



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99807089.0

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1142234C

[22] 申请日 1999.6.4 [21] 申请号 99807089.0

[30] 优先权

[32] 1998.6.6 [33] JP [31] 173943/1998

[86] 国际申请 PCT/JP99/02986 1999.6.4

[87] 国际公布 WO99/64536 日 1999.12.16

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.6

[71] 专利权人 日本冷冻车株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 栗田宣义 株式会社大冷
栗田进

[72] 发明人 栗田进 制野敏雄 森田诚 蛭田勇

审查员 戴 妮

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 段承恩

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 10 页

[54] 发明名称 提供超低温的制冷剂

[57] 摘要

一种包含选自 R-23、R-116 及其混合物的一种成分和选自丙烷、丁烷及其混合物之一的混合制冷剂。所述混合制冷剂使用传统制冷器的压缩机，可以把制冷器内部冷却到超低温，特别地，冷却到 -60℃ 或更低的温度。所述混合制冷剂不仅具有类似于 R-23 和 R-116 的低沸点，而且由于其中含有丙烷和丁烷，可以在室温环境中液化，并且还和润滑油等具有良好的混溶性，使得使用所述制冷剂的制冷装置没有堵塞的问题。另外，所述混合制冷剂没有消耗臭氧的能力，并且温室效应明显很低。通过在室温环境中的压缩机实用能力范围内的压力可以液化所述制冷剂，并且通过使用一种气体和一个压缩机的制冷装置，可以在制冷器内部容易地获得 -60℃ 或更低的温度。

1. 一种提供超低温的制冷剂，其中，所述制冷剂包含三氟甲烷(CHF_3)、全氟乙烷(C_2F_6)、以及至少一种或多种选自丙烷和丁烷的成分，其中，以 70-15 重量%的三氟甲烷和 30-85 重量%的全氟乙烷的混合比含有所述三氟甲烷和所述全氟乙烷，并且，基于所述制冷剂的总重量，所述丙烷含量为 55-95 重量%，所述丁烷含量为 50-90 重量%，或者所述丙烷与丁烷的混合物含量为 35-70 重量%。

2. 一种提供超低温的制冷剂，其中，所述制冷剂包含三氟甲烷(CHF_3)、丙烷和丁烷，其中，所述制冷剂包含 60-15 重量%的三氟甲烷、16-34 重量%的丙烷和 24-51 重量%的丁烷。

3. 一种提供超低温的制冷剂，其中，所述制冷剂包含三氟甲烷(CHF_3)和丁烷，其中，以 50-15 重量%的三氟甲烷和 50-85 重量%的丁烷的混合比含有所述三氟甲烷和丁烷。

4. 一种提供超低温的制冷剂，其中，所述制冷剂包含全氟乙烷(C_2F_6)、丙烷和丁烷，其中以包含 60-20 重量%的全氟乙烷、16-32 重量%的丙烷和 24-48 重量%的丁烷的混合比含有所述全氟乙烷(C_2F_6)、丙烷和丁烷。

5. 一种提供超低温的制冷剂，其中，所述制冷剂包含 55-20 重量%的全氟乙烷(C_2F_6)和 45-80 重量%的丁烷。

提供超低温的制冷剂

本发明涉及一种用于制冷机和其它用途的制冷剂的工作流体。更特别地，本发明涉及一种提供超低温的制冷剂，它不具有任何臭氧破坏能力，从而能明显抑制其对地球大气的影响（促进‘温室’效应的降低），它还能以与传统制冷室中所用的压缩机相同的容量容易地使用。

近来，随着生物技术和食品运输系统的发展，已经使用低于-50到-60℃的超低冷却温度的制冷室，该温度低于传统的制冷室，并且这种制冷室的需求不断增大。

在生物技术领域中，细胞、生物组织和其它生物物质必须在上述超低温下稳定储藏较长的时间，以保证其在解冻后的良好生存比率，为了满足该要求，用于细胞和其它生物物质的制冷室需要大大提高制冷能力，并具有高可靠性和低维护成本。此外，为了能使生物技术除了应用于实验室以外，还能应用于医院和其它机构，制冷室必须能简单地、低成本地建造；还需要容易操作。

在食品运输系统等中也产生类似的问题。为了长期保持食品新鲜，在运输系统中所用的制冷室必须具有高制冷能力而没有任何问题，如系统失灵，并且需要容易维护和低的运行成本。

在这些条件下，优选的是提供其中制冷剂能在制冷循环中重复使用的制冷室。然而，能提供低于-50℃超低冷却温度的制冷剂在室温下不容易液化，因为其临界压力一般随着标准沸点的降低而增大，并且具有低的临界温度。

到目前为止，已经使用了基于多级冷却循环的、使用具有不同沸点的两种或多种制冷剂的制冷机装置作为超低温的制冷机。即，通过把能在室温液化的高沸点制冷剂用于液化低沸点制冷剂的制冷过程，可以获得超低温。

例如，图1中表示了基于多级冷却循环的制冷机装置，其中在两级分

别使用两种制冷剂并用两个压缩机运行两套制冷机。

在所示制冷室内，在高温侧的压缩机 1 中压缩第一种制冷剂，在带有风扇 2 的高温侧冷凝器 3 中，气态的压缩态制冷剂经过热辐射和冷却，从而产生液化的第一种制冷剂。把液化的第一种制冷剂通过毛细管 5 引到双管热交换器 10 的外管 11。使用外管 11 中的汽化的第一种制冷剂冷却热交换器 10 的内管 12 中的第二种制冷剂，第一种制冷剂返回到位于高温侧的压缩机 1。在上述过程中，参考数字 6 和 7 分别表示干燥器和液体分离器（收集器）。

第二种制冷剂在低温侧压缩机 20 中压缩后，引入热交换器 10 的内管 12 中，并用第一种制冷剂冷却并液化。通过毛细管 15 把液化的第二种制冷剂引入到低温侧蒸发器 30 中。在蒸发器 30 中，在降低的压力下蒸发第二种制冷剂，从而冷却制冷室的内部。用过的第二种制冷剂再次返回到压缩机 20 中。在上述过程中，参考数字 26 和 27 分别表示干燥器和除去雾状油的油分离器。

在上述的制冷系统中，提供具有可与传统制冷室相比拟的系统功率和容量的超低温成为可能。然而，由于它用两套制冷机建造，增大了制冷系统的总尺寸并具有复杂的结构，从而导致维护困难，明显增大了制冷室的成本。

另外，如图 2 所示，已经研究了其中使用不同性质（如不同沸点）的两种或多种制冷剂的混合物与一个压缩机结合的单压缩机多循环制冷系统。

在所示制冷系统中，预先混合三种制冷剂，获得混合的制冷剂。在带有风扇 2 的压缩机 40 中压缩混合的制冷剂，然后经过冷凝器 41 中的热辐射，从而液化具有最高临界温度的第一种制冷剂。

然后在液体分离器 45 中分离液化的第一种制冷剂，从中除去并回收由压缩机 40 污染的雾状油，并把所述油返回到压缩机 40 中。分离后的第一种制冷剂在热交换器 50 中蒸发，同时冷却并液化临界温度比第一种制冷剂低的气态第二种制冷剂。在热交换器 50 中液化的第二种制冷剂在液体分离器 46 中分离，然后在热交换器 51 中蒸发，在热交换器 51 中，

具有最低临界温度的第三种制冷剂被汽化的第二种制冷剂冷却并液化。在热交换器 51 中液化的第三种制冷剂在蒸发器 55 中汽化。使用因此所产生的第三种制冷剂蒸汽把制冷室内部冷却到预定的超低温。在上述制冷系统中，在热交换器 50 和 51 以及蒸发器 55 中汽化的第一种-第三种制冷剂通过共同回流管 61 返回到压缩机 40。

使用所示的制冷系统，降低制冷室中使用的机械数量成为可能，因为其中只包括一个压缩机。但是与该优点相反，循环三种制冷剂的流动回路是复杂的，因此，制冷室的总尺寸不可避免地增大，并增大维护的难度。

除了制冷系统的改进以外，还进行了用作其中的工作液体的制冷剂的改进。到目前为止，已经使用一般称为“氟里昂 (flons)”的氟代烃作为制冷剂。然而，由于近来的证据证明氟里昂气体可能引起臭氧层的破坏，增加全球变暖的趋势，这种氟里昂被禁止用作制冷剂。即，在已经制定的法规下，不能使用能引起明显臭氧破坏的“特定氟里昂”和能明显增大总体的全球变暖的氟里昂。所以，非常希望开发具有零臭氧破坏性能和对全球变暖的作用可以忽视的新型制冷剂。

目前，已经提出了可以使用但不产生任何对环境的副作用，并且可以表现出可与传统氟里昂相当的优异性能的许多种制冷剂，作为上述特定氟里昂和其它氟里昂的替代物。

例如，在日本未审专利申请公开(Kokai)No. 5-186765 中已经提出了包含全氟代乙烷、乙烷和三氟甲烷以及 1-10 重量%的与润滑油有良好亲和性的丙烷和丁烷的两成分或三成分制冷剂。该文献公开了使用丙烷和丁烷可以加速润滑油返回到压缩机中，但是，没有说明在液化过程中所用的冷却温度和压力。

此外，在日本未审专利申请公开(Kokai)No. 7-48563 中公开了包含三氟甲烷和乙烷或六氟乙烷和甲烷，且具有 -90°C 或更低的较低标准沸点的混合制冷剂。然而，由于其低临界温度和高临界压力，这种混合的制冷剂不能用于传统的单循环制冷室。

此外，本申请的申请人在日本未审专利申请公开(Kokai) 5-306391

和 7-48562 中已经提出一种抑制全球变暖的具有零臭氧破坏能力的制冷剂。JPP'391 公开了使用二氢四氟乙烷 ($\text{CH}_2\text{-FCF}_3$; 一般称为 "HFC-134a" 或 "R-134a") 和三氟甲烷 (CHF_3 ; 一般称为 "HFC-23" 或 "R-23") 的制冷剂混合物, JPP'562 说明了二氢四氟乙烷 (R-134a) 和全氟乙烷 (C_2F_6 ; 一般称为 "FC-116" 或 "R-116") 的制冷剂混合物的使用。

在向 JPP'391 和 '562 中所述的制冷剂中加入添加剂, 如丙烷、丁烷或其它烃时, 在约 20 公斤/平方厘米的排出压力下, 把制冷室的内部温度降低到低于 -50°C 成为可能, 这可以有效地用于传统的单循环制冷室。所以, 上述制冷剂可以有利地用于制冷机和其它设备; 但是, 为了满足在生物技术、食品运输系统等领域中对制冷的上述要求, 更希望提供一种能保证明显低于 -50°C 的明显较低的制冷温度。

由于现有技术的制冷剂的上述问题, 本发明的一个目的是提供一种能保证零水平的臭氧破坏能力并抑制全球变暖性能的工作流体, 它可以通过传统压缩机获得令人满意的超低温。特别地, 本发明涉及提供一种在传统的单循环 (单压缩机) 制冷室中使用制冷剂时, 可以容易地实现低于 -60°C 的制冷温度的制冷剂。

为了达到上述目的, 提供一种提供超低温的制冷剂, 其中, 该制冷剂包含三氟甲烷 (CHF_3 :R-23)、全氟乙烷 (C_2F_6 :R-116) 和一种选自下列燃料的传统燃料: 丙烷、丁烷、或丙烷与丁烷的混合物。其中, 以 70-15 重量%的三氟甲烷, 和 30-85 重量%的全氟乙烷的混合比含有三氟甲烷和全氟乙烷。

优选的是, 丙烷的含量为 55-95 重量%, 丁烷的含量为 50-90 重量%, 或者丙烷与丁烷的混合物含量为 35-70 重量%。

根据本发明的另一个方面, 提供一种提供超低温的制冷剂, 其中, 所述制冷剂包含三氟甲烷 (CHF_3)、全氟乙烷 (C_2F_6) 和选自丙烷和丁烷中的至少一种。其中, 丙烷的含量为 55-95 重量%, 或丁烷的含量为 50-90 重量%, 或者丙烷与丁烷的混合物含量为 35-70 重量%。

根据本发明的另一个方面, 提供一种提供超低温的制冷剂, 所述制冷剂包含 60-15 重量%的三氟甲烷、16-34 重量%的丙烷和 24-51 重量%的丁烷。

根据本发明的另一个方面，提供一种提供超低温的制冷剂，其中，所述制冷剂包含包含三氟甲烷(CHF_3)和丁烷。

优选的是，所述制冷剂包含 50-15 重量%的三氟甲烷和 50-85 重量%的丁烷。

根据本发明的另一个方面，提供一种提供超低温的制冷剂，其中，所述制冷剂包含全氟乙烷(C_2F_6)、丙烷和丁烷。

优选的是，所述制冷剂包含 60-20 重量%的全氟乙烷、16-32 重量%的丙烷和 24-48 重量%的丁烷。

根据本发明的另一个方面，提供一种提供超低温的制冷剂，其中，所述制冷剂包含全氟乙烷(C_2F_6)和丁烷。

优选的是，所述制冷剂包含 55-20 重量%的全氟乙烷和 45-80 重量%的丁烷。

参考附图，从下面提出的描述将会更清楚地理解本发明，其中：

图 1 是一种使用两种制冷剂和两套制冷机装置的现有技术的制冷室；

图 2 是一种现有技术的制冷室，基于使用三种混合制冷剂的单压缩机多循环系统；

图 3 是表示向 R-23 和 R-116 的气体混合物中加入丙烷和丁烷的效果的图；

图 4 是表示向具有不同混合比的 R-23 和 R-116 的气体混合物中加入丙烷和丁烷的效果的图；

图 5 是表示向 R-23 和 R-116 的气体混合物中单独加入丙烷时所得效果的图；

图 6 是表示向 R-23 和 R-116 的气体混合物中单独加入丁烷时所得效果的图；

图 7 是表示在向由 R-23 组成的制冷剂中加入丙烷和丁烷时所得效果的图；

图 8 是表示在向由 R-116 组成的制冷剂中加入丙烷和丁烷时所得效果的图；

图 9 是表示在向由 R-23 组成的制冷剂中单独加入丁烷时所得效果的

图;

图 10 是表示在向由 R-116 组成的制冷剂中单独加入丁烷时所得效果的图;

下面将参考本发明的优选的实施方案进一步描述本发明。

在寻找表现出零臭氧破坏性能并防止全球变暖以及可以作为传统含氯制冷剂和含溴制冷剂（如氟里昂和碳溴化合物(halon)）的替代品的新一代制冷剂过程中，本申请的发明人已经发现，如果向由三氟甲烷(CHF_3 ; R-23)和全氟乙烷(C_2F_6 ; R-116)组成的气体混合物或者单独的 R-23 或 R-116 气体中混合特定的烃，制备制冷剂，所得的制冷剂可以将其沸点保持在低温，并且可以在实际使用范围内的温度和压力下液化。

由于在其分子中没有氯原子，R-23 和 R-116 都只表现出可以忽略的全球变暖作用。如涉及下表中的 R-23 和 R-116 混合比为 39/61 的实施例 2 中所示，R-23 和 R-116 的气体混合物可以表现出约 -80°C 的沸点，即，它可以获得明显降低的温度(即超低温)。但是，由于它同时表现出在室温约 40 大气压的明显增大的蒸气压，所以，因为所安装的压缩机功率不够，这种气体混合物不能应用于传统的制冷室。

然而，作为深入研究的结果，本发明人已经意外地发现，如果向所述气体混合物中加入丙烷、丁烷或其混合物，所述气体混合物能保持其低沸点并且因此可以在室温下约 20 大气压的压力下液化。

丙烷和丁烷是日常生活中广泛用作燃料的气体，因此，它们可以容易地处理而不需要高水平的技术。从下表 2 中总结的丙烷和丁烷的性质可以明显看出，这些气体在室温下可以表现出低蒸气压，但是表现出高标准沸点，因此它们不能单独用作超低温的制冷剂。然而，本发明人已经发现，把它们加入到 R-23 和 R-116 的单独的气体或气体混合物中时，才可以类似地表现出丙烷和丁烷的上述性质。本发明人还已经从实验证明，所有所得的制冷剂可以满足超低温制冷剂所需的性能要求。

表 1: R-23、R116 及其混合物的性质

	化学式	沸点 (°C, 1atm)	临界温度 (°C)	蒸汽压 (atm, 20 °C)
R-23	CHF ₃	-82.2	26.15	49.3
R-116	CF ₃ , CF ₂	-78.2	19.85	30.4
R-23、R116 混合物	R-23/R-116= 39/61	-85.7	-	41.2

表 2: 丙烷、丁烷的性质

	化学式	沸点 (°C, 1atm)	临界温度 (°C)	蒸汽压 (atm, 20 °C)
丙烷	C ₃ H ₈	-42.1	152.0	8.4
丁烷	C ₄ H ₁₀	-0.5	153.2	2.1

一般来说, 通过对构成气体混合物的每种成分的沸点或其它性能作图获得的连续曲线可以表示所述气体混合物的沸点, 因此, 所述气体混合物可以表现出其所有组成成分的中间性能。然而, 与此相反, 根据本发明人的发现, 当特定的替代氟代烃, 即上述的 R-23、R-116 或其混合物, 与丙烷、丁烷或其混合物混合获得具有预定组成的气体混合物时, 所得的气体混合物可以保持在 R-23、R-116 或其混合物中固有的低沸点, 并且同时, 它可以表现出丙烷和丁烷中固有的低蒸汽压。因此, 如上所述, 本发明的制冷剂可以保证适用于超低温制冷剂的性能的特定领域。

在目前阶段, 本发明的所述气体混合物可以强烈产生特定性能的原因, 以及每个组成成分的准确作用机理还不清楚。然而, 应该注意, 在向 R-23、R-116 或其混合物中加入丙烷和/或丁烷时获得的具有预定组成的气体混合物的性能可以可靠地获得, 并且是稳定的。

因此，用上述成分形成的本发明的制冷剂可以用于任何传统的制冷室中，并且可以容易地在这种制冷室中获得超低温。因此，不需要对所述制冷室进行特殊的改造。

下面将参考下列实验数据进一步描述本发明的制冷剂。

根据下列实验(1)-(8)评价在其中以不同混合比含有成分 R-23、R-116、丙烷和丁烷的各组合物与作为制冷剂的性能之间的关系。注意，在实验(1)-(4)中，通过把 R-23 和 R-116 的气体混合物与丙烷、丁烷或其混合物混合制备具有不同组成的制冷剂。在实验(5)-(8)中，通过把 R-23 或 R-116 的单独的气体与丙烷、丁烷或其混合物混合制备具有不同组成的制冷剂。

(1) 在向 R-23 和 R-116 的气体混合物中加入丙烷和丁烷时获得的效果

通过使用 R-23 和 R-116 的气体混合物(混合比=39:61)制备本发明的制冷剂。如下表 3 所示，向所述气体混合物中加入不同量的丙烷和丁烷，获得具有不同组成的制冷剂。

把每种制冷剂装入制冷室(购自 Damphos & Co. 的制冷压缩机)中，并根据操作手册所述的传统方法操作所述压缩机，测定制冷室内的温度(下文中，简称“制冷室内温度”，℃)，和压缩机的排出压力(公斤力/平方厘米，表压)和吸入压力(公斤力/平方厘米，绝对压力)。结果总结于下表 3。

表 3: 添加丙烷和丁烷对 R-23、R116 混合气体的作用

编号	丙烷+丁烷 (wt%)	制冷室内温度 (°C)	排出压力 (kgf/cm ²)	吸入压力 (kgf/cm ² abs)
1	100	-41	3.8	0.421
2	93.3	-41	5.3	0.557
3	87.5	-42	7.8	0.625
4	82.4	-45	10.0	0.829
5	77.8	-50	12.0	0.897
6	73.7	-52	14.0	1.033
7	70.0	-58	16.0	1.133
8	68.9	-68	20.0	1.383
9	63.3	-73	18.8	1.583
10	60.8	-75	20.0	1.433
11	59.6	-74	17.8	1.433
12	54.4	-75	19.0	1.383
13	40.0 (B)	-33	25.0	1.533
14	38.9 (A)	-73	19.5	1.733
15	37.8 (A)	-71	20.0	1.833
16	36.8 (A)	-71	21.0	1.833
17	35.9 (A)	-66	24.1	2.233
18	30.0 (B)	-27	26.0	1.733
19	20.0 (B)	-17	28.0	1.833
20	10.0 (B)	-12	30.0	2.033
21	0.0	-85.7 (沸点)	41.2 (蒸汽压)	-

注:

室温: 20°C

排出压力: 表压 (公斤力/平方厘米)

吸入压力: 绝对压力 (公斤力/平方厘米)

R-23/R-116=39/61

$C_3H_8/C_4H_{10}=25/75$, 除了

第 2-7 号: $C_3H_8/C_4H_{10}=15.5/139.5-140/15$

装载气体总量: 150-285 克, 除了

(A): 360-390 克, (B): 210 克(恒定)

在表 3 中, 作为参考, 分别参考 R-23 (39 重量%) 和 R-116 (61 重量%) 的气体混合物的室温蒸气压和沸点, 描述不含丙烷和丁烷 (0 重量%) 的制冷剂第 21 号的制冷室内温度和排出压力。表 3 的结果还作图于图 3 中。

从图 3 中可见, 在向 R-23 和 R-116 的气体混合物中以 35-70 重量%的混合比混入丙烷和丁烷的混合物时, 制冷室内温度可以保持在 $-60 \sim -75^{\circ}\text{C}$, 并且可以以压缩机出口处约 15-25 公斤力/平方厘米的排出压力运行制冷压缩机。

此外, 当丙烷/丁烷混合物的混合比改变到 35-65 重量%的范围时, 在 18-22 公斤力/平方厘米的较低排出压力下可以获得低于 -70°C 的制冷室内温度。

此外, 满足上述组成要求的制冷剂与润滑油有良好的相容性, 所以, 在重复上述实验时, 它们不会引起由于堵塞产生的任何问题。

当丙烷/丁烷混合物与所述气体混合物的混合比增大到超过图 3 所示的组成上限时, 所述制冷室内温度突然增大而结束于约 -41°C 处, 而所述排出压力逐渐减小。相反, 当丙烷/丁烷混合物与所述气体混合物的混合比减小时, 在约 40 重量%的混合比时, 制冷过程变得对装载气体的量和组成敏感, 所以, 取决于这些操作条件可能产生冷却功率的明显不同, 并伴随压力增大。

图 3 包括在组 (A) 和组 (B) 下分类的结果。

组 (A) 表示在保持制冷室内温度在尽可能的温度时, 在总装载气体量为 360 克-390 克时获得的结果。即使所述混合比降低到 40 重量%或更低, 制冷室内温度也可以保持在约 -70°C 的基本相同的温度。然而, 当所述混合比进一步降低到约 35 重量%时, 引起所述气体的过充载, 因此, 排出压力和制冷室内温度增大到不能保证足够冷却功率的程度。

在装载气体总量为 210 克（恒定）下运行制冷压缩机时，如图 3 的组(B)所示，40 重量%或更小的混合比导致大于 -40°C 的制冷室内温度，即明显降低了制冷能力。这个结果表明，在包括所述装载气体总量的运行条件下，不能进行 R-23 和 R-116 的液化。

(2) 向具有不同混合比的 R-23 和 R-116 的气体混合物中加入丙烷和丁烷时获得的效果

重复上述实验(1)的过程，来证实在宽的 R-23 和 R-116 混合比范围内，所述制冷剂可以获得上述的优异性能，把丙烷和丁烷的混合比调整到 25:75 的预定比例，但是，如下表 4 所示改变 R-23 和 R-116 的混合比。结果总结于下表 4 中。

表 4: R-23、R116 的混合比和丙烷和丁烷的添加效果

编号	R-116 (wt%)	制冷室内温度 ($^{\circ}\text{C}$)	排出压力 (kgf/cm^2)	吸入压力 ($\text{kgf}/\text{cm}^2\text{abs}$)
1	30	-59	27.0	0.877
2	40	-64	26.4	0.884
3	50	-73	23.4	1.733
4	70	-70	23.0	1.583
5	80	-68	21.8	1.483
6	90	-55	21.0	1.483

注意:

室温: 20°C

排出压力: 表压 (公斤力/平方厘米)

吸入压力: 绝对压力 (公斤力/平方厘米)

R-116(重量%): $\text{R-116}/(\text{R-23}+\text{R-116})\times 100$ (重量%)

$\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}=25/75$ (恒定)

$(\text{R-23}+\text{R-116})/(\text{C}_3\text{H}_8+\text{C}_4\text{H}_{10})=50/50$

装载气体总量: 210 克

表 4 的结果还作图于图 4 中。从图 4 中可以看出，当在 R-23 和 R-116 中 R-116 的混合比在约 30-85 重量% (对于 R-23 为 70-15 重量%)

范围内时，特别地，R-23 和 R-116 的混合比约为 50 重量%时，可以保持约 $-60 \sim -73^{\circ}\text{C}$ 的制冷室内温度，并且可以在不超过 26 公斤力/平方厘米的排出压力下运行所述压缩机。

当 R-23 和 R-116 的混合比增大到所述混合比范围以上或降低到所述混合比范围以下时，在富 R-23 区域和富 R-116 区域内，都可以提高制冷室内温度，在小于 50 重量%的 R-116 含量区域内，排出压力表现出提高的趋势。

上述结果表明，根据本发明，在较宽的 R-23 和 R-116 混合比范围内，可以获得优异的作用和效果，当以上述混合比范围使用 R-116 时，可以获得 $-60 \sim -70^{\circ}\text{C}$ 的制冷室内温度，然而，如果希望保持排出压力在低水平，优选的是以大于 50%的混合比使用 R-116。

特别地，在以 45-65 重量%的混合比使用 R-116 时，在 23 公斤力/平方厘米的排出压力下可以保持低于 -70°C 的制冷室内温度。

(3) 在向 R-23 和 R-116 的气体混合物中单独加入丙烷时获得的效果

重复上述实验(1)的过程，以证明在通过把 R-23 和 R-116 的气体混合物单独与丙烷混合制备本发明的制冷剂时获得的效果，把 R-23 和 R-116 的混合比调整到 39:61 的预定比例。然而，如下表 5 所示改变丙烷与 R-23 和 R-116 的气体混合物的混合比。结果总结于下表 5 中。

表 5: 添加丙烷对 R-23、R116 混合气体的作用

编号	丙烷 (wt%)	制冷室内温度 ($^{\circ}\text{C}$)	排出压力 (kgf/cm^2)	吸入压力 ($\text{kgf}/\text{cm}^2\text{abs}$)
1	10	-2	30.0	0.897
2	50	-51	24.8	1.633
3	80	-67	14.4	1.233
4	90	-65	14.0	1.233

注意:

室温: 20℃

排出压力: 表压 (公斤力/平方厘米)

吸入压力: 绝对压力 (公斤力/平方厘米)

R-23/R-116=39/61 (恒定)

装载气体总量: 210 克

表 5 的结果还作图于图 5 中。在图 5 中, 作为参考, 分别参考 R-23 (39 重量%) 与 R-116 (61 重量%) 的气体混合物和仅丙烷的沸点和室温蒸气压, 画出了不含 (0 重量%) 丙烷和含有 100 重量%丙烷的制冷剂的制冷室内温度和排出压力。

从图 5 可以看出, 在靠近丙烷含量为 90 重量%的区域, 在丙烷与 R-23 和 R-116 的气体混合物的重量比降低之后, 制冷室内温度立即突然降低, 而排出压力保持在较低水平。此外, 当丙烷的混合比降低到 50 重量%或更小时, 制冷机装置的运行变得不稳定, 从而不能保持恒定的制冷室内温度。

上述结果表明, 如果以 55-95 重量%的混合比向 R-23 和 R-116 的气体混合物中混入丙烷, 那么, 可以在约 -60 到 -67℃ 的恒定保持的制冷室内温度和约 13-22 公斤力/平方厘米的排出压力下运行所述制冷机。

特别地, 上述制冷剂适用于作为能在 65-85 重量%的丙烷混合比和不大于 20 公斤力/平方厘米的排出压力的条件下, 获得低于 -65℃ 的制冷室内温度的制冷剂。

(4) 在向 R-23 和 R-116 的气体混合物中单独加入丁烷时获得的效果

重复上述实验 (1) 的过程, 以证明在通过把 R-23 和 R-116 的气体混合物与单独的丁烷混合制备本发明的制冷剂时获得的效果, 把 R-23 和 R-116 的混合比调整到 39:61 的预定比例。然而, 如下表 6 所示改变丁烷与 R-23 和 R-116 气体混合物的混合比。结果总结于下表 6 中。

表 6: 添加丁烷对 R-23、R116 混合气体的作用

编号	丁烷 (wt%)	制冷室内温度 (°C)	排出压力 (kgf/cm ²)	吸入压力 (kgf/cm ² abs)
1	50	-29	19.0	1.333
2	80	-38	9.5	0.625
3	90	-32	6.0	0.557

注意:

室温: 20°C

排出压力: 表压 (公斤力/平方厘米)

吸入压力: 绝对压力 (公斤力/平方厘米)

R-23/R-116=39/61 (恒定)

装载气体总量: 210 克

表 6 的结果还作图于图 6 中。在图 6 中, 作为参考, 分别参考 R-23 (39 重量%) 与 R-116 (61 重量%) 的气体混合物和单独的丁烷的沸点和室温蒸气压, 画出了不含 (0 重量%) 丁烷和含有 100 重量% 丁烷的制冷剂的制冷室内温度和排出压力。

从图 6 可以看出, 在靠近丁烷含量为 90 重量% 的区域, 在丁烷与 R-23 和 R-116 气体混合物的重量比降低之后, 制冷室内温度立即突然降低, 而排出压力的增大, 因此, 所述压力保持在较低水平。即, 上述趋势类似于单独用丙烷的实验 (3)。此外, 当丁烷的混合比降低到 50 重量% 或更小时, 制冷机装置的运行变得不稳定, 从而不能保持恒定的制冷室内温度。

此外, 从图 6 还可以理解, 当丁烷的混合比在 50-90 重量% 范围内时, 可以获得 -30°C 到 -40°C 的制冷室温度, 同时可以获得 6.0-19 公斤力/平方厘米的低排出压力。所以认为具有上述组成的制冷剂可以有利地用于不要求明显降低制冷温度的制冷机, 因为可以用小负荷运行使

用这种制冷剂的制冷机。

同时，上述制冷剂适用于作为能在 60-80 重量%的丁烷混合比和不大于 15 公斤力/平方厘米的排出压力的条件下，获得低于-35℃的制冷室内温度的制冷剂。

(5)向由 R-23 组成的制冷剂中加入丙烷和丁烷时获得的效果

为了证明由 R-23 和丙烷与丁烷的混合物组成的根据本发明的制冷剂的性能，把 R-23 与丙烷和丁烷混合物混合(混合比=40:60)。如下表 7 所示，向 R-23 中加入不同量的丙烷和丁烷，获得具有不同组成的制冷剂。

把每种制冷剂装入制冷室(购自 Damphos & Co. 的制冷压缩机)中，并根据操作手册所述的传统方法操作所述压缩机，测定制冷室内温度(℃)，和压缩机的排出压力(公斤力/平方厘米，表压)和吸入压力(公斤力/平方厘米，绝对压力)。结果总结于下表 7 中。

表 7: 添加丙烷和丁烷对 R-23 的作用

编号	丙烷+丁烷 (wt%)	制冷室内温度 (℃)	排出压力 (kgf/cm ²)	吸入压力 (kgf/cm ² abs)
1	82.4	-60	17.0	0.000
2	81.3	-63	19.5	0.001
3	80.0	-63	22.0	0.001
4	78.6	-61	23.0	0.003
5	77.8	-75	17.5	0.001
6	76.5	-70	21.8	0.004
7	65.0	-72	19.0	0.003
8	61.9	-72	18.5	0.003
9	59.1	-72	19.5	0.003
10	40.0	-65	23.0	0.003

注意：

室温：28℃

排出压力：表压（公斤力/平方厘米）

吸入压力：绝对压力（公斤力/平方厘米）

$C_3H_8/C_4H_{10}=40/60$

装载气体总量：140-220克

表7的结果还作图于图7中，在图7中，作为参考，参考R-23的沸点和室温蒸气压，画出了不含丙烷和丁烷混合物(0重量%)的制冷剂的制冷室内温度和排出压力。

从图7中可以理解，在向R-23中以40-85重量%的混合比混入丙烷和丁烷的混合物(16-34重量%的丙烷和24-51重量%的丁烷)时，R-23的混合比在60-15重量%范围内，制冷室内温度可以保持在-60℃或更低，并且可以以压缩机出口处约17.0-23.0公斤力/平方厘米的排出压力运行制冷压缩机。

(6)在向由R-116组成的制冷剂中加入丙烷和丁烷时获得的效果

重复上述实验(5)的过程，以证明由R-116与丙烷和丁烷混合物组成的制冷剂的性能；把R-116与丙烷和丁烷混合物混合(混合比=40:60)。如下表8所示，向R-116中加入不同量的丙烷和丁烷，获得具有不同组成的制冷剂。其结果总结于下表8中。

表 8: 添加丙烷和丁烷对 R116 的作用

编号	丙烷+丁烷 (wt%)	制冷室内温度 (°C)	排出压力 (kgf/cm ²)	吸入压力 (kgf/cm ² abs)
1	88.2	-52	8.5	0.340
2	83.3	-58	10.0	0.272
3	78.9	-66	12.0	0.204
4	75.0	-68	13.0	0.000
5	73.7	-63	14.0	0.068
6	70.0	-65	15.0	0.000
7	68.4	-66	14.8	0.068
8	65.0	-68	15.0	0.000
9	63.2	-58	18.4	0.068
10	61.1	-63	18.2	0.000
11	57.9	-65	19.2	0.001
12	55.0	-67	19.5	0.001
13	52.4	-69	19.0	0.001
14	50.0	-69	18.0	0.001
15	47.8	-68	20.0	0.001
16	40.0	-65	25.0	0.001

注意:

室温: 28°C

排出压力: 表压 (公斤力/平方厘米)

吸入压力: 绝对压力 (公斤力/平方厘米)

$C_3H_8/C_4H_{10}=40/60$

装载气体总量: 190-250 克

表 8 的结果还作图于图 8 中, 在图 8 中, 作为参考, 参考 R-116 的沸点和室温蒸气压, 画出了不含丙烷和丁烷混合物 (0 重量%) 的制冷剂的制冷室内温度和排出压力。

从图 8 中可以理解, 在向 R-116 中以 40-80 重量%的混合比混入丙烷和丁烷的混合物 (16-32 重量%的丙烷和 24-48 重量%的丁烷) 时, R-116 的混合比在 60-20 重量%范围内, 制冷室内温度可以保持在 -60°C 或更低, 并且可以以压缩机出口处约 12.0-25.0 公斤力/平方厘米的排出压力运行制冷压缩机。

(7) 在向由 R-23 组成的制冷剂加入丁烷时获得的效果

重复上述实验(5)的过程,以证明由 R-23 和丁烷组成的制冷剂的性能;把 R-23 与不同量的丁烷混合,如下表 9 所示,获得具有不同组成的制冷剂。其结果总结于下表 9 中。

表 9: 添加丁烷对 R-23 的作用

编号	丁烷 (wt%)	制冷室内温度 (°C)	排出压力 (kgf/cm ²)	吸入压力 (kgf/cm ² abs)
1	88.9	-51	13.5	0.068
2	83.3	-69	18.6	0.002
3	78.9	-72	20.0	0.003
4	75.0	-74	19.0	0.001
5	71.4	-75	17.9	0.001
6	65.1	-74	17.2	0.001
7	60.0	-74	21.0	0.004
8	50.0	-60	22.5	0.003

注意:

室温: 28°C

排出压力: 表压 (公斤力/平方厘米)

吸入压力: 绝对压力 (公斤力/平方厘米)

装载气体总量: 190-230 克

表 9 的结果还作图于图 9 中,在图 9 中,作为参考,参考 R-23 的沸点和室温蒸气压,画出了不含丁烷(0 重量%)的制冷剂的制冷室内温度和排出压力。

从图 9 中可以理解,在向 R-23 中以 50-85 重量%的混合比混入丁烷并且 R-23 的混合比为 50-15 重量%时,制冷室内温度可以保持在-60°C 或更低,并且可以以压缩机出口处约 17.2-21.0 公斤力/平方厘米的排出压力运行制冷压缩机。

(8)在向由 R-116 组成的制冷剂加入丁烷时获得的效果

重复上述实验(5)的过程,以证明由 R-116 和丁烷组成的根据本发明的制冷剂的性能;把 R-116 与不同量的丁烷混合,如下表 10 所示,获得具有不同组成的制冷剂。其结果总结于下表 10 中。

表 10: 添加丁烷对 R116 的作用

编号	丁烷 (wt%)	制冷室内温度 (°C)	排出压力 (kgf/cm ²)	吸入压力 (kgf/cm ² abs)
1	80.0	-60	12.5	0.272
2	73.7	-63	12.8	0.204
3	72.7	-63	15.0	0.000
4	71.4	-65	15.0	0.136
5	70.0	-69	15.0	0.068
6	68.4	-60	16.0	0.204
7	66.7	-72	15.3	0.027
8	65.2	-76	15.5	0.041
9	63.6	-68	15.8	0.000
10	62.5	-73	15.7	0.027
11	61.9	-74	17.2	0.068
12	60.0	-71	15.7	0.000
13	57.9	-70	17.2	0.068
14	56.5	-74	18.0	0.068
15	55.0	-71	17.0	0.068
16	52.4	-69	18.0	0.000
17	50.0	-69	21.0	0.000
18	45.0	-60	22.5	0.000

注意:

室温: 28°C

排出压力: 表压 (公斤力/平方厘米)

吸入压力: 绝对压力 (公斤力/平方厘米)

装载气体总量: 200-240 克

表 10 的结果还作图于图 10 中,在图 10 中,作为参考,参考 R-116 的沸点和室温蒸气压,画出了不含丁烷(0 重量%)的制冷剂的制冷室内温度和排出压力。

从图 10 中可以理解,在向 R-116 中以 45-80 重量%的混合比混入丁烷,因此 R-116 的混合比为 55-20 重量%时,制冷室内温度可以保持在-60°C 或更低,并且可以以压缩机出口处约 12.5-21.0 公斤力/平方

厘米的排出压力运行制冷压缩机。

从上述详细描述可以理解，所述制冷剂表现出零水平的臭氧破坏能力并抑制地球的变暖效应，所以，可以利用它作为氟里昂的替代物，而不对环境产生任何不良影响。

此外，所述制冷剂可以用 R-23 和 R-116 以及丙烷和丁烷气体（它们是传统的燃料）以低成本地获得。同时，所述制冷剂可以容易且安全地处理。

此外，由于所述制冷剂材料具有特定的性能，所述制冷剂可以应用于传统的制冷室，而不用改变所述制冷室的结构，且不需要建造新的制冷室（例如为本制冷剂特别设计的复杂的高功率制冷装置）。此外，在这种传统的制冷室中，所述制冷剂可以获得超低温，特别地，低于-60℃的制冷室内温度。此外，可以实际使用的制冷室由于其简单的结构，可以以非常低的成本获得，也可以容易地维护。所以，预计所述制冷剂可以为许多工业做出很大的贡献，包括将来有进一步发展前景的食品运输工业、生物技术工业。

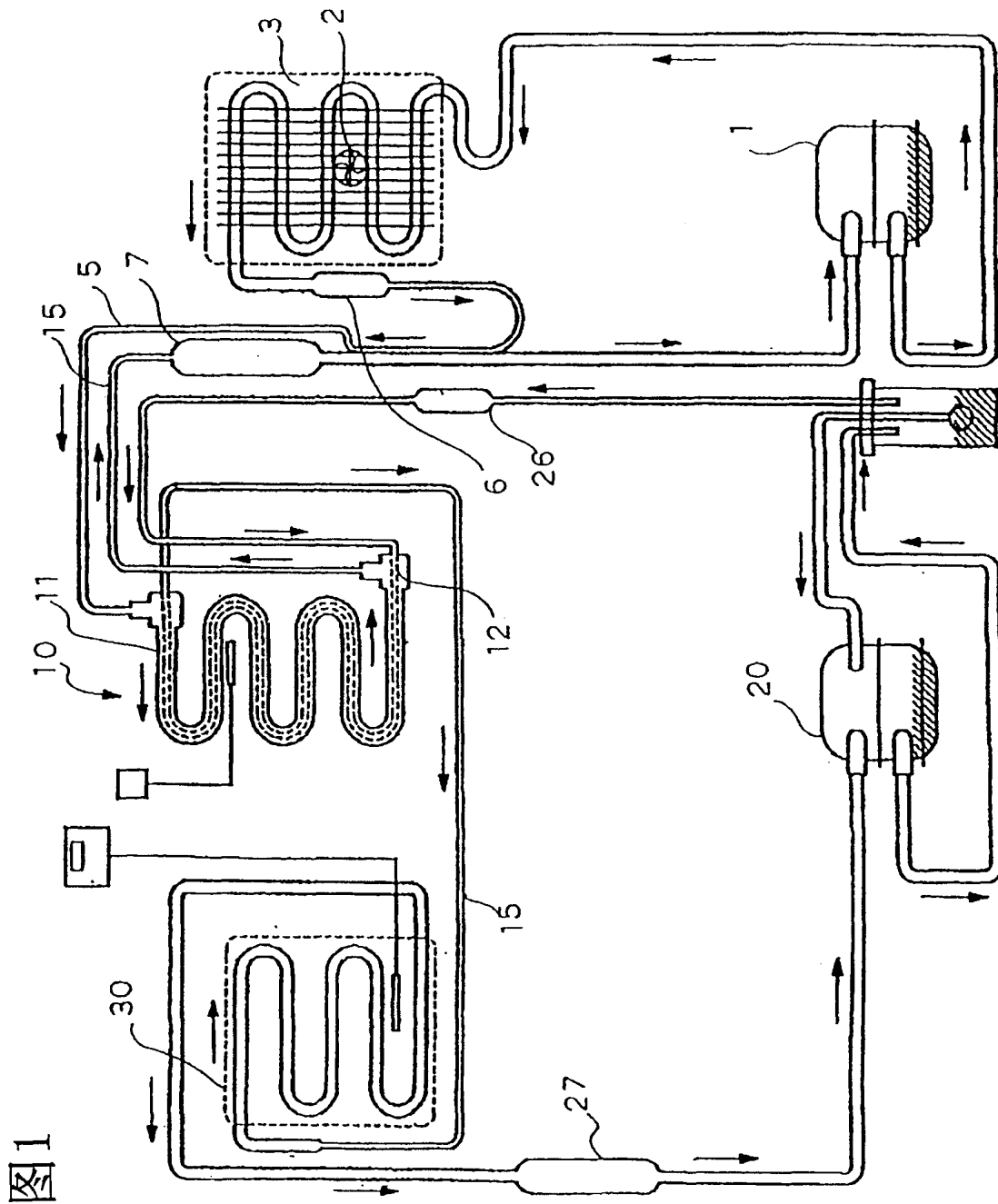


图2

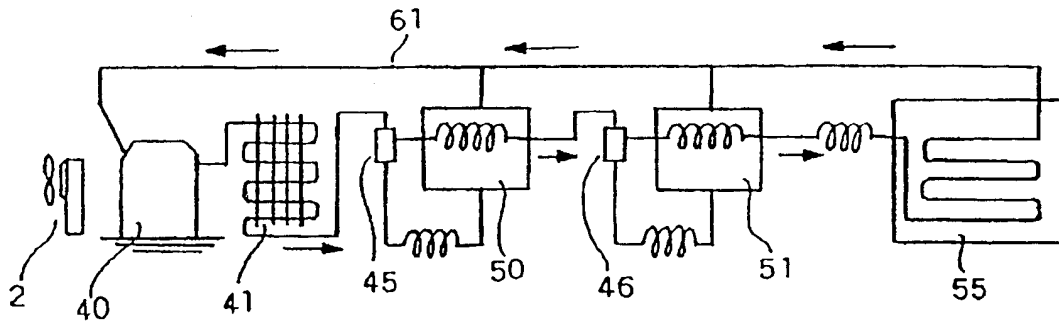


图3

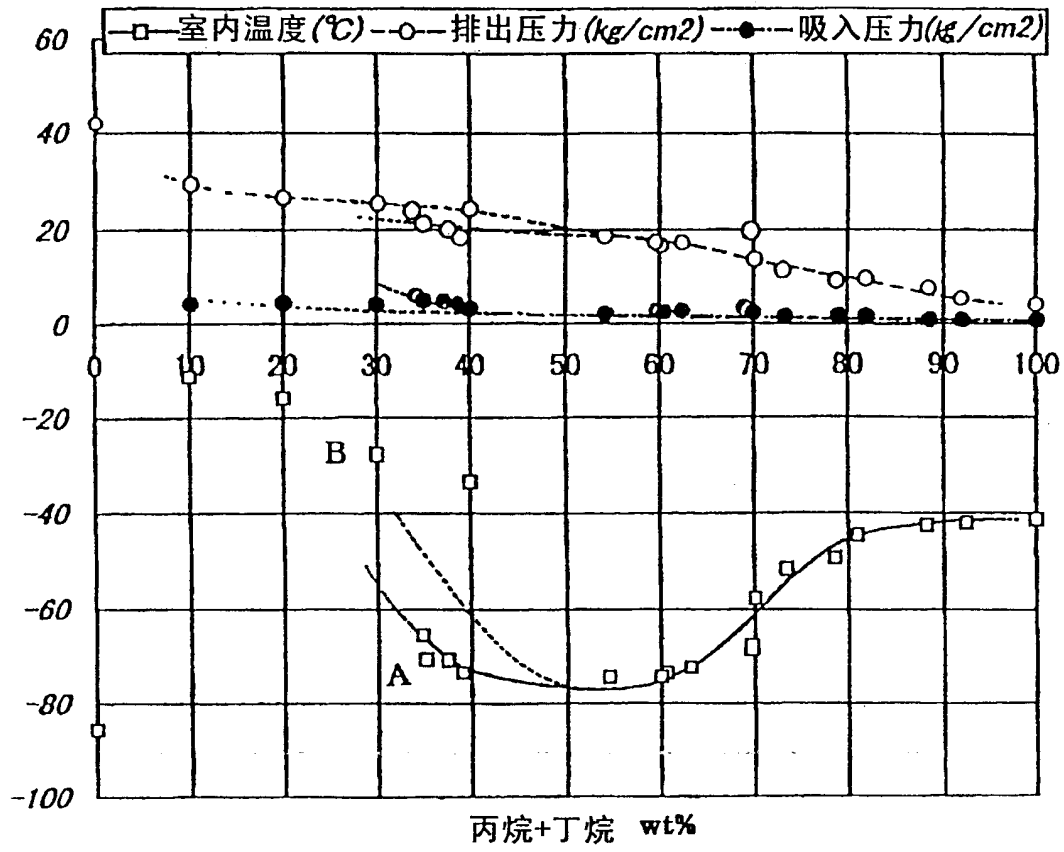


图4

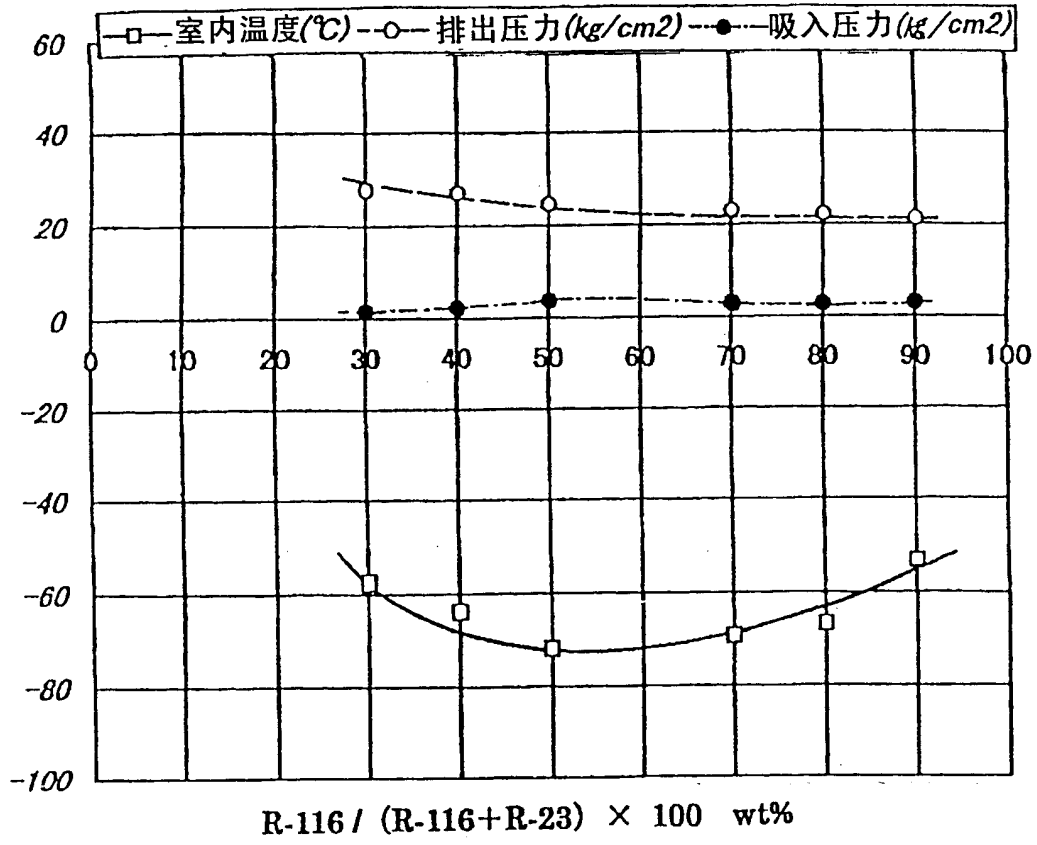


图5

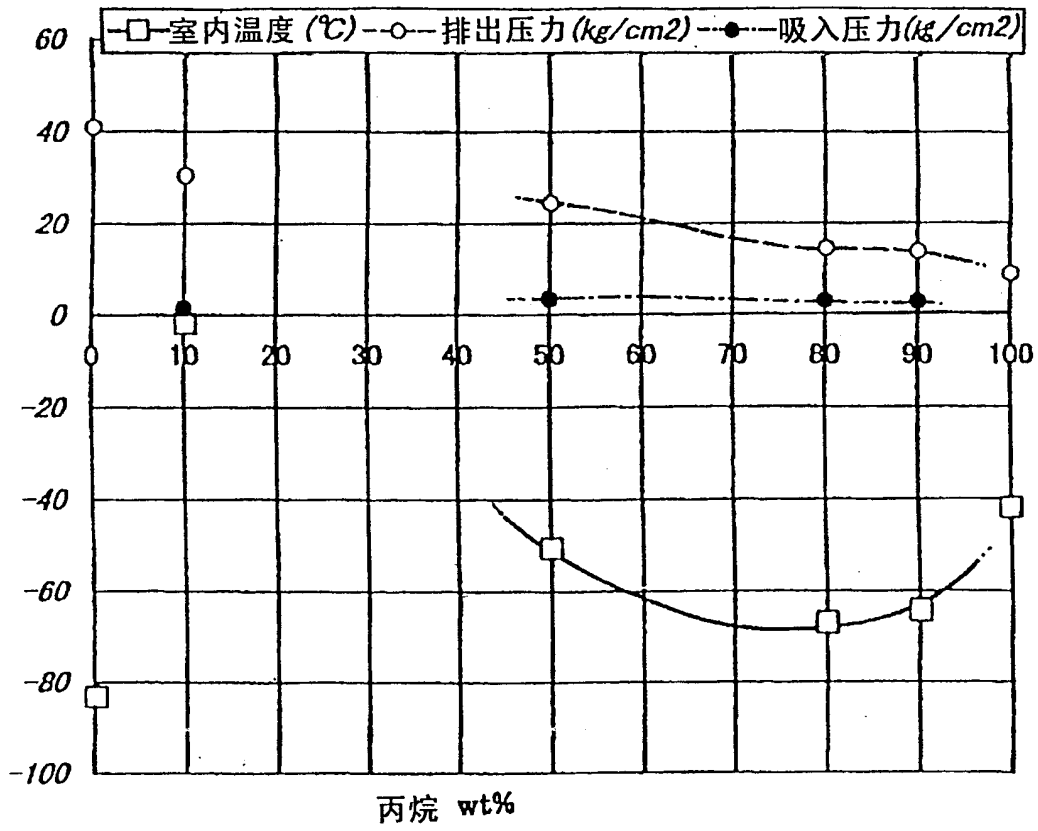


图6

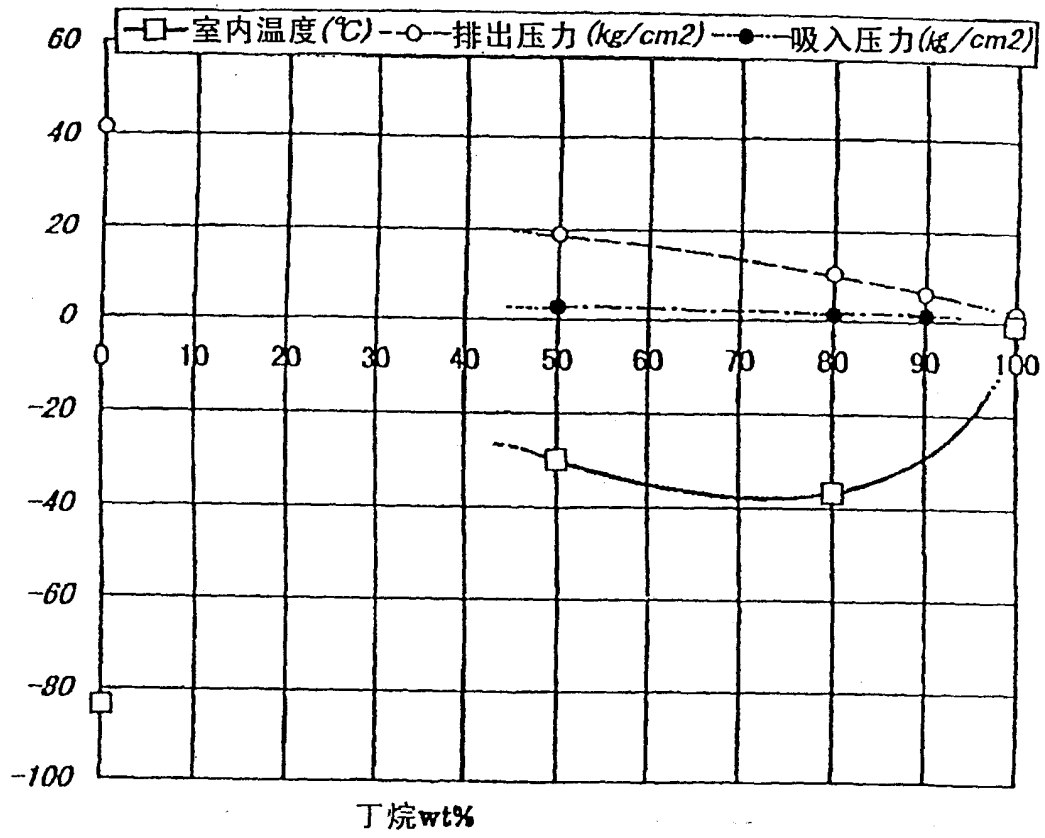


图7

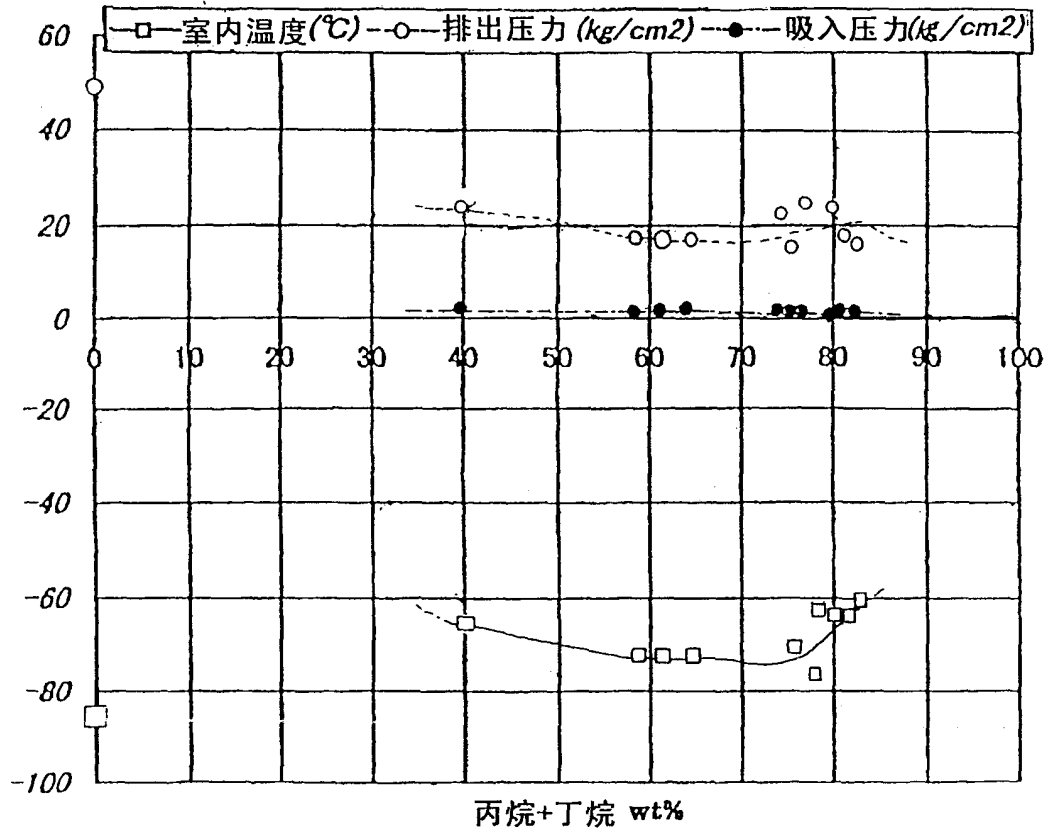


图8

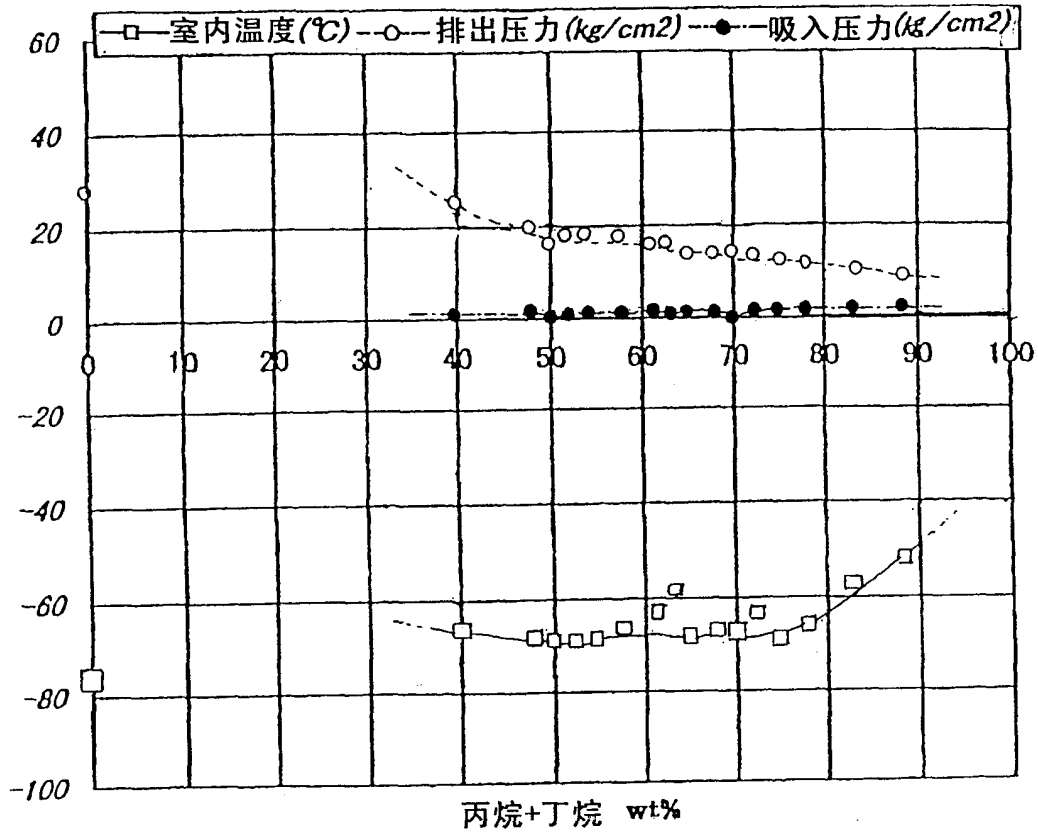


图9

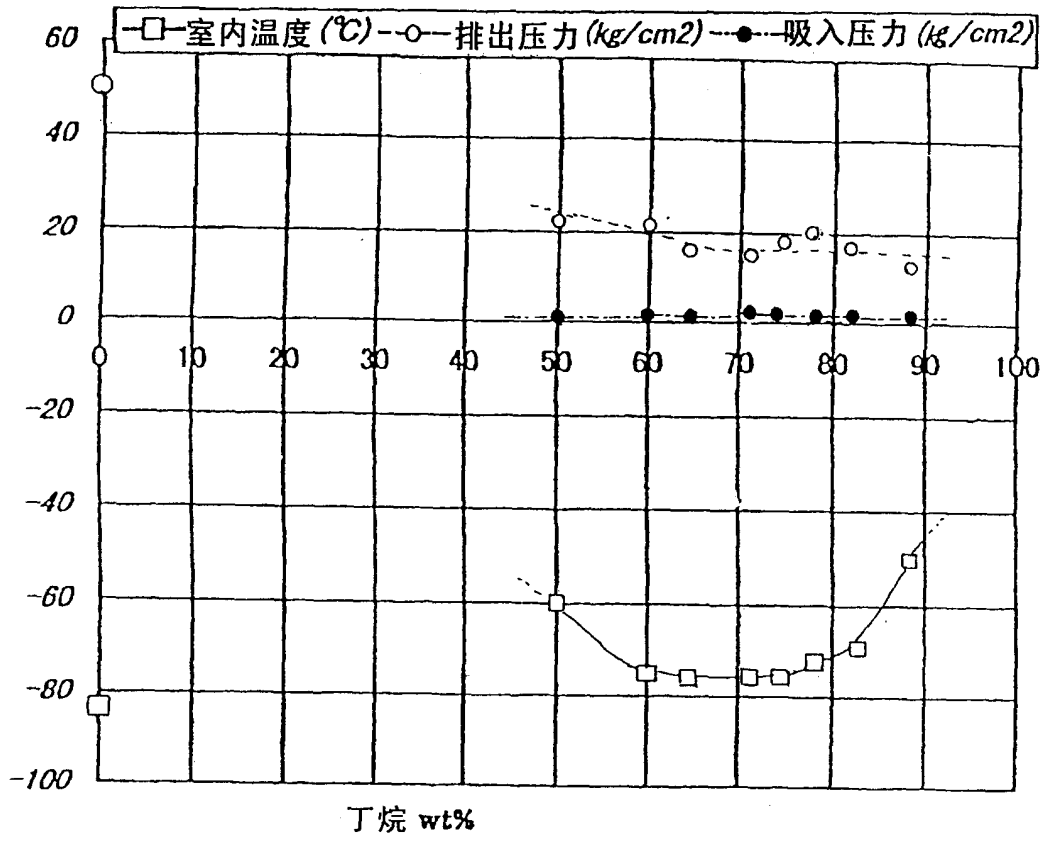


图10

