

特開平5-117643

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 K 5/04

識別記号

庁内整理番号

8930-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-281035

(22)出願日 平成3年(1991)10月28日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 吉田 雄二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 船倉 正三

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 中谷 和生

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 作動流体

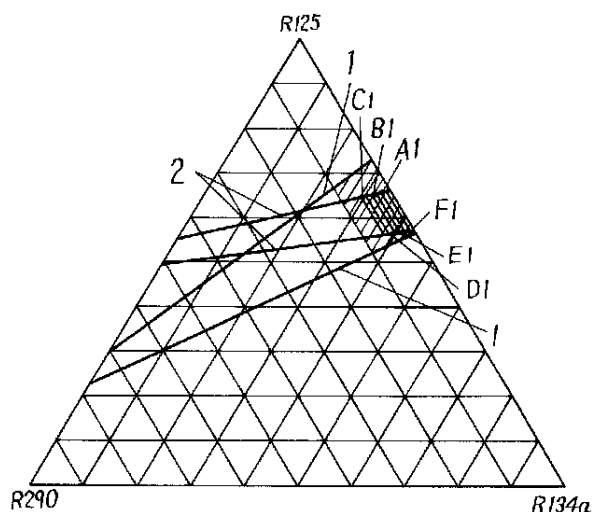
(57)【要約】

【目的】 本発明は、成層圏オゾン層に及ぼす影響がほとんどない、R22の代替となる作動流体を提供するものである。

【構成】 ペンタフルオロエタン (C_2HF_5) とプロパン (C_3H_8) とテトラフルオロエタン ($C_2H_2F_4$) の三種のフロン類を含み、ペンタフルオロエタン略55～略85重量%、プロパン0～略10重量%、テトラフルオロエタン略15～略45重量%の組成範囲であることを特徴とするものであり、特に、ペンタフルオロエタン略55～略80重量%、プロパン0～略6重量%、テトラフルオロエタン略15～略45重量%の組成範囲が望ましいものである。

1 気液平衡線(R22 0℃相当)

2 気液平衡線(R22 50℃相当)



【特許請求の範囲】

【請求項1】ペンタフルオロエタン55～85重量%以下、プロパン10重量%以下、テトラフルオロエタン15～45重量%以下の少なくとも三種のフロン類を含む作動流体。

【請求項2】ペンタフルオロエタン55～80重量%以下、プロパン6重量%以下、テトラフルオロエタン15～45重量%以下であることを特徴とする作動流体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エアコン・冷凍機等のヒートポンプ装置に使用される作動流体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、エアコン・冷凍機等のヒートポンプ装置においては、作動流体としてフロン類（以下R○○またはR○○○と記す）と呼ばれるハロゲン化炭化水素が知られており、利用温度としては凝縮温度および／または蒸発温度が略0～略50℃の範囲において通常使用される。中でもクロロジフルオロメタン（CHC1F₂、R22）は家庭用エアコン、ビル用エアコンや大型冷凍機等の作動流体として幅広く用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年フロンによる成層圏オゾン層破壊が地球規模の環境問題となっており、成層圏オゾン破壊能力が大であるフロン類（以下、特定フロンと記す）については、すでに国際条約によって使用量及び生産量の規制がなされ、さらに将来的には特定フロンの使用・生産を廃止しようという動きがある。さて、R22はオゾン破壊係数（トリクロロフルオロメタン（CCl₃F）の成層圏オゾン破壊能力を1としたときの成層圏オゾン破壊能力、以下ODPと記す）が0.05と微小であり、特定フロンではないものの将来的に使用量の増大が予想され、冷凍・空調機器が広く普及した現在、R22の使用量及び生産量の増大が人類の生活環境に与える影響も大きくなるものと予想されている。従って、成層圏オゾン破壊能力が小であるものの、若干の破壊能力があるとされるR22の代替となる作動流体の早期開発も強く要望されている。

【0004】本発明は、上述の問題に鑑みて試されたもので、成層圏オゾン層に及ぼす影響がほとんどない、R22の代替となる作動流体を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上述の課題を解決するため、少なくとも、ペンタフルオロエタン（C₂HF₅）とプロパン（C₃H₈）とテトラフルオロエタン（C₂H₂F₄）の三種のフロン類を含み、ペンタフルオロエタン略55～略85重量%、プロパン0～略10重量%、テトラフルオロエタン略15～略45重量%の組成範囲であることを特徴とするものであり、特に、ペンタフルオロエタン略55～略80重量%、プロパン0～

6重量%、テトラフルオロエタン略15～略45重量%の組成範囲が望ましいものである。

【0006】

【作用】R22（沸点－40.8℃）とほぼ同一の沸点をもつ単一冷媒として、プロパン（沸点－42.1℃）があるが、プロパンは可燃性であり、混合物の組成範囲として0～略10重量%とすることによってほぼ不燃性にでき、さらに望ましくは0～略6重量%とすることによってほとんど不燃性にできることが知られている。

【0007】本発明は、上述の組合せによって、作動流体を、分子構造中に塩素を含まず、オゾン破壊能力のほとんどないフロン類であるペンタフルオロエタン（ODP＝0）とプロパン（ODP＝0）、およびテトラフルオロエタン（ODP＝0）の混合物となすことにより、成層圏オゾン層に及ぼす影響をR22よりもさらに小さく、ほとんどなくすることを可能とするものである。特に、プロパンは可燃性であるが、ペンタフルオロエタンとテトラフルオロエタンは不燃性であり、プロパンの組成範囲を限定したため、ペンタフルオロエタンとテトラフルオロエタンを混合することにより、可燃性を低減できるものであり、本発明のようにR22の代替となる組成範囲を特定したものは初めてである。

【0008】又、本発明は上述の組成範囲とすることによって、エアコン・冷凍機等のヒートポンプ装置の利用温度である略0～略50℃においてR22と同程度の蒸気圧を有し、R22の代替として現行機器で使用可能な作動流体を提供することを可能とするものである。従って上述の組合せおよび組成範囲におけるODPも0と予想され、R22の代替として極めて有望な作動流体となるものである。またかかる混合物は非共沸混合物となり、凝縮過程および蒸発過程において温度勾配をもつため、熱源流体との温度差を近接させたロレンツサイクルを構成することにより、R22よりも高い成績係数を期待できるものである。

【0009】また一般に、成層圏オゾン破壊能力があるフロン類は、そのODPの値の大きさにつれて地球温暖化の効果も大きい傾向があるが、本発明による作動流体はODPが0であるフロン類のみの三種以上から成る混合物によって構成されているため、地球温暖化の効果はR22と同程度あるいはR22未満と推定され、最近世界的問題となっている地球温暖化への寄与を小とすることを可能とするものである。

【0010】

【実施例】以下、本発明による作動流体の実施例について、図を用いて説明する。

【0011】図1は、ペンタフルオロエタン（R125）、プロパン（R290）、1,1,1,2-テトラフルオロエタン（R134a）の三種のフロン類の混合物によって構成される作動流体の、一定温度・一定圧力における平衡状態を三角座標を用いて示したものであ

る。本三角座標においては、三角形の各頂点に、上側頂点を基点として反時計回りに沸点の低い順に単一物質を配置しており、座標平面上のある点における各成分の組成比（重量比）は、点と三角形の各辺との距離の比で表される。またこのとき、点と三角形の辺との距離は、辺に相対する側にある三角座標の頂点に記された物質の組成比に対応する。図1において1は、温度0℃・圧力4.044 kg/cm²Gにおける混合物の気液平衡線であり、この温度・圧力はR22の飽和状態に相当する。気液平衡線（R22 0℃相当）1の上側の線は飽和気相線、気液平衡線（R22 0℃相当）1の下側の線は飽和液相線を表わし、この両線で挟まれた範囲においては気液平衡状態となる。また2は、温度50℃・圧力18.782 kg/cm²Gにおける混合物の気液平衡線であり、この温度・圧力もR22の飽和状態に相当する。R23を単独で使用すると、50℃においては臨界温度を超えてしまうものの、かかる混合物となすことによって飽和状態が存在し、略0～略50℃の利用温度

のエアコン・冷凍機等のヒートポンプ装置に使用することが可能となるものである。図からわかるように、R290の組成範囲を0～略10重量%に限定すると、R125、R290及びR134aがそれぞれ略55～略75重量%、0～略10重量%、略25～略45重量%となるような組成範囲は、略0～略50℃の利用温度においてR22とほぼ同等の蒸気圧を有し、ほぼ不燃性となるため望ましい。さらに、R290の組成範囲を0～略6重量%に限定すると、R125、R290及びR134aがそれぞれ略55～略65重量%、0～略6重量%、略30～略45重量%となるような組成範囲は、0℃と50℃の間のすべての利用温度においてR22とほぼ同等の蒸気圧を有し、ほとんど不燃性となるため特に望ましい。

【0012】図1中の点A₁～点F₁における作動流体の組成を（表1）に示す。

【0013】

【表1】

	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁	F ₁
R125 (重量%)	65.6	65.3	64.6	56.4	56.6	56.8
R290 (重量%)	2.1	3.2	6.0	4.6	3.5	2.2
R134a (重量%)	32.4	31.5	29.4	39.0	39.9	41.0

【0014】点A₁～点C₁は気液平衡線（R22 50℃相当）2の飽和気相線上に、点D₁～点F₁は気液平衡線（R22 50℃相当）2の飽和液相線上にあり、共に気液平衡線（R22 0℃相当）1の飽和気相線及び気液平衡線（R22 0℃相当）1の飽和液相線の両線で挟まれた範囲にあることから、温度0℃・圧力4.044 kg/cm²G（R22の飽和状態に相当）においては気液平衡状態となる。従って、表1に示された組成を有する作動流体は、0℃・50℃におけるR22の飽和蒸気圧の条件下で飽和状態あるいは気液平衡状態を実現し、略0～略50℃の利用温度において、同温度におけるR22の飽和蒸気圧で操作することにより、R22とほぼ等しい凝縮温度・蒸発温度を得ることが可能となるものである。

【0015】ここでは、気液平衡線（R22 50℃相当）2上の点についてのみ説明したが、点A₁～点F₁の内側にある点、すなわち、温度0℃・圧力4.044 kg/cm²G及び温度50℃・圧力18.782 kg/cm²G（両者ともR22の飽和状態に相当）において気液平衡状態となる組成を有する作動流体についても同様に操作することにより、略0～略50℃の利用温度においてR22とほぼ等しい凝縮温度・蒸発温度を得るこ

とが可能となるものである。

【0016】図2は、R125、R290、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン（R134）の三種のフロン類の混合物によって構成される作動流体の、一定温度・一定圧力における平衡状態を三角座標を用いて示したものである。図2において3は、温度0℃・圧力4.044 kg/cm²Gにおける混合物の気液平衡線であり、また4は、温度50℃・圧力18.782 kg/cm²Gにおける混合物の気液平衡線である。この場合には、R290の組成範囲を0～略10重量%に限定すると、R125、R290及びR134aがそれぞれ略60～略85重量%、0～略10重量%、略15～略35重量%となるような組成範囲が、R22とほぼ同等の蒸気圧を有し、ほぼ不燃性となるため望ましく、R290の組成範囲を0～略6重量%に限定すると、R125、R290及びR134aがそれぞれ略70～略80重量%、0～略6重量%、略15～略30重量%となるような組成範囲が、特に望ましい。

【0017】図2中の点A₂～点F₂における作動流体の組成を（表2）に示す。

【0018】

【表2】

	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂	E ₂	F ₂
R125 (重量%)	79.3	78.5	78.0	68.0	68.6	69.2
R290 (重量%)	2.4	3.8	4.8	5.3	4.1	2.6
R134 (重量%)	18.3	17.7	17.2	26.7	27.3	28.2

【0019】点A₂～点C₂は気液平衡線（R22 50℃相当）4の飽和気相線上に、点D₂～点F₂は気液平衡線（R22 50℃相当）4の飽和液相線上にあり、共に気液平衡線（R22 0℃相当）3の飽和気相線及び気液平衡線（R22 0℃相当）3の飽和液相線の両線で挟まれた範囲にあることから、温度0℃・圧力4.044 kg/cm²G（R22の飽和状態に相当）においては気液平衡状態となる。従って、表2に示された組成を有する作動流体は、0℃・50℃におけるR22の飽和蒸気圧の条件下で飽和状態あるいは気液平衡状態を実現し、略0～略50℃の利用温度において、同温度におけるR22の飽和蒸気圧で操作することにより、R22とほぼ等しい凝縮温度・蒸発温度を得ることが可能となるものである。

【0020】ここでは、気液平衡線（R22 50℃相当）4上の点についてのみ説明したが、点A₂～点F₂の内側にある点、すなわち、温度0℃・圧力4.044 kg/cm²G及び温度50℃・圧力18.782 kg/cm²G（両者ともR22の飽和状態に相当）において気液平衡状態となる組成を有する作動流体についても同様に操作することにより、略0～略50℃の利用温度においてR22とほぼ等しい凝縮温度・蒸発温度を得ることが可能となるものである。

【0021】以上の実施例においては作動流体は三種のフロン類の混合物によって構成されているが、構造異性体を含めて四種以上のフロンの混合物によって作動流体を構成することも勿論可能であり、この場合、ペンタフルオロエタン略55～略85重量%、プロパン0～略10重量%、テトラフルオロエタン略15～略45重量%となるような組成範囲は、略0～略50℃の利用温度においてR22とほぼ同等の蒸気圧を有し、ほぼ不燃性となるため望ましい。さらに、ペンタフルオロエタン略55～略80重量%、プロパン0～略6重量%、テトラフルオロエタン略15～略45重量%となるような組成範囲は、0℃と50℃の間のすべての利用温度においてR22とほぼ同等の蒸気圧を有し、ほとんど不燃性となるため特に望ましい。特に上述の組合せおよび組成範囲に

おけるODPも0と予想され、R22の代替として極めて有望な作動流体となるものである。またかかる混合物は非共沸混合物となり、凝縮過程および蒸発過程において温度勾配をもつため、熱源流体との温度差を近接させたロレンツサイクルを構成することにより、R22よりも高い成績係数を期待できるものである。

【0022】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明は、作動流体を、分子構造中に塩素を含まない二種のフロン類と、分子構造中に塩素・水素を共に含むオゾン破壊能力の極めて小さい一種のフロン類の三種以上から成る混合物となし、その組成範囲を特定するものであり、次のような効果を有する。

(1) 成層圏オゾン層に及ぼす影響をR22よりもさらに小さく、ほとんどなしとする作動流体の選択の幅を拡大することが可能である。

(2) オゾン破壊能力のほとんどないフロン類として不燃性のペンタフルオロエタンとテトラフルオロエタンを選択したから、オゾン破壊能力のほとんどないフロン類として選択したプロパンの可燃性を低減させることができる。

(3) 機器の利用温度においてR22と同程度の蒸気圧を有し、R22の代替として現行機器で使用可能である

(4) 非共沸混合物の温度勾配の性質を利用して、R22よりも高い成績係数を期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】三種のフロン類の混合物によって構成される作動流体の、一定温度・一定圧力における平衡状態を示す三角座標図

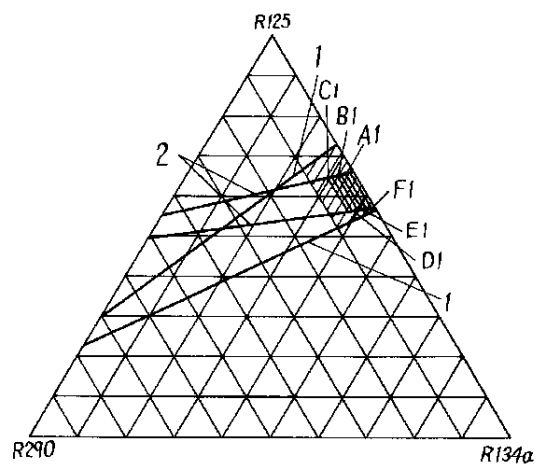
【図2】三種のフロン類の混合物によって構成される作動流体の、一定温度・一定圧力における平衡状態を示す三角座標図

【符号の説明】

- 1 気液平衡線（R22 0℃相当）
- 2 気液平衡線（R22 50℃相当）
- 3 気液平衡線（R22 0℃相当）
- 4 気液平衡線（R22 50℃相当）

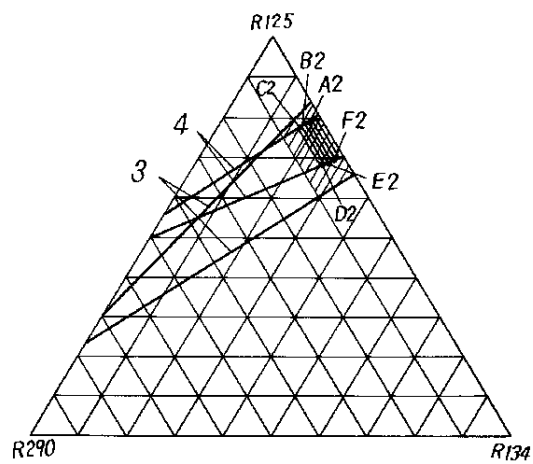
【図 1】

- 1 気液平衡線(R22 0℃相当)
2 気液平衡線(R22 50℃相当)



【図 2】

- 3 気液平衡線(R22 0℃相当)
4 気液平衡線(R22 50℃相当)



フロントページの続き

(72)発明者 田頭 實
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内