



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I568844 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：104128078

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 27 日

(51)Int. Cl.：

*C10M141/04 (2006.01)**C10M127/02 (2006.01)**C10M131/04 (2006.01)**C09K5/04 (2006.01)**C10N20/00 (2006.01)**C10N30/00 (2006.01)**C10N40/30 (2006.01)*

(30)優先權：2015/05/18 日本

PCT/JP2015/064204

(71)申請人：日本冷凍機股份有限公司 (日本) NIHON FREEZER CO. (JP)

日本

(72)發明人：栗田宣義 KURITA, NOBUYOSHI (JP)

(74)代理人：游永誼

(56)參考文獻：

CN 1510098A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：6 共 33 頁

(54)名稱

超低溫用非共沸冷媒

NON-AZEOTROPIC REFRIGERANTS FOR ULTRA LOW TEMPERATURE

(57)摘要

提供非共沸混合冷媒，使在具有熱交換器之冷凍機中，能達成 $-100^{\circ}\text{C}\sim-150^{\circ}\text{C}$ 之超低溫度。

至於達成 -100°C 以下的低溫之非共沸混合冷媒，係由基礎冷媒與 R-14 所構成，使 R-14 含有 5wt%~40wt%之非共沸混合冷媒，但是，基礎冷媒係由丁烷+丙烷、及相對於此之做為低沸點冷媒的 R-23+R-116 所構成。

又，達成 -120°C 以下之非共沸混合冷媒，有由基礎冷媒與 R-14 及 R-50+R740 所構成，基礎冷媒/R14 係 95/5~60/40，其中，使 R-50 及 R-740 分別含有 1wt%~10wt%之非共沸混合冷媒，而且，達成 -150°C 以下之非共沸混合冷媒，有使前述非共沸混合冷媒之 R-50 及 R-740 分別含有 4wt%~10wt%之非共沸混合冷媒。

To provide non-azeotropic mixture refrigerants which can reach $-100^{\circ}\text{C}\sim-150^{\circ}\text{C}$ ultra low temperature in refrigerator having heat exchanger.

As to non-azeotropic mixture refrigerants that reaches low temperature lower than -100°C are comprising of basic refrigerant and R-14, wherein to allow R-14 contained in an amount of 5wt%~40wt% of non-azeotropic mixture refrigerant. But, said basic refrigerant is composed of butane+propane, while relative to basic refrigerant, the low temperature refrigerants is composed of R-23 and R-116.

Moreover, non-azeotropic refrigerants which can reach low temperature lower than -120°C are comprising of basic refrigerants and R-14 and R-50+R740, wherein the ratio of basic refrigerant /R-14 is 95/5~60/40, while R-50 and R-740 separately contained in an amount of 1wt%~10wt% of non-azeotropic mixture refrigerant. Furthermore, As to non-azeotropic mixture refrigerants that reaches low temperature

near to -150°C , wherein to allow R-50 and R-740 contained in an amount of 4wt%~10wt% of non-azeotropic mixture refrigerant.

指定代表圖：

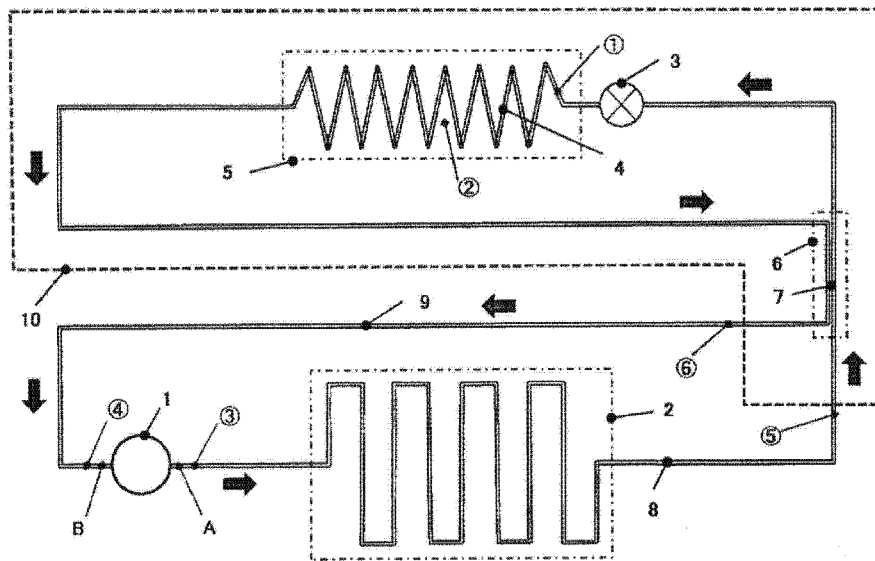


圖 1

符號簡單說明：

1 . . . 壓縮機

2 . . . 冷凝器

3 . . . 節流閥

4 . . . 蒸發器

5 . . . 冷凍庫

6 . . . 熱交換器

7 . . . 熱交換器接合部

8 . . . 去路徑管(壓縮機蒸發器)

9 . . . 回路徑管(蒸發器壓縮機)

10 . . . 絕熱層

(1) . . . 節流閥出口溫度測定點

(2) . . . 冷凍庫中心溫度測定點

(3) . . . 壓縮機高壓側出口(吐出)溫度測定點

(4) . . . 壓縮機低壓側入口(吸入)溫度測定點

(5) . . . 熱交換器入口(去路徑管)溫度測定點

(6) . . . 熱交換器出口(回路徑管)溫度測定點

A . . . 高壓側壓力測定點

B . . . 低壓側壓力測定點

發明摘要

※ 申請案號：104128078

※ 申請日：104. 8. 27

※IPC 分類：

C10M141/04(2006.01)
C10M127/02(2006.01)
C10M131/04(2006.01)
C09K5/04(2006.01)
C10N20/00(2006.01)
C10N30/00(2006.01)
C10N40/30(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

超 低溫用非共沸冷媒 / NON-AZEOTROPIC REFRIGERANTS
FOR ULTRA LOW TEMPERATURE

【中文】

提供非共沸混合冷媒，使在具有熱交換器之冷凍機中，能達成 $-100^{\circ}\text{C} \sim -150^{\circ}\text{C}$ 之超低溫度。

至於達成 -100°C 以下的低溫之非共沸混合冷媒，係由基礎冷媒與 R-14 所構成，使 R-14 含有 5wt%~40wt% 之非共沸混合冷媒，但是，基礎冷媒係由丁烷+丙烷、及相對於此之做為低沸點冷媒的 R-23+R-116 所構成。

又，達成 -120°C 以下之非共沸混合冷媒，有由基礎冷媒與 R-14 及 R-50+R740 所構成，基礎冷媒 / R14 係 95/5~60/40，其中，使 R-50 及 R-740 分別含有 1wt%~10wt% 之非共沸混合冷媒，而且，達成 -150°C 以下之非共沸混合冷媒，有使前述非共沸混合冷媒之 R-50 及 R-740 分別含有 4wt%~10wt% 之非共沸混合冷媒。

【英文】

To provide non-azeotropic mixture refrigerants which can reach $-100^{\circ}\text{C} \sim -150^{\circ}\text{C}$ ultra low temperature in refrigerator having heat exchanger.

As to non-azeotropic mixture refrigerants that reaches low temperature lower than -100°C are comprising of basic refrigerant and R-14, wherein to allow R-14 contained in an amount of 5wt%~40wt% of non-azeotropic mixture refrigerant. But, said basic refrigerant is composed of butane+propane, while relative to basic refrigerant, the low temperature refrigerants is composed of R-23 and R-116.

Moreover, non-azeotropic refrigerants which can reach low temperature lower than -120°C are comprising of basic refrigerants and R-14 and R-50+R740,

wherein the ratio of basic refrigerant / R-14 is 95/5~60/40 , while R-50 and R-740 separately contained in an amount of 1wt%~10wt% of non-azeotropic mixture refrigerant . Furthermore, As to non-azeotropic mixture refrigerants that reaches low temperature near to -150°C , wherein to allow R-50 and R-740 contained in an amount of 4wt%~10wt% of non-azeotropic mixture refrigerant .

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 壓縮機
- 2 冷凝器
- 3 節流閥
- 4 蒸發器
- 5 冷凍庫
- 6 熱交換器
- 7 熱交換器接合部
- 8 去路徑管（壓縮機 蒸發器）
- 9 回路徑管（蒸發器 壓縮機）
- 10 絕熱層
- （1） 節流閥出口溫度測定點
- （2） 冷凍庫中心溫度測定點
- （3） 壓縮機高壓側出口（吐出）溫度測定點
- （4） 壓縮機低壓側入口（吸入）溫度測定點
- （5） 熱交換器入口（去路徑管）溫度測定點
- （6） 熱交換器出口（回路徑管）溫度測定點
- A 高壓側壓力測定點
- B 低壓側壓力測定點

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

【發明名稱】 (中文/英文)

超低溫用非共沸冷媒 / NON-AZEOTROPIC REFRIGERANTS
FOR ULTRA LOW TEMPERATURE

【技術領域】**【0001】**

本發明係關於一種在冷凍機中達成 $-100^{\circ}\text{C} \sim -150^{\circ}\text{C}$ 之超低溫度之非共沸混合冷媒，且特別有關於一種非常適合於為了以一元單段式之簡單冷凍機系統之構成，達成 $-100^{\circ}\text{C} \sim -150^{\circ}\text{C}$ 之超低溫度之非共沸混合冷媒。

【先前技術】**【0002】**

冷凍機係自適合食品等之保存及儲藏之 $-數十^{\circ}\text{C}$ 之低溫領域，至為了保持食品之鮮度在冷凍當初的狀態，或者，為了在醫療領域等，使活體組織保持原樣的冷凍庫內溫度為 -50°C 以下之超低溫度，其正予實用化著。

至於達成此種超低溫度之冷凍機，在利用被應用到空氣之液化等的氣體之絕熱膨脹而引起的焦耳 - 湯姆遜效應之設備中，由冷卻能力或設備面之限制予以觀察，其並非通常在常溫環境下可予壓縮而液化以釋出冷凝熱，藉該液相之蒸發潛熱以冷卻的冷凍機係為一般。

【0003】

在這種冷凍機系統中使用的冷媒，係由實用性之壓縮機的能力予以觀察，在常溫附近，於十數 bar 左右之壓力下冷凝，同時為達成做為目的之超低溫度，以沸點低於當作目的之其超低溫度之相反性質即成為必須的。

為滿足此等條件，自長久以來的冷凍機，有組合藉在常溫下冷凝的高沸點冷媒以作動的冷凍機，與使用達成低溫之低沸點冷媒之冷凍機，藉高沸點冷媒之冷凍機，冷卻低沸點冷

媒之冷凍機的冷凝器，以冷凝低沸點冷媒，達成當作目的之超低溫者。

此方式在原理上係單純，但是，組合二種或二種以上之冷媒各自獨立作動的冷凍機，所以，零件數量很多，成為複雜且大型之設備，不僅容易故障，而且，製品成本也較高。

【0004】

相對於此，使用混合此等沸點不同之二種以上的冷媒之冷媒，藉此，以一台壓縮機運轉的冷凍機系統乃予實用化著。

大多數這種混合冷媒係非共沸的，其中，沸點等係成為各個冷媒之中間性特性，所以，藉組合此等冷媒，可獲得當作目的之特性之冷媒，但是，所謂非共沸係在性質上，沸點因會隨溫度及壓力而改變，在冷凝及蒸發之過程中，液相與氣相之構成會改變，同時沸點也變化。

因此，努力使組合的冷媒，使用沸點等接近的性質之冷媒，藉回復到蒸發後的壓縮機之低溫冷媒，冷卻前往蒸發器之冷媒，以促進其冷凝，而可與單一冷媒同樣地處理等。

【0005】

但是，在達成冷卻溫度更低的 -50°C 以下之超低溫度之混合冷媒中，在這種系統中，低沸點之冷媒的冷凝並不進行，冷凍機很難穩定運轉。

因此，在使用組合於常溫下可冷凝的高沸點冷媒，與達成做為目的之超低溫之低沸點冷媒之非共沸冷媒之冷凍機系統中，分離在常溫環境下，冷凝之富有高沸點冷媒之液相，與不冷凝之富有低沸點冷媒之氣相，藉液相之高沸點冷媒的蒸發的潛熱，冷卻・冷凝低沸點冷媒（專利文獻 1：日本特開平 3-255856 號公報）。

此方式係具有只需一台壓縮機之優點，但是，對應當作目的之超低溫度，必須這種多階段之氣液分離，與由蒸發・冷凝而得的熱交換過程，因此，此部分免不了甚為複雜。

【0006】

相對於此，本發明人等係想到利用非共沸冷媒隨著溫度及壓力之變化，液相與氣相之組成及沸點也改變的性質，藉此，在當初的常溫下之壓縮・放熱過程中，冷凝的富有高沸點冷媒之液相，係隨著在蒸發過程中，進行蒸發而冷卻，殘餘的液相之組成更轉移到高沸點側，在被達成的冷卻溫度下，高沸點冷媒之液相殘存，當藉其顯熱與潛熱，進行當初之壓縮・冷凝後的冷媒之冷卻時，轉移冷媒中之液相組成到低沸點側，使與冷凍循環之進行一同冷凝的液相之組成，轉移到富有低沸點側而係一定組成範圍時，可冷凝非共沸冷媒之全量。

而且，藉這種非共沸冷媒，實現使用不進行在先前的冷凍機中，被當作不可缺的氣液分離，達成超低溫度之非共沸冷媒之冷凍系統。（專利文獻 2：日本專利第 3934140 號公報）

【0007】

在圖 1 中，表示該冷凍機系統之構成，說明該冷凍機循環。

在圖中之壓縮機 1 中，被數 bar～十數 bar 壓縮的非共沸冷媒，係成為沿著箭頭被送到冷凝器 2，一部份取入在該壓力與溫度條件下，可冷凝的低沸點成分之富有高沸點冷媒之液相，與不冷凝地包含一部份高沸點冷媒之富有低沸點冷媒之氣相之氣液混合相。

接著，使此等氣液混合冷媒經過節流閥 3 以減壓，在蒸發器 4 蒸發・氣化以冷卻冷凍庫 5 內，氣化後的冷媒係藉回到壓縮機 1 之回路徑 9，在自冷凝器 2 往節流閥 3 之去路徑 8 之間，透過熱交換器 6 之接合部 7，與去路徑之冷媒熱交換。

透過這種熱交換器，藉回路徑之低溫冷媒冷卻去路徑之冷媒，係自先前以來即被使用，但是，在組合沸點接近的冷媒之非共沸冷媒中，其係促進低沸點冷媒之冷凝，穩定冷凍機運轉者。

【0008】

相對於此，本發明人等係藉利用非共沸冷媒之特性，組合在常溫下冷凝・放熱之高沸點冷媒，與相對而言沸點極低的

冷媒，以透過此熱交換器之冷凍機系統，達成 -50°C 以下之超低溫。

在此冷凍機系統中，非共沸混合冷媒，如上所述，係高沸點冷媒在常溫下冷凝・放熱，相對於此，低沸點冷媒係經過冷卻過程以維持液相狀態之高沸點冷媒，在熱交換器中蒸發，以達成在低溫下冷凝。

在此過程中，壓力被維持著，所以，對應在該壓力下的高沸點冷媒（或者，富有高沸點冷媒）液相之沸點（庫內溫度）之組成之冷媒氣體，變得可冷凝。

因此，當使非共沸混合冷媒之成分及組成，對應此等條件以選擇時，藉此冷卻循環，最後，共沸混合冷媒之全量冷凝，與冷卻至該其沸點變得可能。

又，我們認為這種冷媒之組合，在與沸點更低的冷媒組合時，也成立。

【0009】

亦即，此等低沸點冷媒係在常溫無法冷凝，但是，在熱交換器中，可冷卻到高沸點冷媒（富有高沸點冷媒）之液相的沸點之低溫，所以，如果使非共沸混合冷媒之成分及組成範圍，選擇在該溫度可冷凝的冷媒之組合及組成範圍時，可冷凝非共沸混合冷媒之全組成，以冷卻到該沸點。

此機制係如果可實現這種非共沸混合冷媒時，也可成立在將其當作基礎，再添加更低沸點冷媒之組成，在以成為基礎之非共沸混合冷媒，可達成的冷卻溫度範圍中，如果選擇可冷凝的低沸點冷媒之種類、沸點及含量之範圍時，自在常溫可冷凝的高沸點冷媒，至包含沸點最低的冷媒之組成為止，其可冷凝的溫度係依序以此等沸點決定，藉此循環，成為最低沸點之富有低沸點冷媒的組成之冷凝，係在非共沸混合冷媒的組成與條件壓力下，進行至平衡為止。

【0010】

但是，這種循環無法僅以冷媒之沸點或蒸汽壓等的個別性

質，任意選擇此等之組合。

可見到在冷媒等之組合中，在成為基礎之非共沸混合冷媒，添加低沸點冷媒，藉此，壓力上升而實用上無法冷凝，或者，因為沸點差較大而無法冷凝之現象，當決定此等組合或成分組成範圍時，不能僅由此等的物性而選定，也必須實驗性確認其適合與否。

【0011】

由這種觀點看來，在達成 $-100^{\circ}\text{C} \sim -150^{\circ}\text{C}$ 之超低溫度時，製作對於可常溫冷凝的高沸點冷媒，組合沸點溫度差較小的冷媒之非共沸混合冷媒，將其當作基礎，更可構築上述的冷凍循環，而選擇更低沸點之冷媒。

【0012】

做為基礎之非共沸混合冷媒，係在較廣的組成範圍，達成所需要的冷卻溫度，同時在冷凝時需要的壓力比較低，在其作動域中，此等數值希望具有平坦的特性且穩定的冷卻能力。

如此一來，在選擇與沸點更低的冷媒組合上，不僅可選擇者更廣，在做為基礎之非共沸混合冷媒之較廣組成範圍中，可與低沸點冷媒組合，又，其效果被達成。

在使用此等非共沸混合冷媒時，環境溫度或冷凍機之設備容量，或者，由冷卻對象所做的負載大小或其變動等，在很多變化因子中被使用，其中，冷媒之最佳組成範圍等，也對應此等而很容易改變，當使用在實機上時，必須自此等較廣範圍選擇，所以，此等特性很重要。

【0013】

藉此，本發明人等首先將 -50°C 以下的冷卻溫度當作目標以做成的非共沸混合冷媒（專利文獻 2：日本專利第 3934140 號公報、專利文獻 3：日本專利第 3571296 號公報），當作基礎以檢討。

其中，專利文獻 3 所述的非共沸混合冷媒，係對於在常溫可冷凝的丁烷與丙烷等，組合具有沸點比 -50°C 還要低的全氟

乙烷（ C_2H_6 ：R-116）與三氟甲烷（ CHF_3 ：R-23）等，達成 $-60^{\circ}C \sim -75^{\circ}C$ 之庫內溫度，壓縮機之吐出壓力也在 $15 \sim 25bar$ 之範圍，其係發揮穩定特性者。

【0014】

又，雖然嘗試過對於丁烷，組合沸點更低的乙烷（沸點： $-88.65^{\circ}C$ ）、乙烯（沸點： $-103.2^{\circ}C$ ）、四氟甲烷（R-14：沸點 $-128^{\circ}C$ ）（專利文獻 2：日本專利第 3934140 號公報），但是，對於常溫冷凝的丁烷，在乙烷、乙烯及 R-14 中，選擇一～二種之組合，係達成冷凍庫內溫度 $-50^{\circ}C \sim -86^{\circ}C$ ，其隨著乙烯及 R-14 含量之增加，壓力急速上升而冷凍機無法作動。

我們認為其係因為對於高沸點之丁烷，乙烯或 R-14 的沸點差較大，尤其，受乙烯的蒸汽壓較高之影響，活化非共沸混合冷媒的特性之循環，無法充分發揮，此等低沸點冷媒不進行冷凝。

【0015】

結果，我們認為為了實現更低溫之 $-100^{\circ}C$ 以下的冷卻，在高沸點成分與低沸點成分之平衡很好的專利文獻 3 中，嘗試過的四成分系冷媒很適合做為基礎，而且，檢討沸點較低的冷媒之選擇及與此等冷媒之組合與組成。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

【0016】

[專利文獻 1]日本特開平 3-255856 號公報

[專利文獻 2]日本專利第 3934140 號公報

[專利文獻 3]日本專利第 3571296 號公報

【發明內容】

【0017】

將在具有一般性的容量與能力之單純的構成之冷凍機中，使用不含特定氟利昂（CFC）與指定氟利昂（HCFC）之冷媒，

實現可達成 $-100^{\circ}\text{C} \sim -150^{\circ}\text{C}$ 之超低溫度之非共沸混合冷媒，當作發明之課題。

又，將冷凍機之構成，藉不進行由一台壓縮機所做的一元式氣液分離，在回到壓縮機之回路徑的冷媒，與前往節流閥之去路徑的冷媒間，進行熱交換的冷凍機之構成，可達成 $-100^{\circ}\text{C} \sim -150^{\circ}\text{C}$ 之超低溫度，又，當然在具有氣液分離器之冷凍機中，也可同樣適用的非共沸混合冷媒之開發，當作課題。

【0018】

一種非共沸混合冷媒，由包含在常溫放熱以冷凝之高沸點冷媒之基礎冷媒及四氟甲烷（R-14）所構成，

基礎冷媒 / R14 係 95/5 $\sim$ 60/40（基礎冷媒+R14 中之 R-14 係 5wt% $\sim$ 40wt%），其特徵在於：

前述基礎冷媒係由在常溫冷凝之做為高沸點冷媒之丁烷+丙烷、及做為低沸點冷媒之三氟甲烷（R-23）+全氟乙烷（R-116）所構成，

該基礎冷媒中之丁烷+丙烷係 35wt% $\sim$ 70wt%，其中，剩下者係 R-23+R-116，

R-23+R-116 中之 R-23 = 70 $\sim$ 15wt%，R-116 = 30 $\sim$ 85wt%。

【0019】

又，在上述非共沸混合冷媒之外，更達成 -120°C 以下的低溫之低沸點冷媒，有一種非共沸混合冷媒，係由包含在常溫放熱以冷凝之高沸點冷媒之基礎冷媒、及四氟甲烷（R-14）、甲烷（R-50）及氬氣（R-740）所構成，其中，

基礎冷媒 / R14 係 95/5 $\sim$ 60/40（基礎冷媒+R14 中之 R-14 係 5wt% $\sim$ 40wt%），

該基礎冷媒係丁烷+丙烷係 35wt% $\sim$ 70wt%，剩下者係 R-23+R-116，

R-23+R-116 中之 R-23 為 70 $\sim$ 15wt%，R-116 為 30 $\sim$ 85wt%，R-50 及 R-740 分別係 1wt% $\sim$ 10wt%。

而且，達成 $-120^{\circ}\text{C} \sim -150^{\circ}\text{C}$ 之低溫之低沸點冷媒，則有前述

R-50 及 R-740 分別係 4wt% ~ 10wt% 之非共沸混合冷媒。

【0020】

而且，其係一種非共沸混合冷媒，可予適用於具有在回到壓縮機之回路徑的冷媒，與前往節流閥之去路徑的冷媒之間，進行熱交換的冷凍機之構成之冷凍機，其特徵在於：

由前述各組成所構成的。

【發明之效果】

【0021】

本發明之非共沸混合冷媒，係適用於具有在先前的冷凍機系統下，可予實現的容量與能力之冷凍機，可很容易達成 -100°C ~ -150°C 之超低溫度，尤其，可很容易達成 -150°C 之超低溫度，又，具有與潤滑油之相溶性很優良等維修上之優良特性，可維持長期穩定的冷凍機系統之運轉。

【圖式簡單說明】

【0022】

圖 1 係使用在實施例之冷凍機系統的示意圖。

圖 2 係表示對於由 R-23、R-116、丙烷及丁烷之四成分系所構成的基礎冷媒，添加 R-14 之效果之曲線圖。

圖 3 係表示對於基礎冷媒+ R-14 之混合冷媒的 R-14 係 10%，添加甲烷+氬氣之效果之曲線圖。

圖 4 係表示對於基礎冷媒+ R-14 之混合冷媒的 R-14 係 20%，添加甲烷+氬氣之效果之曲線圖。

圖 5 係表示對於基礎冷媒+ R-14 之混合冷媒的 R-14 係 5%，添加甲烷+氬氣之效果之曲線圖。

圖 6 係表示對於基礎冷媒+ R-14 之混合冷媒的 R-14 係 40%，添加甲烷+氬氣之效果之曲線圖。

【實施方式】

【0023】

如上所述，我們認為達成 $-100^{\circ}\text{C} \sim -150^{\circ}\text{C}$ 之超低溫度之非共沸混合冷媒，係使對於在常溫放熱・冷凝之高沸點冷媒，組合沸點更低的冷媒之共沸混合冷媒當作基礎，組合達成做為目的之更低溫之低沸點冷媒以構成，但是，先前本發明人開發的上述專利文獻3所述的R-23+R-116及丙烷+丁烷之四種混合非共沸冷媒，係當作加上自其特性觀之，沸點更低的冷媒，以達成 -100°C 以下的冷卻溫度之冷媒的基礎，又，同樣地，非常適合當作成為達成 -150°C 以下的冷卻溫度之基礎之冷媒。

【0024】

針對專利文獻3(日本專利第3571296號公報)所述之包含R-23、R-116、丙烷及丁烷之非共沸混合冷媒，申請專利範圍第1項所述的內容如下。

(申請專利範圍第1項)

「一種超低溫用冷媒，包含三氟甲烷(CHF_3 ：R-23)、全氟乙烷(C_2H_6 ：R-116)、丙烷及n-丁烷之一種以上，使前述三氟甲烷與全氟乙烷之混合比率，係三氟甲烷70~15wt%，全氟乙烷30~85wt%，使前述丙烷係55~95wt%，或者，使n-丁烷係50~90wt%，或者，使兩者係35~70wt%。」

因此，全部包含R-23、R-116、丙烷及丁烷之四成分系非共沸混合冷媒，係在常溫放熱・冷凝的高沸點冷媒之組合，有在丙烷+丁烷為35~70wt%組合低沸點冷媒R-23+R-116，R-23+R-116係剩下的65~30wt%，其中，R-23+R-116中之R-23：70~15wt%，R-116：30~85wt%。

以下，為求方便，將上述組成之非共沸混合冷媒，稱作基礎冷媒。

【0025】

檢討過前述四成分系之非共沸混合冷媒，係在此等組成中，達成 -60°C 以下的冷卻溫度，其冷卻溫度係在壓縮機壓力為15~25bar範圍中可予達成，所以，選定將此等四成分系冷

媒當作基礎，在藉此達成的冷卻溫度下可冷凝的冷媒，以達成-100℃以下的冷卻溫度，接著，選定在該溫度可冷凝的冷媒，以決定將-150℃更低溫當作目標之非共沸混合冷媒的成分與組成。

實用上，此等可組合的冷媒之種類有某程度之限制，但是，本發明人等使檢討過的冷媒與其特性，表示在表 1。

【表 1】

冷媒記號	化學名稱	化學式	沸點 (℃，atm)	臨界溫度 (℃)	蒸汽壓 (MPa)
R-600	丁烷	C ₄ H ₁₀	-0.51	151.97	0.278, (40℃)
R-290	丙烷	C ₃ H ₈	-42.07	96.62	1.269, (40℃)
R-116	p-全氟乙烷	CF ₃ CF ₃	-78.15	19.65	2.981, (19.65℃)
R-23	三氟甲烷	CHF ₃	-82.15	25.85	4.715, (25℃)
R-1150	乙烯	C ₂ H ₄	-103.50	9.2	5.2, (9.9℃)
R-170	乙烷	C ₂ H ₆	-88.65	32.2	3.8, (21℃)
R-14	四氟甲烷	CF ₄	-127.85	-45.55	3.69, (21℃)
Kr	氪	---	-153.4	-63.8	---
R-50	甲烷	CH ₄	-161.48	-82.595	34.899, (40℃)
R-740	氬	---	-185.8	-122.45	---

【0026】

為達成-100℃以下的冷卻溫度，組合到基礎冷媒之低沸點

冷媒，在此之中，乙烯係臨界溫度較高，沸點也稍高，而且蒸汽壓較高，在先前的實驗中，此等性質係上升冷凍機運轉壓力之原因，所以加以排除。

相對於此，R-14 係蒸汽壓較低，自其臨界溫度，至做為非共沸混合冷媒之基礎冷媒的達成溫度 $-60\sim-75^{\circ}\text{C}$ 中之較廣含量範圍，可冷凝，其中，我們認為其可達成更低溫。

【實施例 1】

【0027】

(1) 達成 -100°C 以下的冷卻溫度之非共沸混合冷媒。

對於前述基礎冷媒添加 R-14 之組成，與藉冷凍機達成的冷卻溫度等之結果，表示在表 2。

實驗設備係使用圖 1 之示意圖所示的冷凍機之構成。

本冷凍機係實際上也使用在醫療用活體組織之保存者，其中，為確保做為其營業用之可靠性，冷凍機中的冷媒之循環路徑，係自壓縮機，經過蒸發器・冷凍庫，回到壓縮機為止之間的構成，係全部雙重構造（冷凍庫係一台共通。）。因此，壓力之測定處所分別配置在兩處，在一次側與二次側測定。

因此，冷媒係總量 1000g 沿著此兩路徑，分別分成 500g，個別在冷凍機系統循環，被導入一個冷凍庫以冷卻。

因此，具有在各路徑測定溫度或壓力，以比較各數值，藉此，透過冷凍機之運轉狀態，可觀測冷媒的舉動之優點。

例如，在實機運轉中，此等一次側與二次側的節流閥出口溫度與庫內中心溫度之測定值的差很小（ 1°C 以下），其中，本發明之非共沸冷媒的冷卻能力可予最大限度地達成，可確認此等冷媒之處理容易性，與冷凍機之運轉狀態很穩定，但是，另外，各路徑之壓力條件，在高壓側與低壓側皆在啟動時以外，也可見到變動。

此等的壓力之變化，雖然詳細情形並不明，但是，我們認為敏感地反映低沸點冷媒之冷凝條件，尤其，冷媒組成係自最佳的範圍極限附近開始，顯著地顯現，所以，在評估・判

定冷媒組成之最佳範圍與實用極限後，可予當作參考。

【0028】

基礎冷媒係使用前述眾所周知的四成分系非共沸混合冷媒，當作實施例，當作下述組成

丙烷+丁烷係 60wt%，R-23+R-116 係剩下的 40wt%，其中，使由丙烷+丁烷的丙烷/丁烷 = 25/75（基礎冷媒總量中之丙烷：15.0wt%，丁烷：45.0wt%），R-23+R-116 之 R-23/R-116 = 39/61（基礎冷媒總量中之 R-23：15.6wt%，R-116：24.4wt%）之組成所構成之四成分系非共沸混合冷媒，當作基礎。

而且，冷媒混合量係在當作各目的之 wt% 量的前後，分別 ±5g 改變，在測定後確認到其影響。

【表 2】

表 2：基礎冷媒+R-14 之組成及冷凍機中的各部之測定值

冷媒混合量 % (g)		高壓側壓 力 (bar)		低壓側壓 力 (bar)		(1)庫 內溫度 (℃)	各處溫度 (℃)			
基礎冷 媒	R-14	一次	二次	一 次	二 次		③高 壓出 口	④低 壓入 口	⑤熱 交換 器入 口	⑥熱 交換 器出 口
95(475)	(20)	6.3	6.3	0.1	0.7	-98.1	86.9	32.2	32.8	32.0
	5(25)	6.2	6.4	0.1	0.7	-100.5	85.7	31.5	32.4	31.4
	(30)	6.1	6.3	0.1	0.7	-101.5	86.8	31.4	31.9	31.1
90(450)	(45)	6.8	6.5	0.1	0.6	-106.1	88.7	32.2	33.4	32.0
	10(50)	6.6	6.9	0.1	0.5	-108.4	87.6	31.6	32.2	31.3
	(55)	6.5	6.5	0.1	0.5	-110.0	85.5	30.6	32.0	30.6
80(400)	(95)	7.9	7.9	0.1	0.5	-114.7	89.6	29.3	29.6	29.0
	20(100)	7.8	8.1	0.1	0.6	-115.5	90.0	29.0	29.5	28.8
	(105)	7.6	8.1	0.1	0.8	-116.1	89.1	28.9	29.0	28.5
70(350)	(145)	9.5	9.6	0.1	0.8	-115.5	95.7	30.2	30.4	30.1
	30(150)	9.3	9.6	0.1	0.7	-116.0	95.8	30.4	30.8	30.4

	(155)	9.4	9.8	0.1	0.8	-116.1	96.0	30.7	31.1	30.5
60(300)	(195)	10.0	10.4	0.1	0.5	-117.1	99.3	30.4	30.8	30.2
	40(200)	9.8	10.4	0.1	0.7	-117.6	99.1	30.4	30.6	30.0
	(205)	9.9	10.0	0.1	0.6	-117.9	99.2	29.9	30.1	29.6

冷媒總量：500×2（一次+二次）：合計 1000g，1bar=0.1MPa

【0029】

庫內溫度係在冷凍庫內中心測定。又，庫內溫度係相對於節流閥出口溫度，有 1℃ 以內之差，其中，大概滿足固定運轉之條件。

節流閥出口溫度係非共沸混合冷媒中之沸點最低成分（組成）蒸發之領域，之後，隨著在蒸發器中氣化，組成往高沸點側轉移，殘存的液相中之冷媒成分轉移到高沸點側，混合冷媒之沸點上升，所以，此節流閥出口溫度附近，係在冷媒循環之冷凍機的路徑中，成為最低溫度，但是，在冷凍機之固定運轉狀態中，其與庫內中心溫度相比較下，係最大±1℃ 以下之差，其中，表示此等的低沸點成分之冷凝，可予充分進行。

【0030】

在表 2 之測定結果中，可以瞭解到：高壓側出口（3）係被壓縮後的冷媒氣體之溫度，所以係高溫，但是，低壓入口（4）、熱交換器入口（5）及熱交換器出口（6）之測定溫度，分別係熱交換後的冷媒氣體、藉冷凝器放熱後的冷媒氣體、及在熱交換器與去路徑之冷媒熱交換後的冷媒氣體之溫度，其中，此等之冷媒氣體的溫度係（5）>（6）≒（4），其中，溫度差很小，所以，熱交換可予極有效地進行。

而且，經過熱交換器，在熱交換後前往蒸發器之冷媒溫度，係遮斷外氣溫度之構造，所以無法測定，但是，庫內溫度係-100℃ 以下，所以，我們認為最後可予冷卻到其附近為止，此等係接近 R-14 之沸點，又，如下所述，壓力值被維持較低，所以，可以瞭解到 R-14 在其組成範圍中，很有效地冷卻及冷凝。

【0031】

使以上的數據，相對於對基礎冷媒之 R-14 添加量而言，針對庫內中心溫度、高壓側壓力及低壓側壓力，分別表示在圖 2 之曲線。

由此等數據及圖 2 可以瞭解到：對於基礎冷媒之 R-14 之添加效果，係在 R-14 含量 5~40% 之較廣範圍中，庫內中心溫度係在 -100°C ~ -120°C 附近之範圍內可予達成，而且，其間之壓力係在固定運轉狀態下，保持在 6~10bar 之極低值，此等非共沸混合冷媒之冷凝可予達成。

此特性係做為達成 -100°C ~ -110°C 之低溫之冷媒，對於冷凍機之能力與容量具有裕度，而且，可穩定運轉，其係極佳的性質。

【0032】

可達成此冷卻溫度域之混合冷媒的組成範圍，係相對於前述四成分系基礎冷媒而言，R-14 之含量到達 5wt% ~ 40wt%。

在此等組成範圍的上下，也維持此等的低溫，但是，在不足 5wt% 之領域中，有自 -100°C 附近開始，溫度上升的傾向，又，在 40wt% 附近，維持 -117°C 以下的溫度者，有壓力上升少許的傾向，所以，可說 R-14 含量在 5wt% ~ 40wt% 係實用範圍。

又，我們認為即使在此等範圍中，壓力值依然係 10bar 以下，其中，其係實用上極佳的特性，同時很適合做為成為用於達成低溫之基礎之冷媒。

【0033】

如上所述，本發明之達成 -100°C 以下低溫之非共沸混合冷媒，係提案有由做為高沸點冷媒之基礎冷媒，與做為低沸點冷媒之 R-14 所構成，使 R-14 含有 5wt% ~ 40wt%（基礎冷媒 / R-14 係 95/5 ~ 60/40）之非共沸混合冷媒。

但是，在上述中，基礎冷媒係由在常溫冷凝之做為高沸點冷媒之丙烷+丁烷，與做為低沸點冷媒之 R-23+R-116 所構成，

該基礎冷媒中之丙烷+丁烷係 35wt% ~ 70wt%，其中，剩下者係 R-23+R-116，

R-23+R-116 中之 R-23 係 70wt% ~ 15wt%，R-116 係 30wt% ~ 85wt%。

【0034】

又，由上述結果，使此混合冷媒在其組成範圍，更組合沸點更低的冷媒，可降低冷卻溫度。

在此，藉在穩定條件下可達成之 -100°C 以下的冷卻溫度，可冷凝的低沸點冷媒，有嘗試過考慮到臨界溫度 -82°C 之甲烷（R-50）可冷凝，在更降低冷卻溫度後，在此甲烷組合沸點更低的臨界溫度 -122.45°C 之氫氣（R-740）。

【實施例 2】

【0035】

（2）達成 -120°C ~ -150°C 之非共沸混合冷媒。

嘗試過在基礎冷媒+R-14 之非共沸冷媒，加上甲烷與氫氣，達成 -120°C ~ -150°C 之冷卻溫度與庫內溫度之冷媒。

使組成及冷凍機中之結果，表示在表 3 及表 4。

冷凍機之構成及測試條件，係當作與前述基礎冷媒與 R-14 之混合冷媒之實驗相同，為確認對於組成變動之變化，測定同樣地使對於基礎冷媒+R-14 之非共沸冷媒之 R-50+R-740 之添加量，分別相對於 1wt% ~ 9wt% 之混合比率而言，添加上下 $\pm 5\text{g}$ 幅度，相對於增減含量之變化。

在表 3 係針對基礎冷媒/R-14 之比率係 90/10，80/20，而且在表 4 係確認此等之上限及下限之範圍，所以，相同地針對比率係 95/5 及 60/40，表示組成與測定值。

而且，在表 3 及表 4 中，在冷媒之組成欄，係表示冷媒全體之組成，所以，與分別導入到各冷媒的路徑之冷媒的全冷媒中之 wt% 合併，使其公克數以（g）表示。

【表 3】

表 3：由對於基礎冷媒+R-14，添加甲烷及氫氣後之組成與

冷凍機所做的運轉結果（基礎冷媒 / R-14 之比率係 90/10，
80/20）

基礎冷媒 /R14 = 90/10										
基礎冷 媒 % (g)	R-14 % (g)	R-50 % (g)	R-740 % (g)	高 壓 側 壓 力 (bar)— 一 次 / 二 次	低 壓 側 壓 力 (bar) 一 次 / 二 次	庫 內 溫 度 (°C)	各 處 溫 度 (°C)			
							③ 高 壓 出 口	④ 低 壓 出 口	⑤ 熱 交 換 器 入 口	⑥ 熱 交 換 器 出 口
88(441)	10(49)	0	0	6.8/6.4	0.1/0.6	-109	86.3	30.4	30	30.3
		1 (5)	1 (5)	8.2/8.6	0.1/0.8	-121.2	93.6	31.8	32.8	31.4
		(10)	(10)	9.6/9.3	0.1/0.8	-133	97.3	30.9	30.9	30.3
85(423)	9 (47)	(10)	10	9.4/10.6	0.1/0.7	-134.2	95.4	30.6	31.1	30.5
		3 (15)	3 (15)	10.8/11.3	0.1/0.6	-142.1	94.3	25.6	25.7	25.4
		(20)	(20)	12.2/11.5	0.1/0.7	-148.8	96.3	24.2	32.8	25.7
79(396)	9 (44)	(25)	(25)	13.3/12.7	0.1/0.7	-149.7	107.5	24.5	32.7	24.9
		6 (30)	6 (30)	12.5/11.9	0.2/0.8	-156.4	112.5	30.2	30.7	29.8
		(35)	(35)	13.6/13.7	0.4/0.9	-154.6	112.6	29.8	33.1	29.8
72(360)	8 (40)	9 (45)	9 (45)	12.7/13.5	0.4/0.5	-158.7	125.2	28.9	32.3	29.1
		氬氣與甲烷各超過 10%，庫內溫度在 max-158℃ 附近，作動狀態成為不穩定。								
基礎冷媒 /R14 = 80/20										
78(392)	20(98)	0	0	8.2/8.5	0.1/0.7	-114.5	92.5	31.6	31.8	31.4
		1 (5)	1 (5)	10.8/10.2	0.1/0.7	-127.3	101.1	30.8	31.6	31.1
		(10)	(10)	10.9/11.0	0.1/0.7	-135.6	100.3	30.7	31.4	30.8
75(376)	19(94)	(10)	(10)	10.8/11.1	0.1/0.7	-135.6	98.6	32.4	33.4	32.6
		3 (15)	3 (15)	10.3/11.2	0.1/0.8	-143.1	100.9	30	32.3	30.2

		(20)	(20)	11.1/11.4	0.1/0.9	-148.3	99.8	29.4	30.4	29.4
70(352)	18(88)	(25)	25	17.3/16.8	0.6/0.7	-142.4	118.8	34.1	35.4	34.1
		6 (30)	6 (30)	13.8/13.4	0.3/0.5	-152.9	117.1	30	30.1	29.6
		(35)	(35)	14.0/13.5	0.3/0.6	-155.9	118	30.1	30.9	29.7
64(320)	16(80)	9 (45)	9 (45)	17.9/18.1	0.6/0.7	-153	127.8	30.5	30.8	30.6
		氬氣與甲烷各超過 10% ，庫內溫度在 -153℃ 附近，作動狀態成為不穩定。								

表 4：由對於基礎冷媒+R-14，添加甲烷及氬氣後之組成與
冷凍機所做的運轉結果(基礎冷媒 / R-14 之比率係 95/5，60/40)

基礎冷媒 / R14 = 95/5										
基礎冷 媒 % (g)	R-14 % (g)	R-50 % (g)	R-740 % (g)	高壓側 壓力 (bar)一 次 / 二 次	低壓側 壓力 (bar) 一次 / 二 次	庫內溫 度(°C)	各處溫度 (°C)			
							③ 高 壓 出 口	④ 低 壓 出 口	⑤ 熱 交 換 器 入 口	⑥ 熱 交 換 器 出 口
93(466)	5 (25)	0	0	5.9/6.2	-0.1/-0.1	-96.2	88.3	31.8	31.9	31.4
		1 (5)	1 (5)	8.0/8.7	-0.1/-0.1	-116.1	92.7	31.0	31.8	30.6
		(10)	(10)	8.1/10.4	-0.1/0.1	-128.0	91.4	29.1	31.1	28.3
89(447)	5 (24)	(10)	(10)	9.7/9.7	-0.1/-0.1	-127.7	93.7	29.6	31.2	29.0
		3 (15)	3 (15)	12.9/13.3	-0.1/0.2	-135.3	104.1	18.1	33.5	17.0
		(20)	(20)	13.6/14.4	0.3/0.2	-142.3	98.2	22.3	28.1	24.9
84(418)	4 (22)	(25)	(25)	14.0/13.9	0.5/0.3	-144.7	118.1	29.8	31.8	29.0
		6 (30)	6 (30)	12.5/15.7	0.6/0.2	-152.1	123.1	26.0	32.3	24.4
		(35)	(35)	12.8/13.2	0.4/0.2	-153.1	113.7	27.7	30.8	26.8
76(380)	4 (20)	9 (45)	9 (45)	14.0/13.7	0.5/0.5	-157.5	109.5	30.9	31.3	30.4
		氬氣與甲烷各超過 10% 時，作動狀態成為不穩定，在 15% 附近，則無								

		法 作 動 。								
基礎冷媒 /R14 = 60/40										
59(294)	39(196)	0	0	12.1/12.1	0.1/0.1	-111.6	106.4	30.6	30.7	30.3
		1 (5)	1 (5)	12.0/13.4	0.1/0.2	-122.0	108.3	30.4	30.5	29.8
		(10)	(10)	12.2/14.9	0.1/0.3	-131.5	109.5	30.7	30.1	30.0
56(282)	38(188)	(10)	(10)	15.6/16.0	0.4/0.4	-125.6	119.5	31.1	31.1	30.6
		3 (15)	3 (15)	15.5/13.7	0.4/0.3	-136.1	122.0	31.7	32.3	31.2
		(20)	(20)	14.9/14.8	0.4/0.3	-143.4	121.7	30.6	30.1	30.5
53(264)	35(176)	(25)	(25)	16.5/15.8	0.5/0.5	-146.2	122.8	30.8	31.5	30.1
		6 (30)	6 (30)	18.4/18.0	0.6/0.6	-146.6	127.4	30.3	30.7	29.4
		(35)	(35)	18.4/18.1	0.7/0.6	-148.5	129.2	30.9	31.8	30.0
48(240)	32(160)	9 (45)	9 (45)	22.6/10.4	1.0/0.1	-146.7	145.7	32.6	33.2	32.0
		氫氣與甲烷各超過 10% 時，作動狀態變成不穩定，在 15% 附近，則無法作動。								

【0036】

使以上的結果，基礎冷媒/R-14 係 90/10 表示在圖 3 之曲線圖，基礎冷媒/R-14 係 80/20 表示在圖 4 之曲線圖。又，基礎冷媒/R-14 係 95/5 表示在圖 5 之曲線圖，基礎冷媒/R-14 係 60/40 表示在圖 6 之曲線圖。

【0037】

(實驗結果)

在表 3 的基礎冷媒/R-14 係 90/10 中，當添加 R-50 及 R-740 時，庫內溫度開始激烈下降，在含量 1wt% (合計 2wt%) 時，庫內溫度超過 -120℃，對應其含量之增加，而超過 4wt% (合計 8wt%) 時，庫內溫度也平緩地超過 -150℃ 為止，直到分別超過 5wt% (合計 10wt%) 為止，維持庫內溫度在 -150℃ 以下，表現其添加之效果。其效果係即使不足 1% 也很明顯，當超過 1wt% 時，相對於基礎冷媒+R-14 而言，冷卻效果在 -120℃ 以下。

高壓側與低壓側之壓力，也直到各含量係 10wt% 為止，一

次與二次的路徑幾乎無差異，但是，當含量超過 10wt% 時，兩者壓力值皆開始變動而變得不穩定，受到其影響，在一次與二次的路徑上之測定值顯現差值。

由此等結果而判斷：R-50 及 R-740 的添加即使很微量，也顯現效果，但是，在達成 -120°C 以下之低溫上，含量的最佳範圍分別係 1~10%。

同樣地，即使在表 3 的基礎冷媒/R-14 係 80/20 中，對應 R-50 及 R-740 的含量之增加，庫內溫度平緩地下降到超過 -150°C ，顯現此等低沸點冷媒添加之效果，當此等含量範圍超過 10% 時，冷凍機的作動變得不穩定。

【0038】

此等之結果表示在圖 3 的曲線圖。

如圖 3 的曲線圖所示，在基礎冷媒+R-14 之基礎冷媒/R-14 係 90/10 中，甲烷及氬氣之含量分別超過 4wt%，在 10wt%（合計：超過 8wt%，在 20wt%）下，庫內溫度超過 -150°C ，壓力也止於 11~13bar 之較低範圍。

而且，此等之壓力值在高壓側，幾乎未見差值，所以，僅畫出一次側的壓力值。又，低壓側的壓力在一次側與二次側顯現差值，所以，分別畫出，但是，原來的壓力值較小，所以，相對性差值較容易表現，在實用上不成為問題。以下，圖 4 以下，也同樣。

又，如圖 4 的曲線圖所示，基礎冷媒+R-14 之基礎冷媒/R-14 係 80/20 之領域中，也同樣地，甲烷及氬氣之含量係在分別超過 4wt%~10wt%（合計超過 8wt%~20wt%）之範圍，達成庫內溫度 -150°C 以下，顯示平坦的特性而穩定，但是，壓力自甲烷+氬氣係 6wt% 附近的 10bar 開始，直線性上升，在甲烷+氬氣的含量係 20wt% 附近，大概上升至 18bar 附近，冷凍機之運轉狀態變成不穩定。

此等實驗中之壓力值，皆最大 13bar 及 18bar 左右，其中，我們認為壓力再提高時，庫內溫度之降低可能進行，但是，

冷凍機之運轉狀態變得不穩定，所以，在實機運轉上，此等之組成範圍係實用範圍。

如上所述，對於基礎冷媒+R-14 之冷媒，甲烷與氫氣即使微量也顯現效果，甲烷與氫氣之含量在分別 1wt%（合計 2wt%）以上，冷卻溫度達成-120℃ 以下，而且，在分別 4wt% 以上時，達到-150℃ 附近，在 10wt% 時，達到-150℃ 以下。

【0039】

接著，針對基礎冷媒/R-14 之比率，確認最佳範圍之上下限，如表 4 所示，在基礎冷媒/R-14 係 95/5 及 60/40 之範圍下，分別添加甲烷（R-50）及氫氣（R-740）1wt%～10wt%（合計 2wt%～20wt%），以確認效果。

R-50 及 R-740 的添加量，同樣地分別相對於 1wt%～10wt% 而言，增減±5g，以確認其影響。

在表 4 之基礎冷媒/R-14 係 95/5 中，甲烷及氫氣之添加效果係在 1wt%（合計 2wt%），超過-120℃，庫內溫度超過-150℃，其效果被確認，但是，壓力值容易變動，尤其，隨著其含量增加，其影響變大，當含量超過 10wt%（合計 20wt%）時，冷凍機變得作動困難，而停止實驗。

在一次及二次側的冷媒的壓力值顯示差值者，係此等的影響。在畫出此等結果之圖 5 的曲線圖中，在各一次側與二次側，表示高壓側壓力值不同之狀態，顯示曲線圖被分成上下。而且，低壓側的壓力值也分成一次側與二次側，但是，因為係微小壓力，所以，因為冷凍機之運轉條件而敏感地變動，因此，實際上不成問題。

關於庫內溫度，確認到比較穩定，而與前述範圍同樣的冷卻效果，但是，由此等的結果，對於基礎冷媒之 R-14 之比率係 5%，其可予當作實用下限，甲烷及氫氣之效果係即使微量也顯現，但是，在達成-120℃ 以下之冷卻溫度上，含量係與上述相同，各實用上之最佳範圍被當作約 1wt%～10wt%（合計 2wt%～20wt%），在達成-150℃ 附近之低溫上之最佳範圍，係

甲烷及氬氣分別為 4wt% ~ 10wt%。

【0040】

而且，在表 4 的基礎冷媒/R-14 係 60/40 中，對於基礎冷媒+R-14，甲烷及氬氣即使微量添加也顯現效果，與其含量一同地，庫內溫度降低，但是，冷卻溫度達到-150℃附近。

又，與基礎冷媒/R-14 的 R-14 係 5wt%時同樣地，隨著甲烷及氬氣的含量增加，壓力值很容易變動，尤其，隨著其含量增加，其影響變大，當含量超過 10wt%（合計 20wt%）時，冷凍機變成作動不良，而停止實驗。

此等影響表現在一次側與二次側的冷媒之高壓側壓力值之差，結果，在圖 6 之曲線圖亦以壓力值分成兩個予以表示著。

由此等之結果，基礎冷媒/R-14 之 R-14 之比率係 40wt%被當作實用上限，即使甲烷及氬氣係微量，也顯現效果，但是，在達成-120℃以下之冷卻溫度上，含量係與上述相同地，分別 1wt% ~ 10wt%（合計 2wt% ~ 20wt%）係實用上之最佳範圍，在達成-150℃附近之冷卻溫度時，分別 4wt% ~ 10wt%係最佳範圍。

【0041】

在以上之實驗中，確認到：做為關於基礎冷媒+R-14 之組成，基礎冷媒+R-14 中之 R-14 係在 5wt% ~ 40wt%之範圍內，達成做為目的之-100℃以下的冷卻溫度之非共沸冷媒，其具有實用性，但是，達成更低溫之冷媒，有將前述基礎冷媒+R-14 之混合冷媒當作基礎，添加沸點更低的甲烷（R-50）及氬氣（R-740）係很有效，達成-120℃以下的冷卻溫度之含量，有相對於冷媒總量而言，分別添加 1wt% ~ 10wt%（使甲烷及氬氣大概相同量，合計 2wt% ~ 20wt%）之非共沸混合冷媒係很有用，而且，使此等 R-50 及 R-740 之含量為 4wt% ~ 10wt%，藉此，可達成-150℃附近之低溫。

【0042】

如上所述，本發明之達成-100℃以下的低溫之非共沸混合

冷媒，有由基礎冷媒與 R-14 所構成，基礎冷媒/R-14 係 95/5 ~ 60/40 (R-14 含有 5~40wt%) 之非共沸混合冷媒，

又，達成更低冷卻溫度之非共沸混合冷媒，有提案一種由基礎冷媒與 R-14 及 R-50+R-740 所構成之非共沸混合冷媒，基礎冷媒/R-14 係 95/5 ~ 60/40，使 R-50 及 R-740 分別含有 10wt% (合計 20wt%) 以下之非共沸混合冷媒，其中，

尤其，達成-120℃ 以下的冷卻溫度之組成，有使前述 R-50 及 R-740 分別含有 1wt% ~ 10wt%，而且，達成-150℃ 附近的冷卻溫度之非共沸混合冷媒，有使前述 R-50 及 R-740 分別為 4wt% ~ 10wt% (合計 8wt% ~ 20wt%) 之非共沸混合冷媒。

[產業上之利用可能性]

【0043】

可滿足近年來進展顯著之醫療用或生技領域中，活體組織或生物組織等之保存所要求的條件，在此等較廣產業領域中，可協助發展。

【符號說明】

【0044】

- 1 壓縮機
- 2 冷凝器
- 3 節流閥
- 4 蒸發器
- 5 冷凍庫
- 6 熱交換器
- 7 熱交換器接合部
- 8 去路徑管 (壓縮機→蒸發器)
- 9 回路徑管 (蒸發器→壓縮機)
- 10 絕熱層
- (1) 節流閥出口溫度測定點
- (2) 冷凍庫中心溫度測定點

(3) 壓縮機高壓側出口 (吐出) 溫度測定點

(4) 壓縮機低壓側入口 (吸入) 溫度測定點

(5) 熱交換器入口 (去路徑管) 溫度測定點

(6) 熱交換器出口 (回路徑管) 溫度測定點

A 高壓側壓力測定點

B 低壓側壓力測定點

申請專利範圍

105 年 5 月 25 日修正本

1. 一種非共沸混合冷媒，係由包含在常溫放熱以冷凝的高沸點冷媒之基礎冷媒及低沸點冷媒之 R-14 所構成，基礎冷媒 / R-14 之比率以重量比計係 95/5 ~ 60/40，亦即基礎冷媒 + R-14 中之 R-14 係 5wt% ~ 40wt% 之非共沸混合冷媒，其特徵在於：
前述基礎冷媒係由在常溫冷凝做為高沸點冷媒之丁烷 + 丙烷、及做為低沸點冷媒之 R-23 + R-116 所構成，
該基礎冷媒中之丁烷 + 丙烷係 35wt% ~ 70wt%，其中，
剩下者係 R-23 + R-116，
R-23 + R-116 中之 R-23 係 70 ~ 15wt%，R-116 係 30 ~ 85wt%。
2. 一種非共沸混合冷媒，由包含在常溫放熱以冷凝之高沸點冷媒之基礎冷媒、低沸點冷媒之 R-14 及達成更超低溫度之做為低沸點冷媒之 R-50 + R-740 所構成，
基礎冷媒 / R-14 之比率以重量比計係 95/5 ~ 60/40，亦即基礎冷媒 + R-14 中之 R-14 係 5wt% ~ 40wt% 之非共沸混合冷媒，其特徵在於：
前述基礎冷媒係由在常溫冷凝之做為高沸點冷媒之丁烷 + 丙烷、及相對於此，做為低沸點冷媒之 R-23 + R-116 所構成，
該基礎冷媒中之丁烷 + 丙烷係 35wt% ~ 70wt%，其中，
剩下者係 R-23 + R-116，

R-23+R-116 中之 R-23 係 70~15wt%，R-116 係 30~85wt%，

冷媒總量中之 R-50 及 R-740 的含量分別係 10wt%（合計 20wt%）以下。

3. 依申請專利範圍第 2 項所述之非共沸混合冷媒，其中，
前述冷媒總量中之 R-50 及 R-740 的含量分別係 1wt%~10wt%（合計 2wt%~20wt%）。
4. 依申請專利範圍第 2 項所述之非共沸混合冷媒，其中，
前述冷媒總量中之 R-50 及 R-740 的含量分別係 4wt%~10wt%（合計 4wt%~20wt%）。
5. 一種非共沸混合冷媒，其係由上述申請專利範圍第 1 項~第 4 項所述之任一項之各組成所構成，可適用於具有在回到壓縮機之回路徑的冷媒，與前往節流閥之去路徑的冷媒之間，進行熱交換之冷凍機的構成之冷凍機。