



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110494530 A

(43)申请公布日 2019.11.22

(21)申请号 201880015740.9

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(22)申请日 2018.03.05

代理人 乐洪咏 沙永生

(30)优先权数据

62/467,266 2017.03.06 US

62/608,670 2017.12.21 US

(51)Int.Cl.

C09K 5/04(2006.01)

C09K 5/00(2006.01)

C09K 5/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.09.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/020875 2018.03.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/165003 EN 2018.09.13

(71)申请人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 L·T·阿巴斯 G·C·福特曼

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

具有降低的可燃特性的制冷剂

(57)摘要

本公开涉及具有降低的可燃特性的制冷剂组合物。该可燃性降低的制冷剂包含制冷剂和添加剂。本文还公开了提高制冷剂的最小着火能量的方法和提高制冷剂的可燃下限的方法。本公开还涉及清除制冷剂中的自由基的方法。

1. 一种制冷剂组合物, 包含制冷剂和降低可燃性的添加剂。
2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述添加剂是清除自由基的添加剂。
3. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述添加剂是稀释添加剂。
4. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述添加剂是卤代烃化合物。
5. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述添加剂是有机金属化合物、有机磷化合物、卤代硫化合物或者单硫化物或多硫化物。
6. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述添加剂是氧化苧烯、 α -甲基苯乙烯、对甲氧基苯酚、4-叔丁基儿茶酚或2,6-二叔丁基苯酚。
7. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物包含至少两种添加剂。
8. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物包含至少三种添加剂。
9. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物包含至少两种制冷剂。
10. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物包含至少三种制冷剂。
11. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述制冷剂是2L级、2级或3级制冷剂。
12. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述制冷剂是2L级制冷剂。
13. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述制冷剂包含R-32, HF0-1234yf, HF0-1234ze, HFC-143a及其混合物中的一种或多种。
14. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物包含一种或多种有机金属化合物和一种或多种有机磷化合物。
15. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述添加剂的含量为约0.00001重量%至约5重量%。
16. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述添加剂的含量为约0.00001重量%至约1重量%。
17. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述添加剂的含量为约0.01重量%至约1重量%。
18. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述添加剂的含量为约0.1重量%至约0.6重量%。
19. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述添加剂的含量为约0.6重量%至约2重量%。
20. 一种清除制冷剂中的自由基的方法, 包括在制冷剂中加入添加剂。
21. 一种抑制制冷剂组合物的化学活性火焰的方法, 包括在制冷剂中加入添加剂, 其中所述添加剂清除自由基物质。
22. 一种制冷剂组合物, 包含制冷剂和添加剂, 其中所述组合物的可燃下限 (LFL) 比所述制冷剂的可燃下限高至少10%。
23. 根据权利要求22所述的组合物, 其中所述组合物的LFL比所述制冷剂的LFL高至少15%。
24. 根据权利要求22所述的组合物, 其中所述组合物的LFL比所述制冷剂的LFL高至少20%。
25. 根据权利要求22所述的组合物, 其中所述组合物的LFL比所述制冷剂的LFL高至少30%。

26. 根据权利要求22所述的组合物,其中所述组合物的LFL比所述制冷剂的LFL高至少40%。

27. 一种制冷剂组合物,包含制冷剂和添加剂,其中所述组合物的燃烧速度小于0.02m/s,其中所述制冷剂的燃烧速度大于0.02m/s。

28. 根据权利要求27所述的组合物,其中所述组合物的燃烧速度小于0.015m/s,其中所述制冷剂的燃烧速度大于0.02m/s。

29. 根据权利要求27所述的组合物,其中所述组合物的燃烧速度小于0.01m/s,其中所述制冷剂的燃烧速度大于0.02m/s。

30. 根据权利要求27所述的组合物,其中所述组合物的燃烧速度小于0.005m/s,其中所述制冷剂的燃烧速度大于0.02m/s。

具有降低的可燃特性的制冷剂

技术领域

[0001] 本公开涉及具有降低的可燃特性的制冷剂组合物和降低制冷剂可燃性的方法。

背景技术

[0002] 安全问题当前限制了商用和民用可燃制冷剂的广泛使用。为蒸气压缩HVAC&R系统选择制冷剂要求在性能、安全和环境影响之间取得平衡。目前这代制冷剂如R-410A和R-404A通常由可燃和不可燃流体的共混物组成,其中整体组合物被归为不可燃。这些制冷剂的目标是作为历史上使用的单分子流体如R-11和R-22的接近即时可用的替代品。不过,R-410A和R-404A具有高的乃至非常高的全球变暖潜势(GWP),很难找到既高效、无毒、不可燃又具有低GWP的制冷剂。

[0003] 环境接受度最高的制冷剂是可燃的,迄今的研究聚焦于调整制冷系统和空调系统的设计,使其适合对可燃制冷剂流体进行最佳处理。这些研究通过限制制冷剂的排放和/或设计具有附加通风功能的系统,找到了一些减弱可燃性的途径。这些最新研究都没有重视通过内在途径限制制冷剂的可燃性,同时不改变制冷剂的基础性能和GWP影响。事实上,抑制制冷剂可燃性的传统途径是将其与具有可接受的热力学性质的已知不可燃制冷剂共混,产生不可燃共混物。一个现成的例子是R-410A,它是2L级R-32与1级R-125的不可燃共混物。然而,因为R-125具有高GWP,它仅能少量添加,这限制了它在与其他可燃制冷剂的共混物中降低可燃性的潜能。

[0004] 氢氟烃(HFC)已取代氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC),作为不消耗臭氧的制冷剂用于空调和制冷。然而,一些HFC比二氧化碳具有大数千倍的全球变暖潜势(GWP),结果,它们的大规模使用受到日益严格的审查。虽然工业上已经开发出替代型制冷剂,它们不消耗臭氧且具有低GWP,但这些制冷剂是可燃的,因此制冷剂的装载量受到限制,或者其使用场所受到限制,以确保其安全使用。

[0005] 因为不饱和氟代分子如R-1234yf具有明显不同于传统可燃制冷剂如烃和氨的可燃特性,工业上创设了一个新的分级2L,用来根据其燃烧速度区分制冷剂。要分入2L级,制冷剂需要具有小于0.1m/s的燃烧速度。此外,工业上对在不同应用中使用各种可燃制冷剂进行了风险评估,这导致对安全标准如EN 378或ASHRAE 15的修改。工业部门还与包括DOE在内的几个重点机构合作,以更好地认识如何安全使用和布置可燃制冷剂。尽管安全标准非常复杂,但它们是试图通过一套新的检测、通风或排放要求来降低事故的概率和严重程度。

[0006] 概述

[0007] 为了尽力降低使用非臭氧消耗型低GWP可燃制冷剂的安全风险,申请人提出用添加剂来降低其可燃特性。

[0008] 本公开陈述了对降低可燃制冷剂的可燃特性的分子的测试。在一些实施方式中,这些分子可在制冷剂中以添加剂含量(少于0.6%)使用,并能中断燃烧过程。

[0009] 阻燃或抑燃已受到大量研究,在塑料工业中为聚合物产品提供防火保护,或者在

航空业防止任何火灾。文献中已描述了许多化学活性火焰(chemically active flame)抑制剂。最有前景的分子是基于催化抑制模式,它们多数可见于卤代有机磷酸盐或有机金属分子类。

[0010] 迄今为止,可燃制冷剂仅分为两类。若它能与不可燃制冷剂共混以抑制其可燃性,则它归入共混组分类。若它因非常有利的热力学性质而能独自使用,则它归入可燃类,而其可燃特点仅取决于制冷剂属性。

[0011] 在这项工作的基础上,可创立第三个类别,该类别有利于将可燃制冷剂用于工业。通过使用阻燃添加剂,有可能改变可燃制冷剂的可燃特点,帮助降低其用于空调和制冷系统中相伴的风险。

[0012] 除了回应社会对安全和低GWP的需求,该方法为工业提供了更多的工具,在履行环保义务的同时还满足效率要求。

[0013] 详细描述

[0014] 本文公开的发明主题可能有各种实施例和实施方式,在了解本公开内容的益处的情况下,它们对本领域普通技术人员来说是容易理解的。在本公开中,在提及“一些实施方式”、“某些实施方式”、“某些示例性实施方式”和类似用语时,它们各自表示这些实施方式是本发明主题的非限制性实施例,还有未被排除的替代实施方式。

[0015] 冠词“一个”、“一种”和“该”在本文中用来指一个或超过一个(即至少一个)该冠词的语法对象。例如,“一个元件”意为一个元件或超过一个元件。

[0016] 如本文所用,词语“约”意为所标数值的 $\pm 10\%$ 。仅举例而言,包含“约30重量%”某化合物的组合物可包含从27重量%到33重量%的该化合物。

[0017] 词语“包含”以与其开放式含义相一致的方式使用,即意为给定的产品或方法可任选地还具有所明确描述的特征或要素以外的附加特征或要素。应理解,在用“包含”这样的用语描述实施方式的任何情况下,用术语“由……组成”和/或“基本上由……组成”描述的其他类似实施方式也在构思之列,并落在本公开的范围內。

[0018] 如本文所用,术语“可燃下限”(LFL)意为在23°C和101.3kPa的规定测试条件下,能够通过制冷剂和空气的均匀混合物传播火焰的最低制冷剂浓度。

[0019] 如本文所用,术语“最小着火能量”(MIE)意为通过例如静电荷引燃可燃蒸气所需的最小能量。

[0020] 如本文所用,术语“燃烧速度”(BV)意为层流火焰在所陈述的组成、温度和压力条件下的速度。

[0021] 申请人提出用成本效益高的添加剂收窄制冷剂可燃窗口,减小最小着火能量(MIE),且/或降低制冷剂火焰燃烧速度,以降低着火事件的发生概率和严重程度,从而缓解中等可燃(2L)制冷剂的泄露影响。

[0022] 降低2L级制冷剂的可燃性可使其安全地适用于现有的和新的HVAC&R系统,并且具有额外的好处,即制冷剂的装载量可增大,运输处理成本可降低。另外,该缓解策略为抑制火灾和从现场撤离人员赢得了更多时间。这些添加剂的实施方式将:1)不影响制冷剂的毒性分级;2)在制冷剂气相中存在足够高的蒸气压;3)在HVAC&R系统采用的热-机械循环条件下不分解;4)对系统金属或塑料部件很少有或没有降解效应,如腐蚀或膨胀;和/或5)对制冷剂稳定性没有不利影响。这种添加剂的效应可用于中等可燃制冷剂,如R-32, HFO-

1234yf, 含R-32和/或HF0-1234yf的共混物, 包含添加剂的组合物可适用于新的和现有的系统。包含这些添加剂的制冷剂的性能可在商用空调装置中测试, 以证实添加剂的存在不对系统性能和操作条件造成不利影响。

[0023] 申请人提出降低2L级(可能还包括2级和3级)制冷剂的总体可燃特性的新途径, 即采用清除自由基的添加剂, 如有机金属分子、有机磷分子、二硫化物、卤代硫分子, 或者稀释添加剂, 如卤代烃或惰性气体, 使得低GWP制冷剂能用于现有的和新的设备设计中。通过使用添加剂, 有可能使基于R-1234yf的制冷剂按照ASTM 681-09在23°C测试时是不可燃的。这将使得这些制冷剂被美国交通运输部(以及全球协调系统)归入不可燃制冷剂, 从而有利于它们的储存和运输。此外, 更高的最小着火能量(MIE)将对制冷剂在蒸气压缩系统中的风险评估具有直接影响。例如, 本公开的实施方式能将R-32的MIE(30mJ)增大1000倍, 达到类似于饱和氟烃R-1234ze的水平。R-1234ze具有约60000mJ的MIE。申请人用自由基清除剂或稀释添加剂收窄可燃窗口并增大MIE。本公开表明, 在2L制冷剂中使用的这种添加剂能将制冷剂的燃烧速度减小至小于0.02m/s, 接近于具有非常低的全球变暖潜势的制冷剂如R-1234yf(0.015m/s)的值。

[0024] 组合物

[0025] 在某些实施方式中, 本公开提供了制冷剂组合物, 其包含制冷剂和降低可燃性的添加剂。

[0026] 在某些实施方式中, 添加剂可以是清除自由基的添加剂。在某些实施方式中, 添加剂可以是有机金属化合物、有机磷化合物、卤代硫化合物、单硫化物或多硫化物、氧化苧烯、 α -甲基苯乙烯、氧化苧烯、对甲氧基苯酚、4-叔丁基儿茶酚或2,6-二叔丁基苯酚。在某些实施方式中, 添加剂可以是有机金属化合物。在某些实施方式中, 添加剂可以是有机磷化合物。在某些实施方式中, 添加剂可以是卤代硫化合物。在某些实施方式中, 添加剂可以是二硫化物。在某些实施方式中, 添加剂可以是氧化苧烯。在某些实施方式中, 添加剂可以是 α -甲基苯乙烯。在某些实施方式中, 添加剂可以是对甲氧基苯酚。在某些实施方式中, 添加剂可以是4-叔丁基儿茶酚。在某些实施方式中, 添加剂可以是2,6-二叔丁基苯酚。

[0027] 在某些实施方式中, 添加剂可以是稀释添加剂。在某些实施方式中, 添加剂可以是卤代烃化合物、二氧化碳或氮气。

[0028] 在某些实施方式中, 添加剂可以是卤代烃化合物。在某些实施方式中, 添加剂可以是二氧化碳。在某些实施方式中, 添加剂可以是氮气。

[0029] 适用于本公开的组合物的有机金属化合物包括本领域已知的任何有机金属化合物。有机金属化合物一般在有机化合物的碳原子与金属之间具有至少一个键。金属可以是例如碱金属、碱土金属和过渡金属。合适的有机金属化合物还可包括过渡金属氢化物和金属膦络合物。

[0030] 适用于本公开的组合物的有机磷化合物包括本领域已知的任何有机磷化合物。有机磷化合物是含磷有机化合物。适用于本公开的组合物的有机磷化合物包括例如磷酸酯和磷酸酰胺; 膦酸和次膦酸及其酯; 膦的氧化物、亚胺化物和硫属化物; 膦盐和正膦; 亚磷酸盐、亚膦酸盐和次膦酸盐; 膦; 以及磷杂烯烃和磷杂炔烃。

[0031] 适合于本公开的组合物的卤代硫化合物包括本领域已知的任何卤代硫化合物。卤代硫化合物是含有至少一个硫原子和一个卤素原子的有机化合物。

[0032] 适合于本公开的组合物二硫化物包括本领域已知的任何二硫化物。二硫化物是含二硫键的有机化合物。

[0033] 适用于本公开的组合物卤代烃包括本领域已知的任何卤代烃。卤代烃化合物是含有至少一个卤素原子的有机化合物。

[0034] 在某些实施方式中,制冷剂组合物包含一种添加剂或至少一种添加剂。在某些实施方式中,制冷剂组合物包含两种添加剂或至少两种添加剂。在某些实施方式中,制冷剂组合物包含三种添加剂或至少三种添加剂。

[0035] 在某些实施方式中,组合物包含一种或多种有机金属化合物和一种或多种有机磷化合物。

[0036] 在某些实施方式中,添加剂的含量可在约0.00001重量%至约10重量%之间。在某些实施方式中,添加剂的含量可在约0.00001重量%至约5重量%之间。在某些实施方式中,添加剂的含量可在约0.00001重量%至约1重量%之间。在某些实施方式中,添加剂的含量可在约0.01重量%至约1重量%之间。在某些实施方式中,添加剂的含量可在约0.01重量%至约0.6重量%之间。在某些实施方式中,添加剂的含量可在约0.05重量%至约0.6重量%之间。在某些实施方式中,添加剂的含量可在约0.1重量%至约0.6重量%之间。在某些实施方式中,添加剂的含量可在约0.6重量%至约2重量%之间。在某些实施方式中,添加剂的含量可为约0.00001重量%,约0.00005重量%,约0.0001重量%,约0.0005重量%,约0.001重量%,约0.005重量%,约0.01重量%,约0.05重量%,约0.1重量%,约0.15重量%,约0.2重量%,约0.25重量%,约0.3重量%,约0.35重量%,约0.4重量%,约0.45重量%,约0.5重量%,约0.55重量%,约0.6重量%,约0.65重量%,约0.7重量%,约0.85重量%,约0.9重量%,约0.95重量%,约1重量%,约2重量%,约3重量%,约4重量%,以及约5重量%或指定数值之间的任何范围。

[0037] 在某些实施方式中,制冷剂组合物包含一种制冷剂。在某些实施方式中,制冷剂组合物包含两种添加剂或至少两种制冷剂。在某些实施方式中,制冷剂组合物包含三种添加剂或至少三种制冷剂。

[0038] 在某些实施方式中,制冷剂是2L级、2级或3级制冷剂。在某些实施方式中,制冷剂是2L级制冷剂。在某些实施方式中,制冷剂是2级制冷剂。在某些实施方式中,制冷剂是3级制冷剂。

[0039] 制冷剂类别由标准化组织和/或国际条约设定,如国际标准化组织或蒙特利尔协议。ISO 817:2014定义了具体的制冷剂类别。1级制冷剂是不可燃烧的,或者不支持可燃环境中火焰的蔓延。2L级制冷剂的LFL大于 $100\text{g}/\text{m}^3$,燃烧热(HOC)小于 $19000\text{kJ}/\text{kg}$,燃烧速度小于 $0.1\text{m}/\text{s}$ 。2级制冷剂的LFL大于 $100\text{g}/\text{m}^3$,燃烧热小于 $19000\text{kJ}/\text{kg}$ 。3级制冷剂的LFL小于 $100\text{g}/\text{m}^3$,燃烧热大于 $19000\text{kJ}/\text{kg}$ 。

[0040] 在某些实施方式中,本公开提供了制冷剂组合物,其包含制冷剂和添加剂,其中该组合物具有大于 $100\text{g}/\text{m}^3$ 的LFL和/或小于 $19000\text{kJ}/\text{kg}$ 的燃烧热;且其中制冷剂具有小于 $100\text{g}/\text{m}^3$ 的LFL和/或大于 $19000\text{kJ}/\text{kg}$ 的燃烧热。在某些实施方式中,所述组合物的LFL可比所述制冷剂的LFL大至少约5%,至少约10%,至少约15%,至少约20%,至少约25%,至少约30%,至少约35%,至少约40%,至少约45%,至少约50%,或指定数值之间的任何范围。在某些实施方式中,所述组合物的燃烧热可比所述制冷剂的燃烧热小至少约5%,至少约

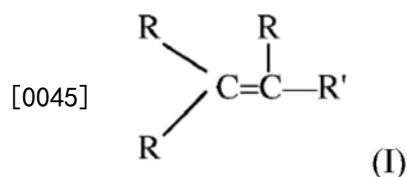
10%，至少约15%，至少约20%，至少约25%，至少约30%，至少约35%，至少约40%，至少约45%，至少约50%，或指定数值之间的任何范围。

[0041] 在某些实施方式中，本公开提供了一种制冷剂组合物，其包含制冷剂和添加剂，其中所述组合物具有大于 $100\text{g}/\text{m}^3$ 的LFL，小于 $19000\text{kJ}/\text{kg}$ 的HOC，和/或小于 $0.1\text{m}/\text{s}$ 的燃烧速度，且其中所述制冷剂具有小于 $100\text{g}/\text{m}^3$ 的LFL，大于 $19000\text{kJ}/\text{kg}$ 的HOC，和/或大于 $0.1\text{m}/\text{s}$ 的燃烧速度。在某些实施方式中，所述组合物的LFL可比所述制冷剂的LFL大至少约5%，至少约10%，至少约15%，至少约20%，至少约25%，至少约30%，至少约35%，至少约40%，至少约45%，至少约50%，或指定数值之间的任何范围。在某些实施方式中，所述组合物的HOC可比所述制冷剂的燃烧热小至少约5%，至少约10%，至少约15%，至少约20%，至少约25%，至少约30%，至少约35%，至少约40%，至少约45%，至少约50%，或指定数值之间的任何范围。在某些实施方式中，所述组合物的燃烧速度可比所述制冷剂的燃烧速度小至少约5%，至少约10%，至少约15%，至少约20%，至少约25%，至少约30%，至少约35%，至少约40%，至少约45%，至少约50%，或指定数值之间的任何范围。

[0042] 在某些实施方式中，本公开提供了一种制冷剂组合物，其包含制冷剂和添加剂，其中所述组合物是不可燃烧的且/或不支持可燃环境中火焰的蔓延，且其中所述制冷剂是可燃烧的且/或支持可燃环境中火焰的蔓延。在某些实施方式中，制冷剂可以是2L级、2级或3级制冷剂。

[0043] 在某些实施方式中，本公开提供了一种制冷剂组合物，其包含制冷剂和添加剂，其中所述组合物的燃烧速度小于 $0.02\text{m}/\text{s}$ ，且其中所述制冷剂的燃烧速度大于 $0.02\text{m}/\text{s}$ 。在某些实施方式中，本公开提供了一种制冷剂组合物，其包含制冷剂和添加剂，其中所述组合物是1级、2L级或2级制冷剂，且其中所述制冷剂是3级制冷剂。在某些实施方式中，本公开提供了一种制冷剂组合物，其包含制冷剂和添加剂，其中所述组合物是1级、2L级或2级制冷剂，且其中所述制冷剂是3级制冷剂。在某些实施方式中，本公开提供了一种制冷剂组合物，其包含制冷剂和添加剂，其中所述组合物是1级制冷剂，且其中所述制冷剂是2L级制冷剂。

[0044] 合适的制冷剂包括本领域已知的任何制冷剂。合适的制冷剂可包括一种或多种下式I所示的氢卤代烯烃：



[0046] 其中每个R各自独立地为Cl, F, Br, I或H; R'是 $(\text{CR}_2)_n\text{Y}$; Y是 CRF_2 ; 且n是0, 1, 2或3, 优选0或1。在高度优选的实施方式中，Y是 CF_3 , n是0或1(最优选0)，且至少一个余下的R是F。

[0047] 合适的制冷剂可包括烃、氯代烃、氯氟烃、氢氯氟烃、氢氟烃、全氟烃、氟醚、HFPO、 SF_6 、氯、六氟丙酮及其混合物。

[0048] 合适的制冷剂可包括：

[0049] R-32-二氟甲烷，或 CH_2F_2

[0050] HCC-40: 氯甲烷，或 CH_3Cl

[0051] HCFC-115: 一氯五氟乙烷，或 $\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$

[0052] HCFC-124: 一氯四氟乙烷，或 $\text{C}_2\text{HF}_4\text{Cl}$

- [0053] HFC-125: 五氟乙烷, 或 C_2HF_5
- [0054] HCFC-133a: 1-氯-2,2,2-三氟乙烷, 或 $C_2H_2F_3Cl$
- [0055] HFC-134a: 1,1,1,2-四氟乙烷, 或 $C_2H_2F_4$
- [0056] HFC-134: 1,1,2,2-四氟乙烷, 或 $C_2H_2F_4$
- [0057] HCFC-142b: 1-氯-1,1-二氟乙烷, 或 $C_2H_3F_2Cl$
- [0058] HFC-143a: 1,1,1-三氟乙烷, 或 $C_2H_3F_3$
- [0059] HFC-152a: 1,1-二氟乙烷, 或 $C_2H_4F_2$
- [0060] HFO-1132: 1,2-二氟乙烯, 或 $C_2H_2F_2$
- [0061] HFO-1141: 氟乙烯, 或 C_2H_3F
- [0062] HFO-1234yf: 2,3,3,3-四氟丙烯, 或 $CH_2=CF-CF_3$
- [0063] HFC-245cb: 1,1,1,2,2-五氟丙烷, 或 $CF_3-CF_2-CH_3$
- [0064] HFO-1234zeE: E-1,3,3,3-四氟丙烯, 或 $E-CF_3-CH=CHF$
- [0065] HFO-1234zeZ: Z-1,3,3,3-四氟丙烯, 或 $Z-CF_3-CH=CHF$
- [0066] HFO-1243zf: 3,3,3-三氟丙烯, 或 $CF_3-CH=CH_2$
- [0067] HCFO-1233xf: 3,3,3-三氟-2-氯丙烯, 或 $CF_3-CCl=CH_2$
- [0068] HCFO-1233zdE: E-3,3,3-三氟-1-氯丙烯, 或 $E-CF_3-CH=CHCl$
- [0069] HCFO-1233zdZ: Z-3,3,3-三氟-1-氯丙烯, 或 $Z-CF_3-CH=CHCl$
- [0070] HFO-1225yeZ: Z-1,1,1,2,3-五氟丙烯, 或 $Z-CHF=CF-CF_3$
- [0071] HFO-1225yeE: E-1,1,1,2,3-五氟丙烯, 或 $E-CHF=CF-CF_3$
- [0072] HFO-1225zc: 1,1,3,3,3-五氟丙烯, 或 $CF_2=CH-CF_3$
- [0073] HFO-1225yc: 1,1,2,3,3-五氟丙烯, 或 $CF_2=CF-CF_2$
- [0074] HCFC-1214: 二氯四氟丙烯, 或 $C_3F_4Cl_2$
- [0075] HCFO-1215: 一氯五氟丙烯, 或 C_3F_5Cl
- [0076] HFO-1216: 六氟丙烯, 或 C_3F_6
- [0077] HCFO-1223: 二氯三氟丙烯, 或 $C_3HF_3Cl_2$
- [0078] HCFO-1224: 一氯四氟丙烯, 或 C_3HF_4Cl
- [0079] HCFO-1232: 二氯二氟丙烯, 或 $C_3H_2F_2Cl_2$
- [0080] HCFO-1233xc: 1,1,3-三氟-2-氯丙烯, 或 $CH_2F-CCl=CF_2$
- [0081] HCFO-1233xe: 1,3,3-三氟-2-氯丙烯, 或 $CHF_2-CCl=CHF$
- [0082] HCFO-1233yb: 1,2,3-三氟-1-氯丙烯, 或 $CH_2F-CF=CFC1$
- [0083] HCFO-1233yc: 1,1,2-三氟-3-氯丙烯, 或 $CH_2Cl-CF=CF_2$
- [0084] HCFO-1233yd: 2,3,3-三氟-1-氯丙烯, 或 $CHF_2-CF=CHCl$
- [0085] HCFO-1233ye: 1,2,3-三氟-3-氯丙烯, 或 $CHClF-CF=CHF$
- [0086] HCFO-1233yf: 2,3,3-三氟-3-氯丙烯, 或 $CClF_2-CF=CH_2$
- [0087] HCFO-1233zb: 1,3,3-三氟-1-氯丙烯, 或 $CHF_2-CH=CFC1$
- [0088] HCFO-1233zc: 1,1,3-三氟-3-氯丙烯, 或 $CHClF-CH=CF_2$
- [0089] HCFO-1233ze: 1,3,3-三氟-3-氯丙烯, 或 $CClF_2-CH=CHF$
- [0090] HFO-1234yc: 1,1,2,3-四氟丙烯, 或 $CF_2=CF-CH_2F$
- [0091] HFO-1234ye: 1,2,3,3-四氟丙烯, 或 $CHF=CF-CHF_2$

- [0092] HF0-1234zc: 1,1,3,3-四氟丙烯, 或 $\text{CF}_2=\text{CH}-\text{CHF}_2$
- [0093] HCFO-1242: 一氯二氟丙烯, 或 $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{Cl}$
- [0094] HF0-1243yc: 1,1,2-三氟丙烯, 或 $\text{CH}_3-\text{CF}=\text{CF}_2$
- [0095] HF0-1243ye: 1,2,3-三氟丙烯, 或 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}=\text{CHF}$
- [0096] HF0-1243yf: 2,3,3-三氟丙烯, 或 $\text{CHF}_2-\text{CF}=\text{CH}_2$
- [0097] HF0-1243zc: 1,1,3-三氟丙烯, 或 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}=\text{CF}_2$
- [0098] HF0-1243ze: 1,3,3-三氟丙烯, 或 $\text{CHF}_2-\text{CH}=\text{CHF}$
- [0099] HCFO-1251: 氯氟丙烯, 或 $\text{C}_3\text{H}_4\text{FCl}$
- [0100] HF0-1252: 二氟丙烯, 或 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2$
- [0101] HF0-216: 六氟丙烯, 或 $\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_2$
- [0102] HCFO-217: 一氯七氟丙烷, 或 $\text{C}_3\text{F}_7\text{Cl}$
- [0103] HFC-218: 八氟丙烷, 或 C_3F_8
- [0104] HCFC-225: 二氯五氟丙烷, 或 $\text{C}_3\text{HF}_5\text{Cl}_2$
- [0105] HCFC-226: 一氯六氟丙烷, 或 $\text{C}_3\text{HF}_6\text{Cl}$
- [0106] HFC-227: 七氟丙烷, 或 C_3HF_7
- [0107] HCFC-234: 二氯四氟丙烷, 或 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$
- [0108] HCFC-235: 一氯五氟丙烷, 或 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5\text{Cl}$
- [0109] HFC-236: 六氟丙烯, 或 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$
- [0110] HCFC-243: 二氯三氟丙烷, 或 $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{Cl}_2$
- [0111] HCFC-244: 一氯四氟丙烷, 或 $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_4\text{Cl}$
- [0112] HCFC-244bb: 2-氯-1,1,1,2-四氟丙烷, 或 $\text{CF}_3-\text{CFC1}-\text{CH}_3$
- [0113] HFC-245fa: 1,1,1,3,3-五氟丙烷, 或 $\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CHF}_2$
- [0114] HFC-245ea: 1,1,2,3,3-五氟丙烷, 或 $\text{CHF}_2-\text{CHF}-\text{CHF}_2$
- [0115] HFC-245eb: 1,1,1,2,3-五氟丙烷, 或 $\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CH}_2\text{F}$
- [0116] HFC-245ca: 1,1,2,2,3-五氟丙烷, 或 $\text{CHF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{F}$
- [0117] HCFC-253: 一氯三氟丙烷, 或 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3\text{Cl}$
- [0118] HFC-254: 四氟丙烷, 或 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_4$
- [0119] HCFC-262: 一氯二氟丙烷, 或 $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_2\text{Cl}$
- [0120] HFC-263: 三氟丙烷, 或 $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}_3$, 以及
- [0121] 三氟丙炔: $\text{CF}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$

[0122] 在某些实施方式中, 所述制冷剂包含R-32, HF0-1234yf, HF0-1234ze, HFC-143a及其混合物中的一种或多种。在某些实施方式中, 所述制冷剂可以是R-32。在某些实施方式中, 所述制冷剂可以是HF0-1234yf。在某些实施方式中, 所述制冷剂可以是HF0-1234ze。在某些实施方式中, 所述制冷剂可以是HFC-143a。

[0123] 方法

[0124] 在某些实施方式中, 本公开提供了增大制冷剂的最小着火能量的方法, 包括在制冷剂中加入添加剂。

[0125] 在某些实施方式中, 本公开提供了增大制冷剂的可燃下限的方法, 包括在制冷剂中加入添加剂。

[0126] 在某些实施方式中,本公开提供了清除制冷剂中的自由基的方法,包括在制冷剂中加入添加剂。

[0127] 在某些实施方式中,本公开提供了抑制制冷剂组合物的化学活性火焰的方法,包括在制冷剂中加入添加剂,其中所述添加剂清除自由基物质。

[0128] 在某些实施方式中,本公开提供了降低制冷剂组合物的可燃性的方法,包括在制冷剂中加入添加剂,其中所述添加剂稀释可燃制冷剂。

[0129] 方面1:一种制冷剂组合物,包含制冷剂和降低可燃性的添加剂。

[0130] 方面2:根据方面1的组合物,其中所述添加剂是清除自由基的添加剂。

[0131] 方面3:根据方面1所述的组合物,其中所述添加剂是稀释添加剂。

[0132] 方面4:根据方面1所述的组合物,其中所述添加剂是卤代烃化合物。

[0133] 方面5:根据方面1和2中任意一方面所述的组合物,其中所述添加剂是有机金属化合物、有机磷化合物、卤代硫化合物或者单硫化物或多硫化物。

[0134] 方面6:根据方面1和2中任意一方面所述的组合物,其中所述添加剂是氧化苧烯、 α -甲基苯乙烯、对甲氧基苯酚、4-叔丁基儿茶酚或2,6-二叔丁基苯酚。

[0135] 方面7:根据方面1-6中任意一方面所述的组合物,其中所述组合物包含至少两种添加剂。

[0136] 方面8:根据方面1-7中任意一方面所述的组合物,其中所述组合物包含至少三种添加剂。

[0137] 方面9:根据方面1-8中任意一方面所述的组合物,其中所述组合物包含至少两种制冷剂。

[0138] 方面10:根据方面1-9中任意一方面所述的组合物,其中所述组合物包含至少三种制冷剂。

[0139] 方面11:根据方面1-10中任意一方面所述的组合物,其中所述制冷剂是2L级、2级或3级制冷剂。

[0140] 方面12:根据方面1-11中任意一方面的组合物,其中所述制冷剂是2L级制冷剂。

[0141] 方面13:根据方面1-11中任意一方面所述的组合物,其中所述制冷剂包含R-32, HF0-1234yf, HF0-1234ze, HFC-143a及其混合物中的一种或多种。

[0142] 方面14:根据方面1-13中任意一方面所述的组合物,其中所述组合物包含一种或多种有机金属化合物和一种或多种有机磷化合物。

[0143] 方面15:根据方面1-14中任意一方面所述的组合物,其中所述添加剂的含量为约0.00001重量%至约5重量%。

[0144] 方面16:根据方面1-15中任意一方面所述的组合物,其中所述添加剂的含量为约0.00001重量%至约1重量%。

[0145] 方面17:根据方面1-16中任意一方面所述的组合物,其中所述添加剂的含量为约0.01重量%至约1重量%。

[0146] 方面18:根据方面1-17中任意一方面所述的组合物,其中所述添加剂的含量为约0.1重量%至约0.6重量%。

[0147] 方面19:根据方面1-16中任意一方面所述的组合物,其中所述添加剂的含量为约0.6重量%至约2重量%。

- [0148] 方面20:一种清除制冷剂中的自由基的方法,包括在制冷剂中加入添加剂。
- [0149] 方面21:一种抑制制冷剂组合物的化学活性火焰的方法,包括在制冷剂中加入添加剂,其中所述添加剂清除自由基物质。
- [0150] 方面22:一种制冷剂组合物,包含制冷剂和添加剂,其中所述组合物的可燃下限(LFL)比所述制冷剂的可燃下限高至少10%。
- [0151] 方面23:根据方面22所述的组合物,其中所述组合物的LFL比所述制冷剂的LFL高至少15%。
- [0152] 方面24:根据方面22或23所述的组合物,其中所述组合物的LFL比所述制冷剂的LFL高至少20%。
- [0153] 方面25:根据方面22-24中任意一方面所述的组合物,其中所述组合物的LFL比所述制冷剂的LFL高至少30%。
- [0154] 方面26:根据方面22-25中任意一方面所述的组合物,其中所述组合物的LFL比所述制冷剂的LFL高至少40%。
- [0155] 方面27:根据方面22-26中任意一方面所述的组合物,其中所述组合物的LFL比所述制冷剂的LFL高至少20%。
- [0156] 方面28:一种制冷剂组合物,包含制冷剂和添加剂,其中所述组合物的燃烧速度小于 0.02m/s ,其中所述制冷剂的燃烧速度大于 0.02m/s 。
- [0157] 方面29:根据方面28所述的组合物,其中所述组合物的燃烧速度小于 0.015m/s ,其中所述制冷剂的燃烧速度大于 0.02m/s 。
- [0158] 方面30:根据方面28或29所述的组合物,其中所述组合物的燃烧速度小于 0.01m/s ,其中所述制冷剂的燃烧速度大于 0.02m/s 。
- [0159] 方面31:根据方面28-30中任意一方面所述的组合物,其中所述组合物的燃烧速度小于 0.005m/s ,其中所述制冷剂的燃烧速度大于 0.02m/s 。