

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 K 5/04

識別記号

Z A B

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

発明の数 1 (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-142335	(71) 出願人	999999999 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	昭和62年(1987)6月9日	(72) 発明者	瀬上 信 千葉県船橋市東中山2-13-21
(65) 公開番号	特開昭63-308085	(72) 発明者	上村 徹 千葉縣市原市五井5232-2
(43) 公開日	昭和63年(1988)12月15日	(72) 発明者	福島 正人 千葉縣市原市五井976
		(74) 代理人	弁理士 内田 明 (外3名)
		審査官	花田 吉秋

(54) 【発明の名称】 作動媒体混合物

【特許請求の範囲】

【請求項1】テトラフルオロエタンおよび標準沸点が-50~-35℃であるハロゲン化炭化水素を必須成分とすることを特徴とする作動媒体混合物。

【請求項2】ハロゲン化炭化水素が少なくとも水素原子を1つ含む化合物である特許請求の範囲第1項記載の作動媒体混合物。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、冷凍機、ヒートポンプ等に使用し得る新規な作動媒体混合物に関する。

〔従来技術〕

空調、冷凍および冷蔵機器（冷凍サイクル・ヒートポンプサイクル）、廃熱回収発電（ランキンサイクル）、熱交換機器（ヒートパイプ）等が実用化しない試験開発さ

れている。

これらの機器に用いる作動媒体には、水をはじめプロパンやブタン等の炭化水素類、トリクロロモノフルオロメタン（R-11）や、1,2-ジクロロテトラフルオロエタン（R-114）等のフロン類、又はアンモニア等が知られている。

〔発明の目的〕

フロン類は毒性が少なく、非可燃性で化学的にも安定であり、沸点の異なる各種フロンが容易に入手できることから、作動媒体としての評価研究が活発に行なわれている。本発明者等は、熱回収効率（特に、冷凍庫、冷蔵庫、冷暖房機器、給湯機器あるいは廃熱回収を目的としたヒートポンプなど）の高いフロン類の探索を進めた結果、テトラフルオロエタンと標準沸点として-50~-35℃を有するハロゲン化炭化水素、特に水素原子を少なく

とも1つ含むハロゲン化炭化水素よりなる作動媒体混合物は、混合前の単独成分に比べ、成績係数や冷凍能力等が改善し得ることを見出すことができた。本発明は、このような作動媒体混合物を新規に提案するものである。

〔発明の構成〕

本発明における、テトラフルオロエタンには、1,1,2,2-テトラフルオロエタン（R-134）と1,1,1,2-テトラフルオロエタン（R-134a）の2種類の異性体が知られているが、互いに物性が類似しているため、これらを単独で用いてもよく、また、これらの混合物を用いても良い。

標準沸点として $-50\sim-35^{\circ}\text{C}$ を有するハロゲン化炭化水素としては、以下の化合物が好ましい。なお、標準沸点として -50°C 以下を有するハロゲン化炭化水素は、テトラフルオロエタンとの標準沸点の差が極めて大きく、圧力一定の状態での露点温度および沸点温度の差が極めて大きくなり、熱源流体および負荷流体の熱交換器での温度勾配を考慮しても実用的でない。さらに、標準沸点として -50°C 以下を有するハロゲン化炭化水素を混合使用する場合は、高圧が極めて高くなってしまう欠点がある。反対に、標準沸点として -35°C 以上を有するハロゲン化炭化水素を混合した場合は、共沸混合物を形成する特殊な場合を除き、一般に、圧縮機単位容積当りの冷凍能力が低下するとともに、低圧が極めて低くなってしまい実用的でない。また、ハロゲン化炭化水素のなかで、水素原子を1つ以上含む化合物は、水素原子を全く含まない化合物に比し、蒸発潜熱が大きくなる傾向があり、冷凍能力、加熱能力および成績係数の向上にとって好ましいことを見出した。なお、ハロゲン化炭化水素としては、単独またはこれら混合物を用いても良い。さらに、ハロゲン化炭化水素の中で、異性体が存在する場合は、単独、または混合使用しても良い。

メタン誘導体としては、 CHClF_2 （R22）を挙げることができる。

エタン誘導体としては、 $\text{CClF}_2-\text{CF}_3$ （R115）、 CHF_2-CF_3 （R125）、 CF_3-CH_3 （R143a）、 $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_3$ （R161）を挙げることができる。

共沸混合媒体としては、R502（R22/R115混合物）を挙げることができる。

以下、本発明の作動媒体を用いた冷凍サイクルシステムのフローシートを示す第1図に従って本発明を詳細に説明する。第1図の1は圧縮機、2は凝縮器、3、3'は負荷流体用配管、4は減圧装置、5は蒸発器、6、6'は熱源流体用配管を示す。

第1図に示す冷凍サイクルシステムにおいて作動媒体は圧縮機1で圧縮された後、凝集器2に導かれ、該凝縮器2中で管3より導入される負荷流体により冷却されて凝縮する。一方、負荷流体は凝縮器2中で逆に加熱され管3'を経て負荷加熱に供される。つぎに凝縮した作動媒

体は減圧装置4により減圧された後、蒸発器に導かれ、該蒸発器5中で管6より導入され管6'から排出される熱源流体により加熱された後、再び圧縮機1に吸引され上記のサイクルを繰り返す。一方、熱源流体は蒸発器5中で逆に冷却され、管6'を経て冷却に供される。

第2図及び第3図は第1図に示す冷凍サイクルシステムにおける作動媒体のサイクルを圧力-エンタルピー線図上に記入したものである。作動媒体の飽和蒸気を断熱圧縮した場合、湿り状態になるものを第2図に、乾き状態になるものを第3図に示す。

第1図の圧縮機による作動媒体の変化は第2図及び第3図の符号8から9あるいは13から14の変化に、凝縮器に作動媒体の変化は9→10→11→あるいは14→15→16→17の変化に、減圧装置による作動媒体の変化は11から12あるいは17から18の変化に、蒸発器による作動媒体の変化は12から8あるいは18から13の変化にそれぞれ対応する。

本発明の作動媒体を用いた第1図の冷凍サイクルシステムの運転条件として蒸発器における作動媒体の蒸発終り温度（符号7あるいは13の温度。以下、蒸発温度という）と凝縮器における作動媒体の凝縮始めの温度（符号9あるいは15の温度。以下、凝縮温度という）を設定した。第1表から第3表に本発明の作動媒体を用いた上記の冷凍サイクルシステムにおける成績係数、圧縮機単位排除体積当りの冷凍能力を記す。

表から理解されるように混合することにより、混合前の単独成分に比べ成績係数や冷凍能力が改善されている。成績係数が大きいと消費電力が少なく済むため好ましく、冷凍能力が大きいと冷凍装置が小さく済むため好ましい。成績係数を重視した好ましい混合組成（モル比）は、例えばR22/R134aでは1/99～99/1、R125/R134aでは1/99～40/60、R502～R134aでは1/99～50/50である。また、成績係数を維持しながら冷凍能力を重視した好ましい混合組成（モル比）は、例えばR125/R134aでは1/99～99/1、R502/R134aでは1/99～99/1である。

本発明の作動媒体混合物は低温～中温、高温分野の空調、冷凍および冷蔵を目的とした冷凍サイクルに応用する場合に特に有効であるが、ランキンサイクル用あるいは、その他各種の熱回収技術用の作動媒体として使用することもできる。本発明の作動媒体混合物は熱安定性が優れており、通常の使用条件においては安定剤を必要としないが、苛酷な使用条件のため熱安定性の向上が必要な場合には、ジメチルホスファイト、ジイソプロピルホスファイト、ジフェニルホスファイト等のホスファイト系化合物、又はチオホスファイト系化合物、あるいはトリフェノキシホスフィンサルファイド、トリメチルホスフィンサルファイド等のホスフィンサルファイド系化合物、その他の安定剤を作動媒体100重量部に対し、1重量部前後の少量添加すればよい。

第 1 表(蒸発温度: -15°C , 凝縮温度: 30°C , 過冷却度: 5°C)

R-134a/R-22のモル比	100/0	90/10	80/20	50/50	20/80	10/90	0/100
成績係数 (—)	4.80	4.84	4.86	4.88	4.87	4.86	4.85
冷凍能力 (Kcal/m^3)	271	290	310	380	466	494	518

第 2 表(蒸発温度: -15°C , 凝縮温度: 30°C , 過冷却度: 5°C)

R-134a/R-125のモル比	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	10/90	0/100
成績係数 (—)	4.80	4.85	4.85	4.81	4.75	4.45	4.41
冷凍能力 (Kcal/m^3)	271	296	321	347	375	535	554

第 3 表(蒸発温度: -15°C , 凝縮温度: 30°C , 過冷却度: 5°C)

R-134a/R502のモル比	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	10/90	0/100
成績係数 (—)	4.80	4.82	4.84	4.84	4.80	4.73	4.71
冷凍能力 (Kcal/m^3)	271	288	307	350	401	507	553

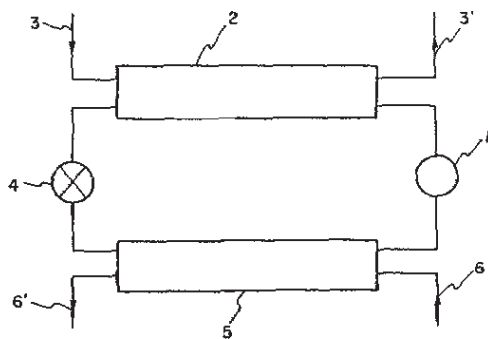
〔発明の効果〕

本発明の作動媒体混合物は、冷凍サイクル効率すなわち冷凍、加熱効率に優れ、混合前の単独成分に比し、大幅な改善が認められる。

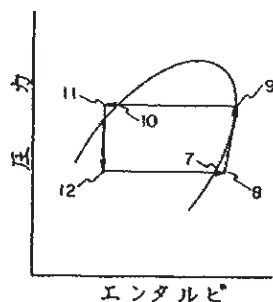
【図面の簡単な説明】

第 1 図は本発明の 1 実施例を説明するための冷凍サイクルのフローシート、第 2 図および第 3 図は本発明の作動媒体混合物を用いたサイクルを圧力-エンタルピー線図に記入した図である。

【第 1 図】



【第 2 図】



【第 3 図】

