

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 5/04

F25B 13/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97105563.7

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1137954C

[22] 申请日 1997.6.5 [21] 申请号 97105563.7

[30] 优先权

[32] 1996. 6. 5 [33] JP [31] 143056/1996

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 吉田雄二 船仓正三 冈座典穗

审查员 仲惟兵

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

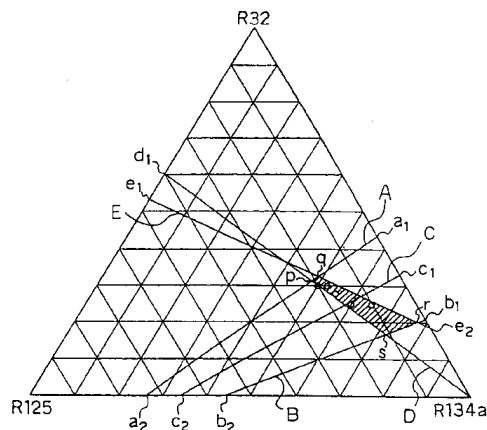
代理人 侯佳猷

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 4 页

[54] 发明名称 三成分混合制冷剂及采用这种制冷剂的热泵装置

[57] 摘要

揭示一种可用来代替 R22 的具有高效率的三成分混合制冷剂和采用该制冷剂的热泵装置。三成分混合制冷剂的组成范围在通过三角形坐标表示的 R32、R125 和 R134a 三成分组成图中由连接点 a₁ 和点 a₂ 的直线 A、连接点 b₁ 和点 b₂ 的直线 B、连接点 d₁ 和点 d₂ 的直线 D 以及连接点 e₁ 和点 e₂ 的直线 E 限定。



ISSN 1008-4274

1. 一种热泵装置，所述热泵装置包括一制冷循环并使用三成分混合制冷剂，所述制冷循环包括一用于驱动一压缩机的转换装置并以冷却模式和加热模式运转工作，其特征在于，所述三成分混合制冷剂在组成范围方面包含 R32/R125/R134a，所述组成范围在通过图 1 中三角形坐标表示的 R32、R125 和 R134a 三成分组成图中由一连接点 a1 (R32/ R134a=43/57 重量百分比) 和点 a2 (R125/ R134a=73/27 重量百分比) 的直线 A、一连接点 c1 (R32/ R134a=33/67 重量百分比) 和点 c2 (R125/ R134a=65/35 重量百分比) 的直线 C、一连接点 d1 (R32/ R134a=60/40 重量百分比) 和 R134a 的顶点的直线 D、以及一连接点 e1 (R32/ R134a=53/47 重量百分比) 和点 e2 (R125/ R134a=19/81 重量百分比) 的直线 E 限定。

三成分混合制冷剂及采用这种制冷剂的热泵装置

技术领域

本发明涉及一种采用可用作氯二氟甲烷代用品的三成分混合制冷剂及一种采用这种制冷剂的热泵装置。

背景技术

空调、冷冻机、冰箱之类中的传统热泵装置包括一个通过管道将一压缩机、一冷凝器、一诸如毛细管、膨胀阀之类的节流装置以及一蒸发器之类相连接在一起而形成的制冷循环，并通过使制冷剂或工作流体通过连接零件和管道循环进行冷却或加热。上述制冷循环可包括一四通阀或四通开关。在这些热泵装置中，通常采用从甲烷或乙烷(按照美国 ASHRAE 34 标准，以下称为 R--或 R---)中得到的卤代烃作为其制冷剂或工作流体。其中氯二氟甲烷(CHClF_2 ，R22，沸点 $-40.8\text{ }^\circ\text{C}$)已广泛用作如空调、冷冻机、冰箱之类制冷系统中的制冷剂。

然而，近年来由于含氯氟烃而引起同温层中臭氧层破坏日益严重并成为全球性的环境问题，蒙特利尔国际条约已对这种严重威胁臭氧层的含氯氟烃的使用和生产量进行限制，并将在今后完全禁止使用和生产。为了基本上不影响同温层中的臭氧层，对制冷剂的基本要求就是其分子结构中不含氯原子，并作为具有不影响同温层中的臭氧层的可能性而建议采用不含氯的氟代烃(HFCs)。不含氯的氟代烃有二氟甲烷(CH_2F_2 ，R32，沸点 $-52\text{ }^\circ\text{C}$)，五氟乙烷($\text{CF}_3\text{-CHF}_2$ ，R125，沸点 $-48\text{ }^\circ\text{C}$)，1,1,1-三氟乙烷($\text{CF}_3\text{-CH}_3$ ，R143a，沸点 $-48\text{ }^\circ\text{C}$)，1,1,1,2-四氟乙烷($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$ ，R134a，沸点 $-27\text{ }^\circ\text{C}$)，1,1-二氟乙烷($\text{CHF}_2\text{-CH}_3$ ，R152a，沸点 $-25\text{ }^\circ\text{C}$)等。

除此以外，氟代烃制冷剂存在另一个严重的环境问题即对地球温暖化的影响，表示这种影响程度的地球温暖化系数(以下用 GWP 表示)与 R22 相同。根据 1994 年的 IPCC(政府间气象变化研究小组)的报告，将二氧化碳的 GWP 定义为 1，估计 R22 在 20 年、100 年和 500 年后 GWP 的相对值分别为 4300、1700 和 520；而用不含氯的氟代烃，则对 R32 分别为 1800、580 和 180；对 R125 分别为 4800、3200 和 1100；对 R143a 分别为 5200、4400 和 1600；对 R134a 分别为 3300、1300 和 420；对 R152a 分别为 460、140 和 44。

在不含氯的氟代烃中，R32、R125 和 R143a 的沸点比 R22 低，从而使热泵装置中的冷凝压力变得很高，因此难以单一地作为 R22 的替代物。由于 R134a

和 R152a 的沸点比 R22 高并使热泵装置的冷凝能力降低, 故同样难以单一地作为 R22 的替代物。此外, R32、R143a 和 R152a 还存在易燃的缺点。

为克服这个缺点, 已提出一种包含 R32/R125 的两种成分的混合制冷剂或一种包含 R32/R125/ R134a 的三种成分的混合制冷剂作为 R22 的有希望的替代物。美国专利第 4978467 揭示了包含 R32/R125 的两种成分的混合制冷剂作为共沸混合制冷剂。但由于这种混合制冷剂具有很高的蒸气压力, 故难以用于原来采用 R22 工作的热泵装置上。

为此, 美国专利第 5370811 号、美国专利第 5185094 号、欧洲专利 EP A 451692 和欧洲专利 EP A 509673 揭示了一种具有与 R22 同样蒸气压力的、包含 R32/R125/ R134a 的三种成分的混合制冷剂, 作为一种有希望的制冷剂。此外还提出了 R32/R125/ R134a 的重量比为 23/25/52 (美国杜邦公司 1994 年 5 月 18 日对美国 ASHRAE 34 委员会关于共沸三成分制冷剂混合的制冷剂安全分类和术语的请求书: HFC-32/ HFC-125/ HFC-134a)。R32/R125/ R134a 的重量比为 23/25/52 被定为美国 ASHRAE 34 标准第 R407C 号。

然而, 上述三成分混合制冷剂是一种非共沸混合制冷剂, 且其沸点与其露点不同。此外, 制冷剂在冷凝器和蒸发器上呈一温度梯度。即, 当制冷剂在冷凝器中被冷凝时, 混合制冷剂的温度通过其温度梯度而下降, 而当制冷剂在蒸发器中蒸发时, 制冷剂的温度通过其温度梯度而上升。因此, 低沸点成分如 R32 和 R125 易于在气相中被浓缩, 而高沸点成分如 R134a 则易于在液气相中被浓缩。此外, 由于混合制冷剂系由多种成分混合而成, 故必须作为一定的组成误差确定相应成分比例的误差。为此需要作进一步的研究以搞清适合于热泵装置的制冷剂其组成情况如何。

现将揭示上述三成分混合制冷剂的现有技术文献汇总如下。

美国专利第 5370811 号是本发明的部分发明人的早先申请, 其中确定了包含 R32/R125/ R134a 的三成分混合制冷剂的组成范围, 其中混合制冷剂与 R22 具有大致相同的蒸气压力。

美国专利第 5185094 号揭示了在热泵装置中采用该三成分混合制冷剂时的性能系数和制冷能力的特性, 以及作为非共沸混合制冷剂重复泄漏时的组成变化。

欧洲专利 EP A 451692 在实施例 3 中揭示了在热泵装置中采用该三成分混合制冷剂时的性能系数和制冷能力的一般倾向, 以及该组成的不燃烧范围的概况。

相似地, 欧洲专利 EP A509673 揭示了在热泵装置中采用该三成分混合制冷剂时的性能系数和制冷能力的几个例子。此外, 在杜邦公司的前述申请书的

附件(Attachment 2 中的 Exhibit 7)中揭示了最近公开的该 R32/R125/ R134a 的三成分混合制冷剂的不燃烧范围。

5 根据上述现有技术文献揭示的内容, 虽然可以对该 R32/R125/ R134a 的适当的组成范围进行类推, 但并不能搞清楚作为热泵装置的制冷剂以什么组成为最好。

此外, 以定义二氧化碳(CO₂)的 GWP 为 1 来计算, R32/R125/ R134a 的组成为重量比 23/25/52(R407C)的 GWP 相对值在 20 年、100 年和 500 年后估计分别为 3300、1600 和 530。即小于 R22 在 20 年和 100 年后的 GWP, 但长期来说可能大于 R22 在 500 年后的 GWP。从这个观点出发, 希望提出更好的新的组成。

10

发明内容

本发明在通过采用空气为热源的热泵装置的详细试验研究及对最新公开 R32/R125/ R134a 的不燃烧范围的各种研究的基础上, 提出一进一步限制的包含 R32/R125/ R134a 的三成分混合制冷剂的组成范围。

15 本发明的目的是提供一种更适于作为用于热泵装置的工作流体、并具有与重量比 23/25/52(R407C)的组成大致相同的制冷能力和更高性能系数的三成分混合制冷剂。

20 本发明的另一个目的是提供一种热泵装置, 该热泵装置使用除液相组成外而且蒸气相组成为不燃烧、并与 R407C 相比具有更低 GWP 的三成分混合制冷剂。

本发明的技术方案为:

一种热泵装置, 所述热泵装置包括一制冷循环并使用三成分混合制冷剂, 所述制冷循环包括一用于驱动一压缩机的转换装置并以冷却模式和加热模式运转工作, 其特征在于, 所述三成分混合制冷剂在组成范围方面包含 R32/R125/R134a, 所述组成范围在通过图 1 中三角形坐标表示的 R32、R125 和 R134a 三成分组成图中由一连接点 a1(R32/ R134a=43/57 重量百分比)和点 a2(R125/ R134a=73/27 重量百分比)的直线 A、一连接点 c1(R32/ R134a=33/67 重量百分比)和点 c2(R125/ R134a=65/35 重量百分比)的直线 C、一连接点 d1(R32/ R134a=60/40 重量百分比)和 R134a 的顶点的直线 D、以及一连接点 e1(R32/ R134a=53/47 重量百分比)和点 e2(R125/ R134a=19/81 重量百分比)的直线 E 限定。尽管在所附权利要求中提出了本发明的新的特点, 但通过以下结合附图的具体描述, 将对本发明的其他目的和特点有更好的理解。

附图说明:

图 1 为一用三角形坐标表示的组成图，用于说明按照本发明的包含 R32/R125/ R134a 的三成分混合制冷剂的组成。

图 2 为 R32 在包含 R32/R125 的二成分混合制冷剂中的重量比与饱和温度梯度的关系曲线。

5 图 3 为一表示采用按照本发明的混合制冷剂的热泵装置中制冷循环的示意图。

图 4 为一用三角形坐标表示的组成图，用于说明按照本发明的包含 R32/R125/ R134a 的三成分混合制冷剂的不燃烧区域。

10 具体实施方式

在由图 1 用三角形坐标表示的三成分组成图中，按照本发明的三成分混合制冷剂的组成范围是由直线 A、B、D 和 E 限定即由点 p、q、r 和 s 作为顶点的四边形阴影区域限定的。点 r 和 q 分别是线 A 和线 D、E 的交点，点 r 和 s 分别是线 B 和和线 E、D 的交点。图 1 中示出按照以下将描述的本发明的混合制
15 冷剂的 5 个具体例子，即图中从左侧起用小圆圈表示第 4、3、2、9、10 号混合制冷剂。

按照本发明的热泵装置具有一以上述三成分混合制冷剂作为工作流体的制冷循环。特别是具有一个包括由变频器驱动的压缩机的制冷循环。

在 R32/R125/ R134a 的混合制冷剂中，线 A 和线 B 之间区域的组成具有与
20 R22 基本相同的蒸气压力，从而具有与 R22 基本相同的制冷能力。比线 D 包含更多 R32 的组成与 R32/R125/ R134a=23/25/52 重量百分比(R407C)的组成相比具有更高的性能系数。比线 E 包含更少 R32 的组成不仅液相组成，而且其相当的蒸气组成即使将处于室温的组成放在 100°C 环境温度下也是不可燃烧的。此外，由于这种组成范围的 R32/R125/ R134a 的混合制冷剂与 R407C 相比包含
25 较少比例的具有高 GWP 的 R125，故可能降低其 GWP。

在由连接上述点 p、q、r 和 s 的顶点形成的四边形的组成中，在连接点 c_1 (R32/ R134a =33/67 重量百分比)和点 c_2 (R125/ R134a =65/35 重量百分比)的直线 C 与直线 A 之间的组成与 R407C 相比具有较大的制冷能力，从而最好用于包含一由转换器驱动的压缩机的热泵装置的冷却方式和加热方式运转中来
30 改善性能系数。这种双效热泵装置最好用于家用空调之类。

此外，在由连接上述点 p、q、r 和 s 的顶点形成的四边形的组成中，尽管在线 C 和线 B 之间的区域内的组成与 R407C 相比具有基本相同或较小的制冷能力，这种组成最好用来在主要用于冷却方式运转的热泵装置中改善性能系数。这种热泵装置用于商用空调及自动售货机之类。

另外，具有 R32/R125/ R134a 重量百分比约为 25/10/65 或 25/15/60 的组成的混合制冷剂会降低冷凝压力。这些组成适于那种制冷循环设计成在冷却方式运转的对流热交换方式工作的热泵装置。

以下说明本发明的实施例。

5

实施例 1

10 表 1 和表 2 所示为按照本发明的包含 R32/R125/ R134a 的混合制冷剂的一些实例与一些比较实例的混合制冷剂的理想制冷能力。这里所示的性能是在平均冷凝温度为 50°C、平均蒸发温度为 0°C、冷凝器出口过冷却度为 0°C、蒸发器出口过冷却度为 0°C 的条件下测得的。制冷剂第 2、3、4、9 和 10 号是本发明的实例，其他制冷剂则为比较实例。

表 1

制冷剂编号	1	2	3	4	5
成分重量百分比					
R32	23	28	30	30	33
R125	25	17	18	20	17
R134a	52	55	52	50	50
制冷能力 (与 R407C 的比例)	1.000	1.031	1.059	1.065	1.090
性能系数 (与 R407C 的比例)	1.000	1.012	1.010	1.007	1.013
冷凝压力(MPa)	2.091	2.108	2.161	2.185	2.212
蒸发压力(MPa)	0.495	0.498	0.513	0.520	0.528
排出温度(°C)	67.29	69.81	70.57	70.39	71.70
冷凝温度梯度(度)	4.74	4.94	4.86	4.78	4.80
蒸发温度梯度(度)	4.24	4.43	4.44	4.40	4.45

15 由表 1 可见，第 2 至 5 号制冷剂与 R407C(R32/R125/ R134a=23/25/52 重量百分比)相比具有稍高的冷凝压力、蒸发压力和排出温度，这是由于与 R22 相比具有一较高蒸气压力的 R32 的比例较大，但其制冷能力和性能系数均较 R407C 为佳。

表 2

制冷剂编号	6	7	8	9	10
成分重量百分比					
R32	30	30	25	25	25
R125	0	10	20	15	10
R134a	70	60	55	60	65
制冷能力 (与 R407C 的比例)	0.989	1.027	1.006	0.978	0.969
性能系数 (与 R407C 的比例)	1.045	1.029	1.008	1.022	1.028
冷凝压力 (MPa)	1.965	2.071	2.077	2.022	1.968
蒸发压力 (MPa)	0.455	0.486	0.490	0.473	0.457
排出温度 (°C)	71.30	70.84	68.39	68.51	68.80
冷凝温度梯度 (度)	5.22	5.10	4.88	5.00	5.08
蒸发温度梯度 (度)	4.46	4.52	4.34	4.36	4.33

5 由表 2 可见, 第 6 至 10 号制冷剂与 R407C 相比具有稍低的冷凝压力和蒸发压力, 这是由于与 R22 相比具有一较高蒸气压力的 R125 的比例较小, 同时其制冷能力维持与 R407C 基本相同, 但其性能系数较 R407C 为佳。

在本说明书中将第 2-5 号制冷剂的组成和第 6-10 号制冷剂的组成为以下两个区域。在表示上述美国专利第 5370811 号的包含 R32/R125/ R134a 的混合制冷剂组成的三角形坐标中示出了三根直线, 即: 与 R22 在 0°C 处的饱和压力一致的混合制冷剂的饱和气相线, 与 R22 在 50°C 处的饱和压力一致的混合制冷剂

10 的饱和气相线, 以及与 R22 在 50°C 处的饱和压力一致的混合制冷剂的饱和液相线(也与 R22 在 0°C 处的饱和压力一致的饱和液相线基本一致)。

与 R22 在 50°C 处的饱和压力一致的混合制冷剂的饱和气相线上的组成物大致位于与 R22 在 0°C 处的饱和压力一致的饱和液相线与饱和气相线之间区域的中间。为此, 在与 R22 相同压力处, 混合制冷剂具有一低于 0°C 的沸点和一高于 0°C 的露点, 而在一热泵装置中被用作工作流体时其平均蒸发温度为 0°C。

15

由于已知制冷剂的制冷能力大致与其蒸发温度成比例, 可以理解与 R22 在 50°C 处的饱和压力一致的混合制冷剂的饱和气相线上的组成物的制冷能力与

20 R22 的制冷能力基本一致。即, 第 2-5 号组成和第 6-10 号组成被分成以与 R22

在 50°C 处的饱和压力一致的混合制冷剂的饱和气相线为分界线的两个区域，而 23/25/52 重量百分比的组成 (R407C) 则基本上在此分界线上。

第 2-5 号组成制冷剂具有比该分界线更大的 R32 比例，其制冷能力大于 R407C。而第 6-10 号组成制冷剂的 R32 比例则在该分界线上或小于该分界线，其制冷能力则大致等于或小于 R407C。这些结果可以清楚地从表 1 和表 2 中看到。

即，在由美国专利第 5370811 号确定的组成范围中，与 R22 在 0°C 处的饱和压力一致的饱和气相线近似于连接点 a_1 (R32/ R134a =43/57 重量百分比) 和点 a_2 (R125/ R134a =73/27 重量百分比) 的直线 A，与 R22 在 50°C 处的饱和压力一致的饱和液相线近似于连接点 b_1 (R32/ R134a =21/79 重量百分比) 和点 b_2 (R125/ R134a =55/45 重量百分比) 的直线 B，而基本位于中间的与 R22 在 50°C 处的饱和压力一致的饱和气相线则近似于连接点 c_1 (R32/ R134a =33/67 重量百分比) 和点 c_2 (R125/ R134a =65/35 重量百分比) 的直线 C。因此，第 2-5 号组成制冷剂基本上在直线 A 与直线 C 之间的区域，其制冷能力比 R407C 提高。而第 6-10 号组成制冷剂则基本上在直线 C 与直线 B 之间的区域，其制冷能力与 R407C 基本相同或有所降低。

另外，前述包含 R32/ R125/R134a 的三成分制冷剂的组成是一种包含 R32/ R125 的二成分共沸制冷剂与 R134a 的组合，该包含 R32/ R125 的二成分共沸制冷剂在平均饱和温度为 0°C 处的温度梯度如图 2 曲线所示。由图 2 可见，23/25/52 重量百分比的组成 (R407C) 是一种非共沸的 R32/ R125 (48/52 重量百分比) 的混合制冷剂与 R134a 的组合。反之可知，显示良好性能系数的第 2-10 号制冷剂的组成与连接 R32/ R125 (60/40 重量百分比) 的点和 R134a 顶点的直线 D 相比 R32 比例较大，而且是几乎可作为单一制冷剂同样使用的包括 R32/ R125 的混合制冷剂与 R134a 的组合。

在上述讨论的基础上，对更多限制的适当的组成范围进行分类。在将具有一冷凝温度梯度和一蒸发温度梯度的混合制冷剂应用于一实际热泵装置的情况下，冷凝器中的实际冷凝温度梯度由于一压力损失而大于表 1 和表 2 所示的冷凝温度梯度，而蒸发器中的实际蒸发温度梯度由于一压力损失而大于表 1 和表 2 所示的蒸发温度梯度。因此，制冷循环的工作温度与表 1 和表 2 所示数据有所变化，从而必须掌握实际热泵装置中制冷剂的实际情况。

实施例 2

以下将说明一将按照本发明的三成分混合制冷剂应用于一用空气作为其热源的热泵装置的一些具体实例的实施例。

图 3 所示的空气热源热泵装置包括一由管道连接以下部分构成的制冷循环：由一转换器 1 驱动的压缩机 2，一蓄能器 3，一四通阀 4，一包括作为一冷凝器或一蒸发器的室外热交换器 5 和一膨胀阀 6 的室外机 7，以及一包括作为一冷凝器或一蒸发器的室内热交换器 8 的室内机 9。将三成分混合制冷剂注入该制冷循环作为工作流体并加以密封，并将适合不含氯的氟化烃的酯油注入该压缩机 1 并加以密封。

在该制冷循环中，制冷剂在冷却方式运转时沿虚线箭头方向循环，而在加热方式运转时沿实线箭头方向循环。室外热交换器 5 为一具有 2 排 6 通道的空气冷热交换器，室内热交换器 8 为一具有 4 排 4 通道的空气冷热交换器，而制冷剂的流动被设计成在冷却方式运转过程中与空气流动反向流动。

表 3 示出了前述包含 R32/ R125/R134a 的第 1-10 号混合制冷剂被用于图 3 所示热泵装置时在冷却运转方式及加热运转方式过程中的特性。所揭示的特性是通过调节混合制冷剂的填充量和膨胀阀的开口以使性能系数最大化来得到的。所揭示的特性通过性能系数表示，该性能系数通过将 R407C 的值作为基准并对由通过转换器 1 驱动的压缩机 2 的旋转频率进行微调测得，以修整表 1 和表 2 所示能力方面的细小差别并使该能力相等。

表 3

制冷剂编号	1	2	3	4	5
冷却方式的 COP(与 R407 之比)	1.000	1.075	1.076	1.084	1.049
加热方式的 COP(与 R407 之比)	1.000	1.026	1.051	1.075	1.042
制冷剂编号	6	7	8	9	10
冷却方式的 COP(与 R407 之比)	1.041	1.068	1.024	1.036	1.041
加热方式的 COP(与 R407 之比)	0.996	1.007	0.995	0.998	1.021

COP: 性能系数

由表 3 可见，混合制冷剂第 2-5 号由于其与 R407C 相比提高的性能与通过变频器 1 在降低频率方向对压缩机 2 的旋转频率进行微调能力相同，故在冷却和加热方式运转过程中的性能系数与表 1 所示的理想性能系数相比均大为改善。

另外，混合制冷剂第 6-10 号在冷却和加热方式运转过程中的性能系数与表 1 所示的理想性能系数相比也大为改善，而且与 R407C 相比有所提高。然而，在加热方式运转过程中，由于被降低的性能与通过变频器 1 在提高频率方向对压缩机 2 的旋转频率进行微调能力相同，故只能期望与 R407C 基本相同的性能系数。

具体来说，可以看到在表 3 所示的被测试的混合制冷剂中，其性能系数在冷却方式运转过程中与其理想值相比大大改善的制冷剂是与那些基本上在直线 D 上即第 2-5 号和第 7-10 号制冷剂相比具有较大比例的 R32 的组成的制冷剂。此外，在表 3 所示的被测试的混合制冷剂中，性能系数在冷却方式运转过程中与其理想值相比大大改善而其制冷能力提高的制冷剂在降低冷凝压力、提高蒸发压力和减少压缩比方面具有很大效果。表 1 和表 2 中所列理想的蒸发温度梯度大于 R407C 的蒸发温度梯度。这些事实适合于被设计为在冷却方式运转过程中成为对流的空气冷却热交换器。所揭示的结果是在本发明的研究及开发过程中被第一次发现的。

此外，在第 6-10 号混合制冷剂中，由于第 9 或第 10 号对改善冷却方式运转过程中的性能系数有效，而且具有高蒸气压力的 R32 和 R125 的比例小于 R407C，故可降低冷凝压力，因而适于主要用于冷却方式运转的热泵装置。然而，如 R32 的比例下降更多，混合制冷剂的制冷能力如表 2 所示下降，则由于输入增加以使能力相同，故性能系数的改善难以指望。另外，表 3 所示所有被测试的混合制冷剂在所混合的 R32、R125 和 R134a 的比例有不大于 2-5% 的小变动即影响到热泵装置的性能，因而各种成分的组成误差最好不大于 $\pm 2\%$ 。

实施例 3

图 4 是通过一三角形坐标表示的包含 R32/R125/R134a 的混合制冷剂的组成图。图中每个白圆圈表示前述第 1-10 号混合制冷剂的相应组成，而每个黑圆点则表示由白圆圈表示的组成的相应饱和液相在 23°C 处平衡的相应饱和气相组成。连接白圆圈和黑圆点的直线为表示处于平衡状态的连线。

另外，图 4 还引用了前述杜邦公司关于用于共沸三成分制冷剂混合物的制冷剂安全分类和名称的申请的附件 (Attachment 2 的 Exhibit 7) 中所示的组成

R32/R125/R134a 不燃烧性边界。图中实线表示环境温度在 100°C 处的不燃烧性边界，点划线表示在室温(约 23°C) 处的不燃烧性边界。虚线表示饱和液相组成与实线一致的 23°C 处饱和气相组成处于平衡状态。

可以知道，R32 比例少于虚线的混合制冷剂即使具有可燃性的 R32 在气相中加以浓缩并使在室温 23°C 环境下的组成经受 100°C 环境温度处的可燃性测试，在其液相组成和平衡的气相组成下则不可燃烧。该不可燃烧组成物被确定为 R32 的比例小于连接点 e_1 (R32/R134a =53/47 重量百分比) 和点 e_2 (R125/R134a =19/81 重量百分比) 的直线 E 的组成物。由此可知，在表 3 所示显示良好性能系数的混合制冷剂中，第 1 号(R407C)、2-4 号、8-10 号为不可燃烧的。

反之，第 5-7 号混合制冷剂在将在室温如 23°C 处的组成放在 100°C 环境温度处时，存在与其液相组成平衡的气相组成变为可燃性的可能性，应予以排除。另外，实施例 1 中所示直线 B 与直线 E 的交点 r 处的组成由于包含具有很大不可燃烧效果的 R125，故可减少 R32 的可燃性。

15 实施例 4

已对按照本发明的三成分混合制冷剂的地球温暖化系数(GWP)进行考察。

表 4 为将二氧化碳(CO₂)的 GWP 作为 1 计算第 1-10 号混合制冷剂在 20 年、100 年和 500 年后的 GWP 相对值的汇总。

20

表 4

制冷剂编号	1	2	3	4	5
20 年后 GWP(与 CO ₂ 比例)	3300	3100	3100	3200	3100
100 年后 GWP(与 CO ₂ 比例)	1600	1400	1400	1500	1400
500 年后 GWP(与 CO ₂ 比例)	530	470	470	480	460
制冷剂编号	6	7	8	9	10
20 年后 GWP(与 CO ₂ 比例)	2900	3000	3200	3200	3100
100 年后 GWP(与 CO ₂ 比例)	1100	1300	1500	1400	1300
500 年后 GWP(与 CO ₂ 比例)	350	420	500	460	430

由表可见，第 2-10 号混合制冷剂由于 GWP 高的 R125 的比例少，GWP 在所有时期均小于具有 23/25/52 重量百分比的第 1 号组成的 R407C。此外，即使是作 500 年的长期比较，也可使第 2-10 号混合制冷剂的 GWP 小于 R22。然而，这

里应注意虽然第 6 和第 7 号混合制冷剂具有小的 GWP 并且仅从 GWP 的观点来看是好的，但如具有很大不燃烧特性的 R125 的比例与具有可燃烧特性的 R32 相比过小，则如实施例 3 的说明可知，也可能具有可燃烧特性。

如前所述，由实施例 1、实施例 2 和实施例 3 确定的第 2、3、4、9 和 10 号混合制冷剂具有良好的性能系数，并被认为是不可燃烧的，此外还能比 R407C 降低 GWP。

如前所述，按照本发明，通过对被作为替代 R22 的包含 R32/ R125/ R134a 的更适于用作热泵装置工作流体的三成分混合制冷剂的组成范围的进一步限制，可提供一种与有希望的组成 23/25/52 重量百分比 (R407C) 相比具有基本相等的制冷能力、高性能系数、低 GWP 和除液相组成外在气相组成上也不可燃烧的混合制冷剂。

应当理解，熟悉本领域的人员可以作出不超出本发明范围和精神的各种修改。相应地，所附权利要求的范围并不受到前述说明的限制，这些权利要求被认为包含了本发明新颖性方面的所有特征，包括被熟悉本发明涉及领域的人员作等价处理的所有特征。

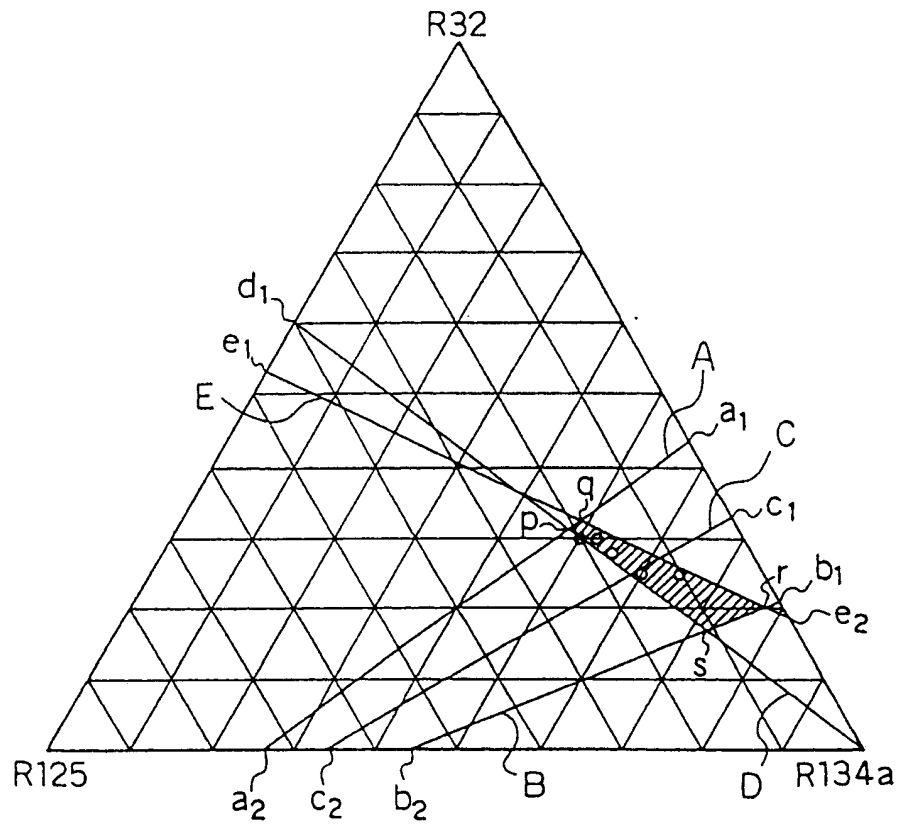


图 1

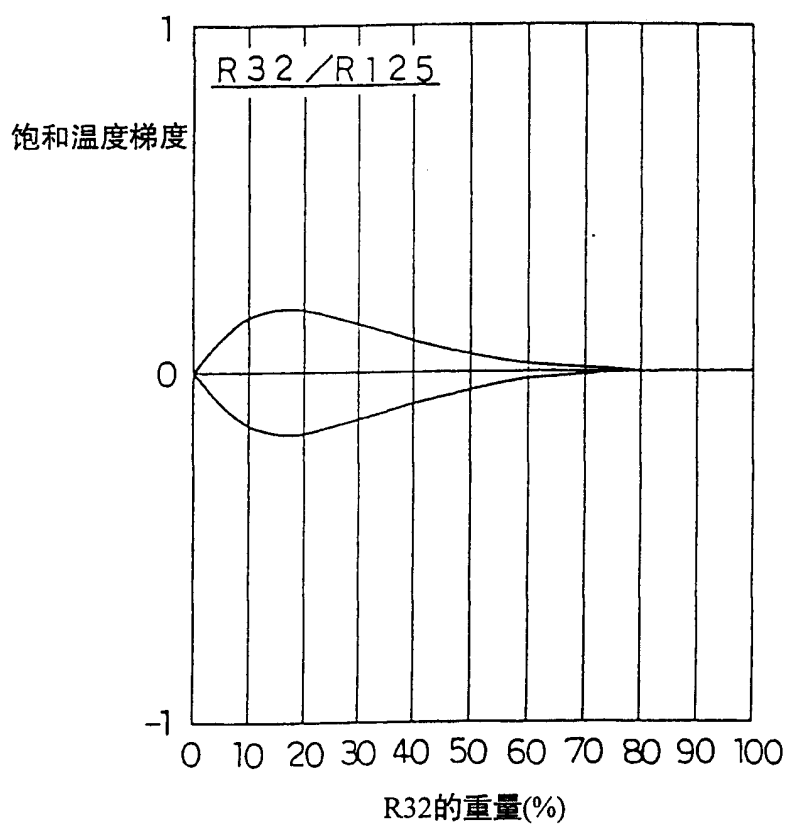


图 2

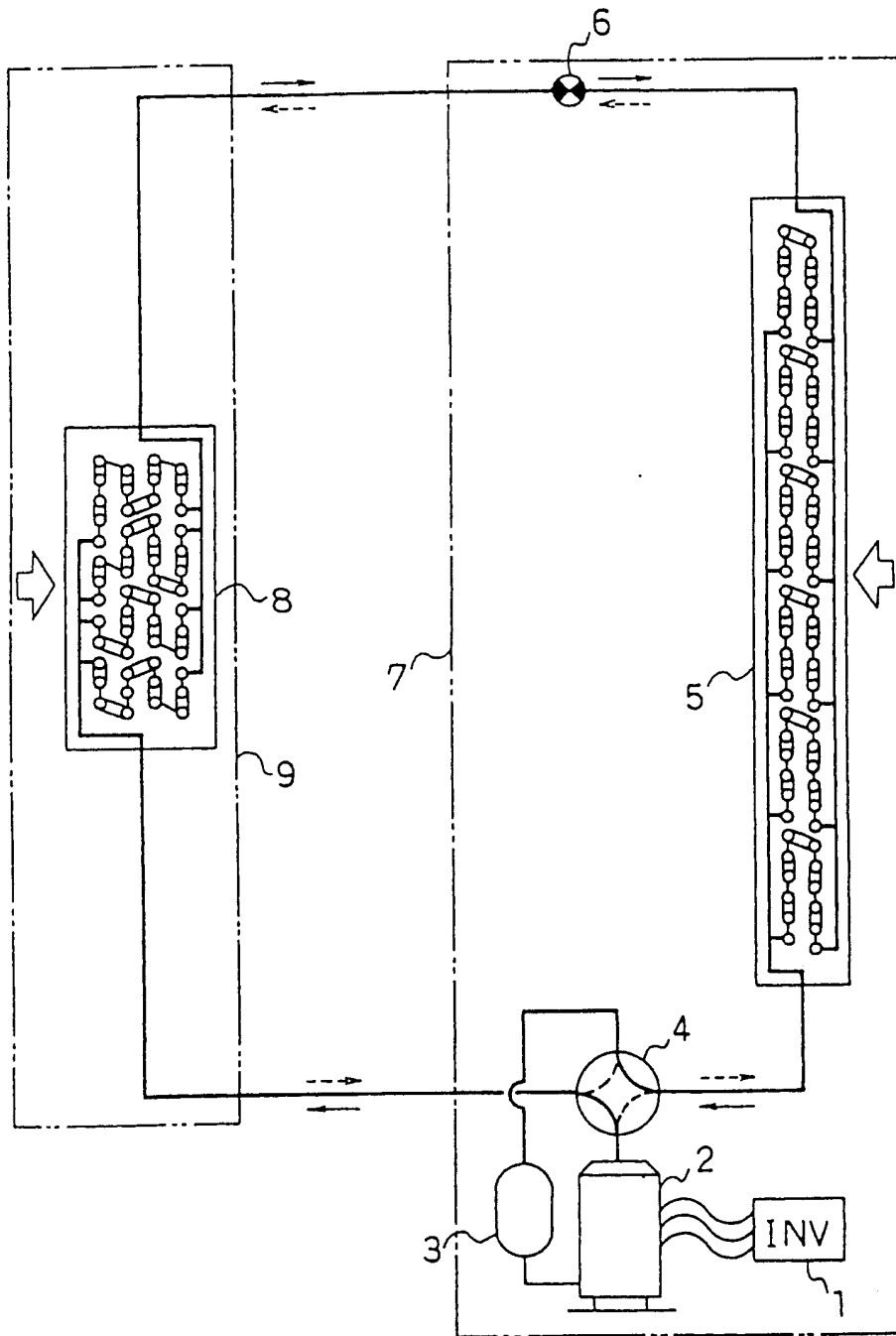


图 3

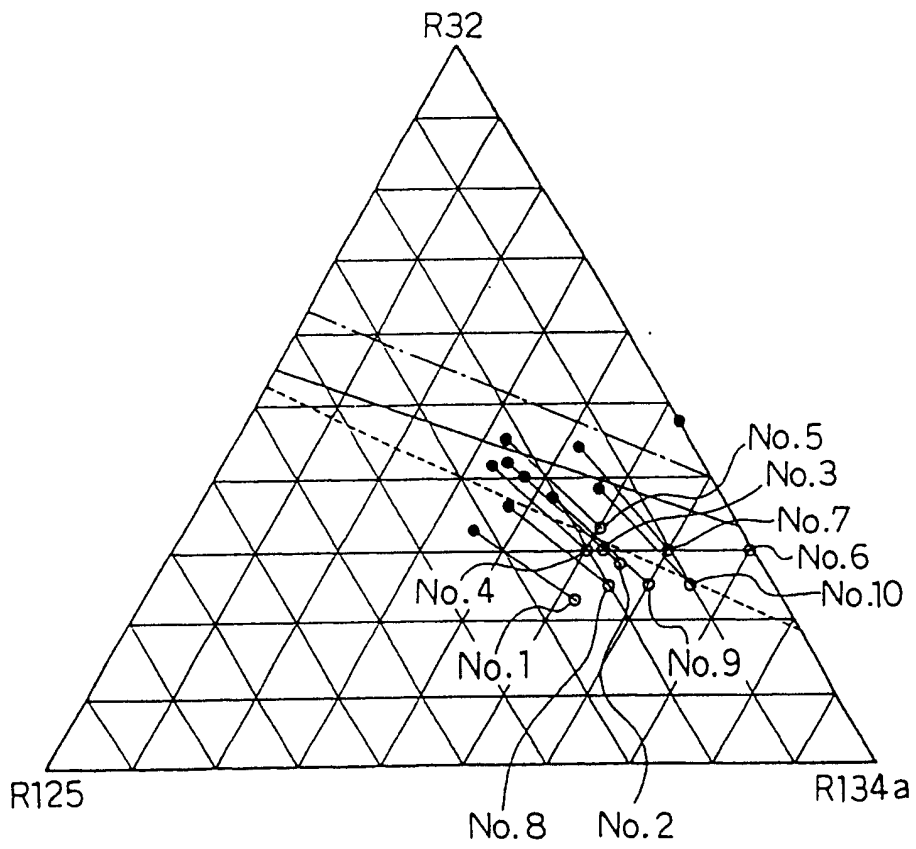


图 4