



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년09월27일
(11) 등록번호 10-1067583
(24) 등록일자 2011년09월19일

(51) Int. Cl.

C09K 5/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7006240

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년10월13일

심사청구일자 2008년10월13일

(85) 번역문제출일자 2005년04월11일

(65) 공개번호 10-2005-0070049

(43) 공개일자 2005년07월05일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2003/004421

(87) 국제공개번호 WO 2004/033582

국제공개일자 2004년04월22일

(30) 우선권주장

0223724.6 2002년10월11일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020020062919 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 9 항

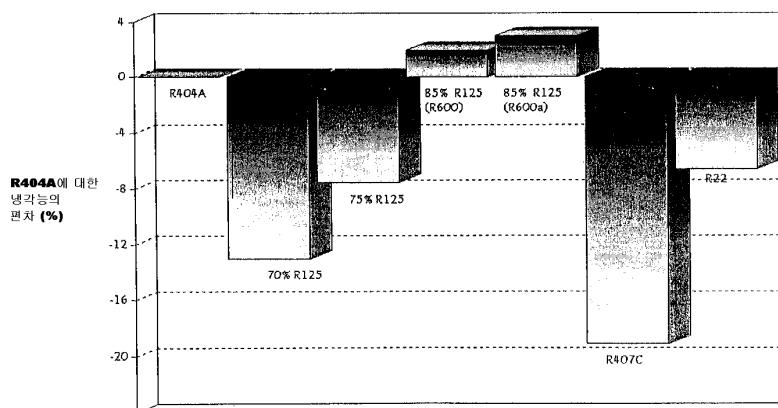
심사관 : 이옥주

(54) 냉매 조성물**(57) 요 약**

(a) 펜타플루오로에탄, 트리플루오로메톡시디플루오로메탄 또는 헥사플루오로시클로프로판, 또는 이들 중 둘 이상의 혼합, 조성물의 중량을 기준으로 75 중량%이상,

(b) 1,1,1,2- 또는 1,1,2,2-테트라플루오로에탄, 트리플루오로메톡시펜타플루오로에탄, 1,1,1,2,3,3-헵타플루오로프로판 또는 이들 중 둘 이상의 혼합, 조성물의 중량을 기준으로 5 내지 24 중량%, 및

(c) 임의로 하나 이상의 산소원자를 함유하며, -50°C 내지 +35°C의 끓는점을 가진 에틸렌성 불포화 또는 포화 탄화수소, 또는 이의 혼합, 조성물의 중량을 기준으로 1 내지 4 중량%을 포함하며, 상기에서 성분 (a):성분 (b)는 4:1 이상인 냉매 조성물이 개시되어 있다.

대 표 도 - 도1

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 펜타플루오로에탄을 조성물의 중량을 기준으로 83 중량%이상의 양으로 포함하고,
- (b) 1,1,1,2-테트라플루오로에탄, 또는 1,1,2,2-테트라플루오로에탄, 또는 1,1,1,2-테트라플루오로에탄 및 1,1,2,2-테트라플루오로에탄을 조성물의 중량을 기준으로 5 내지 16 중량%의 양으로 포함하며,
- (c) 이소부탄, 또는 이소부탄과 n-부탄의 혼합물을 조성물의 중량을 기준으로 1 내지 4 중량%의 양으로 포함하고,

상기 성분 (a), (b), 및 (c)의 중량%의 합은 100중량%를 초과하지 않는,

냉매 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 성분 (c)가 상기 조성물의 중량을 기준으로 3 내지 4 중량%의 양으로 존재하는 냉매 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 성분 (c)가 상기 조성물의 중량을 기준으로 3.5 중량%의 양으로 존재하는 냉매 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 성분 (c)는 이소부탄인 냉매 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, (b)는 1,1,1,2-테트라플루오로에탄인 냉매 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 성분 (a)는 상기 조성물 중량을 기준으로 83 내지 90 중량%의 양으로 존재하는 냉매 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 성분 (a)는 상기 조성물 중량을 기준으로 83 내지 88 중량%의 양으로 존재하며, 성분 (c)는 이소부탄과 n-부탄의 혼합물이고, 혼합물 중 80중량% 이상이 이소부탄인 냉매 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 성분 (a)는 상기 조성물 중량을 기준으로 83 내지 88 중량%의 양으로 존재하며, 추가 성분 (d)로서 플루오로하이드로카본을 조성물 중량을 기준으로 5 중량% 이하로 함유하고, 상기 성분 (a), (b), (c), 및 (d)의 중량%의 합은 100중량%를 초과하지 않는, 냉매 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 성분(d)인 플루오로하이드로카본이 트리플루오로메탄, 디플루오로메탄, 또는 이들의 혼합인 냉매 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 냉매 조성물에 대한 것이며, 구체적으로는 냉장 저장고에서의 사용을 위한 저온 냉매에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 냉장 저장고에서의 사용을 위한 저온 냉매가 필요로 된다. 몬트리올 의정서 이전에는, 이러한 기능은 R115 및 R22의 공비 혼합물인 R502에 의해 수행되었다. 이러한 냉매는 R12(CCl_2F_2) 또는 R22가 효과적으로 작용하는 한계가 되는 저온 상태에서 특히 매력적인 것이었다. 이와같은 저온에서, 상기 냉매는 현저히 낮은 방출 온도에서 가동된다는 주된 유리점을 가짐으로써 R22로 얻어지는 것을 넘어서는 현저한 냉각능에서의 증가를 성취할 수 있었다. 그러나, R502가 강한 오존 감손제인 R115를 함유하고 있기 때문에, 이제는 더이상 이용될 수 없다.

[0003] 이어서, 상기의 요구는 R143a를 함유하는 두가지 혼합물을 사용함으로써 부분적으로 충족되었다. 그 하나는 R404A로서 이는 R125(44중량%), R143a(52중량%) 및 R134a(4중량%)로 구성된다. 다른 하나는 R507A로서, 이는 R125(50중량%) 및 R143a(50중량%)의 공비혼합물로 구성된다.

- [0004] 이들 혼합물이 가진 문제점은 매우 높은 지구온난화지수(global warming potentials, GWP)를 갖는다는 점이다.
- [0005] 지구온난화지수(GWP)의 개념은 어떤 온실 기체가 대기내에 열을 잡아두는 능력을 다른 기체에 대해 비교하도록 개발되었다. 이산화탄소(CO₂)가 기준 기체로 선택되었다. GWP는 비율이므로 이는 단위가 없다. 아래에 인용되는 GWP들은 IPCC-1995에 100년 기간 수평선에 대해 주어진 것들이다. 혼합물들에 대한 GWP는 개개 성분의 GWP에 중량분율을 곱한 값의 합으로 계산된다.
- [0006] 온실 기체는 지구 대기에 열이 포획되어지도록 하는 기체이다. 이러한 온실 기체는 태양의 방사선이 지구 표면에 닿는 것을 허용한다. 지구의 표면은 이러한 방사선에 의해 가열되고 이러한 가열의 결과 보다 장파의 적외선 복사선을 방출한다. 온실기체는 이제 위 복사선이 우주로 되돌아가지 못하도록 위 복사선을 흡수하여 대기중에 잡아둔다.
- [0007] R507은 3300의 GWP를 가지며 R404A는 3260에서 아주 약간 작다. 이러한 높은 GWP는 R143a의 존재에 기인한다. 순수한 R143a는 다른 주요성분인 R125가 단지 2800인 것에 비해 R125 3800의 GWP를 가진다.
- [0008] 또한 R22 단독으로 사용되었으나, 이는 이후 10년 이상동안 단계적으로 폐지될 오존 감손제이다. 또한, 냉장저장고에 요구되는 저온에서 R22의 효율은 낮다.
- [0009] 현재 지구 온난화에 대해 지대한 우려가 존재하므로, 가능한한 낮은 GWP를 갖는 혼합물을 사용하는 것이 중요하다. 명백하게, 오존 감손제가 아니며 낮은 GWP를 가지고 R22, R404A 또는 R507보다 저온 조건에서 효율적으로 작동하는 R502에 대한 대체물을 찾을 필요성이 존재한다.
- 발명의 상세한 설명**
- [0010] 본 발명에 따르면,
- [0011] (a) 펜타플루오로에탄, 트리플루오로메톡시디플로오로메탄 또는 헥사플루오로시클로프로판, 또는 이들 중 둘 이상의 혼합, 조성물의 중량을 기준으로 75 중량%이상,
- [0012] (b) 1,1,1,1,2- 또는 1,1,1,2,2-테트라플루오로에탄, 트리플루오로메톡시펜타플루오로에탄, 1,1,1,2,3,3-헵타플루오로프로판 또는 이들 중 둘 이상의 혼합, 조성물의 중량을 기준으로 5 내지 24 중량%, 및
- [0013] (c) 임의로 하나 이상의 산소원자를 함유하며, -50°C 내지 +35°C의 끓는점을 가진 에틸렌성 불포화 또는 포화 탄화수소, 또는 이의 혼합, 조성물의 중량을 기준으로 1 내지 4 중량%를 포함하며 상기에서 성분 (a):(b)는 3:1 이상인 냉매 조성물이 제공된다.
- [0014] 위에 언급된 퍼센티지는 특히 액상에 대한 것이다. 대응하는 증기상에서의 범위는 다음과 같다:
- [0015] (a) 85 중량% 이상, (b) 2 내지 12 중량%, 및 (c) 0.8 내지 3 중량%, 위 모두 조성물의 중량을 기준으로 한다. 이들 퍼센티지는 바람직하게는 액상 및 증기상 모두에 적용된다.
- [0016] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 축합하는 단계 및 그 후 냉각대상 주위에서 상기 조성물을 증산시키는 단계를 포함하는 냉각하는 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 냉매로서 본 발명의 조성물을 함유하는 냉각 장치를 제공한다.
- [0017] 성분 (a)는 조성물 중량을 기준으로 75 중량% 이상의 양으로 존재한다. 실제에서, 농도는 통상 80 중량% 이상일 것이며 바람직하게는 80 내지 90 중량%의 범위일 것이며, 보다 바람직하게는, 83 내지 88 중량%이며, 특히 바람직하게는 약 85 중량%일 것이다. 바람직하게, 성분 (a)는 R125(펜타플루오로에탄)이거나, (질량으로) 2분의 1 이상, 특히 바람직하게는 4분의 3 이상의 R125를 포함하는 혼합물이다. 가장 바람직하게는 성분 (a)는 R125(단독)이다. 일반적으로 상기 조성물의 냉각 능력은 R125 함량의 증가에 따라 증가하는데; 최상의 냉각 능력 및 효율은 R125가 약 85%로 함유되었을 때 얻어질 수 있다.
- [0018] 성분 (b)는 조성물 중량을 기준으로 5 내지 24 중량%의 양으로 조성물내에 존재한다. 전형적으로, 상기 성분은 7.5 내지 20 중량%의 양으로 존재하며, 일반적으로 10 내지 15 중량%이며, 특별히는 약 11.5 중량%이다. 성분 (b)는 바람직하게는 R134a(1,1,1,2-테트라플루오로에탄)을 (질량으로) 2분의 1 이상, 특히 4분의 3 이상 함유한 혼합물이다. 가장 바람직하게는 성분 (b)는 R134a(단독)이다.
- [0019] 성분 (a): 성분 (b)의 중량비는 3:1 이상이고, 일반적으로는 4:1 이상이며, 바람직하게는 5:1 내지 10:1이며, 특히 바람직하게는 7:1 내지 9:1이다.

[0020] 성분 (c)는 임의로 하나 이상의 산소원자, 특히 바람직하게는 하나의 산소원자를 함유하며, -50°C 내지 +35°C의 끓는점 갖는, 포화되거나 에틸렌성 불포화인 탄화수소 또는 이의 혼합이다. 사용가능한 바람직한 탄화수소는 3 내지 5개의 탄소원자를 갖는다. 이들은 비환식(acyclic) 또는 환식(cyclic)일 수 있다. 사용가능한 비환식 탄화수소는 프로판, n-부탄, 이소부탄, 펜탄, 이소펜탄, 그리고 디메틸 및 에틸메틸 프로판 및 옥세탄이 포함한다. 사용가능한 환식 탄화수소에는 시클릭 부탄, 시클릭 프로판, 메틸 시클로 프로판 및 옥세탄이 포함된다. 바람직한 탄화수소로는 n-부탄 및 이소부탄이 포함되는데, 여기서 이소부탄이 특히 바람직하다. 이소부탄은 누출에 기인한 최악의 분획화에서 비가연성 혼합물을 생성하는데 특히 적합하다.

[0021] 상기 조성물 내 하나 이상의 추가 성분의 존재가 배제되지 아니한다. 그러므로, 전형적으로, 상기 조성물은 상기 세 가지의 필수 성분들을 포함할 것이지만, 최소한 제4의 추가 성분이 존재할 수 있다. 전형적인 추가 성분으로는 기타 플루오로카본이 포함되며 특히, 하이드로플루오로카본으로서, 대기압에서 -40°C 이하, 바람직하게는 -49°C 이하의 끓는점을 갖는 것들이며, 특히 분자내 F/H 비가 1 이상인 것들이고, 바람직하게는, R23, 트리플루오로메탄이며, 가장 바람직하게는 R32, 디플루오로메탄이다. 일반적으로, 이를 기타 성분의 최대 농도는 성분 (a), (b) 및 (c)의 중량의 총합을 기준으로 10 중량%를 넘지 아니하고, 특히 5 중량%를 넘지 아니하며 보다 특히 2 중량%를 넘지 아니한다. 하이드로플루오로카본의 존재는 일반적으로 상기 배합의 바람직한 성질에 중립적인 영향을 갖는다. 바람직하게, 하나 이상의 부탄, 특히 n-부탄 또는 이소부탄이 상기 조성물내 탄화수소의 총 중량의 70 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상, 보다 바람직하게는 90 중량%를 차지한다. 온실효과를 최소화하기 위해 퍼할로카본이 회피되는 것이 바람직하며 불소보다 무거운 하나 이상의 할로겐을 갖는 하이드로할로겐카본이 회피되는 것이 바람직하다는 것이 이해될 것이다. 그러한 할로카본의 총량은 유리하게 2 중량%, 특히 1 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 중량%를 넘어서는 아니된다.

몇몇 구체예에서, 성분 (c)는 조성물의 중량을 기준으로 3 내지 4 중량%의 양으로 존재한다. 또한, 몇몇 구체예에서, 성분 (c)는 조성물의 중량을 기준으로 3.5 중량%의 양으로 존재한다.

본 발명의 조성물은 CFC 냉매와 보편적으로 사용되어온 미네랄 오일 윤활제와 매우 양립가능함이 확인되었다. 따라서, 본 발명의 조성물은 폴리올 에스테르(POE), 폴리알킬렌글리콜(PAG) 및 폴리옥시프로필렌 글리콜과 같은 완전 합성 윤활제 또는 EP-A-399817에 기재된 불소화된 오일 뿐만 아니라 나프테닉 오일, 파라핀 오일 및 실리콘 오일 및 이들 오일의 혼합물을 함유하는 미네랄 오일 및 알킬 벤젠 윤활제 및 완전 합성 윤활제와 불소화된 오일을 포함하는 윤활제와도 사용될 수 있다.

[0022] 삭제

[0023] 사용가능한 통상의 첨가제에는 "극압(extreme pressure)" 및 항마모제, 산화 및 열 안정성 개선제, 부식 억제제, 점성 수지 개선제, 유동점 저하제, 세정제, 소포제 및 점도 조절제가 포함된다. 적합한 첨가제의 예시가 US-A-4755316의 표 D에 제공되어 있다.

[0024] 하기 실시예는 본 발명을 보다 구체화한다.

실시예

[0029] 테스트 혼합물에 대한 증기 압력/온도의 관계의 결정

테스트에 사용될 샘플은 표 1에 상술되어 있다.

[0031] 기구 및 실험

[0032] 증기 압력/온도 관계를 결정하는데 사용되는 기구는 자동온도조절 수조내에 완전히 잠긴 1 리터 파아(Parr) 반응기로 구성되었다. 수조 온도는 이소테크(Isotech) TTI1 검정기를 갖춘 눈금 백금 저항 온도계를 사용하여 측정되었다. 상기 온도계의 해상도는 0.01°C이다. 상기 압력은 0.01 바아의 실험적 정확도를 가진 눈금압력변환기로 읽혀졌으며 드루크(Druck) DR1 계기상에서 읽혀졌다.

[0033] 대략적으로, 냉매 1.2 kg을 상기 파아 반응기에 충전했다. 그 후 반응기를 밤새 냉각시켰다. 온도에 대해서, 압력과 온도들을 일정해 질때까지 매 십분당 기록했다.

[0034] 얻어진 데이터에는 이슬점이 주어지지 않으며 따라서 활공(glide)이 주어지지 않는다. 활공의 대략적인 평가가 REFPROP 6 프로그램을 사용하여 얻어질 수 있다. 활공의 끓는점(bubble point)에 대한 관계는 통상 거의 선형

이며 일차방정식으로 나타내어질 수 있다. R407C의 경우에는, 이항방정식이 사용되어져야만 했다. 이러한 방정식들은 이제 실험적으로 결정된 끓는점에 대해 대략의 활공을 제공하는데 사용될 수 있다. 이는 실험적으로 결정된 데이터에 대해 계산된 활공을 일반화시키는데 효과적이다. 이슬점의 압력은 이제 끓는점에 대해 확인된 온도/압력 관계를 적용해서 어림잡아질 수 있다. 얻어진 활공 방정식이 또한 표 2에 나타나있다. 이러한 방정식은 이제 증기 압력/온도 표를 얻는데 사용될 수 있다.

[0035] 저온(LT) 열량계상에서 냉매의 성능 측정.

[0036] 기구 및 작업 일반 조건

[0037] 냉매의 성능이 저온(LT) 열량계로 측정되었다. 상기 저온 열량계는 쉘 에스디(Shell SD) 오일을 함유하는 비처(Bitzer) 반밀봉 축합단위를 갖추고 있다. 뜨거운 증기가 컴프레서로부터 오일 세퍼레이터를 거쳐 컨덴서내로 이동한다. 컴프레서의 출구에서의 방출압력은 팩트된 글랜드 샷-오프 밸브에 의해 일정하게 유지된다. 그 후 냉매는 액체관을 따라 증산기로 이동해 간다.

[0038] 상기 증산기는 잘 절연된 32리터 SS 배스(bath)의 모서리 둘레로 코일을 형성한 15 mm 구리 배관으로부터 조성된다. 상기 배스는 50:50의 글리콜:물의 용액으로 채워지고 PID 조절기로 조절된 $3 \times 1\text{kW}$ 히터에 의해 열이 공급된다. 하나의 커다란 패들을 가진 교반기로 열이 고르게 분포되도록 한다. 증기화 압력은 자동팽창 밸브에 의해 조절된다.

[0039] 냉매 증기는 흡입 라인 열 교환기를 통해 컴프레서로 되돌려진다.

[0040] 12개의 온도, 5개의 압력, 컴프레서 강도 및 열 투입량이 모두 데이시랩(Dasylab)을 사용하여 자동으로 기록된다.

[0041] 위 테스트들은 40°C 의 축합 온도 및 $8^\circ\text{C} (\pm 5^\circ\text{C})$ 과열된 증산기에서 수행되었다.

[0042] R22에 대해서는, 증산기 말단부에서의 온도는 증기화 압력에 해당하는 온도보다 8°C 높은 온도로 유지되었다.

[0043] 기타 냉매에 대해, 증산기 말단부에서의 온도는 증기화 압력에 해당하는 온도(이슬점)보다 8°C 높은 온도로 유지되었다.

[0044] 상기 냉매들에 대한 평균 증산기 온도가 증산기 압력에 해당하는 온도를 끓는점 표에서 취하고 그 온도에서의 활공의 반을 더해줌으로써 계산되었다.

[0045] 초기에, 압력을 대략적으로 설정하고 그 다음 배스의 온도를 설정하였다. 상기 압력은 그 후 8°C 과열 상태가 되도록 재조정될 것이다. 상기 과열은 세번째 증산기 출구에서 측정되었다. 컴프레서의 출구의 밸브에 가해졌을 수 있는 미소한 변경을 제외하고는, 조건들을 가능한한 일정하게 유지하게 위해 상기 테스트 수행동안 어떠한 조정도 가해지지 않았다. 테스트는 그 후 한시간 이상동안 계속되었으며, 그 시간동안 10분 간격으로 6회의 기록이 얻어졌다. 이 기록들이 안정하면, 그 평균을 계산하였다.

각 냉매에 대한 특정 실험 상세설명

[0046] 냉매 리스트를 하기에 측정을 수행한 순서대로 기재하였다.

[0047] R22: R22(3.477 kg)를 액체 수용기에 충전했다. 이는 주요 수정 이후 저온 열량계가 사용되는 첫 번째이므로 R22에 대한 기초 데이터가 필요로 되었다. 따라서, 8개의 데이터 온도가 -33°C 내지 -21°C 의 증기화 온도 범위에서 얻어졌다.

[0048] 75% R125: 대략 3.54 kg을 액체 수용기에 충전하였다. 네개의 데이터 온도가 -31°C 내지 -23°C 의 평균 증기화 온도 범위에서 각각 얻어졌다. -23°C 의 평균 증기화 온도에서 팽창 밸브를 완전히 개방했다.

[0049] 85% R125: 대략 3.55 kg을 액체 수용기에 충전하였다. 네개의 데이터 온도가 -31°C 내지 -25°C 의 평균 증기화 온도 범위에서 얻어졌다. -26°C 의 평균 증기화 온도에서 팽창 밸브를 완전히 개방했다.

[0050] 85% R125(R600a): 대략 3.56 kg을 액체 수용기에 충전하였다. 다섯개의 데이터 온도가 -44.5°C 내지 -28°C 의 평균 증기화 온도 범위에서 얻어졌다.

[0051] R407C: 대략 3.59 kg을 액체 수용기에 충전하였다. 다섯개의 데이터 온도가 -32°C 내지 -20°C 의 평균 증기화 온도 범위에서 얻어졌다.

[0052] 70% R125: 대략 3.5 kg을 액체 수용기에 충전하였다. 다섯개의 데이터 온도가 -32°C 내지 -21°C 의 평균 증기화

온도 범위에서 얻어졌다.

[0054] R404A: 대략 3.51 kg을 액체 수용기에 충전하였다. 다섯개의 데이터 온도가 -33°C 내지 -25°C의 평균 증기화 온도 범위에서 얻어졌다.

결과

[0056] 얻어진 결과는 표 3 내지 8에 요약되어 있다.

표 1

명칭	조성물
70% R125	R125/134a/600 (70.0/26.5/3.5)
75% R125	R125/134a/600 (75.0/21.5/3.5)
85% R125	R125/134a/600 (85.0/11.5/3.5)
85% R125 (R600a)	R125/134a/600a (85.0/11.5/3.5)
R407C	R32/125/134a (23.0/24.0/52.0)
R404A	R125/143a/134a (44.1/51.9/4.0)

표 2

[0058] 실험적 SVP 측정 및 REFPROP6으로부터의 활공의 결과

명칭	SVP 방정식 (주 1)	활공 방정식 (주 2)
70% R125	$y = -2357.53678x + 13.02249$	$y = -0.02391x + 3.22225$ $R^2 = 0.99786$
75% R125	$y = -2318.71536x + 12.93301$ $R^2 = 1.00000$	$y = -0.02122x + 2.84478$ $R^2 = 0.99704$
85% R125	$y = -2318.35322x + 12.98687$ $R^2 = 0.99998$	$y = -0.01305x + 1.85013$ $R^2 = 0.99456$
85% R125 (R600a)	$y = -2307.282362x + 12.964359$ $R^2 = 0.999973$	$y = -0.0157x + 1.7337$ $R^2 = 0.998$
R407C (주 3)	$y = -2422.08237x + 13.27060$	$y = -0.000118x^2 - 0.027343x + 6.128020$ $R^2 = 0.998575$
R404A	$y = -2367.62611x + 13.14935$ $R^2 = 0.99994$	$y = -0.005014x + 0.547125$ $R^2 = 0.995941$
R22	주 4	적용불가

주:

- [0059] (1) 상기 방정식에서, $x=1/T$ 이고 T 는 켈빈온도로 끓는점(bubble point)이며: $y=\ln(p)$ 이고, p 는 psia로 표시되었기 때문이다.
- [0060] (2) 상기 방정식에서, $x=t$ 이고 t 는 섭씨온도로 액체 온도(끓는점, bubble point)이고, y =상기 끓는점 온도에서의 섭씨온도로 활공이다.
- [0061] (3) 상기 데이터는 Refprop으로부터 얻어진 것이나, 애쉬레 핸드북(Ashrae handbook) 및 ICI로부터 얻어지는 것과 일치했다.
- [0062] (4) R2의 증기압이 애쉬레 핸드북으로부터 보간(interpolation)에 의해 얻어졌다.

표 3

[0064]

LT-열량계내 40°C에서 R22 축합

평균 증기화온도	배출온도	콘덴서 상 공기 * * 콘덴서 상 공기	배출 절대압력 (MPa)	축합 온도	증산기 입구 절대압력 (MPa)	기포 증기화온도	이슬 증기화온도	컴프레서 강도 (kwh)	냉각능 (열투입 kwh)	C.O.P.	증기화과열
-33.0	159.5	24.2	1.532	40.0	0.144	-33.0	-33.0	1.339	1.224	0.91	8.5
-30.2	153.1	18.9	1.545	40.3	0.163	-30.2	-30.2	1.412	1.367	0.97	8.5
-27.8	152.4	20.6	1.538	40.1	0.180	-27.8	-27.8	1.486	1.653	1.11	8.5
-27.5	156.6	24.4	1.516	39.5	0.182	-27.5	-27.5	1.482	1.704	1.15	7.7
-25.4	155.6	24.3	1.547	40.4	0.199	-25.4	-25.4	1.606	2.020	1.26	8.4
-25.0	155.2	24.2	1.538	40.1	0.205	-25.0	-25.0	1.660	2.139	1.29	8.8
-22.5	154.5	26.3	1.551	40.5	0.223	-22.5	-22.5	1.686	2.323	1.38	7.9
-20.7	150.5	24.7	1.555	40.6	0.238	-20.7	-20.7	1.729	2.526	1.46	8.1

[0065]

*: 냉각공기 콘덴서 상으로 분출되는 공기의 온도로서, 콘덴서 상 공기 분출 바로 전에 측정된 온도.

[0066]

(주: 모든 온도의 단위는 °C)

표 4

[0067]

LT-열량계(ITS 7694)내 40°C에서 70% R125(69.98% R125/26.51% R134a/3.51% R600) 축합

평균 증기화온도	배출온도	콘덴서 상 공기	배출 절대압력 (MPa)	축합 온도	증산기 입구 절대압력 (MPa)	기포 증기화온도	이슬 증기화온도	컴프레서 강도 (kwh)	냉각능 (열투입 kwh)	C.O.P.	증기화과열
-32.4	117.7	23.4	1.697	40.5	0.160	-34.4	-30.4	1.302	1.148	0.88	8.3
-29.6	115.6	24.8	1.690	40.3	0.180	-31.6	-27.6	1.384	1.389	1.00	7.9
-26.1	108.8	21.2	1.686	40.2	0.207	-28.1	-24.2	1.499	1.768	1.18	8.0
-23.5	108.1	23.4	1.691	40.3	0.230	-25.4	-21.6	1.589	2.046	1.29	8.2
-21.5	107.3	24.4	1.691	40.30	0.248	-23.4	-19.6	1.657	2.260	1.36	8.0

[0068]

(주: 모든 온도의 단위는 °C)

표 5

[0069]

LT-열량계(ITS 7616)내 40°C에서 75% R125(75.02% R125/21.48% R134a/3.50% R600) 축합

평균 증기화온도	배출온도	콘덴서 상 공기	배출 절대압력 (MPa)	축합 온도	증산기 입구 절대압력 (MPa)	기포 증기화온도	이슬 증기화온도	컴프레서 강도 (kwh)	냉각능 (열투입 kwh)	C.O.P.	증기화과열
-30.7	115.2	25.0	1.736	40.0	0.187	-32.4	-28.9	1.421	1.403	0.99	8.1
-27.8	112.4	25.7	1.746	40.3	0.210	-29.5	-26.0	1.476	1.644	1.11	7.7
-25.0	110.9	28.1	1.733	39.9	0.234	-26.7	-23.3	1.610	1.981	1.23	7.6
-23.3	108.0	26.7	1.731	39.9	0.250	-25.0	-21.6	1.653	2.190	1.33	7.6

[0070]

(주: 모든 온도의 단위는 °C)

표 6

[0071]

LT-열량계(ITS 7677)내 40°C에서 85% R125(85.05% R125/11.45% R134a/3.50% R600) 축합

평균 증기화온도	배출온도	콘덴서 상 공기	배출 절대압력 (MPa)	축합 온도	증산기 입구 절대압력 (MPa)	기포 증기화온도	이슬 증기화온도	컴프레서 강도 (kwh)	냉각능 (열투입 kwh)	C.O.P.	증기화과열
-31.4	109.3	20.3	1.839	40.1	0.197	-32.6	-30.3	1.462	1.501	1.03	8.1

-28.7	109.8	22.6	1.844	40.2	0.219	-29.8	-27.6	1.567	1.724	1.10	8.4
-26.6	107.2	23.1	1.823	39.7	0.238	-27.7	-25.5	1.626	1.970	1.21	7.8
-25.2	103.9	20.4	1.845	40.2	0.251	-26.3	-24.1	1.688	2.190	1.30	8.2

[0072] (주: 모든 온도의 단위는 °C)

표 7

[0073] LT-열량계(ITS 7361)내 40°C에서 R407C(23.02% R32/25.04% R125/51.94% R134a) 축합

평균 증기화온도	배출온도	콘덴서상 공기	배출 절대압력 (MPa)	축합 온도	증산기 입구 절대압력 (MPa)	기포 증기화온도	이슬 증기화온도	컴프레서 강도 (kwh)	냉각능 (열투입 kwh)	C.O.P.	증기화 과열
-32.4	135.3	19.8	1.735	39.7	0.147	-35.9	-28.9	1.287	0.974	0.76	7.6
-29.4	133.8	18.9	1.738	39.7	0.167	-32.9	-26.0	1.428	1.405	0.98	7.7
-25.7	132.4	20.1	1.746	39.9	0.196	-29.1	-22.3	1.499	1.736	1.16	7.8
-23.0	130.8	20.8	1.733	39.6	0.218	-26.4	-19.6	1.650	2.190	1.33	7.6
-19.6	129.0	22.5	1.761	40.3	0.250	-22.9	-16.2	1.774	2.649	1.49	8.0

[0074] (주: 모든 온도의 단위는 °C)

표 8

[0075] LT-열량계(ITS 7726)내 40°C에서 R404A(44% R125/52% R143a/4% R134a) 축합

평균 증기화온도	배출온도	콘덴서상 공기	배출 절대압력 (MPa)	축합 온도	증산기 입구 절대압력 (MPa)	기포 증기화온도	이슬 증기화온도	컴프레서 강도 (kwh)	냉각능 (열투입 kwh)	C.O.P.	증기화 과열
-33.0	123.4	23.7	1.831	39.7	0.182	-33.4	-32.7	1.405	1.291	0.92	8.0
-31.2	120.5	23.1	1.829	39.7	0.196	-31.5	-31.5	1.472	1.472	1.00	7.6
-29.6	118.1	22.8	1.824	39.6	0.210	-29.9	-29.2	1.522	1.624	1.07	7.7
-26.9	118.2	25.1	1.850	40.1	0.233	-27.3	-26.6	1.641	1.910	1.16	8.1
-24.7	112.6	21.4	1.865	40.5	0.254	-25.0	-24.3	1.740	2.272	1.31	8.1

[0076] (주: 모든 온도의 단위는 °C)

표 9

[0077] LT-열량계내 40°C에서 85% R125(R600a)(85% R125/11.45% R134a/3.50% R600a) 축합

평균 증기화온도	배출온도	콘덴서상 공기	배출 절대압력 (MPa)	축합 온도	증산기 입구 절대압력 (MPa)	기포 증기화온도	이슬 증기화온도	컴프레서 강도 (kwh)	냉각능 (열투입 kwh)	C.O.P.	증기화 과열
-44.5	115.4	24.5	256.0	40.2	2.0	-45.8	-43.3	1.022	0.313	0.31	8.5
-39.9	116.6	24.6	254.7	40.0	5.8	-41.1	-38.7	1.137	0.623	0.55	7.9
-36.2	114.2	21.8	254.2	39.9	9.3	-37.3	-35.0	1.319	1.025	0.78	8.3
-31.8	107.4	19.1	251.6	39.5	14.1	-32.9	-30.7	1.462	1.482	1.01	8.5
-28.0	106.5	20.8	254.0	39.9	18.8	-29.1	-26.9	1.605	1.827	1.14	8.3
-24.0	101.8	19.7	253.5	39.8	24.4	-25.0	-22.9	1.763	2.336	1.33	7.9

[0078] (주: 모든 온도의 단위는 °C)

[0079] 실험 결과에 대한 설명 및 검토

[0080] 도 1은 -30°C의 평균 증기화 온도에서의 R404A에 대한 냉각능의 비교 결과를 보여주고 있다. 이러한 증기화 온

도는 그 온도에서 저온 냉매가 작동할 것으로 기대되는 상당히 전형적인 것으로 여겨진다. 85% R125와 85% R125(R600a)가 R404A에 비해 상대적으로 다소 양호한 냉각능을 가진 반면 그외 다른 냉매들은 보다 열등한 것을 알 수 있다. R2 및 75% R125가 그 다음으로 양호한 것이다. 상기 온도에서, R407C는 가장 열등한 것이지만, 평균 증기화 온도가 증가함에 따라 상대적으로 개선된다. 일반적으로, R125 함량이 높아짐에 따라 냉각능에서의 향상이 나타난다.

[0081] 도 2는 COP 결과를 보여준다. 85% R125와 85% R125(R600a)가 -30°C에서 가장 높은 효율을 보였으며 R404A보다 양호한 유일한 냉매들이다.

[0082] 도 3 및 도 4는 R22에 비교하여 주어진 냉매들의 냉각능 및 COP를 보여주고 있다. 이들에서도 역시 85% R125와 85% R125(R600a)은 R404A와 유사한 결과를 보여주는데, 이들은 모두 R22에 비해 5-10% 높다.

[0083] 그러므로 바람직한 조합은 85% R125와 85% R125(R600a)이다. n-부탄과 이소부탄이 메탄과 동일한 GWP(21)을 갖는 것으로 가정하면, 이것은 R404a보다 22% 낮은 것이고 R507보다 23% 낮은 것이다.

[0084] 바람직한 조성물은 85중량%의 R125, 11.5중량%의 R134a 및 3.5중량%의 부탄 또는 이소부탄이다. 이들은 R404A와 매우 근사한 증기압-온도 관계를 가지고 있다. 예를 들면, -30°C에서, R404A 액체는 0.209MPa(30.3psia)의 증기압을 가지며 상기 바람직한 조성물은 부탄에 대해 0.218MPa(31.6psi) 및 이소부탄에 대해 0.223MPa(32.3psia)이라는 상기 액체보다 높은 증기압, 즉, 단지 4-6% 더 높은 증기압을 가진다.

산업상 이용 가능성

[0085] 본 발명에 따르면 가능한한 낮은 GWP를 갖는 냉매 조성물이 제공되며, 다시말해, 오존 감손제가 아니며 낮은 GWP를 가지고 R22, R404A 또는 R507보다 저온 조건에서 효율적으로 작동하는 R502에 대한 바람직한 대체물이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 -30°C의 평균 증기화 온도에서 R404A에 대한 냉각능의 백분율 편차(%)를 비교하여 보여주는 그래프이고,

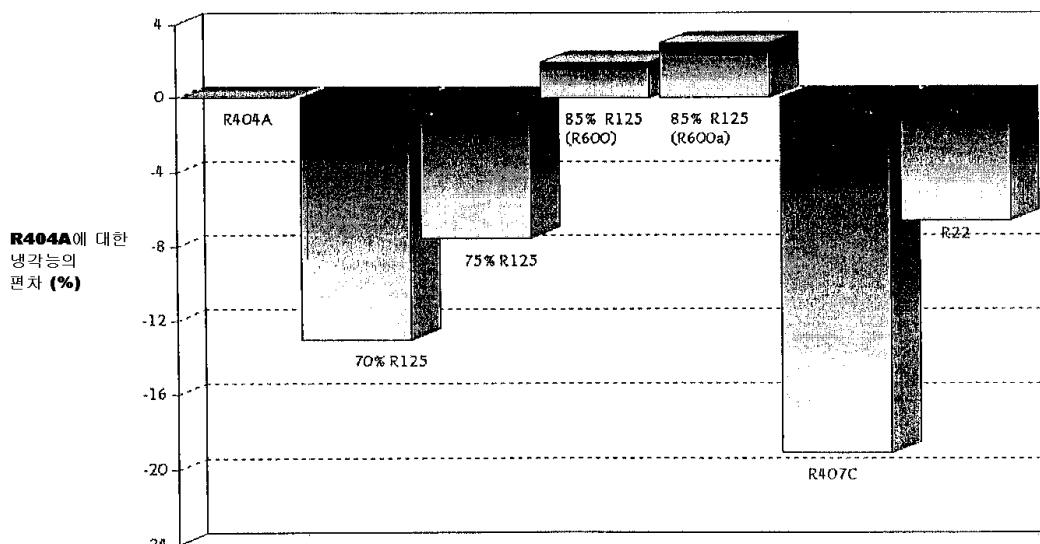
[0026] 도 2는 수득된 R404A에 대한 COP 백분율 편차(%)를 보여주는 그래프이며,

[0027] 도 3은 본 발명의 조성물에 대한 냉각능 백분율 편차(%)를 보여주는 그래프이며,

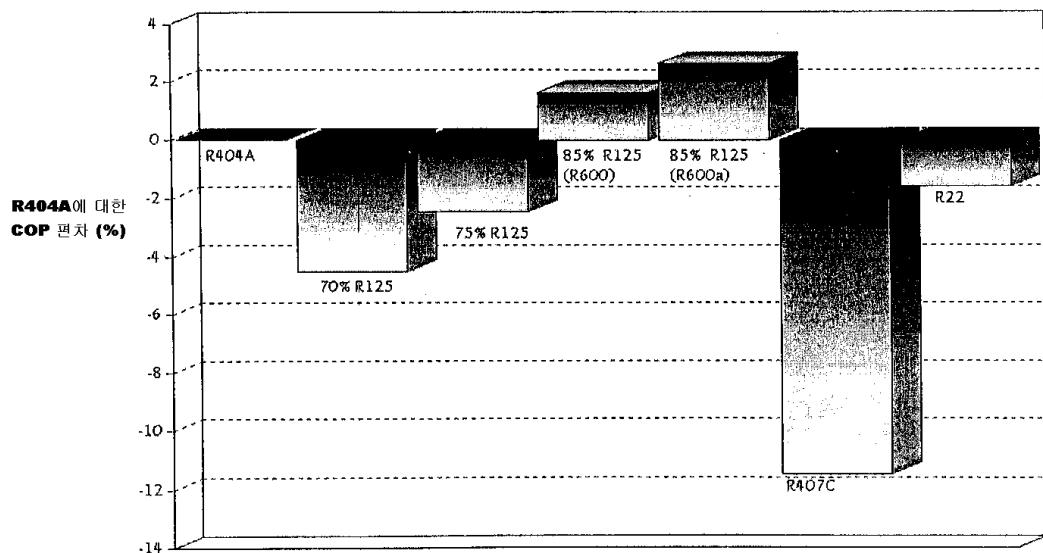
[0028] 도 4는 본 발명의 조성물에 대한 COP 백분율 편차(%)를 보여주는 그래프이다.

도면

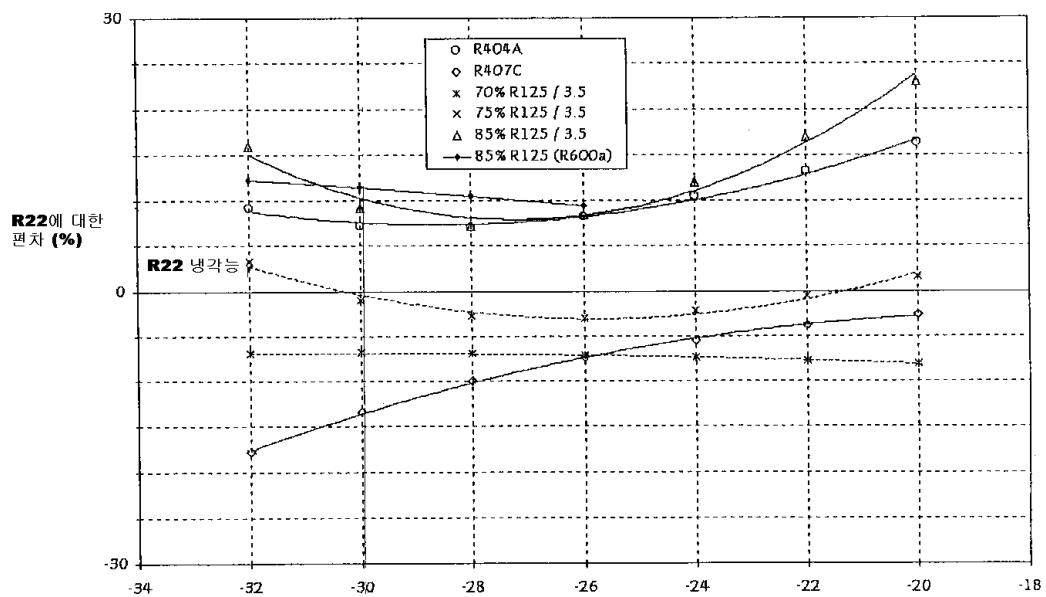
도면1



도면2



도면3



도면4

