



(10) 授权公告号 CN 113444493 B

(45) 授权公告日 2023.08.15

(21) 申请号 202110546760.2

(22) 申请日 2015.11.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113444493 A

(43) 申请公布日 2021.09.28

(30) 优先权数据
62/078,251 2014.11.11 US
62/085,014 2014.11.26 US
62/085,019 2014.11.26 US

(62) 分案原申请数据
201580073116.0 2015.11.11

(73) 专利权人 特灵国际有限公司
地址 美国北卡罗来纳州

(72) 发明人 S·A·库杰克 K·J·舒尔茨

(74) 专利代理机构 上海一平知识产权代理有限公司 31266
专利代理师 李昂 须一平

(51) Int.Cl.
G09K 5/04 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2010193155 A1, 2010.08.05
US 2011108756 A1, 2011.05.12
US 2014137578 A1, 2014.05.22
US 2013096218 A1, 2013.04.18
WO 2009104784 A1, 2009.08.27
US 2014222699 A1, 2014.08.07
US 2014331697 A1, 2014.11.13
US 2012267564 A1, 2012.10.25

审查员 赵雪纯

权利要求书2页 说明书19页 附图19页

(54) 发明名称

制冷剂组合物和使用方法

(57) 摘要

描述了用于降低在制冷剂组合物中包含有R32制冷剂的加热、通风和空调(HVAC)系统的可燃性的组合物和方法。描述了改装组合物及使用方法,其可用于改装、维修、控制可燃性、改进性能、润滑剂溶解性和混溶性以及提高HVAC系统安全性。

1. 一种制冷剂组合物,其特征在于,包括:
 - 一定量的R125制冷剂;
 - 一定量的R32制冷剂;
 - 一定量的R1234yf制冷剂;所述R32制冷剂具有高于R125制冷剂的可燃性,所述R1234yf制冷剂具有高于R125制冷剂的可燃性;其中,
 - (a) 所述R32 制冷剂的所述一定量为20.0% wt,所述R125制冷剂的所述一定量为17.5% wt,并且所述R1234yf制冷剂的所述一定量为62.5% wt,或
 - (b) 所述R32 制冷剂的所述一定量为18.0% wt,所述R125制冷剂的所述一定量为20.0% wt,并且所述R1234yf制冷剂的所述一定量为62.0% wt。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,(a)部分是所述制冷剂组合物。
3. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,(b)部分是所述制冷剂组合物。
4. 一种在HVAC系统中降低制冷剂组合物的可燃性的方法,其特征在于,所述方法包括:
 - 向所述组合物中加入一定量的R32制冷剂;
 - 向所述组合物中加入一定量的R1234yf制冷剂;
 - 向所述组合物中加入一定量的R125制冷剂,其中,与所述R32制冷剂和R1234yf制冷剂相比,所述R125制冷剂的可燃性相对较低;其中,
 - (a) 所述R32 制冷剂的所述一定量为20.0% wt,所述R125制冷剂的所述一定量为17.5% wt,并且所述R1234yf制冷剂的所述一定量为62.5% wt,或
 - (b) 所述R32 制冷剂的所述一定量为18.0% wt,所述R125制冷剂的所述一定量为20.0% wt,并且所述R1234yf制冷剂的所述一定量为62.0% wt。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述R125制冷剂的所述一定量应使所述制冷剂组合物的全球变暖潜能值低于R32制冷剂的全球变暖潜能值。
6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述制冷剂组合物具有675的全球变暖潜能值或更低。
7. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述R32制冷剂具有比所述R1234yf制冷剂相对更高的容量,具有比所述R125制冷剂相对更高的容量。
8. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,与所述R32制冷剂和R125制冷剂相比,所述R1234yf制冷剂具有相对较低的全球变暖潜能值。
9. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,还包括加入润滑剂,所述润滑剂包括POE、PVE、聚酯或其组合。
10. 一种在HVAC系统中改造制冷剂组合物的方法,其特征在于,所述方法包括:
 - 向可燃制冷剂加入一定量的R125制冷剂,其中所述可燃制冷剂组合物是R32制冷剂和R1234yf制冷剂的制冷剂混合物,使得所述组合物包含:
 - (a) 20.0% wt的所述R32 制冷剂,17.5% wt的所述R125制冷剂,以及62.5% wt的所述R1234yf制冷剂,或
 - (b) 18.0% wt的所述R32 制冷剂,20.0% wt的所述R125制冷剂,以及62.0% wt的所述R1234yf制冷剂。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,还包括将HVAC系统的现有可燃制冷剂组合物替换为通过将一定量的R125制冷剂添加到所述可燃制冷剂组合物中而得到的组合物。

12. 一种包括可操作制冷剂组合物的HVAC系统,其特征在于,所述制冷剂组合物包括R32制冷剂、R125制冷剂以及R1234yf制冷剂,其中所述可操作性制冷剂组合物包含:

(a) 20.0% wt的所述R32 制冷剂,17.5% wt的所述R125制冷剂,以及62.5% wt的所述R1234yf制冷剂,或

(b) 18.0% wt的所述R32 制冷剂,20.0% wt的所述R125制冷剂,以及62.0% wt的所述R1234yf制冷剂。

13. 一种从HVAC系统回收R410A制冷剂的方法,其特征在于,所述方法,包括:

从所述HVAC系统中清除现有的R410A制冷剂,和

将制冷剂组合物加入到所述HVAC系统中,所述制冷剂组合物包括:

(a) 20.0% wt的R32 制冷剂,17.5% wt的R125制冷剂,以及62.5% wt的R1234yf制冷剂,或

(b) 18.0% wt的R32 制冷剂,20.0% wt的R125制冷剂,以及62.0% wt的R1234yf制冷剂。

14. 一种制备制冷剂组合物的方法,其特征在于,所述方法包括:

选择一定量的R125制冷剂来解决降低所述制冷剂组合物的可燃性问题;

选择一定量的R1234yf制冷剂来解决所述制冷剂组合物降低全球变暖潜能值问题;

选择一定量的R32制冷剂来解决所述制冷剂组合物的容量问题; 以及

将所述一定量的R32制冷剂、所述一定量的R1234yf制冷剂以及所述一定量的R125制冷剂混合,其中

(a) 所述R32 制冷剂的所述一定量为20.0% wt,所述R125制冷剂的所述一定量为17.5% wt,并且所述R1234yf制冷剂的所述一定量为62.5% wt,或

(b) 所述R32 制冷剂的所述一定量为18.0% wt,所述R125制冷剂的所述一定量为20.0% wt,并且所述R1234yf制冷剂的所述一定量为62.0% wt。

制冷剂组合物和使用方法

[0001] 本申请是申请日为2015年11月11日、进入中国国家阶段申请日为2017年07月11日、申请号为201580073116.0、发明名称为“制冷剂组合物和使用方法”的发明申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本公开涉及可用于例如制冷、空调和/或热泵系统中的制冷剂组合物,其例如可以结合到加热、通风和空调(HVAC)系统或单元。

背景技术

[0003] 关注环境影响,例如臭氧消耗,以及“蒙特利尔议定书”的批准导致取代诸如氯氟烃(CFC)和含氯氟碳氢化合物(HCFCs)的臭氧消耗性制冷剂组合物的运动。结果,诸如氢氟烃(HFC)制冷剂和氢氟烯烃(HFOs)制冷剂的替代制冷剂组合物被商业化。然而,HFC制冷剂可能通过其相对较大的温室效应(例如具有较大的全球变暖潜能(GWP))来促进环境变化,。

发明内容

[0004] 描述了用于降低具有包含在制冷剂组合物中的R32制冷剂的加热、通风和空调(HVAC)系统的可燃性的组合物和方法。描述了改装组合物及使用方法,其可用于改装、维修、控制可燃性、改进性能、润滑剂溶解性和混溶性以及提高HVAC系统安全性。

[0005] 本申请公开了一种制冷剂组合物,包括:

[0006] 一定量的R125制冷剂;

[0007] 一定量的R32制冷剂;

[0008] 一定量的R1234yf制冷剂;

[0009] 所述R32制冷剂具有高于R125制冷剂的可燃性,所述R1234yf制冷剂具有高于R125制冷剂的可燃性;

[0010] 其中,所述R125制冷剂的所述一定量为5.5%wt、6.5%wt、7.0%wt、7.5%wt、10.5%wt、17.5%wt、或20%wt。

[0011] 在一个优选例中,当所述R125制冷剂的一定量为5.5%wt时,所述R32制冷剂的所述一定量为74.0%wt,所述R1234yf制冷剂的所述一定量为20.5%wt。

[0012] 在一个优选例中,当所述R125制冷剂的一定量为6.5%wt时,所述R32制冷剂的所述一定量为69.0%wt,所述R1234yf制冷剂的所述一定量为25.5%wt。

[0013] 在一个优选例中,当所述R125制冷剂的一定量为7.0%wt时,所述R32制冷剂的所述一定量为67.0%wt,所述R1234yf制冷剂的所述一定量为26.0%wt。

[0014] 在一个优选例中,当所述R125制冷剂的一定量为7.5%wt时,所述R32制冷剂的所述一定量为64.0%wt,所述R1234yf制冷剂的所述一定量为28.5%wt。

[0015] 在一个优选例中,当所述R125制冷剂的一定量为10.5%wt时,所述R32制冷剂的所述一定量为62.0%wt,所述R1234yf制冷剂的所述一定量为27.5%wt。

[0016] 在一个优选例中,当所述R125制冷剂的一定量为17.5%wt时,所述R32制冷剂的所述一定量为20.0%wt,所述R1234yf制冷剂的所述一定量为62.5%wt。

[0017] 在一个优选例中,当所述R125制冷剂的一定量为20.0%wt时,所述R32制冷剂的所述一定量为18.0%wt,所述R1234yf制冷剂的所述一定量为62.0%wt。

[0018] 本申请还公开了一种制冷剂组合物包括:

[0019] 一定量的R125制冷剂;

[0020] 一定量的R32制冷剂;

[0021] 一定量的R1234yf制冷剂;

[0022] 所述R32制冷剂具有高于R125制冷剂的可燃性,所述R1234yf制冷剂具有高于R125制冷剂的可燃性;

[0023] 其中,所述R32制冷剂的所述一定量为64%wt至69%wt、62%wt、74.0%wt、20.0%wt、或18.0%wt;

[0024] 所述R125制冷剂的所述一定量为5.5%wt至7.5%wt、10.5%wt、17.5%wt、或20%wt;

[0025] 所述R1234yf制冷剂的所述一定量为25.5%wt至28.5%wt、20.5%wt、62.0%wt、或62.5%wt。

[0026] 在一个优选例中,所述R32制冷剂的一定量为64%wt至69%wt,所述R125制冷剂的一定量为5.5%wt至7.5%wt,所述R1234yf制冷剂的一定量为25.5%wt至28.5%wt。

[0027] 本申请还公开了一种在HVAC系统中降低制冷剂组合物的可燃性的方法所述方法包括:

[0028] 向所述组合物中加入一定量的R32制冷剂;

[0029] 向所述组合物中加入一定量的R1234yf制冷剂;

[0030] 向所述组合物中加入一定量的R125制冷剂,其中,与所述R32制冷剂和R1234yf制冷剂相比,所述R125制冷剂的可燃性相对较低;

[0031] 其中,

[0032] 所述R125制冷剂的所述一定量为5.5%wt至7.5%wt,或10.5%wt,相应的所述R32制冷剂的所述一定量为64%wt至69%wt,以及相应的所述R1234yf制冷剂的所述一定量为25.5%wt至28.5%wt,或者

[0033] 所述R125制冷剂的所述一定量为17.5%wt或20.0%wt。

[0034] 在一个优选例中,所述R125制冷剂的所述一定量应使所述制冷剂组合物的全球变暖潜能值低于R32制冷剂的全球变暖潜能值。

[0035] 在一个优选例中,所述制冷剂组合物具有675的全球变暖潜能值或更低。

[0036] 在一个优选例中,所述R32制冷剂具有比所述R1234yf制冷剂相对更高的容量,具有比所述R125制冷剂相对更高的容量。

[0037] 在一个优选例中,与所述R32制冷剂和R125制冷剂相比,所述R1234yf制冷剂具有相对较低的全球变暖潜能值。

[0038] 在一个优选例中,还包括加入润滑剂,所述润滑剂包括POE、PVE、聚酯或其组合。

[0039] 本申请还公开了一种在HVAC系统中改造制冷剂组合物的方法所述方法包括:

[0040] 向可燃制冷剂加入一定量的R125制冷剂,其中所述可燃制冷剂组合物是R32制冷

剂和R1234yf制冷剂的制冷剂混合物,使得所述组合物包含:

[0041] 5.5%wt至7.5%wt或10.5%wt的R125制冷剂,69.0%wt至64.0%wt的R32制冷剂,以及25.5%wt至28.5%wt的R1234yf制冷剂,或者

[0042] 17.5%wt或20%wt的R125制冷剂。

[0043] 在一个优选例中,还包括将HVAC系统的现有可燃制冷剂组合物替换为通过将一定量的R125制冷剂添加到所述可燃制冷剂组合物中而得到的组合物。

[0044] 本申请还公开了一种包括可操作制冷剂组合物的HVAC系统所述制冷剂组合物包括R32制冷剂、R125制冷剂以及R1234yf制冷剂,其中

[0045] 所述R125制冷剂的重量百分比范围为5.5至7.5,或10.5;

[0046] 相对应的所述R32制冷剂的重量百分比范围为64.0至69.0;

[0047] 相对应的所述R1234yf制冷剂的重量百分比范围为25.5至28.5,或者

[0048] 所述R125制冷剂的重量百分比范围为17.5或20。

[0049] 本申请还公开了一种从HVAC系统回收R410A制冷剂的方法所述方法,包括:

[0050] 从所述HVAC系统中清除现有的R410A制冷剂,和

[0051] 将所述制冷剂组合物加入到所述HVAC系统中,所述制冷剂组合物包括R32制冷剂、R125制冷剂以及R1234yf制冷剂,其中

[0052] 所述R125制冷剂的重量百分比范围为5.5至7.5,或10.5;

[0053] 相对应的所述R32制冷剂的重量百分比范围为64.0至69.0;

[0054] 相对应的所述R1234yf制冷剂的重量百分比范围为25.5至28.5,或者

[0055] 所述R125制冷剂的重量百分比范围为17.5或20。

[0056] 本申请还公开了一种制备制冷剂组合物的方法所述方法包括:

[0057] 选择适量的R32制冷剂来解决降低所述制冷剂组合物的可燃性;

[0058] 选择适量的R1234yf制冷剂来解决所述制冷剂组合物降低全球变暖潜能值;

[0059] 选择适量的R125制冷剂来解决所述制冷剂组合物的容量;以及

[0060] 将所述适量的R32制冷剂、所述适量的R1234yf制冷剂以及所述适量的R125制冷剂混合,其中

[0061] 所述R125制冷剂的所述适量为所述制冷剂组合物的5.5%wt至7.5%wt,或10.5%wt,所述R32制冷剂的所述适量为所述制冷剂组合物的64.0%wt至69.0%wt,以及所述R1234yf制冷剂的所述适量为25.5%wt至28.5%wt,或

[0062] 所述R125制冷剂的所述适量为所述制冷剂组合物的17.5%wt或20%wt。

附图说明

[0063] 图1-11示出具有R125的制冷剂组合物的各实施例的特点。

[0064] 图12示出各制冷剂组合物的燃烧速度(BV)。

[0065] 图13示出显示恒定GWP线和恒定BV线的矩阵。

[0066] 图14示出还具有组合物混合物的数据点的图13的矩阵。

[0067] 图15显示了示出恒定GWP线和恒定BV线的图13的矩阵。

[0068] 图16-19每一个示出可用来选择制冷剂组合物以获得一组期望的性质的矩阵。

具体实施方式

[0069] 一些相对较低GWP的HFC(例如R32、R152a)和超低GWP的HFO(例如R123yf、R1234ze(E))是轻度易燃的,这可能阻止在建造HVAC系统中使用这些低GWP制冷剂。

[0070] 本文公开的实施例涉及制冷剂组合物和诸如通过加入不可燃制冷剂(例如R125)来降低制冷剂或制冷剂组合物(例如,低GWP的HFC R32和/或超低GWP的HFO R1234yf制冷剂组合物)的可燃性的方法。本文公开的各实施例可以用于制冷、空调和热泵系统中,其中组合物可以包括氟烯烃和至少一种其它组分。在一些实施例中,其它组分可以是例如第二氟烯烃、氢氟烃(HFC)、烃、二甲醚、双(三氟甲基)硫醚、 CF_3I 或 CO_2 。用于制冷剂组合物中的氟烯烃化合物(例如HFC-1225ye、HFC-1234ze和HFC-1234ye)可以作为不同的构型异构体或立体异构体存在。本文公开的实施例旨在包括所有单构型异构体、单立体异构体或其任何组合或混合。例如,1,3,3,3-四氟丙烯(HFC-1234ze)旨在表示任何比例的顺式异构体、反式异构体或两种异构体的任何组合或混合物。另一示例是HFC-1225ye,其由顺式异构体、反式异构体或任何比例的两种异构体的任何组合或混合表示。

[0071] 本文公开的实施例旨在优化制冷剂组合物的性能、可燃性和GWP(例如使可燃性和GWP最小化而不牺牲制冷剂组合物的性能)。在一些实施例中,公开了包括包含低GWP的HFC R32和/或超低GWP的HFO R1234yf的可燃制冷剂组合物和不可燃制冷剂R125的制冷剂组合物。制冷剂组合物可以具有比包含R32和/或R1234yf的制冷剂更低的可燃性、低于R32的GWP、以及与R32和/或R1234yf的制冷剂组合物相似的性能特性。在一些实施例中,当本文的制冷剂组合物用于HVAC系统时可具有比R32和/或R1234yf的制冷剂组合物略低的压缩机排气温度和温度滑移。在一些实施例中,采用本文公开的制冷剂组合物的HVAC系统中的操作压力可以低于使用R410A或R32的HVAC系统。本文公开的制冷剂组合物可用于HVAC系统以代替诸如R410A和R404A的低GWP制冷剂。本公开的实施例可以与其它可燃性致冷剂一起使用以降低可燃性,与其它高GWP制冷剂一起使用以减少GWP、和/或与其它低容量制冷剂一起使用以增加容量。

[0072] 在一些实施例中,公开了一种在具有不可燃制冷剂(例如R125)的HVAC系统中降低可燃性的方法。在一些实施例中,公开了一种改装具有易燃制冷剂的HVAC系统的方法。在一些实施例中,公开了一种维修HVAC系统以降低HVAC系统中制冷剂的可燃性的方法。在一些实施例中,公开了一种提高HVAC系统的安全性的方法。在一些实施例中,公开了一种控制HVAC系统以降低可燃性的方法。在一些实施例中,提供了对HVAC系统的附加控制(例如控制可燃性)的方法。在一些实施例中,提供了一种在HVAC系统中改善润滑剂溶解度、混溶性和/或性能的方法。在一些实施例中,提供了一种从HVAC系统回收低GWP制冷剂R410A的方法。

[0073] 降低制冷剂组合物的可燃性的方法可以包括向制冷剂组合物中加入不可燃致冷剂。在一个实施例中,可以通过加入不可燃制冷剂(例如R125)来降低包括低GWP的HFC(例如R32,R152a)和/或超低GWP的HFO(R123yf、R1234ze(E))的制冷剂组合物的可燃性。在一些实施例中,可将高达5.5重量%或约5.5重量%的R125加入到包含R32和/或R1234yf的制冷剂组合物中,而制冷剂组合物的最终GWP不超过R32的GWP。在一些实施例中,可将高达7.5重量%或约7.5重量%的R125加入到包含R32和/或R1234yf的制冷剂组合物中。

[0074] 降低制冷剂组合物的可燃性的方法可以包括将不可燃制冷剂加入到相对易燃的制冷剂组合物中以降低制冷剂组合物的可燃性。在一些实施例中,不可燃制冷剂可以是

R125。在一些实施例中，不可燃制冷剂（例如R125）的量可以加至7.5重量%或约7.5重量%。在一些实施例中，相对可燃的制冷剂组合物可以是Dupont®作为DR-5A销售的72.5重量% R32和27.5重量%R1234yf，或者可以是Dupont®作为DR销售的68.9重量%的R32和31.1重量%R1234yf-5A。在一些实施例中，相对可燃的制冷剂可以是其它合适的制冷剂，其中一些可以在美国专利7,914,698中找到，该美国专利通过引用全部纳入本文。在一些实施例中，相对可燃制冷剂可以是Dupont®销售的DR-5A（68.9重量%R32/31.1重量%R1234yf）、DR-7（36重量%R32/64重量%R1234yf）、DR-4或DR-3。

[0075] 在一些实施例中，降低制冷剂组合物的可燃性的方法可包括平衡制冷剂组合物的性能特性、可燃性和GWP（例如使易燃性最小化、使GWP最小化并使性能特性最大化）。在一些实施例中，降低制冷剂组合物的可燃性的方法可包括将不可燃制冷剂（例如R125）加入到相对易燃的制冷剂组合物中，使得所得的制冷剂组合物可匹配HVAC系统的设计要求（例如制冷剂的可燃性）。

[0076] 制备用于HVAC系统的制冷剂的方法可以包括组合适量的多种制冷剂，使得所得到的制冷剂组合物可以匹配HVAC系统的设计要求（例如制冷剂的期望性质）。在一些实施例中，制备用于HVAC系统的制冷剂的方法可包括选择不可燃制冷剂（例如R125）、以及选择一种或多种具有较低GWP（例如R32和/或R1234yf）的制冷剂，并将不可燃制冷剂和一种或多种具有较低GWP的制冷剂混合。在一些实施例中，制备用于HVAC系统的制冷剂的方法可包括将适量的不可燃制冷剂和一种或多种具有较低GWP的制冷剂混合，使得可以在HVAC系统中实现所得到的制冷剂组合物的理想的性能特性。在一些实施例中，性能特性（例如热力学性质）可以是性能系数（COP）、容量系数（CAP）、压缩机排气温度（T_{disch}）或这些特性中的一个或多个的组合。在一些实施例中，所得制冷剂组合物的性能特性可以通过基于Excel的热力学循环计算工具（例如NIST的REFPROP程序）来模拟和/或估计。在一些实施例中，可以通过基于Excel的热力学循环计算工具（例如NIST的REFPROP程序）来模拟和/或估计燃烧速度（BV，cm/sec）。

[0077] 在一些实施例中，包含R32和R1234yf的具有增加的BV（例如可燃性）的制冷剂组合物可能与制冷剂组合物中增加的R32的重量%相关（例如参见图12）。在一些实施例中，可以通过向制冷剂组合物中加入R125来降低制冷剂组合物的可燃性。

[0078] 在一些实施例中，可将R125加入到DR-5和/或DR-5A中以降低DR-5和/或DR-5A的可燃性。在一些实施例中，可以调节R32和R1234yf的组成以在加入R125时保持固定容量（例如参见图1）。在一些实施例中，可以添加适量的R125，使得所得的制冷剂组合物具有与R32相同或相似的GWP（例如参见图1）。可以进一步调节所得制冷剂组合物中R32和R1234yf的组成（例如重量%）以满足性能特性。所得的制冷剂组合物可用于替代HVAC系统中的R410A。下文进一步描述图1。

[0079] 在一些实施例中，可将R125加入到DR-7中以降低DR-7的可燃性。在一些实施例中，可以调节R32和R1234yf的组成以在加入R125时保持固定容量（例如参见图8）。在一些实施例中，可以添加适量的R125，使得所得的制冷剂组合物具有与R32相同或相似的GWP（例如参见图8）。可以进一步调节所得制冷剂组合物中R32和R1234yf的组成（例如重量%）以满足性能特性。所得制冷剂组合物可用于例如HVAC系统中的R404A。下文进一步描述图8。

[0080] 一种降低HVAC系统的可燃性的方法可包括向HVAC系统中的当前制冷剂添加不可燃制冷剂。在一些实施例中,可将R125加入到HVAC系统的当前制冷剂中以降低HVAC系统的可燃性。在一些实施例中,HVAC系统的当前制冷剂可以包括R32。在一些实施例中,HVAC系统的当前制冷剂可为72.5重量%R32和27.5重量%R1234yf, Dupont®将其作为DR-5进行商业销售。在一些实施例中,当前制冷剂可以是其它合适的制冷剂,其中一些可以在美国专利7,914,698中找到。在一些实施例中,不可燃制冷剂(例如R125)的量可以加到高达或约7.5重量%。应当注意,本文公开的方法可用于改装和/或维修具有易燃制冷剂的现有HVAC系统。本文公开的方法也可用于增加HVAC系统中的安全性,例如降低HVAC系统的可燃性。本文公开的方法还可以提供一种控制HVAC系统的方法,例如降低HVAC系统的可燃性的方法。

[0081] 在一些实施例中,HVAC系统中的制冷剂(例如R410A)可以用本文公开的制冷剂组合物替代,而不需要修改HVAC系统(例如结构、电路设计或控制)。在一些实施例中,替代下来的制冷剂(例如R410A)可以被再循环以用于另外的低GWP的HVAC系统。

[0082] 如果能够用于设计来用于不同制冷剂的原始制冷设备中,更换制冷剂通常是最有用的。本文公开的制冷剂组合物可用作原始设备中的替代品。

[0083] 在一些实施例中,具有不同性质(例如可燃性、润滑剂溶解性、混溶性和性能特性)的一种或多种制冷剂可以以适当的量混合,使得所得的制冷剂组合物可以满足期望的性能。在一些实施例中,可以加入一种或多种不可燃制冷剂以达到所得制冷剂中所需的可燃性。在一些实施例中,可以使用一种或多种润滑剂相容性(例如可溶解的)制冷剂来达到润滑剂在所得制冷剂中所需的溶解度。

[0084] 制备具有所需性能的制冷剂组合物的方法可包括混合适量的一种或多种制冷剂,每种制冷剂可具有不同的性能。对制冷剂组合物的所需性能的考虑可以包括可燃性、GWP、容量和/或润滑剂溶解度。在一些实施例中,该方法可以包括将具有相对低的可燃性的制冷剂(例如R125)加入到制冷剂组合物中以降低制冷剂组合物的可燃性。在一些实施例中,该方法可以包括添加具有相对低的GWP的制冷剂(例如R1234yf)以降低制冷剂组合物的GWP。在一些实施例中,该方法可以包括向制冷剂组合物中加入相对高容量的制冷剂(例如R32)以增加制冷剂组合物的容量。在一些实施例中,该方法可以包括向制冷剂组合物中加入具有较高润滑剂溶解度的制冷剂(例如R125)以增加制冷剂组合物的润滑剂溶解度。润滑剂可以是诸如POE、PV、聚酯纤维或其组合。

[0085] 在一些实施例中,本文的制冷剂组合物的性质(例如GWP和/或容量)可以制成类似于或匹配现有的制冷剂(例如,R410A、R22和/或R404A),使得制冷剂组合物可用于更换(例如落入)现有的制冷剂。在一些实施例中,制冷剂组合物可用于替代HVAC系统中的现有制冷剂。替代的制冷剂可以回收和/或再用于其他应用。在一些实施例中,制冷剂组合物可用于具有螺杆式压缩机、涡旋压缩机、往复式压缩机或其它合适的压缩机的HVAC系统中。

[0086] 通常,本文公开的制冷剂组合物可以包括适量的不同制冷剂,其各自被选择以帮助实现制冷剂组合物的至少一种性能。在一些实施例中,制冷剂组合物可以包括适量的第一制冷剂、适量的第二制冷剂以及适量的第三制冷剂,适量的第一制冷剂被选择来解决(例如降低)制冷剂组合物的可燃性,适量的第二制冷剂被选择来解决(例如降低)制冷剂组合物的GWP,以及适量的第三制冷剂被选择来解决(例如增加)制冷剂组合物的容量。应当注意,在一些实施例中,一种制冷剂可能能够解决制冷剂组合物的多于一种的性质。

[0087] 具有改进性能的R410A和R404A的较低替代品

[0088] 下文参考图1-11描述各测试,这些测试显示添加一定量的R125制冷剂对诸如R32制冷剂和R1234yf制冷剂的二元共混物的影响。添加一定量的R125至共混物(例如DR-5、DR-5A和DR-7(和DR-3和DR-4)可以有利于降低共混物的可燃性(例如降低燃烧速度)。一些GWP的量可能增加,但仍可维持低于R32制冷剂。在图1至11的图形中报告和示出的结果概括如下并且该结果使用基于Excel的热力学循环计算工具获得,该工具与已知的NIST的用于估计制冷剂的热力学性质的REFPROP程序相关。

[0089] 1.将R125添加到R410A和R410A替代品。

[0090] 参见图1和图2所示, DuPont®的DR-5(72.5重量%R32/27.5重量%R1234yf)已经被提出作为R410A的替代品,因为它具有与R410A相当的性能,通过压缩机排放温度适度上升的方式具有相似的容量和性能系数。例如,由于添加R125,单位空调机组的运行情况预计在表示AHRI(空调、供暖和制冷研究所)标准AHRI-Std-210/240的“A”评级点的条件。

[0091] 图1示出在AHRI Std-210/240“A”评级点将R125加入到DR-5共混物中的性能变化。图2示出在AHRI标准210/240“A”评级点将R125加入到DR-5共混物中的组成变化。在这些模拟中,调节R32/R1234yf的组成以维持R125的固定容量。图2示出在保持GWP小于R32(677)的情况下,可添加高达6.5%的R125。图1示出当加入R125时,COP降低很少,保持比R410A高约1%。DR-5和R125的共混物的容量比R410A低约2%。添加R125的另一个优点是压缩机排放温度略有降低。

[0092] 参见图3和4, DuPont®的DR-5A(68重量%R32/32重量%R1234yf)是另一种潜在的R410A替代品。较高的R1234yf含量将该共混物的容量相对于DR-5降低约2%以及相对于R410A降低约4%,而且也降低了压缩机排放温度并可以降低燃烧速度。例如,由于添加了R125,单位空调机组的运行性能预测位于表示AHRI(空调、加热和制冷研究所)标准AHRI-Std-210/240“A”评级条件。在“A”评级条件下预测的性能影响如图3和4所示。

[0093] 图3示出在AHRI Std-210/240“A”评级点将R125加入到DR-5A共混物中的性能变化。图4示出在AHRI Std-210/240“A”评级点将R125加入到DR-5A共混物中的组成变化。在这些模拟中,因为添加了R125,再次调整R32/R1234yf的组成以保持固定容量。图4示出在保持GWP小于R32(677)的情况下,可添加高达7.5%的R125。图3示出当加入R125时,COP降低很少,维持比R410A高约1%。DR-5A和R125的共混物的容量低于R410A约4%。如上所述,添加R125会导致压缩机排放温度略有下降。

[0094] DR-5和DR-5A相对于R410A的小容量差额(shortfall)可以通过将共混物中的部分R32增加到77.2重量%来弥补。图5和6示出对起始共混物R410A添加少量R125的预测性能影响。

[0095] 图5示出在AHRI Std-210/240“A”评级点将R125添加到共混物中匹配R410A容量时的性能变化。图6示出在AHRI Std-210/240“A”评级点将R125添加到共混物中匹配R410A容量时的组成变化。通过模拟,再次调整R32/R1234yf的组成,以保持R125的固定容量。图6示出在保持GWP小于R32(677)的情况下,可将高达5.5%的R125加入起始R32/R1234yf共混物中。图5表明随着R125的添加,COP的降低幅度明显降低,比R410A高出约1%,略高于R32。设计该共混物来匹配R410A的容量,而不是接受R32的高达~7.5%的容量。如上所述,添加R125会导致压缩机排放温度略有下降。

[0096] 图7示出在AHRI Std-210/240“A”评级点处将R125添加到共混物以匹配R410A容量时的操作压力变化。图7表示当R125添加到R32/R1234yf共混物时操作压力增加。然而,蒸发器和冷凝器压力保持低于R410A和R32的压力。用于R410A容量匹配的起始R32/R1234yf共混物、DR-5和DR-5a分别表现出 $\sim 1.5^{\circ}\text{Fd}$, $\sim 2.1^{\circ}\text{Fd}$ 和 $\sim 2.7^{\circ}\text{Fd}$ 的相对较小的温度下滑。将R125加入到这种共混物中旨在将温度略微降低(在或约 0.1°C 至在或约 0.2°Fd)。

[0097] 2. 将R125添加到R404A和R404A替代品。

[0098] 杜邦公司(DuPont)提出将DR-7(36重量%R32/64重量%R1234yf)作为制冷应用中R404A的低GWP替代品。由于DR-7的R32含量较低,DR-7的燃烧速度比DR-5/5A的燃烧速度更低。但是,添加R125可进一步降低易燃性。图8和9示出在“运输#1”条件(-30°F 蒸发器/ 114°F 冷凝器)下运行时,将R125添加到DR-7的影响。如上所述,调整R32/R1234yf组成以维持DR-7的容量。

[0099] 图8示出了在“Transport#1”条件下将R125添加到DR-7中的性能变化。图9示出在“Transport#1”条件下将R125添加到DR-7时的组成变化。在模拟中,DR-7在这种情况下提供比R404A多10%的容量以及COP高约8%。添加R125会导致COP和压缩机排放温度略有下降。对于GWP适度增加的一个影响是可燃性的潜在降低。在这种情况下,DR-7的冷凝器温度下降了 9.2°Fd 。加入R125会导致温度在5%R125时下降约 0.5°Fd 。

[0100] 通过进一步降低R32含量,可以在“Transport#1”条件(29重量%R32/71重量%R1234yf)下制备与R404A的容量相匹配的共混物。这可以潜在降低易燃性。COP比R404A仍高出7%-8%,随着R125的增加而略有下降。在超过DR-7的GWP之前,共混物中只能加入约1.5%的R125。然而,这些R32/R1234yf/R125共混物的GWP远低于R404A。图10示出了在“Transport#1”条件下将R125添加到共混物中以匹配R404A容量时的性能变化。图11示出在“Transport#1”条件下,将R125添加到共混物中匹配R404A容量时的组成变化。

[0101] 图13到19

[0102] 图13被开发来显示具有GWP等高线(contours)和作为R32、R1234yf和R125浓度函数的燃烧速度的矩阵10。三角形的每一条边31、32、33分别对应于制冷剂组合物中的制冷剂质量分数(例如重量%)变化时压缩机的GWP、BV和等熵效率的变化。三角形的每个顶点11、12、13分别对应于制冷剂R125、R32和R1234yf的100%重量。

[0103] R32/R125/R1234yf共混物的性能在本文使用早期工作中使用的简单热力学循环模型进行预测。关键假设是蒸发器和冷凝器的饱和温度是气泡(bubble)和露点(dew point)温度的平均值,并对于所有的制冷剂都是相同的。对于所有制冷剂,压缩机等熵效率也被认为是相同的。

[0104] 矩阵10显示了基于收集的可用数据的恒定GWP线和恒定燃烧速度(BV)线的估计值。菱形符号是来自各种源的燃烧速度数据点,其校准恒定的燃烧速度曲线。该矩阵显示了一系列组合物,其可在一系列应用中作为替代R22、R407C、R404A和R410A的具有较低GWP和较低可燃性(燃烧速度)的制冷剂。

[0105] 图14示出矩阵100,其基于图13的矩阵并具有与图13相同的边和顶点。除了燃烧速度数据点已经被移除并且显示了某些组合物共混物的位置之外,该矩阵与图13的矩阵10相同。R410A已经作为R22的商用流体替代品一段时间了。R452A是开发来用于替代运输制冷应用中的R404A的共混物。DR-55是作为R410A替代品开发的共混物并且是本文的组合物之一。

DR-55是替代与R32相比具有降低可燃性的R410A的首选混合物,同时与R410A特性更好地匹配,并具有与R32相同的GWP。DR-5、DR-5A(现在的R454B)、DR-4和DR-3是由杜邦(DuPont)/科慕(Chemours)提出的R32/-R1234yf共混物。D2Y-60、D2Y-65和D52Y是大金(Daikin)提出的共混物。

[0106] 图15示出了基于图13的矩阵10的矩阵200,并且包括与图13中相同的边和顶点。图15示出恒定GWP线和恒定燃烧速度曲线,并且其中还时常BV的最小点火能量(MIE)。MIE是引发易燃流体点火所需的能量。从这个和先前的矩阵中显示的MIE值是从与BV的已知相关性估计的。

[0107] 参考图16,公开了一种可用于制备具有多于一种制冷剂的制冷剂组合物以获得具有期望性能的制冷剂组合物的方法的矩阵300。所示实施例中的三种示例性制冷剂是R125、R1234yf和R32。当制冷剂的质量分数(例如重量%) 在制冷剂组成中变化时,三角形的每一条边301、302、303分别对应于压缩机的GWP、BV以及等熵效率的变化。三角形的每个顶点311、312、313分别对应于制冷剂R125、R32和R1234yf的100重量%。

[0108] 如图所示,参考边301,当R1234yf的质量分数降低时,制冷剂组合物中的GWP的值增加。参考边302,当R125的质量分数增加时,BV的值降低。参考边303,当R1234yf的质量分数降低时,等熵效率的值增加。可以通过使用矩阵300来估计具有制冷剂R1234yf、R32和R125的特定质量分数的制冷剂组合物的性能(例如GWP,BV等熵效率)。

[0109] 在一些实施例中,例如,有用的制冷剂组合物的理想的一组性质可以包括不超过1500的GWP、不超过5cm/s的BV以及不超过R410A容量的105%和不低于R22容量的90%。基于这些性质,可以在矩阵300中限定有用的范围。在有用范围内的制冷剂组合物可以满足期望的一组性能。

[0110] 在一些实施例中,例如,有用的制冷剂组合物的更优选的一组性质可以包括GWP不超过750、BV不超过5cm/s、容量不超过R410A容量的105%并不低于R22容量的90%。基于这些性质,优选的范围可以限定在矩阵300中的有用范围内(例如由实线确定的面积)。优选范围内的制冷剂组合物可以满足更优选的一组性质。

[0111] 应注意,制冷剂R124、R1234yf和R32是示例性的。可以使用其它合适的制冷剂来解决制冷剂组合物的可燃性、容量和/或GWP。例如,可以使用另一种合适的不可燃制冷剂来降低制冷剂组合物的可燃性。另一种合适的低GWP制冷剂可用于降低制冷剂组合物的GWP。可以使用另一种合适的高容量制冷剂来增加制冷剂组合物的容量。

[0112] 基于矩阵300,还可以选择制冷剂组合物来代替特定的制冷剂,例如R404A、R410A和R22。通常,这些制冷剂的容量(例如以压缩机的等熵效率的形式)可以用于限定可用来替代这些制冷剂的矩阵300中的制冷剂组合物的范围。

[0113] 注意,可以例如在实验室的测量和/或基于计算机的模拟中提供容量。可以根据单一空调&空气源热泵设备的性能等级标准(例如空调、制冷和制冷机构标准(AHRI标准)210/240)中提供的操作条件提供容量。

[0114] 矩阵300示出产生类似于R410A(从90%至105%)的容量的组合物的范围。有用范围在顶部由GWP=1500限定。优选的范围在顶部由GWP=750限定。DR-55的组成选择为具有3cm/s的燃烧速度和675的GWP。DR-55产生比R410A的容量小约2.5%,这是达到较低燃烧速度的可接受的让步。

[0115] R32位于矩阵的右下角,具有燃烧速度为6.7厘米/秒以及GWP为677。与R32相比,DR-55比R410A特性更为接近匹配R410A特性。

[0116] 参考图17,描述了使用矩阵400将制冷剂制备成组合物来替代R410A的方法并且基于图16的矩阵300,其中边和顶点与图16中相同。矩阵400中的制冷剂组合物的容量可以匹配不少于R410A的容量的90%(矩阵400中的90%线)至不超过R410A容量的105%(矩阵400中的105%线)。替代R410A的制冷剂组合物的有用范围和优选范围可以进一步限定在如图16所示的由90%线和105%线限定的有用范围和优选范围内,其在图17中通过变暗的线(darkened line)示出。图17中有效范围内的制冷剂组合物通常具有不低于R410A的容量的90%并且不超过R410A的容量的105%的容量、GWP不超过1500以及BV低于5cm/s。图17中优选范围的制冷剂组合物通常具有不低于R410A容量的90%和不超过R410A的容量的105%的容量、GWP不超过750以及BV低于5cm/s。特定的制冷剂组合物也可以基于例如特定GWP、特定容量和特定BV在矩阵400中选择。例如,具有约675的GWP、R410A的容量的100%的容量和低于5cm/s的BV的制冷剂组合物可以是74重量%R32/5.5重量%R125/20.5重量%R1234yf,其示出为GWP675线和100%R410A容量线的交叉点。类似地,在一些其他实施例中,具有R410A容量的98%的容量、GWP为约675、BV低于5cm/s的制冷剂组合物可以为69重量%R32/6.5重量%R125/24.5重量%R1234yf。在一些实施例中,具有R410A容量的96%的容量、约675的GWP和低于5cm/s的BV的制冷剂组合物可以是65重量%R32/7.5重量%R125/28.5重量%R1234yf。在一些实施例中,具有R410A容量的90%的容量、约675的GWP和低于5cm/s的BV的制冷剂组合物可以是52重量%R32,10重量%R125和38重量%R1234yf。

[0117] 在图17中,在组成图(矩阵)上示出了相对于R410A为90%、95%、100%和105%的恒定容量线。运行条件为具有15°F(8.3°C)出口局部冷却的115°F(46.1°C)平均冷凝器饱和温度,具有出口过热20°F(11.1°C)的50°F(10°C)平均蒸发器饱和温度,以及压缩机等熵效率为0.70。这些条件表示在AHRI标准210/240(AHRI-210/240,2008)单一空调“测试”点运行。

[0118] 图17示出存在可以与R410A在-10%至+5%之间的容量相匹配的大范围的组合物,同时潜在地具有低于3cm/s的燃烧速度。通过将R125添加到R32/R1234yf共混物中可以降低潜在的R410A替代物的可燃性,达到GWP的所选限制。已经选择67重量%R32/7重量%R125/26重量%R1234yf,标记为DR-55,具有GWP为675、燃烧速度为3.0cm/s和R410A容量的97.3%的容量共混物进行进一步评估。类似地,R32和R1234yf与R125的共混物可以配制成与具有较低的可燃性的R404A和R22的特性紧密匹配。参见图18和19的讨论。

[0119] 报道了DR-55,以及R410A和R32的热力学性质。对于给定的温度,DR-55的压力比R410A低5%,以及R32比R410A高1%至2%。DR-55显示较小的温度滑动,滑动范围从在-40°F(-40°C)的1.6°F(0.9°C)至在77°F(25°C)的最大值2.3°F(1.3°C)。

[0120] R410A、DR-55和R32的临界温度和压力列于表1。DR-55的临界温度远高于R410A并略高于R32。这提供了相对于R410A的更高的环境温度工作范围。由于DR-55的R32含量较高,DR-55的压力和温度焓坡面(enthalpy domes)比R410A更宽。这可以降低达到给定容量所需的制冷剂质量流速,从而潜在地降低热交换器的压降。虽然DR-55相对于R410A具有较高的压缩机排放温度,但是其基本上低于R32。

[0121] 表1制冷剂的临界性能。

[0122]		R410A	DR-55	R32
	临界温度(°F/°C)	160.4/71.3	175.4/79.7	172.6/78.1
	临界压力(psia/MPa)	711/4.90	803/5.53	839/5.78

[0123] 参考图18,描述了基于矩阵500制备代替R22的制冷剂组合物的方法,并且基于图16的矩阵300,其中边和顶点与图16中相同。矩阵500中的制冷剂组合物的容量可以匹配不少于R22的容量的90%(矩阵500中的90%线)和不超过R22的容量的110%(在矩阵500中的110%线)。替代R22的制冷剂组合物的有用范围和优选范围可以进一步限定在如图16通过90%线和110%线示出的有用范围和优选范围内,其在图18中由变暗的线(darkened lines)示出。图18中的有用范围内的制冷剂组合物通常具有不小于R22容量的90%和不超过R22容量的110%的容量、GWP不超过1500、BV低于5cm/s。图18中优选范围的制冷剂组成通常具有不小于R22容量的90%和不超过R22容量的110%的容量、GWP不超过750、BV低于5cm/s。特定的制冷剂组合物也可以在矩阵500中基于例如特定GWP、特定容量和特定BV选择。例如,具有约675的GWP、R22的容量的110%和低于5cm/s的BV的制冷剂组合物可以是28重量% R32/15重量% R125/57重量% R1234yf,其示出为GWP675线和R22容量的110%线的交叉点。类似地,在一些其它实施例中,具有R22容量的100%、GWP约为675、BV低于5cm/s的制冷剂组合物可以是19.5重量% R32/17重量% R125/63.5重量% R1234yf。在一些实施例中,具有R22容量的90%、GWP为约675、BV低于5cm/s的制冷剂组合物可以为11.5重量% R32/19重量% R125/69.5重量% R1234yf。

[0124] 矩阵500示出产生类似R22容量(从90%至110%)的组合物的范围。有效范围再次以GWP=1500在顶部界定。优选的范围再次以GWP=750在顶部界定。注意D52Y与R22特性接近,其中GWP为895以及燃烧速度估计小于1cm/s。R407C已被用来替代R22。R22的新GWP替代品也可用作R407C的替代品,其中R407C已经用于代替R22。

[0125] 参考图19,描述了基于矩阵600制备制冷剂组合物来取代R404A的方法,并且基于图16的矩阵300,其中边和顶点与图16中相同。矩阵600中的制冷剂组合物的容量可以匹配不少于R404A的容量的90%(矩阵600中的90%线)和不超过R404A的容量的110%(矩阵600中的110%线)。代替R404A的制冷剂组合物的有用范围和优选范围可以进一步限定在图16中由90%线和110%线示出的有用范围和优选范围内,其在图19中由变暗的线(darkened lines)示出。图19中有用范围内的制冷剂组成通常的容量不小于R404A容量的90%和不超过R404A容量的110%、GWP不超过1500以及BV低于5cm/s。图19中优选范围的制冷剂组成通常具有不低于R404A容量的90%和不超过R404A的容量的110%的容量,GWP不超过750以及BV低于5cm/s。特定的制冷剂组合物也可以基于例如特定GWP、特定容量和特定BV在矩阵600中选择。例如,例如具有约675的GWP、110%的R404A容量和低于5cm/s的BV的制冷剂组合物可以是31.5重量% R32/14.5重量% R125/54重量% R1234yf,其中示出为GWP 675线和R404A容量的110%线的交叉点。类似地,在一些其他实施例中,具有R404A容量的100%,约675的GWP和低于5cm/s的BV的制冷剂组合物可以为24重量% R32/16重量% R125/60重量% R1234yf。在一些实施例中,具有R404A容量的90%、约675的GWP和低于5cm/s的BV的制冷剂组合物可以为17重量% R32/17.5重量% R125/69.5重量% R1234yf。

[0126] 矩阵600示出产生类似于R404A的容量(从90%至110%)的组合物的范围。有效范围再次以GWP=1500在顶部界定。优选范围再次以GWP=750在顶部界定。

[0127] 应当理解,可以使用其它制冷剂来实现本文所列的所需性能。还应当理解,本文所述的方法可用于实现制冷剂组合物中的其它期望的性能。

[0128] 通常,制备具有所需一组性能的制冷剂组合物的方法可以包括确定所需的一组性质,并且在期望的一组性质中为每种性质选择至少一种制冷剂。被选择以呈现所需性质的制冷剂的性能值优于组合物中其它制冷剂所表现出的期望性能的特性值。该方法还可以包括以合适的质量分数混合所选的制冷剂,使得所得的制冷剂组合物具有期望的一组性能。在一些实施例中,可以使矩阵表示响应于所选制冷剂中的质量分数变化的性质值变化的相关性。通过在矩阵中定义边界属性值,可以从矩阵中选择实现所需性质的合适的制冷剂组合物范围。本文公开的方法可以提供使制冷剂满足例如不同设计要求的灵活性。

[0129] 下表2中列出了本文公开的制冷剂组合物的示例性实施例。

[0130] 表2

组分 (重量%)	GWP	BV
50% R32/50% R125	1924	n/a
100% R32	~677	6.7
R32/R125/R1234yf (74.0%/5.5%/20.5%)	~677 (e.g. 675)	3.4
[0131] R32/R125/R1234yf (69.0%/6.5%/25.5%)	~677 (e.g. 673)	3.1
R32/R125/R1234yf (67.0%/7.0%/26.0%)	~677	3.0
R32/R125/R1234yf (64.0%/7.5%/28.5%)	~677 (e.g. 671)	2.8
R32/R125/R1234yf (62.0%/10.5%/27.5%)	~750 (e.g. 753)	2.6
[0132] R32/R125/R1234yf (20.0%/17.5%/62.5%)	~677 (e.g. 674)	1.3
R32/R125/R1234yf (18.0%/20.0%/62.0%)	~750 (e.g. 756)	1.1

[0133] 表2示出了各制冷剂组合物的GWP和BV的模拟结果。如表2所示,在某些应用中,制冷剂组合物R32/R125 (50重量%/50重量%) 具有1924的GWP,其在一些应用中为制冷剂R410A,并且可与其他制冷剂共混物进行比较以进行潜在的更换。

[0134] R32/R125/R1234yf (74.0重量%/5.5重量%/20.5重量%)、R32/R125/R1234yf (69.0重量%/6.5重量%/25.5重量%)、R32/R125/R1234yf (64.0重量%/7.5重量%/28.5重量%) 和R32/R125/R1234yf (20.0重量%/17.5重量%/62.5重量%) 的制冷剂组合物可以具有与100重量%R32相似的GWP (例如677),但与100重量%R32相比BV显著降低 (低可燃性) (例如6.7)。R32/R125/R1234yf (62.0重量%/10.5重量%/27.5重量%) 和R32/R125/

R1234yf (18.0重量%/20.0重量%/62.0重量%)的制冷剂组合物与100%重量的R32相比可能具有稍高的GWP(例如750),但具有较低的BV(例如<1cm/s)。在某些应用中,制冷剂组合物R32/R125/R1234yf (74.0重量%/5.5重量%/20.5重量%)可用于代替R410A。更优选的是,制冷剂组合物R32/R125/R1234yf (69.0重量%/6.5重量%/25.5重量%)在某些应用中可用于替代R410A,因为例如制冷剂组合物的容量可能类似于R410A。甚至更优选的是,任何一种或多种制冷剂组合物R32/R125/R1234yf (67.0%/7.0%/26.0%)或R32/R125/R1234yf (64.0重量%/7.5重量%/28.5重量%)或R32/R125/R1234yf (62.0重量%/10.5重量%/27.5重量%)在一些应用中可用于取代的R410A。可以使用制冷剂组合物R32/R125/R1234yf (20.0重量%/17.5重量%/62.5重量%)或R32/R125/R1234yf (18.0重量%/20.0重量%/62.0重量%)代替部分R22、R407C或R404A,因为例如制冷剂组合物的容量可以类似于R22、R407C或R404A。

[0135] 本文的某些制冷剂组合物是非共沸组合物。非共沸组合物可以具有优于共沸组合物或接近共沸组合物的某些优点。非共沸组合物是两种或更多种作为混合物而不是单一物质的混合物。表征非共沸组合物的一种方法是通过液体的部分蒸发或蒸馏产生的蒸气具有与其蒸发或蒸馏的液体基本上不同的组成,即混合物蒸馏/回流具有显著的组成变化。表征非共沸组合物的另一种方式是组合物在特定温度下的起泡蒸汽压力和露点蒸汽压力基本上不同。这里,如果例如通过蒸发或沸腾除去组合物的50重量%之后,原始组合物与去除原始组合物的50重量%之后剩余的组合物之间的蒸汽压差大于约10%,组合物是非共沸的。

[0136] 制冷剂组合物可以通过任何方便的方法制备以组合所需量的单独组分。优选的方法是称量所需的组分量,然后将组分组合在合适的容器中。如果需要,可以使用搅拌。

[0137] 制备制冷剂组合物的替代方法可以是制备制冷剂共混组合物的方法,其中制冷剂共混组合物包括本文公开的组合物。该方法可以包括(i)从至少一个制冷剂容器回收一定体积的制冷剂组合物的一种或多种组分,(ii)充分除去杂质以使所述一种或多种回收组分可再利用,(iii)以及任选地将所有或部分所述回收的一定体积的组分与至少一种额外的制冷剂组合物或组分混合。

[0138] 制冷剂容器可以是其中存储有用于制冷装置、空调装置或热泵装置中的制冷剂共混物组合物的任何容器。制冷剂容器可以是使用制冷剂共混物的制冷装置、空调装置或热泵装置。此外,制冷剂容器可以是用于收集回收的制冷剂共混物组分的储存容器,包括但不限于加压气瓶。

[0139] 残留的制冷剂是指可以通过已知用于输送制冷剂共混物或制冷剂共混物组分的任何方法,其可以从制冷剂容器中移出任何量的制冷剂共混物或制冷剂共混物组分。

[0140] 杂质可以是由于在制冷装置、空调装置或热泵装置中使用而存在于制冷剂共混物或制冷剂共混物组分中的任何组分。这些杂质包括但不限于制冷润滑剂,包括但不限于金属、金属盐或可能从制冷装置、空调装置或热泵装置出来的弹性体颗粒的颗粒,以及任何其它不利地影响制冷剂共混物组合物的性能的污染物。

[0141] 这样的杂质可以被充分去除以允许制冷剂共混物或制冷剂共混物组分的再利用,而不会对使用制冷剂共混物或制冷剂共混物组分的性能或设备产生不利影响。

[0142] 可能需要向剩余制冷剂共混物或制冷剂共混物组分提供附加的制冷剂共混物或制冷剂共混物组分,以便产生满足给定产品所需规格的组合物。例如,如果制冷剂共混物具

有特定重量百分比范围的三种组分,则可能需要加入给定量的一种或多种组分以将组合物恢复到规定范围内。

[0143] 本文的制冷剂组合物可具有低的臭氧消耗潜力和低的全球变暖潜能值(GWP)。此外,制冷剂组合物可具有小于目前使用的许多氢氟烃制冷剂的全球变暖潜能。本文所述的实施例的一个方面是提供具有小于1000的全球变暖潜能的制冷剂。本文的实施例的另一方面是通过向制冷剂组合物中加入氟烯烃来减少制冷剂混合物的净GWP。

[0144] 应当注意,其它组分,例如润滑剂或另一种制冷剂可以如本文所述加入到制冷剂组合物中。如本文所述的制冷剂组合物还可以包括杂质。

[0145] 制冷剂组合物还可以包含润滑剂。润滑剂可以是适合于与制冷、空调或热泵装置一起使用的润滑剂。润滑剂包括那些常规用于利用氯氟烃制冷剂的压缩制冷装置中的润滑剂。这些润滑剂及其性能在1990年ASHRAE手册“制冷系统和应用”第8章中讨论,题为“制冷系统中的润滑剂(Lubricants in Refrigeration Systems)”,第8.1至8.21页。润滑剂可以包括在压缩制冷润滑领域中通常被称为“矿物油”的那些。矿物油可以包括链烷烃(即直链和支链碳链、饱和烃),环烷烃(即环状链烷烃)和芳烃(即含有一个或多个以交替双键为特征的环的不饱和烃环)。润滑剂可以包括在压缩制冷润滑领域中通常被称为“合成油”的那些。合成油可包括烷基芳基(即直链和支链烷基烷基苯)、合成链烷烃和环烷烃以及聚(α -烯烃)。代表性的常规润滑剂可以包括市售的BVM 100N(由BVA石油出售的石蜡矿物油),**Suniso®** 3GS和**Suniso®** 5GS(康普顿(Crompton)公司出售的环烷烃矿物质)、**Sontex®** 372LT(斯达特(Pennzoil)公司出售的环烷烃矿物油)、**Calumet®**R0-30(卡鲁梅润滑(Calumet Lubricants)公司出售的环烷矿物油)、**Zerol®**75、**Zerol®**150和**Zerol®**500(由瑞孚商业(Shrieve Chemicals)公司出售的直链烷基苯)和HAB 22(日本石油(Nippon Oil)出售的支链烷基苯)。

[0146] 润滑剂可以包括已被设计用于氢氟烃制冷剂并且可以在压缩制冷、空调或热泵装置的操作条件下与本文所述的制冷剂组合物混合的润滑剂。这种润滑剂及其性能在“合成润滑剂和高性能流体(Synthetic Lubricants and High-Performance Fluids)”,RL Shubkin,Marcel Dekker,1993版中被讨论。这种润滑剂包括但不限于多元醇酯(POE),如**Castrol®**100(嘉实多(**Castrol®**),英国)、如来自陶氏(Dow)(陶氏化学(Dow Chemical),密歇根州,米德兰(Midland,Mich))的RL-488A的聚亚烷基二醇(PAG),以及聚乙烯醚(PVE)。这些润滑剂容易从各种商业来源获得。

[0147] 润滑剂可以通过考虑给定的压缩机的要求和润滑剂暴露的环境来选择。在一些实施例中,润滑剂在40°C可具有至少约5cs(厘司(centistokes))的运动粘度。

[0148] 可以根据需要任选地将常用的制冷系统添加剂加入到制冷剂组合物中,以增强润滑性和系统稳定性。这些添加剂在制冷压缩机润滑领域中通常是已知的,并且包括抗磨剂、极压润滑剂、腐蚀和氧化抑制剂、金属表面钝化剂、自由基清除剂、发泡和消泡剂控制剂、泄漏检测剂等。通常,相对于整个润滑剂组合物仅存在少量这些添加剂。它们通常以每种添加剂的约0.1%至高达约3%的浓度使用。这些添加剂是根据个别系统要求进行选择的。这些添加剂的一些典型实例可包括但不限于润滑增强添加剂,例如磷酸和硫代磷酸酯的烷基或芳基酯。另外,本发明的组合物中可以使用二烷基二硫代磷酸金属盐(例如二烷基二硫代磷

酸锌或ZDDP,路博润(Lubrizol)1375)和该化学家族的其它成员。其他抗磨添加剂包括天然产物油和不对称的多羟基润滑添加剂,如Synergol TMS(国际润滑剂)。类似地,可以使用稳定剂如抗氧化剂、自由基清除剂和除水剂。该类别的化合物可包括但不限于丁基化羟基甲苯(BHT)和环氧化物。

[0149] 制冷剂组合物可以进一步包括一种或多种选自包括氢氟烃(HFC)、氖代烃、氖代氢氟烃、全氟化碳、氟醚、溴化化合物、碘化合物、醇、醛、酮、一氧化二氮(N₂O)及其组合的示踪剂。按照预先确定的量将示踪剂化合物加入到制冷剂组合物中,以便检测组合物的任何稀释、污染或其他改变,如美国专利7,641,809所述,其全部内容通过引用并入本文。可以使用单一示踪剂化合物与制冷剂组合物中的制冷/加热流体或多个示踪剂化合物的组合可以以任何比例组合以用作示踪剂共混物。示踪剂共混物可以含有来自相同类别化合物的多种示踪剂化合物和来自不同类别化合物的多种示踪剂化合物。例如,示踪剂混合物可以含有两种或更多种氖代氢氟烃,或一种氖代氢氟烃与一种或多种全氟化碳的组合。

[0150] 制冷剂组合物还可以包括紫外线(UV)染料和任选的增溶剂。UV染料是通过允许在泄漏点或制冷、空调或热泵设备附近观察组合物中染料的荧光来检测组合物泄漏的有用组分。可以在紫外线下观察染料的荧光。可能需要增溶剂,因为这些UV染料在某些组合物中的溶解性差。

[0151] “紫外线”染料是指吸收电磁光谱的紫外线或“近”紫外线区域的光的紫外线荧光组合物。可以检测由UV荧光染料在通过发射10nm至750nm波长的辐射的UV光照射下产生的荧光。因此,如果含有这种紫外线荧光染料的组合物从制冷空调或热泵装置中的给定点泄漏,则可以在泄漏点检测荧光。这样的紫外线荧光染料包括但不限于萘二甲酰亚胺、茈、香豆素、葱、菲葱、咕吨、噻吨、萘并咕吨、荧光素及其衍生物或组合。

[0152] 增溶剂可以包括选自烃、烃醚、二甲醚、聚氧亚烷基二醇醚、酰胺、腈、酮、氯代烃、酯、内酯、芳基醚、氟代醚和1,1,1-三氟烷烃的至少一种化合物。聚氧亚烷基二醇醚、酰胺、腈、酮、氯代烃、酯、内酯、芳基醚、氟代醚和1,1,1-三氟烷烃增溶剂在本文中定义为与常规制冷润滑剂一起使用的相容剂。

[0153] 烃增溶剂可以包括包含直链、支链或环烷烃的烃或含有五个或更少碳原子和仅仅是烃而没有官能团的链烯烃。代表性的烃增溶剂包括丙烷、丙烯、环丙烷、正丁烷、异丁烷、2-甲基丁烷和正戊烷。应当理解,如果组合物含有烃,则增溶剂可以不是相同的烃。氢碳醚增溶剂可以包括只含有碳、氢和氧的醚,例如二甲醚(DME)。

[0154] 增稠剂可以作为单一化合物存在,或者可以多于一种增溶剂的混合物存在。增溶剂的混合物可以含有来自相同类别化合物的两种增溶剂,例如两种内酯,或来自两种不同类别的增溶剂,例如内酯和聚氧亚烷基二醇醚。

[0155] 诸如酮的助溶剂可能具有令人不快的气味,其可通过加入气味掩蔽剂或香料来掩蔽。气味掩蔽剂或香料的典型实例可包括所有可商购的常绿、新鲜柠檬、樱桃、肉桂、薄荷、花香或橙皮、以及d-柠檬烯和蒎烯。基于气味掩蔽剂和增溶剂的总重量,这种气味掩蔽剂的使用浓度可以为约0.001%至高达约15%。

[0156] 蒸气压缩式制冷、空调或热泵系统包括蒸发器、压缩机、冷凝器和膨胀装置。蒸汽压缩循环在多个步骤中重复使用制冷剂,在一个步骤中产生冷却效果,并在不同的步骤中产生加热效果。该循环可以简单地描述如下。液体制冷剂通过膨胀装置进入蒸发器,并且液

体制冷剂在低温下在蒸发器中沸腾以形成气体并产生冷却。低压气体进入压缩机,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,在该冷凝器中制冷剂冷凝并将其热量排放到环境中。制冷剂返回膨胀装置,通过该装置,液体从冷凝器的高压水平膨胀到蒸发器中的低压水平,从而重复该循环。

[0157] 本文公开的实施例提供了包含如本文所述的制冷剂组合物的制冷、空调或热泵装置。在一些实施例中,制冷或空调装置可以是移动装置。如本文所使用的,移动制冷装置或移动空调装置是指结合到道路、铁路、海运或空运的运输单元中的任何制冷或空调装置。此外,旨在提供用于独立于任何搬运载体(称为“联运”)系统的制冷或空调装置也可以实施本文所述的组合物和方法。这种多式联运系统包括“集装箱”(海运/陆上运输)以及“可拆卸的车体(swap bodies)”(公路和铁路运输)。本文所述的组合物和方法可用于诸如汽车空调装置或冷藏道路运输装置的公路运输制冷或空调设备。

[0158] 本文公开的制冷剂组合物和方法也可用于固定式空调和热泵,例如,冷水机组、高温热泵、住宅和轻型商业和商业空调系统。在固定制冷应用中,制冷剂组合物可用于诸如家用冰箱、制冰机、步入式和达到式冷却器和冷冻机以及超市系统的设备中。

[0159] 本文所述的组合物和方法进一步涉及传热流体组合物的用途。该方法包括将制冷剂组合物从热源运送至散热器。传热流体用于通过辐射、传导或对流将热量从一个空间、位置、物体或主体传递、移动或移除到不同的空间、位置、物体或主体。通过提供用于从远程制冷(或加热)系统进行冷却(或加热)的热传递,传热流体可以用作二次冷却剂。在一些系统中,传热流体可以在整个转移过程中保持恒定状态(即不蒸发或冷凝)。或者,蒸发冷却过程也可以使用传热流体。

[0160] 热源可以被定义为期望传送、转移或移除热量的任何空间、位置、物体或主体。热源的实例可以是需要制冷或冷却的空间(开放或封闭),例如超市中的冰箱或冷冻箱,需要空调的建筑空间或需要空调的汽车的乘客舱。散热器可以被定义为能够吸收热量的任何空间、位置、物体或主体。蒸气压缩制冷系统是这种散热器的一个示例。

[0161] 美国专利7,914,698的全部内容通过引用并入本文。

[0162] 组合物和方法可以应用于HVAC系统的各种设备和控制,包括例如包括电动机及其各种压缩机类型的冷却器、电子冷却、轴承、空气处理器、清洗器、蒸发器和冷凝器以及其中的流体管理。组合物和方法可以在其改装和维修中以及在可燃性检测和预防中应用于这种设备,包括传感器和通风方法以降低易燃混合物的概率。

[0163] 以下各美国专利和美国专利申请公开说明和描述了这种设备、控制以及可以使用本文的组合物和方法的类似设备等,并且通过引用整体并入本文:US20110100051A1, US8613555B2, US20140360210A1, US20150260441A1, US7421855B2, US8011196B2, US8627680B2, US7856834B2, US4223537A, US4220011A, US20150034284A1, US20150276282A1, US8132420B2, US9032754B2, US9032753B2, US20140224460A1, US20130075069A1, US20150192371A1, US20150276287A1, US20130283832A1, US20130283830A1, US20140223936A1, US20140102665A1, US20150030490A1, US20150030489A1, US9022760B2, US8875530B2, US8454334B2, US7819644B2, US20150093273A1, US20150037186A1, US20150037192A1, US20150037184A1, US7556482B2, US20150247658A1, US20110146317A。

[0164] 方面

[0165] 1. 一种制冷剂组合物, 包括:

[0166] 一定量的R125制冷剂;

[0167] 一定量的R32制冷剂;

[0168] 一定量的R1234yf制冷剂;

[0169] 所述R32制冷剂具有高于R125制冷剂的可燃性, 所述R1234yf制冷剂具有高于R125制冷剂的可燃性;

[0170] 其中, 所述R125制冷剂的所述一定量为5.5%wt、6.5%wt、7.0%wt、7.5%wt、10.5%wt、17.5%wt、或20%wt。

[0171] 2. 根据方面1所述的组合物, 当所述R125制冷剂的一定量为5.5%wt时, 所述R32制冷剂的所述一定量为74.0%wt, 所述R1234yf制冷剂的所述一定量为20.5%wt。

[0172] 3. 根据方面1所述的组合物, 当所述R125制冷剂的一定量为6.5%wt时, 所述R32制冷剂的所述一定量为69.0%wt, 所述R1234yf制冷剂的所述一定量为25.5%wt。

[0173] 4. 根据方面1所述的组合物, 当所述R125制冷剂的一定量为7.0%wt时, 所述R32制冷剂的所述一定量为67.0%wt, 所述R1234yf制冷剂的所述一定量为26.0%wt。

[0174] 5. 根据方面1所述的组合物, 当所述R125制冷剂的一定量为7.5%wt时, 所述R32制冷剂的所述一定量为64.0%wt, 所述R1234yf制冷剂的所述一定量为28.5%wt。

[0175] 6. 根据方面1所述的组合物, 当所述R125制冷剂的一定量为10.5%wt时, 所述R32制冷剂的所述一定量为62.0%wt, 所述R1234yf制冷剂的所述一定量为27.5%wt。

[0176] 7. 根据方面1所述的组合物, 当所述R125制冷剂的一定量为17.5%wt时, 所述R32制冷剂的所述一定量为20.0%wt, 所述R1234yf制冷剂的所述一定量为62.5%wt。

[0177] 8. 根据方面1所述的组合物, 当所述R125制冷剂的一定量为20.0%wt时, 所述R32制冷剂的所述一定量为18.0%wt, 所述R1234yf制冷剂的所述一定量为62.0%wt。

[0178] 9. 一种制冷剂组合物, 包括:

[0179] 一定量的R125制冷剂;

[0180] 一定量的R32制冷剂;

[0181] 一定量的R1234yf制冷剂;

[0182] 所述R32制冷剂具有高于R125制冷剂的可燃性, 所述R1234yf制冷剂具有高于R125制冷剂的可燃性;

[0183] 其中, 所述R32制冷剂的所述一定量为64%wt至69%wt、62%wt、74.0%wt、20.0%wt、或18.0%wt;

[0184] 所述R125制冷剂的所述一定量为5.5%wt至7.5%wt、10.5%wt、17.5%wt、或20%wt;

[0185] 所述R1234yf制冷剂的所述一定量为25.5%wt至28.5%wt、20.5%wt、62.0%wt、或62.5%wt。

[0186] 10. 根据方面9所述的组合物, 所述R32制冷剂的一定量为64%wt至69%wt, 所述R125制冷剂的一定量为5.5%wt至7.5%wt, 所述R1234yf制冷剂的一定量为25.5%wt至28.5%wt。

[0187] 11. 一种在HVAC系统中降低制冷剂组合物的可燃性的方法, 所述方法包括:

- [0188] 向所述组合物中加入一定量的R32制冷剂；
- [0189] 向所述组合物中加入一定量的R1234yf制冷剂；
- [0190] 向所述组合物中加入一定量的R125制冷剂,其中,与所述R32制冷剂和R1234yf制冷剂相比,所述R125制冷剂的可燃性相对较低；
- [0191] 其中,
- [0192] 所述R125制冷剂的所述一定量为5.5%wt至7.5%wt,或10.5%wt,相应的所述R32制冷剂的所述一定量为64%wt至69%wt,以及相应的所述R1234yf制冷剂的所述一定量为25.5%wt至28.5%wt,或者所述R125制冷剂的所述一定量为17.5%wt或20.0%wt。
- [0193] 12.根据方面11所述的方法,所述R125制冷剂的所述一定量应使所述制冷剂组合物的全球变暖潜能值低于R32制冷剂的全球变暖潜能值。
- [0194] 13.根据方面11所述的方法,所述制冷剂组合物具有675的全球变暖潜能值或更低。
- [0195] 14.根据方面11所述的方法,所述R32制冷剂具有比所述R1234yf制冷剂相对更高的容量,具有比所述R125制冷剂相对更高的容量。
- [0196] 15.根据方面11所述的方法,与所述R32制冷剂和R125制冷剂相比,所述R1234yf制冷剂具有相对较低的全球变暖潜能值。
- [0197] 16.根据方面11所述的方法,还包括加入润滑剂,所述润滑剂包括POE、PVE、聚酯或其组合。
- [0198] 17.一种在HVAC系统中改造制冷剂组合物的方法,所述方法包括:
- [0199] 向可燃制冷剂加入一定量的R125制冷剂,其中所述可燃制冷剂组合物是R32制冷剂和R1234yf制冷剂的制冷剂混合物,使得所述组合物包含:
- [0200] 5.5%wt至7.5%wt或10.5%wt的R125制冷剂,69.0%wt至64.0%wt的R32制冷剂,以及25.5%wt至28.5%wt的R1234yf制冷剂,或者
- [0201] 17.5%wt或20%wt的R125制冷剂。
- [0202] 18.根据方面17所述的方法,还包括将HVAC系统的现有可燃制冷剂组合物替换为通过将一定量的R125制冷剂添加到所述可燃制冷剂组合物中而得到的组合物。
- [0203] 19.一种包括可操作制冷剂组合物的HVAC系统,所述制冷剂组合物包括R32制冷剂、R125制冷剂以及R1234yf制冷剂,其中
- [0204] 所述R125制冷剂的重量百分比范围为5.5至7.5,或10.5;
- [0205] 相对应的所述R32制冷剂的重量百分比范围为64.0至69.0;
- [0206] 相对应的所述R1234yf制冷剂的重量百分比范围为25.5至28.5,或者所述R125制冷剂的重量百分比范围为17.5或20。
- [0207] 20.一种从HVAC系统回收R410A制冷剂的方法,所述方法,包括:
- [0208] 从所述HVAC系统中清除现有的R410A制冷剂,和
- [0209] 将所述制冷剂组合物加入到所述HVAC系统中,所述制冷剂组合物包括R32制冷剂、R125制冷剂以及R1234yf制冷剂,其中
- [0210] 所述R125制冷剂的重量百分比范围为5.5至7.5,或10.5;
- [0211] 相对应的所述R32制冷剂的重量百分比范围为64.0至69.0;
- [0212] 相对应的所述R1234yf制冷剂的重量百分比范围为25.5至28.5,或者所述R125制

冷剂的重量百分比范围为17.5或20。

[0213] 21.一种制备制冷剂组合物的方法,所述方法包括:

[0214] 选择适量的R32制冷剂来解决降低所述制冷剂组合物的可燃性;

[0215] 选择适量的R1234yf制冷剂来解决所述制冷剂组合物降低全球变暖潜能值;

[0216] 选择适量的R125制冷剂来解决所述制冷剂组合物的容量;以及

[0217] 将所述适量的R32制冷剂、所述适量的R1234yf制冷剂以及所述适量的R125制冷剂混合,其中

[0218] 所述R125制冷剂的所述适量为所述制冷剂组合物的5.5%wt至7.5%wt,或10.5%wt,所述R32制冷剂的所述适量为所述制冷剂组合物的64.0%wt至69.0%wt,以及所述R1234yf制冷剂的所述适量为25.5%wt至28.5%wt,或

[0219] 所述R125制冷剂的所述适量为所述制冷剂组合物的17.5%wt或20%wt。

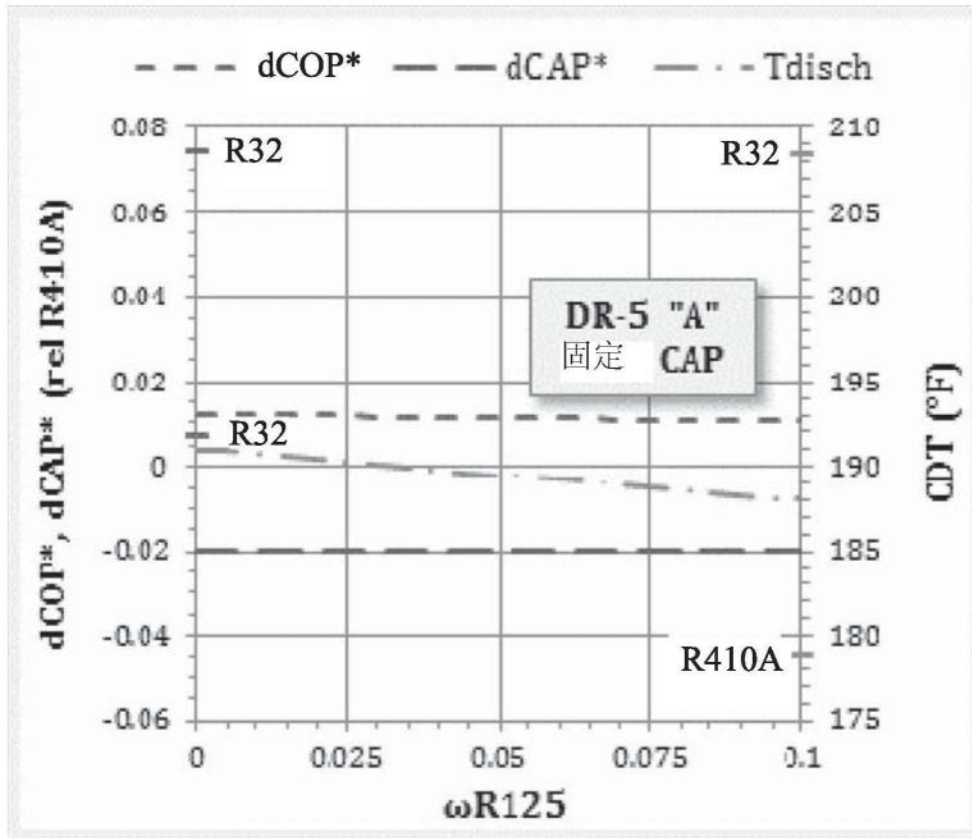


图1

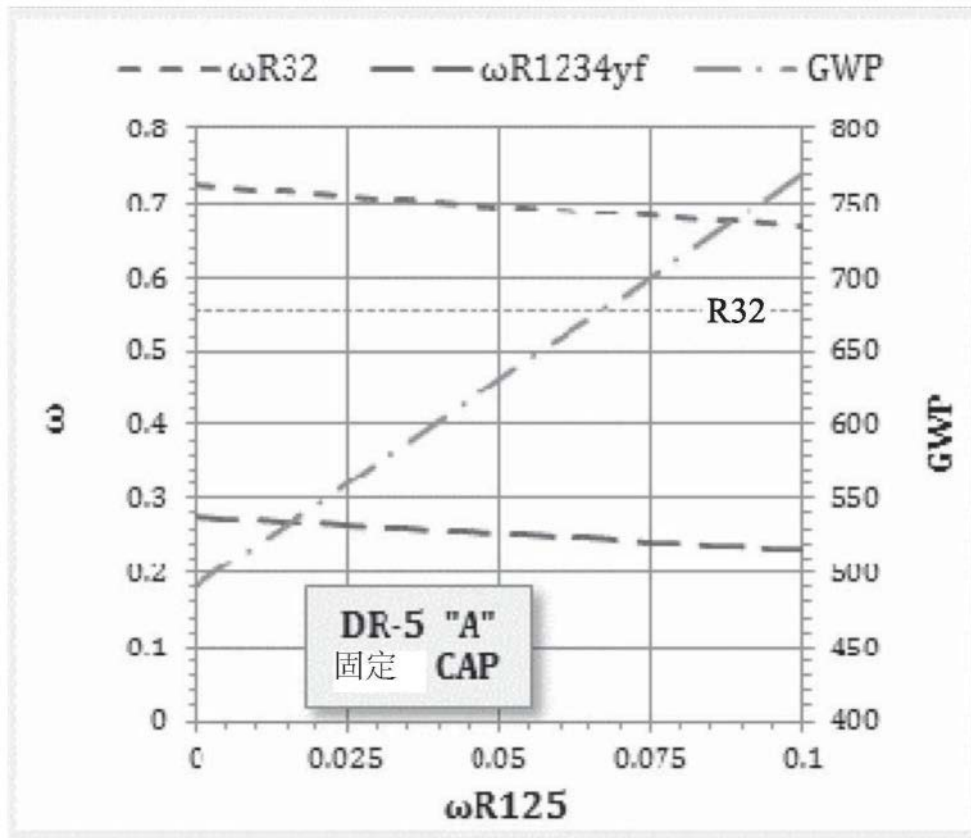


图2

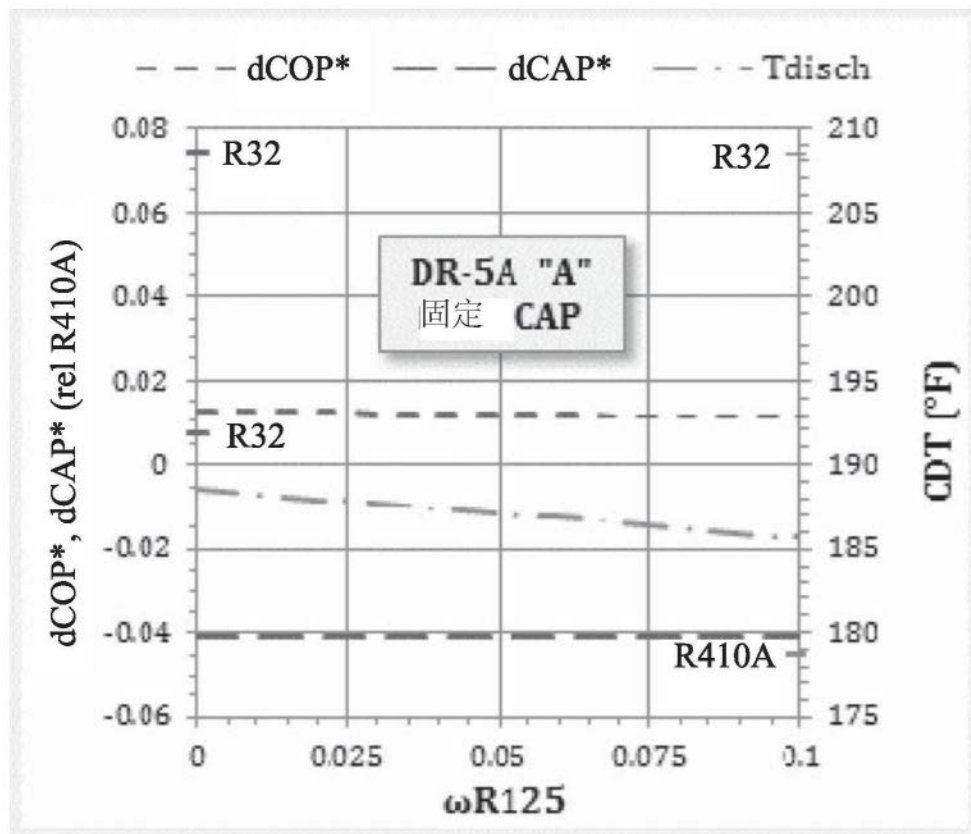


图3

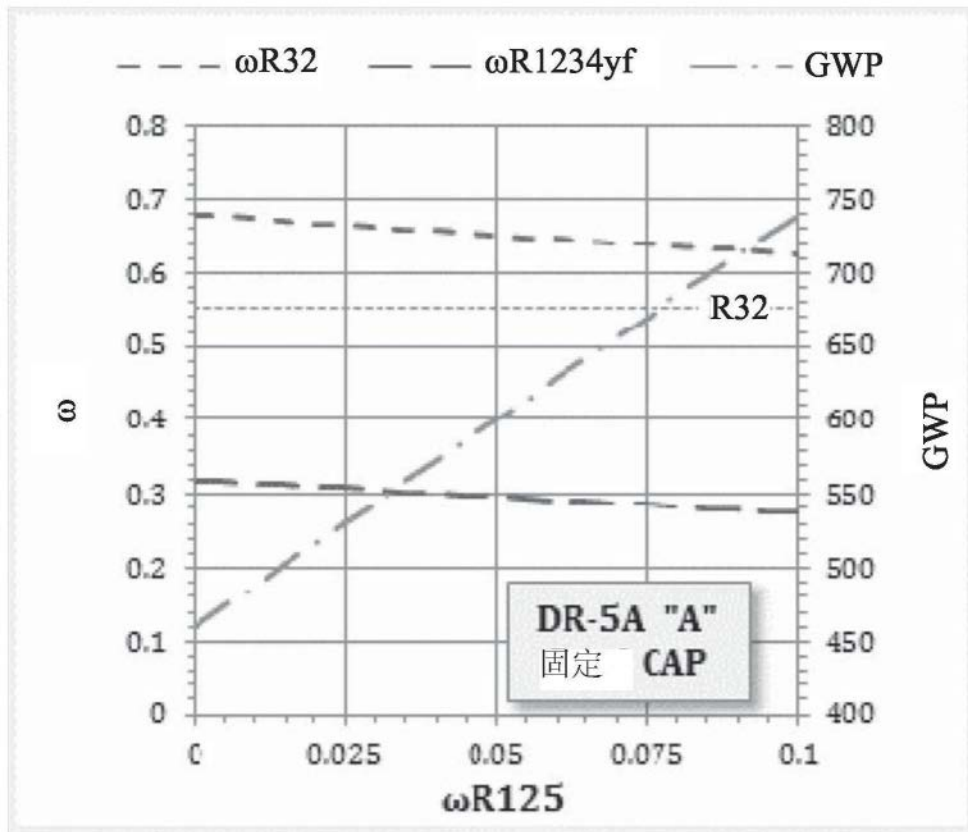


图4

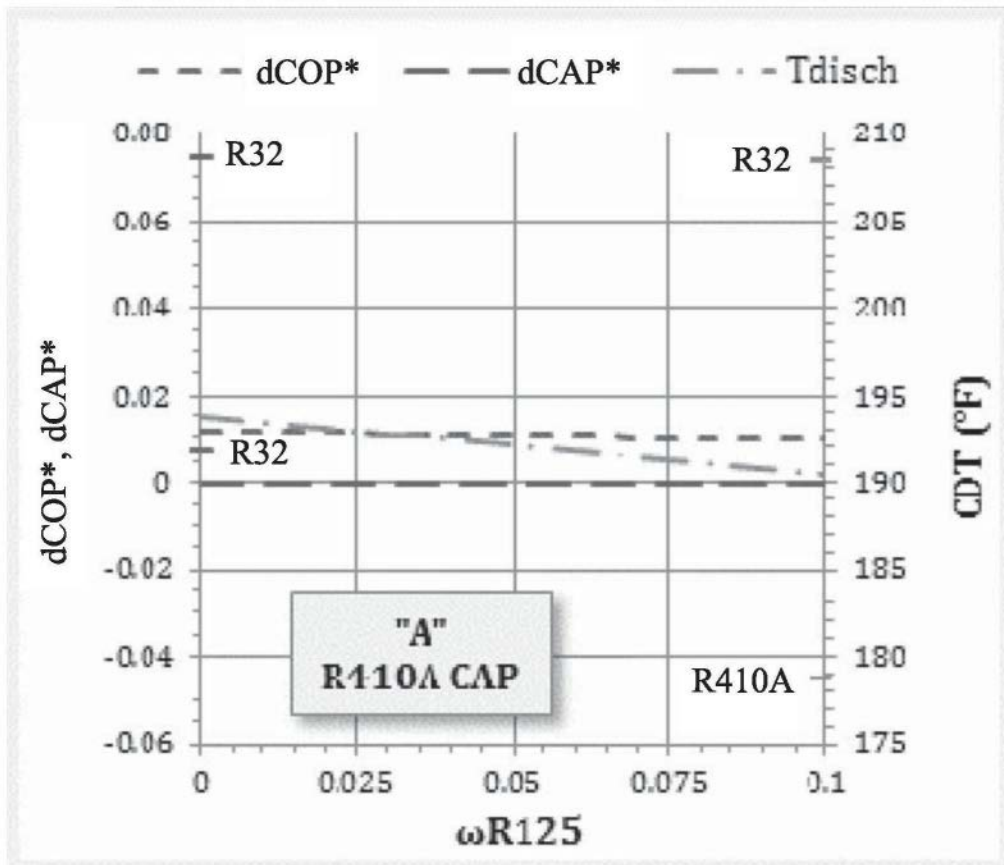


图5

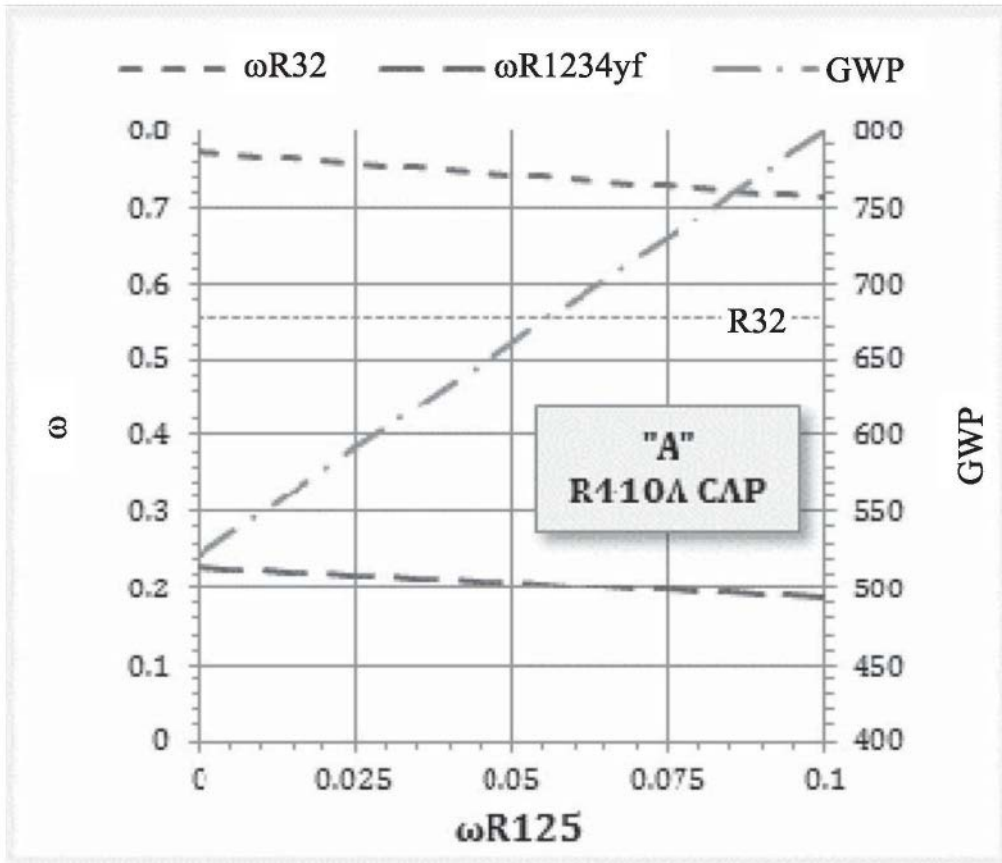


图6

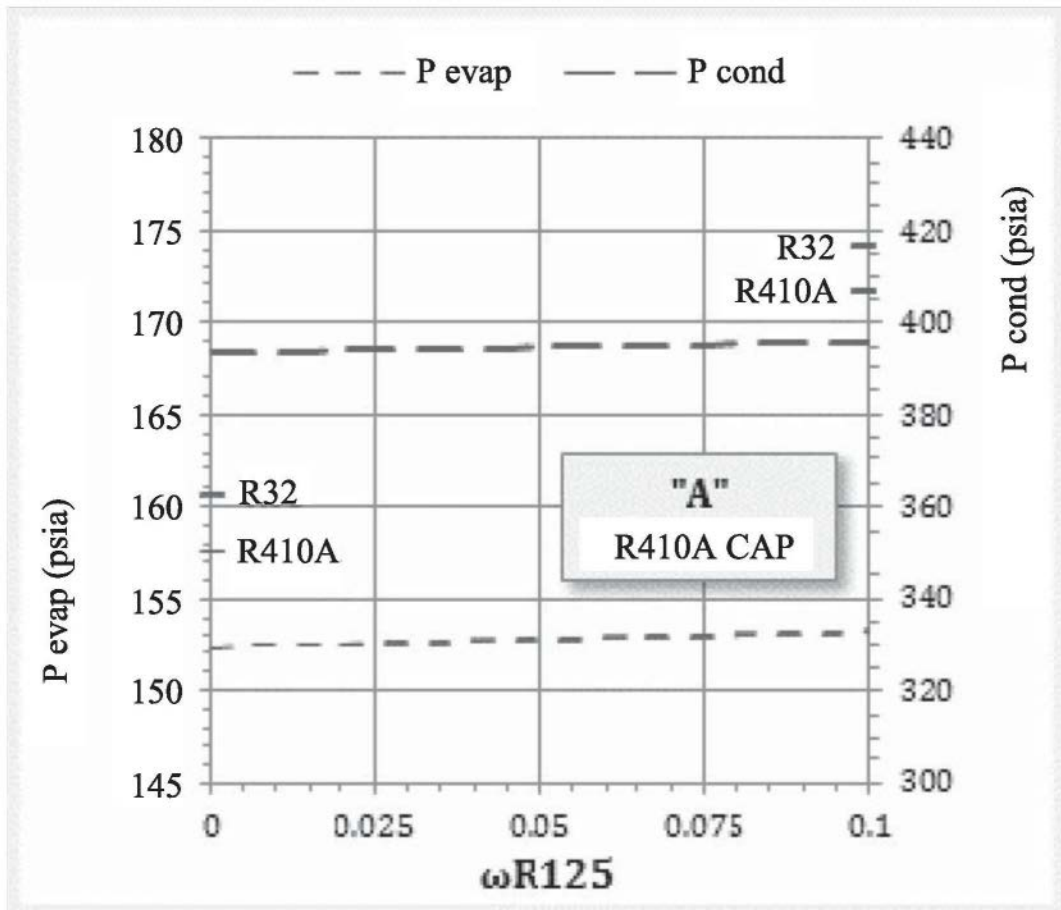


图7

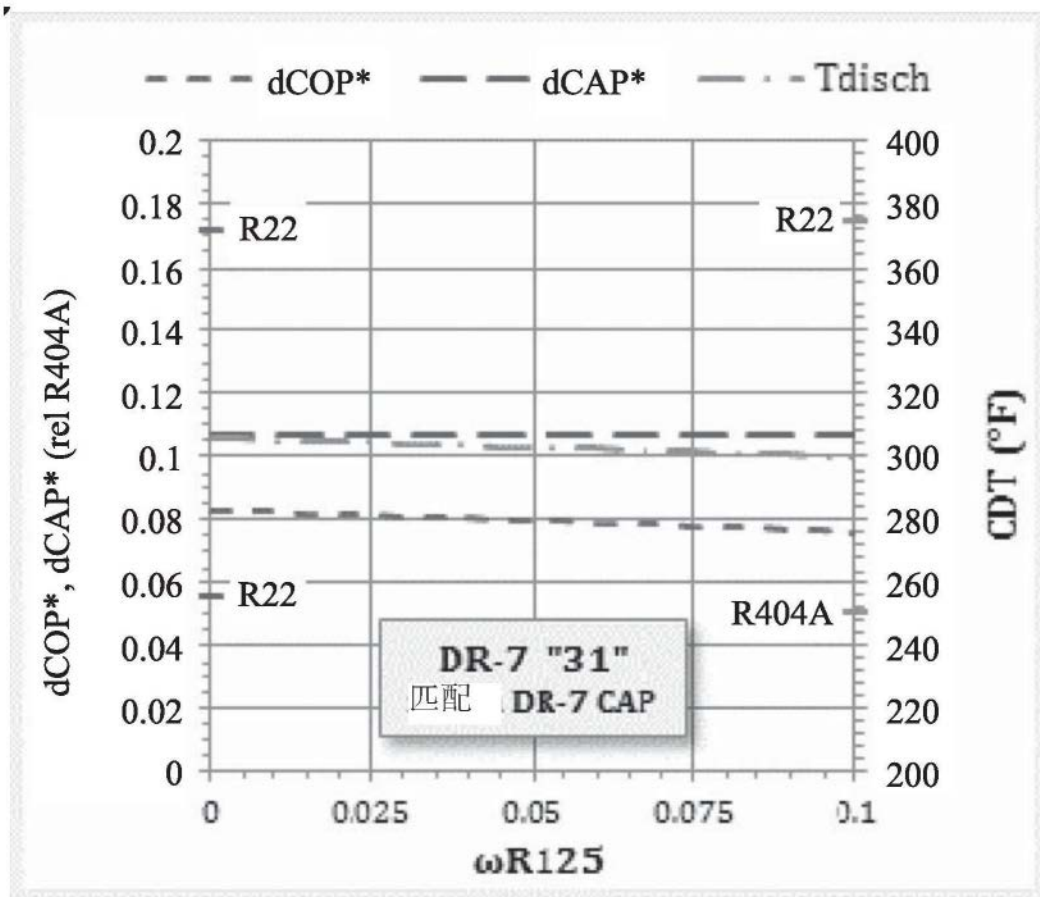


图8

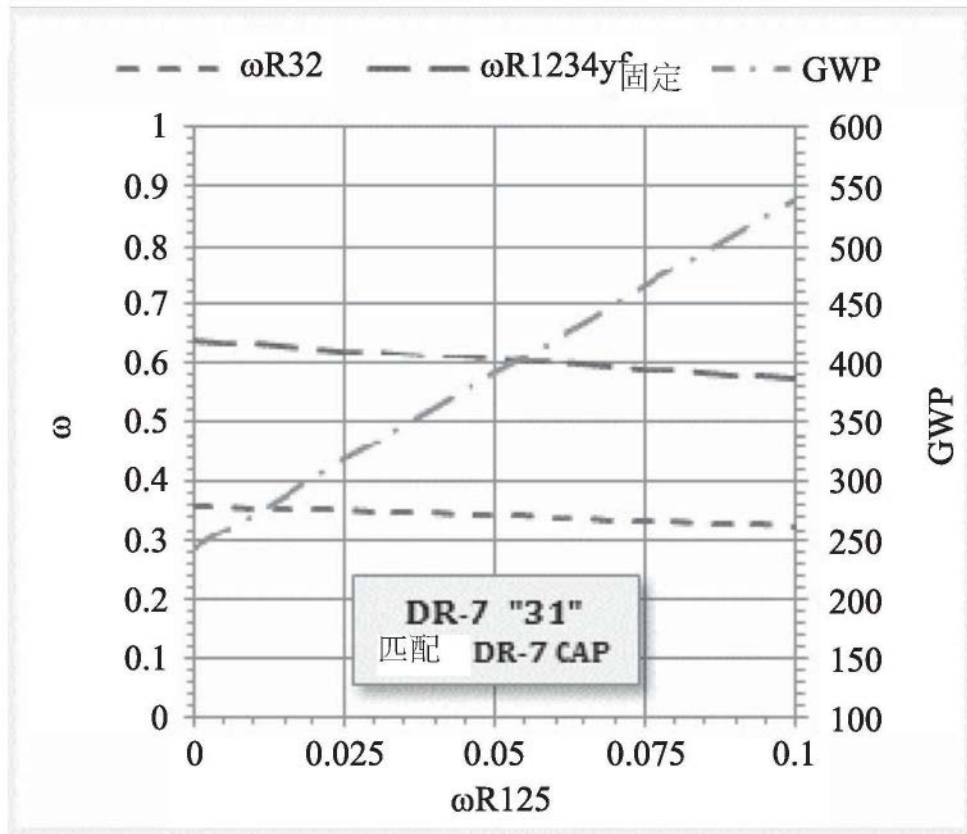


图9

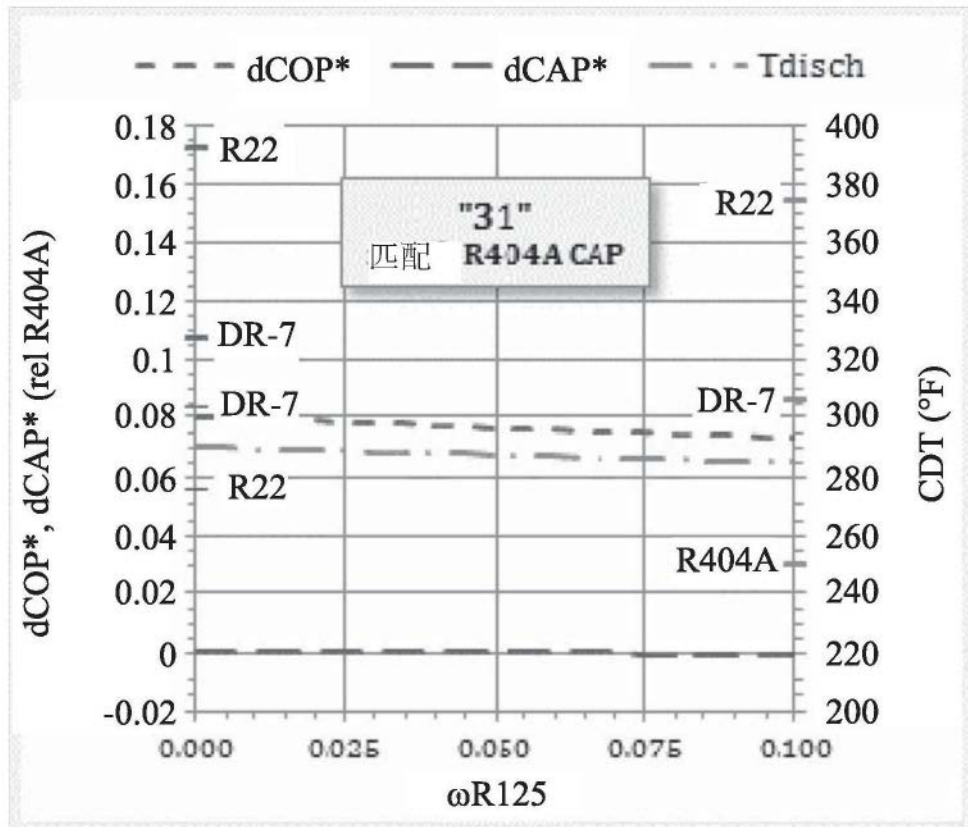


图10

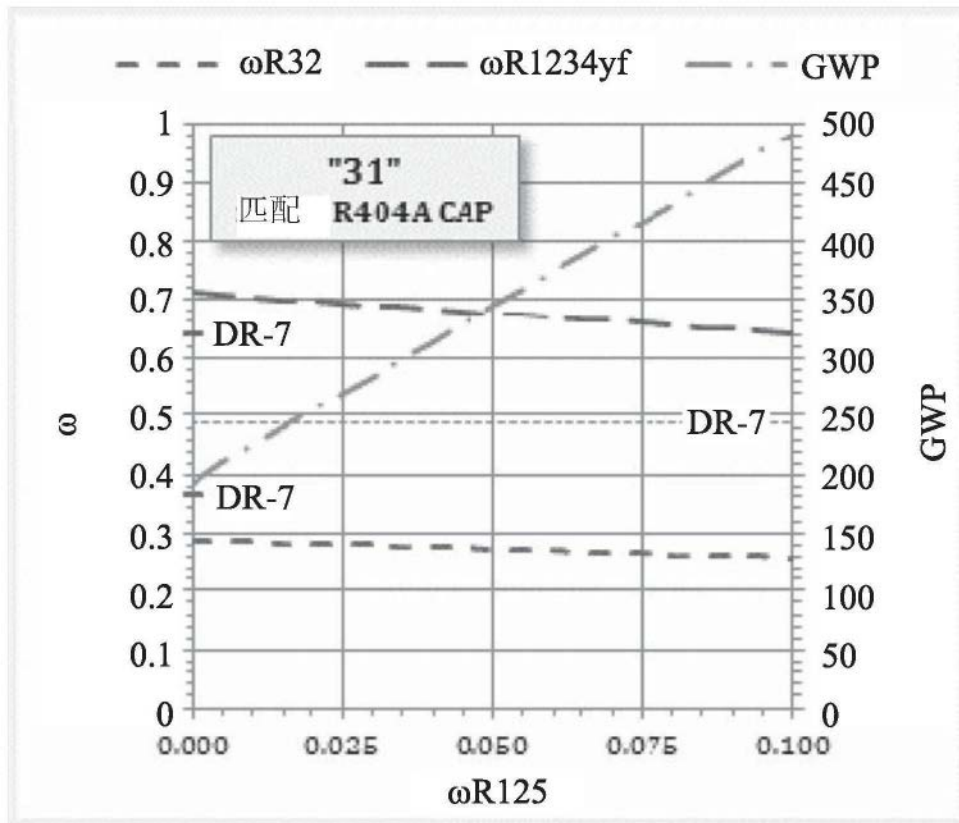


图11

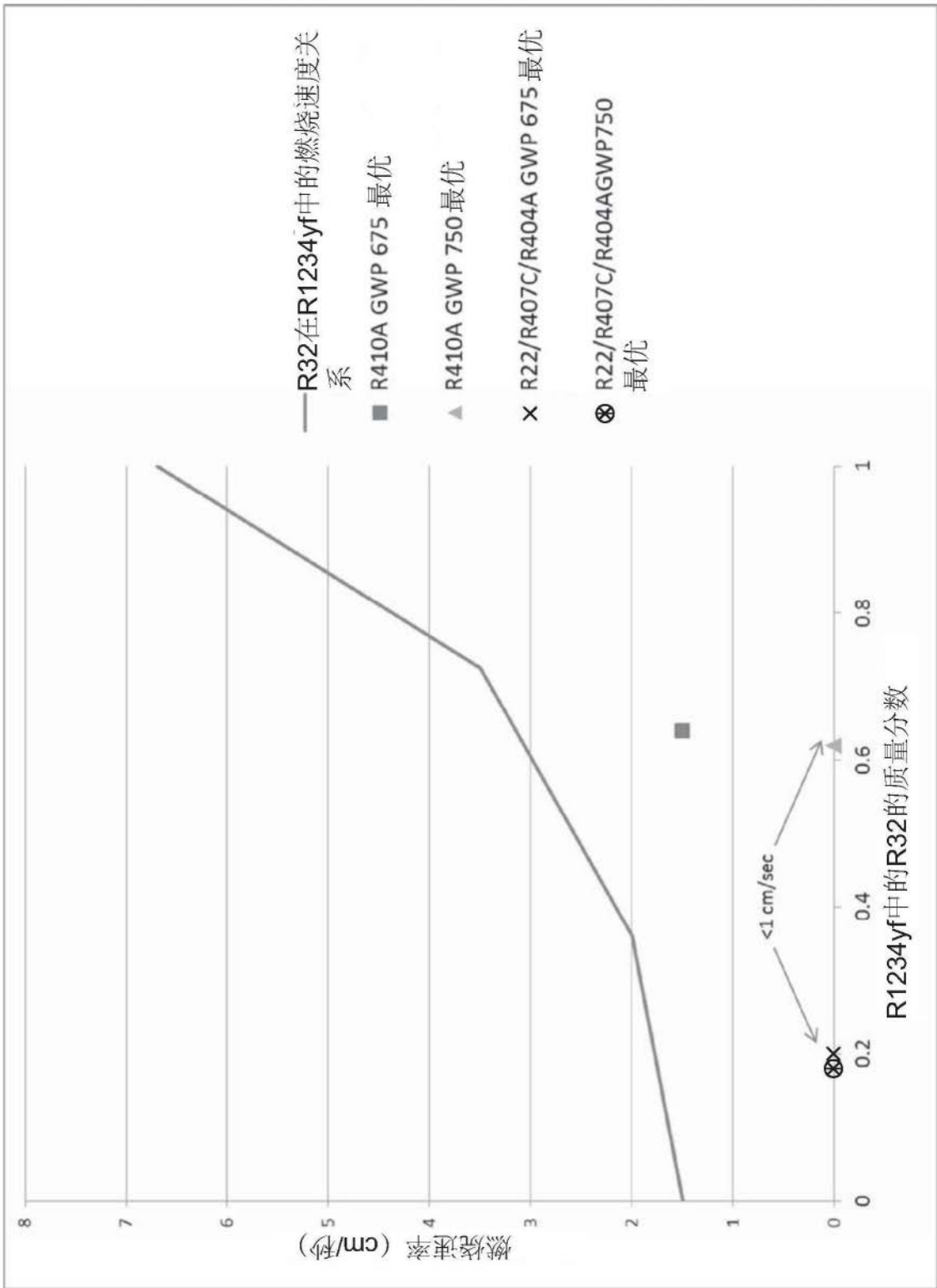


图12

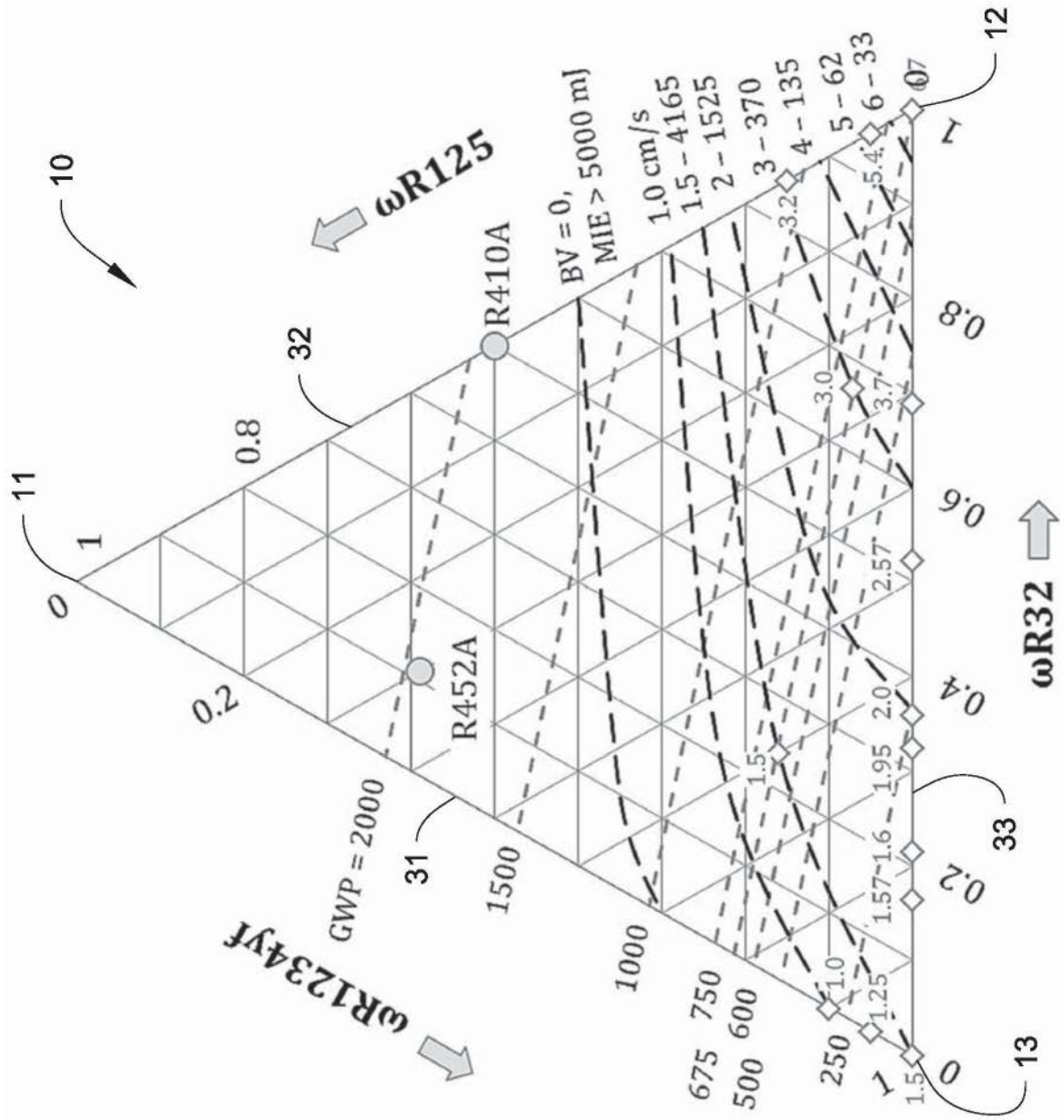


图13

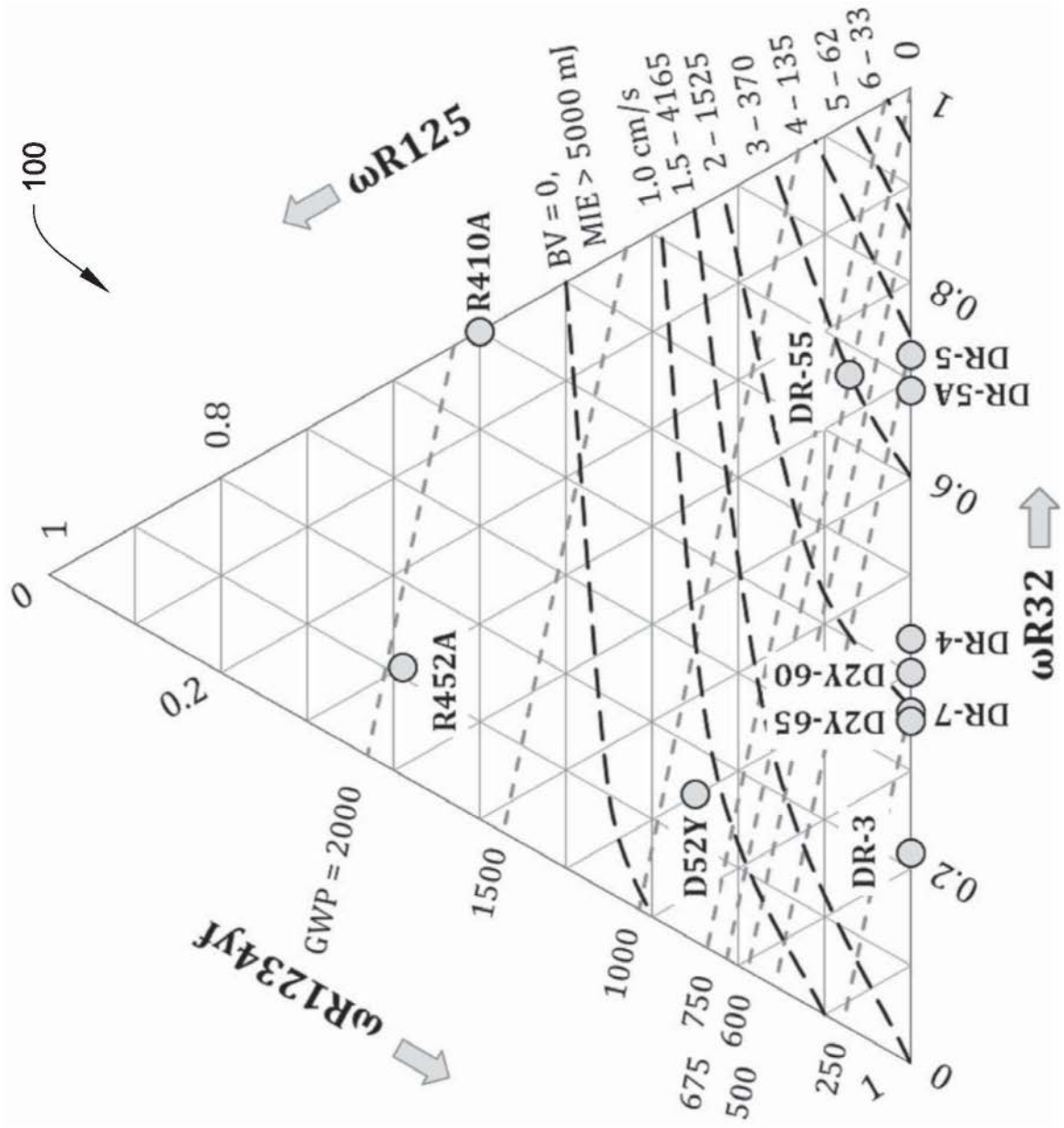


图14

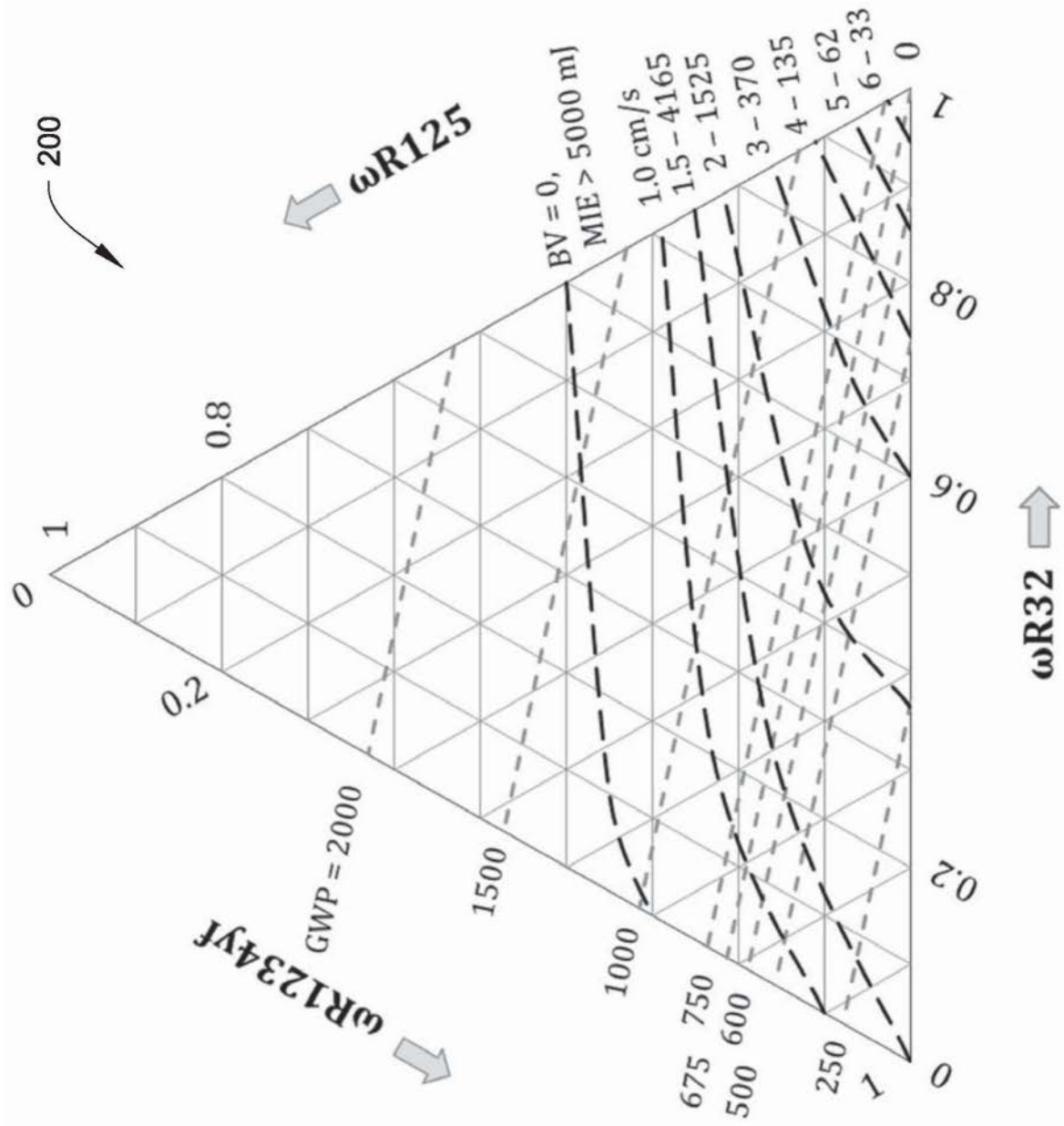


图15

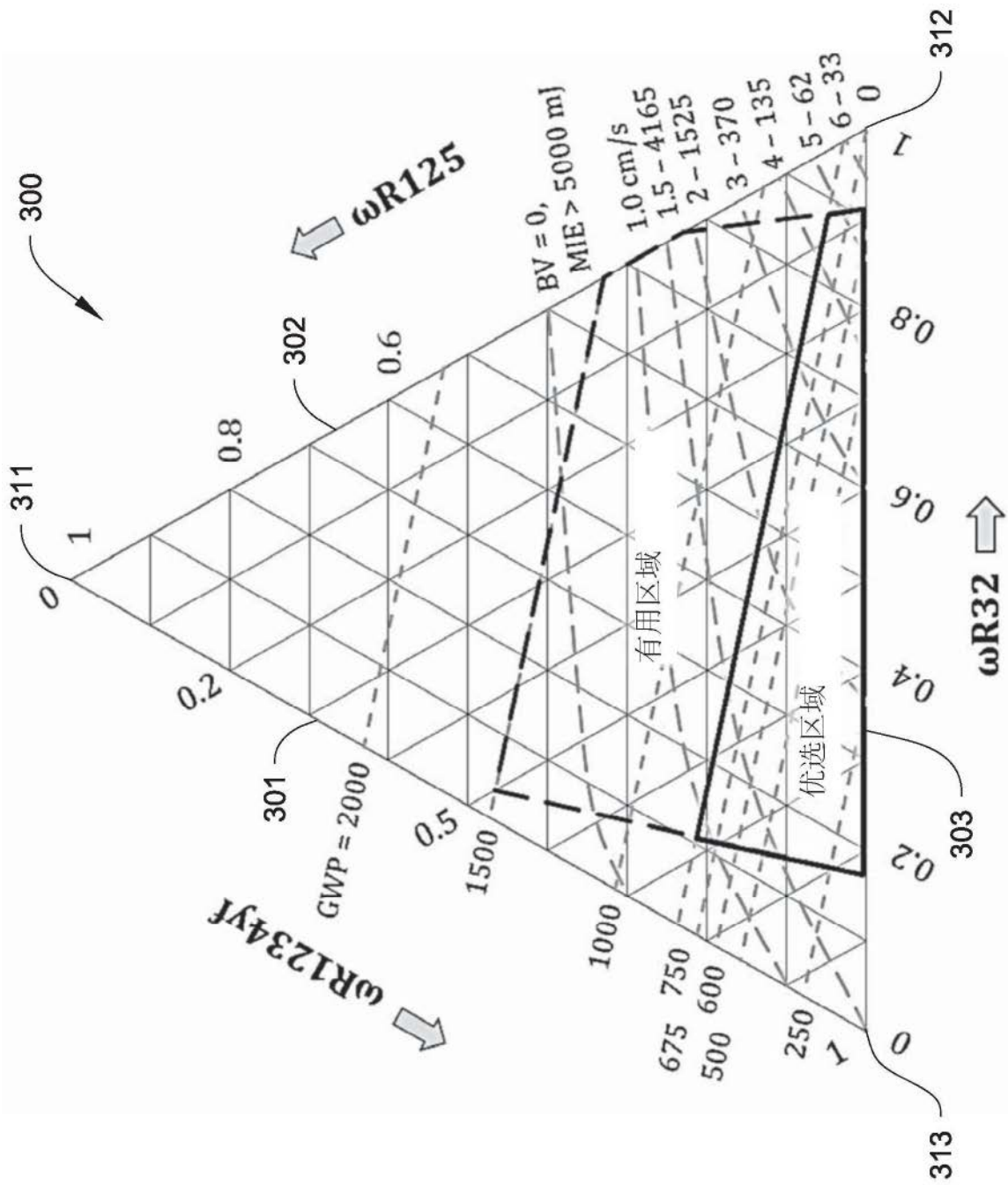


图16

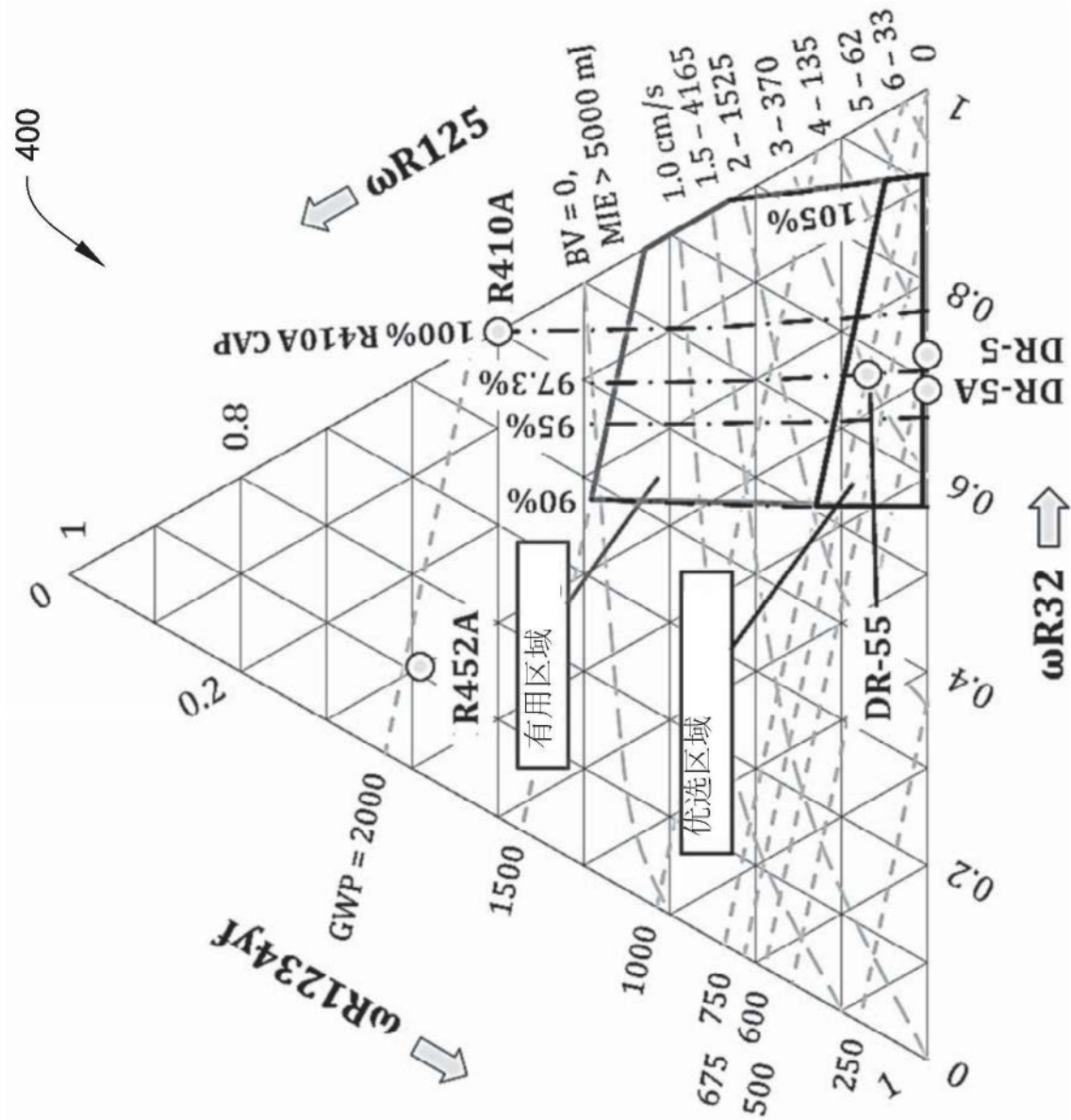


图17

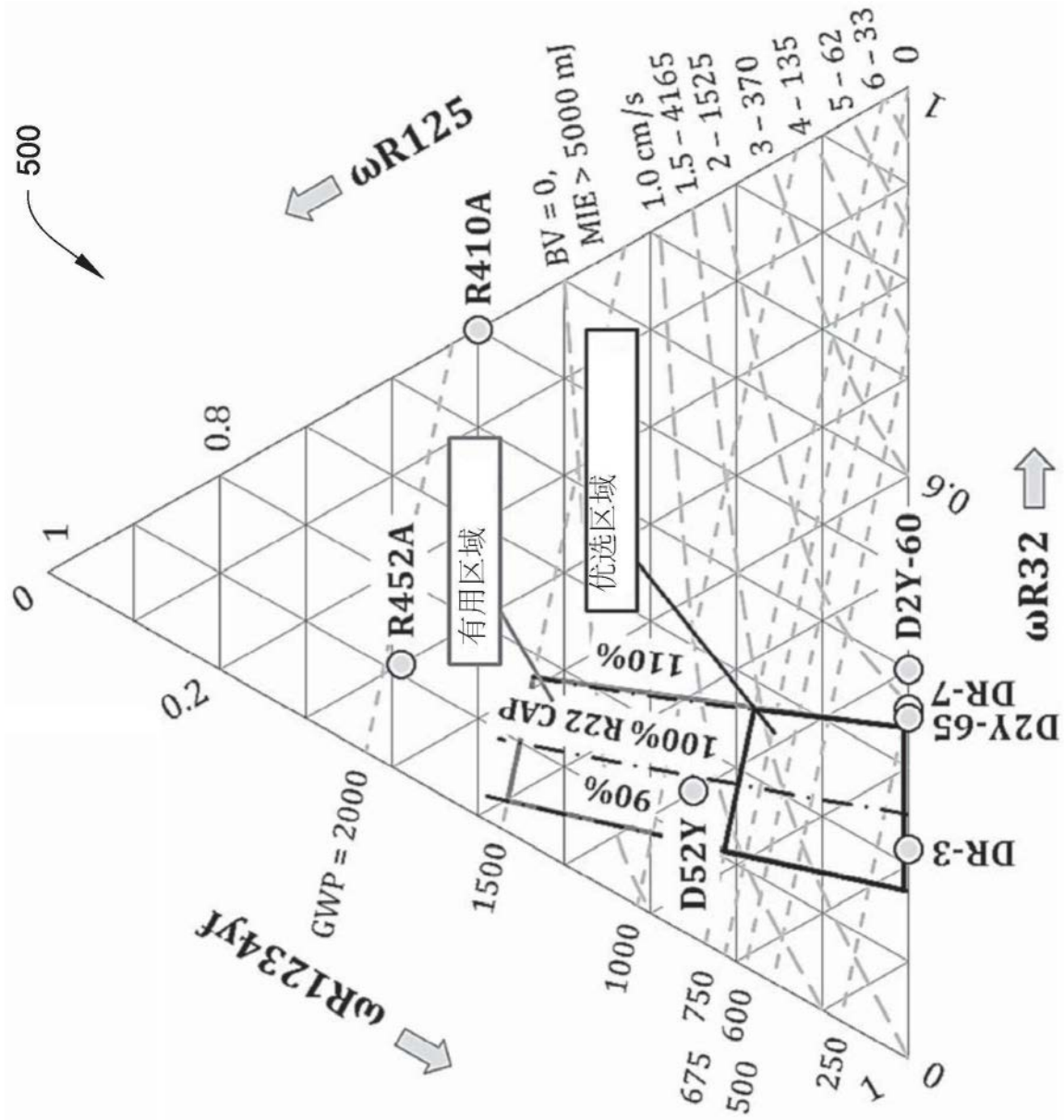


图18

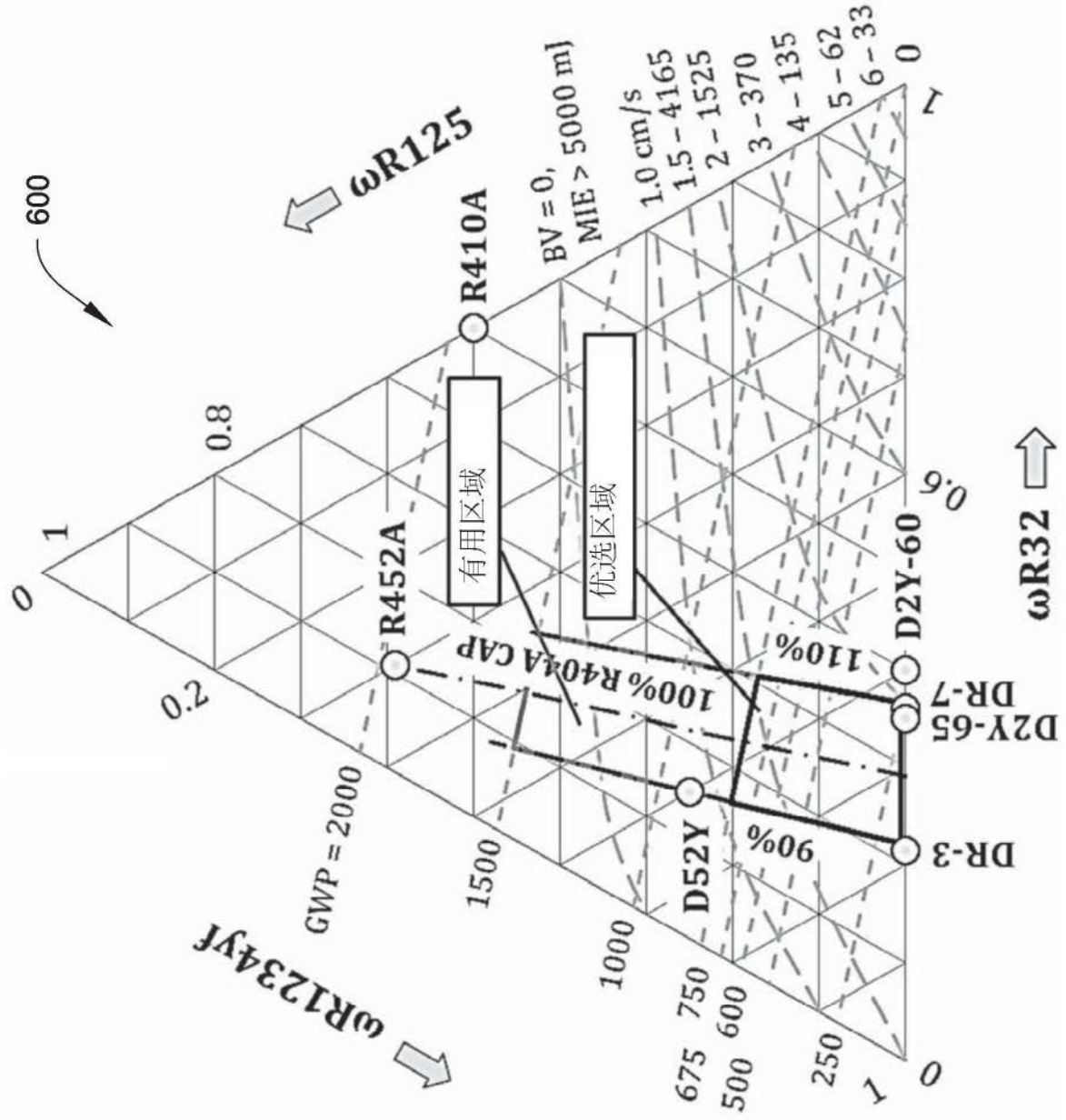


图19