根据实施方案1至9、15和16中任一项所述的方法,其中所述制冷剂共混物包含:

[0526] 约66重量%至约68重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);

[0527] 约6重量%至约8重量%的经纯化的五氟乙烷(R-125);以及

[0528] 约25重量%至约27重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0529] 18. 根据实施方案1至9中任一项所述的方法,其中一种或多种氢氟烃化合物是二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)和1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)的混合物。

[0530] 19. 根据实施方案1至9和18中任一项所述的方法,其中所述氢氟烯烃是2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0531] 20. 根据实施方案1至9、18和19中任一项所述的方法,其中所述制冷剂共混物包含:

[0532] 约24重量%至约25重量%的经纯化的二氟甲烷(R-32);

[0533] 约24重量%至约25重量%的经纯化的五氟乙烷(R-125);

[0534] 约25重量%至约26重量%的经纯化的1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a);以及

[0535] 约25重量%至约26重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0536] 21. 根据实施方案1至9中任一项所述的方法,其中所述氢氟烃化合物是1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)。

[0537] 22. 根据实施方案1至9和21中任一项所述的方法,其中所述氢氟烯烃是2,3,3,3-四氟丙烯(HF0-1234yf)。

[0538] 23. 根据实施方案1至9、21和22中任一项所述的方法,其中所述制冷剂共混物包含:

- [0539] 约43重量%至约45重量%的经纯化的1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a);以及
- [0540] 约55重量%至约57重量%的2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。
- [0541] 24.根据实施方案1至23中任一项所述的方法,其中所述制冷系统包括空调器、冷冻机、制冷机、冷却器、热泵、移动式制冷机、移动式空调单元、浸没式冷却系统(immersion cooling system)、数据中心冷却系统(data-center cooling system)、或它们的任何组合。
- [0542] 25.根据实施方案24所述的方法,其中所述空调器是汽车空调器。
- [0543] 26.根据实施方案24所述的方法,其中所述热泵是高温热泵。
- [0544] 27.根据实施方案24所述的方法,其中所述冷却器是水冷却器、满液式蒸发器冷却器、直接膨胀式冷却器、螺杆式冷却器、涡旋式冷却器或离心式冷却器。
- [0545] 28.根据实施方案24所述的方法,其中所述制冷机是步入式制冷机(walk-in refrigerator)。
- [0546] 29.根据实施方案24所述的方法,其中所述冷冻机是步入式冷冻机(walk-in freezer)。
- [0547] 30.根据实施方案1至29中任一项所述的方法,其中步骤(b)的所述纯化包括从所述一种或多种氢氟烃化合物中除去固体杂质。
- [0548] 31.根据实施方案1至30中任一项所述的方法,其中所述固体杂质通过一种或多种选自下列的纯化技术来除去:加压过滤、真空过滤、膜离心过滤、重力过滤、深层过滤器过滤(depth filterfiltration)、颗粒床过滤、使用碳、纤维或金属过滤的筒式过滤、以及预涂层过滤(precoat filtration)。
- [0549] 32.根据实施方案1至31中任一项所述的方法,其中步骤(b)的所述纯化包括从所述一种或多种氢氟烃化合物中除去液体杂质、气体杂质或它们的组合。
- [0550] 33.根据实施方案1至32中任一项所述的方法,其中所述液体杂质、气体杂质或它们的组合通过选自蒸馏、滗析、与分子筛接触和蒸气空间吹扫(vapor space purging)的一种或多种纯化技术来除去。
- [0551] 34.根据实施方案7至33中任一项所述的方法,其中步骤(e)的所述纯化包括从所述一种或多种氢氟烯烃中除去固体杂质。
- [0552] 35.根据实施方案34所述的方法,其中所述固体杂质通过一种或多种选自下列的纯化技术来除去:加压过滤、真空过滤、膜离心过滤、重力过滤、深层过滤器过滤、颗粒床过滤、使用碳、纤维或金属过滤的筒式过滤、以及预涂层过滤。
- [0553] 36.根据实施方案7至35中任一项所述的方法,其中步骤(e)的所述纯化包括从所述一种或多种氢氟烯烃中除去液体杂质、气体杂质或它们的组合。
- [0554] 37.根据实施方案36所述的方法,其中所述液体杂质、气体杂质或它们的组合通过选自蒸馏、滗析、与分子筛接触和蒸气空间吹扫的一种或多种纯化技术来除去。
- [0555] 38.在一些实施方案中,本申请还提供了降低制冷剂共混物的全球变暖潜能值的方法,所述方法包括:
- [0557] (a) 选择从一个或多个制冷系统、空调系统或热泵系统中回收的一种或多种氢氟烃;
- [0558] (b) 纯化所述一种或多种氢氟烃化合物,以形成一种或多种经纯化的氢氟烃化合

物;以及

[0559] (c)将所述一种或多种经纯化的氢氟烃化合物与一种或多种具有小于约20的全球变暖潜能值的氢氟烯烃共混,以形成经纯化的制冷剂共混物;

[0560] 其中与包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的所述一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物相比,所述经纯化的制冷剂共混物具有降低的全球变暖潜能值;

[0561] 其中所述一种或多种氢氟烃化合物选自二氟甲烷(R-32)、五氟乙烷(R-125)、1,1,1,2-四氟乙烷(R-134a)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,2,2-四氟乙烷(HFC-134)和1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)。

[0562] 39.根据实施方案38所述的方法,其中所述一种或多种氢氟烯烃选自由以下项组成的组:(Z)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HFO-1336mzz-(Z))、(E)-1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯(HFO-1336mzz-(E))、2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)、(E)-1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze-(E))、三氟乙烯(HFO-1123)、(E)-1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFO-1225ye-(E))和3,3,3-三氟丙烯(HFO-1243zf)、或它们的任何混合物。

[0563] 40.根据实施方案38或39所述的方法,其中所述制冷剂共混物具有的有效全球变暖潜能值相比于包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的所述一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物为约10%或更小。

[0564] 41.根据实施方案38或39所述的方法,其中所述经纯化的制冷剂共混物具有的有效全球变暖潜能值相比于包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的所述一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物为约5%或更小。

[0565] 42.根据实施方案38或39所述的方法,其中所述制冷剂共混物具有的有效全球变暖潜能值相比于包含尚未根据步骤(b)至(c)回收和纯化的所述一种或多种氢氟烯烃和一种或多种氢氟烃化合物的制冷剂共混物为约1%或更小。

[0566] 43.一种包括根据实施方案1至42中任一项所述的方法制备的制冷剂共混物的制冷系统、空调系统或热泵系统。

[0567] 应该理解,虽然已经结合本发明的详细描述描述了本发明,但是前面的描述旨在说明而不是限制本发明的范围,本发明的范围由所附权利要求的范围限定。其他方面、优点和修改形式在以下权利要求书的范围内。本发明所涉及领域中的普通技术人员应该理解,本文描述的关于本发明的任何特定方面和/或实施方案的任何特征可以与本文描述的本发明的任何其他方面和/或实施方案的任何其他特征中的一个或多个特征组合,在适当的情况下进行修改以确保组合的相容性。此类组合被认为是本公开所设想的本发明的一部分。