

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
10 février 2011 (10.02.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2011/015738 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C09K 5/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2010/051283

(22) Date de dépôt international :  
23 juin 2010 (23.06.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0955267 28 juillet 2009 (28.07.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne  
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : RACHED,  
Wissam [FR/FR]; 8, rue des IRIS, F-69630 Chaponost  
(FR).

(74) Mandataire : DANG, Doris; Arkema France,  
Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne  
d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : HEAT TRANSFER PROCESS

(54) Titre : PROCEDE DE TRANSFERT DE CHALEUR

(57) Abstract : The present invention relates to the use of a refrigerant in organic Rankine cycle systems comprising at least one hydrofluoroolefin, having at least four carbon atoms represented by the formula (I)  $R^1CH=CHR^2$  in which  $R^1$  and  $R^2$  independently represent alkyl groups having from 1 to 6 carbon atoms, substituted with at least one fluorine atom, optionally with at least one chlorine atom.

(57) Abrégé : La présente invention concerne l'utilisation d'un fluide frigorigène dans les systèmes à Cycle Organique de Rankine comprenant au moins une hydrofluorooléfine, ayant au moins 4 atomes de carbone représentées par la formule (I)  $R^1CH=CHR^2$  dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  représentent indépendamment, des groupements alkyle, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitués par au moins un atome de fluor, éventuellement par au moins un atome de chlore.



WO 2011/015738 A1

## PROCEDE DE TRANSFERT DE CHALEUR

La présente invention concerne un procédé de conversion d'énergie à l'aide d'une composition renfermant des hydrofluorooléfines Elle a plus particulièrement pour objet l'utilisation d'une composition renfermant des hydrofluorooléfines dans les systèmes à Cycle Organique de Rankine.

Avec l'augmentation constante des prix de l'énergie, la nécessité d'optimiser l'utilisation de l'énergie et sa récupération est en forte croissance. En outre, les campagnes de sensibilisation de réduction d'émissions de dioxyde de carbone indiquent l'importance de la récupération de l'énergie.

Le principe de la récupération de l'énergie est de transformer de l'énergie non exploitée en électricité. La détente d'un fluide tel que le gaz transforme l'énergie cinétique en énergie mécanique. Les turbines produisent ainsi de l'électricité en utilisant le phénomène d'expansion pour entraîner une roue et produire de l'électricité.

Le cycle de Rankine constitue le cycle élémentaire sur un plan industriel pour produire de l'énergie à partir de l'eau liquide/vapeur. Il se compose des phases suivantes : (i) chauffage, (ii) évaporation à température constante jusqu'à atteindre la saturation, (iii) détente isentropique (cas idéal), (iv) condensation à température constante et (v) compression isentropique.

Le cycle de Rankine peut être appliqué à d'autres systèmes thermodynamiques, en particulier avec l'utilisation des fluides différents de la vapeur d'eau. Les Cycles Organiques de Rankine permettent d'exploiter les propriétés de ces autres fluides.

Les problèmes posés par les substances appauvrissant la couche d'ozone atmosphérique (ODP : ozone depletion potential) ont été traités à Montréal où a été signé le protocole imposant une réduction de la production et de l'utilisation des chlorofluorocarbures (CFC). Ce protocole a fait l'objet d'amendements qui ont imposé l'abandon des CFC et étendu la réglementation à d'autres produits.

Les hydrofluorocarbures (HFC) ont remplacé les CFC et/ou les hydrochlorofluorocarbures (HCFC)

Le 1,1,3,3,3-pentafluoropropane (HFC-245fa) a ainsi été proposé comme fluide pour les systèmes à Cycle Organique de Rankine dans lequel le HFC-245fa est chauffé à une température comprise entre 140°F et 300°F ( 60 et 149°C) ( WO 2006/113902).

5 Le document WO 2005/085398 divulgue l'utilisation des éthers polyfluorés et des cétones polyfluorés comme fluide pour convertir l'énergie thermique en énergie mécanique, en particulier pour les systèmes à Cycle Organique de Rankine, à la température critique ou au-delà de la température critique du HFC-245fa (154°C).

10 Les problèmes rencontrés avec ces polyfluorés éthers ou cétones est la faible pression au condenseur favorisant ainsi l'infiltration d'air dans les installations. La présence d'humidité et d'oxygène dans les installations conduisent à la corrosion et à la destruction des parties mécaniques.

La demanderesse a maintenant découvert que des compositions  
15 renfermant des hydrofluorooléfines conviennent tout particulièrement comme fluide de conversion d'énergie dans les systèmes à Cycle Organique de Rankine, en particulier les systèmes fonctionnant à basse temperature entre 60 et 150 °C. En outre ces compositions ont un ODP négligeable et un GWP (Global Warming Potentials) inférieur à celui des fluides existants. Ces  
20 mélanges présentent aussi des températures critiques supérieures à 150°C, permettant ainsi leur utilisation à des températures plus élevées dans les systèmes à Cycle Organique de Rankine.

La contribution à l'effet de serre d'un fluide est quantifiée par un critère, le GWP qui résume le pouvoir de réchauffement en prenant une valeur de  
25 référence de 1 pour le dioxyde de carbone.

Les systèmes à Cycle Organique de Rankine fonctionnent avec des fluides appelés fluides frigorigènes dans un ou plusieurs étage(s).

La présente invention a pour objet un procédé de conversion d'énergie  
30 mettant en oeuvre un système avec turbine comportant au moins un étage comprenant successivement une étape d'évaporation d'un fluide frigorigène, une étape de détente dans une turbine, une étape de désurchauffe dans un

échangeur interne, une étape de condensation dudit fluide et une étape de compression liquide dans une pompe caractérisé en ce que le fluide frigorigène comprend au moins une hydrofluorooléfine, ayant au moins 4 atomes de carbone représentées par la formule (I)  $R^1CH=CHR^2$  dans laquelle  
5  $R^1$  et  $R^2$  représentent indépendamment, des groupements alkyle, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitués par au moins un atome de fluor, éventuellement par au moins un atome de chlore.

De préférence, au moins un groupement alkyle de l'hydrofluorooléfine est complètement substitué par les atomes de fluor.

10

De préférence, la température de condensation du fluide frigorigène est égale ou supérieure à la température ambiante de l'air ou bien d'une source froide naturelle (lac ou écoulement d'eau), normalement comprise entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $50^{\circ}\text{C}$  suivant les saisons et situation géographique.

15

De préférence, la température d'évaporation du fluide frigorigène est comprise entre  $60$  et  $150^{\circ}\text{C}$ , et avantageusement comprise entre  $80^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}$

Comme hydrofluorooléfines de formule (I) particulièrement  
20 intéressantes, on peut citer notamment le 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ène, le 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-pent-2-ène, le 1,1,1,4-tetrafluorobut-2-ène, le 1,1,1,4,4-pentafluorobut-2-ène, le 1,1,4-trifluorobut-2-ène, le 1,1,1-trifluorobut-2-ène, le 4-chloro-1,1,1-trifluorobut-2-ène, le 4-chloro-4,4-difluorobut-2-ène.

Les hydrofluorooléfines de formule (I) préférées peuvent être sous forme  
25 cis ou trans ou mélange des deux.

Outre les ou l'hydrofluorooléfine(s) de formule (I), le fluide frigorigène peut comprendre au moins un composé choisi parmi les hydrofluorocarbures, les hydrocarbures, les (hydro)fluoroéthers, les hydrochlorofluoropropènes, les hydrofluoropropènes, les éthers, les alcools, le formiate de méthyle, le dioxyde  
30 de carbone et le trans-1,2 dichloroéthylène.

Comme hydrofluorocarbures, on peut citer notamment le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, le 1,1,1,2 tetrafluoroéthane, le pentafluoroéthane, le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane, le 1,1,1,2,3-pentafluoropropane, le 1,1,1,2,2-

pentafluoropropane, le 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane, le 1,1,2,2,3,3-pentafluoropropane, le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, le 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentane et le 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane.

Les hydrocarbures, ayant au moins trois atomes de carbone sont  
5 préférés. Les hydrocarbures à cinq atomes de carbone tels que le pentane, isopentane, cyclopentane sont particulièrement préférés.

Les hydrochlorofluoropropenes préférés sont le 2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-ene et le 1-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-ene, en particulier le  
10 trans\_1-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-ene.

Les hydrofluoroéthers préférés sont ceux ayant de trois à six atomes de carbone.

Comme hydrofluoroéthers, on peut citer notamment l'heptafluoromethoxy propane, le nonafluoromethoxy butane et le  
15 nonafluoroéthoxy butane. L'hydrofluoroéther est disponible sous plusieurs formes isomères tels que le 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoro-éthoxybutane, le 1,1,1,2,3,3 -hexafluoro-2-(trifluorométhyl)-3-éthoxybutane, le 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoro-méthoxybutane, le 1,1,1,2,3,3 -hexafluoro-2-(trifluorométhyl)-3-méthoxybutane, et le 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoromethoxypropane.

20 Les hydrofluoropropènes préférés sont les trifluoropropènes tel que le 1,1,1-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes tels que le 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf), et le 1,3,3,3-tétrafluoropropène (cis et/ou trans).

Les éthers peuvent être choisis parmi le diméthyléther, le diéthyléther, le  
25 diméthoxyméthane ou le dipropoxyméthane.

Les alcools peuvent être choisis parmi l'éthanol, l'isopropanol, le butanol et l'isobutanol.

De préférence, le fluide frigorigène comprend au moins un hydrofluorooléfine de formule (I) et au moins un hydrofluorocarbure.  
30 L'hydrofluorocarbure choisi est avantageusement le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et le 1,1,1,3,3-pentafluoropropane

Des compositions azéotropiques du 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ène ou du 1,1,1,4,4,5,5,5-octafluoro-pent-2-ène avec le formiate de méthyl, le pentane, l'isopentane, le cyclopentane ou le trans-1,2 dichloroéthylène peuvent également convenir.

- 5 De préférence, le fluide frigorigène comprend au moins 10 % en poids d'hydrofluorooléfines de formule (I)

Selon un mode de réalisation de l'invention, le fluide frigorigène comprend de 40 à 100 % en poids de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ène et de 0 à 60 % en poids d'au moins un composé choisi parmi le pentane, l'isopentane, le  
10 cyclopentane et le trans-1,2,dichloroéthylène.

Comme fluides frigorigènes particulièrement préférés, on peut citer ceux comprenant de 60 à 100 % en poids de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ène et de 0 à 40 % en poids de cyclopentane , pentane, d'isopentane ou trans 1,2-dichloroéthylène.

- 15 Le fluide frigorigène utilisé dans la présente invention peut comprendre un stabilisant de l'hydrofluorooléfine. Le stabilisant représente au plus 5 % en poids par rapport à la composition totale du fluide.

Comme stabilisants, on peut citer notamment le nitromethane, l'acide ascorbique, l'acide terephtalique, les azoles tels que le tolutriazole ou le  
20 benzotriazole, les composés phénoliques tels que le tocopherol, l'hydroquinone, le t-butyl hydroquinone, le 2,6-di-ter-butyl-4-methylphenol, les epoxydes (alkyl éventuellement fluoré ou perfluoré ou alkenyl ou aromatique) tels que les n-butyl glycidyl ether, hexanediol diglycidyl ether, allyl glycidyl ether, butylphenylglycidyl ether, les phosphites, les phosphates, les  
25 phosphonates, les thiols et lactones.

Le fluide frigorigène utilisé dans le procédé selon la présente invention peut comprendre des lubrifiants tels que l'huile minérale, alkylbenzène, le polyalfaoléfine, le polyalkylène glycol, le polyolester et le polyvinyl éther. Les lubrifiants utilisés avec le fluide frigorigène peuvent comprendre des  
30 nanoparticules afin d'améliorer la conductivité thermique du fluide ainsi que sa compatibilité avec les lubrifiants. Comme nanoparticules, on peut citer notamment les particules d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de TiO<sub>2</sub>.

Les lubrifiants utilisés avec le fluide frigorigène peuvent comprendre des agent de déshumidification type zeolite. Les zeolites absorbe l'eau ce qui empeche la corrosion et la degradation des performances.

## 5 PARTIE EXPERIMENTALE

Evap : évaporateur,

Cond : condenseur,

Temp: température,

P: pression,

- 10 Rend : c'est le rapport de la puissance furnie par la turbine à la puissance chaude utile fournie au système.

Les performances du fluide frigorigène dans les conditions de fonctionnement en cycle de conversion d'énergie avec la température à l'évaporateur

- 15 maintenue à 11,7°C et au condenseur à 149°C sont données ci-dessous.

Rendement isentropique de la turbine: 100 %

C: Isopentane

- 20 D: TDCE

F: pentane

G: 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ène

PFE-PFIPK (perfluoroethyl perfluoroisopropyl cétone)

MPFBE (methyl perfluorobutyl ether)

- 25

- 30

- 35

		Temp entrée cond (°C)	Temp sortie cond (°C)	Temp sortie pompe (°C)	Temp entrée évap (°C)	Temp entrée turbine (°C)	Temp sortie turbine (°C)	evap P (bar)	cond P (bar)	Glissement	rendement isentropique	% Puissance Fournie	% rend
	<b>245fa</b>	11,7	11,7	12,7	149	149	25,7	33,5	0,86	0,00	1,00	100	100
	<b>PFE-PFIPK</b>	11,7	11,7		149	149		12,9	0,29	0,000	1,0	149	95
	<b>MPFBE</b>	11,7	11,7		149	149		8,7	0,14	0,000	1,0	164	102
	<b>G</b>	11,7	11,7	12,1	149	149	54,2	19,7	0,42	0,00	1,00	98	107
<b>F</b>	<b>G</b>												
20	80	14,3	11,7	12,2	149	149	57,2	21,6	0,67	-2,61	1,00	110	107
30	70	11,7	11,7	12,2	149	149	57,3	21,5	0,68	-0,01	1,00	121	110
40	60	14,1	11,7	12,2	149	150	58,7	21,0	0,67	-2,39	1,00	132	109
50	50	16,5	11,7	12,2	149	151	60,6	20,3	0,67	-4,81	1,00	144	109
<b>C</b>	<b>G</b>												
20	80	17,2	11,7	12,3	149	149	57,4	23,0	0,78	-5,50	1,00	106	104
30	70	13,8	11,7	12,3	149	149	56,3	23,3	0,79	-2,05	1,00	116	107
40	60	11,8	11,7	12,3	149	149	56,9	23,0	0,79	-0,05	1,00	127	110
50	50	13,4	11,7	12,3	149	150	58,5	22,5	0,79	-1,70	1,00	138	110
60	40	15,0	11,7	12,3	149	151	59,9	21,8	0,78	-3,29	1,00	149	109
<b>D</b>	<b>G</b>												
10	90	13,4	11,7	12,1	149	149	50,7	20,1	0,51	-1,70	1,00	100	107
15	85	12,9	11,7	12,1	149	149	48,0	20,2	0,52	-1,19	1,00	102	107
20	80	12,2	11,7	12,1	149	149	44,9	20,2	0,53	-0,50	1,00	105	108
30	70	12,6	11,7	12,1	149	150	39,4	19,9	0,53	-0,89	1,00	110	108
40	60	16,2	11,7	12,1	149	152	35,1	19,4	0,53	-4,46	1,00	116	107

Les resultants montre la faible pression au condenseur pour les deux produits PEE-PFIPK et MPFBE ce qui favorise l'infiltration de l'air dans les installations.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de conversion d'énergie mettant en oeuvre un système avec turbine comportant au moins un étage comprenant successivement une  
5 étape d'évaporation d'un fluide frigorigène, une étape de détente dans une turbine, une étape de désurchauffe dans un échangeur interne, une étape de condensation dudit fluide et une étape de compression liquide dans une pompe caractérisé en ce que le fluide frigorigène comprend au moins une  
10 formule (I)  $R^1CH=CHR^2$  dans laquelle  $R^1$  et  $R^2$  représentent indépendamment, des groupements alkyle, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitués par au moins un atome de fluor, éventuellement par au moins un atome de chlore.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la  
15 température d'évaporation est comprise entre 60 et 150°C, de préférence entre 80 et 150°C.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le fluide frigorigène comprend en outre au moins un composé choisi parmi les  
20 hydrofluorocarbures, les hydrocarbures, les (hydro)fluoroéthers, les hydrochlorofluoropropènes, les hydrofluoropropènes, les éthers, le formiate de méthyle, le dioxyde de carbone et le trans-1,2 dichloroéthylène.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3  
25 caractérisé en ce que le fluide frigorigène comprend au moins un hydrofluorocarbure choisi parmi le 1,1,3,3,3-pentafluoropropane et le 1,1,3,3,3-pentafluorobutane .

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4  
30 caractérisé en ce que le fluide frigorigène comprend au moins un hydrofluorocarbure choisi parmi le pentane, l'isopentane et le cyclopentane.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le fluide frigorigène comprend de 40 à 100 % en poids

de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ène et de 0 à 60 % en poids d'au moins un composé choisi parmi le pentane, l'isopentane, le cyclopentane et le trans-1,2-dichloroéthylène.

- 5           7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le fluide frigorigène comprend de 60 à 100 % en poids de 1,1,1,4,4,4-hexafluorobut-2-ène et de 0 à 40 % en poids de cyclopentane , pentane, d'isopentane ou trans 1,2-dichloroéthylène.
- 10           8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le fluide frigorigène comprend un stabilisant.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le fluide frigorigène comprend un lubrifiant.
- 15           10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le lubrifiant est le le polyalkylène glycol, le polyolester ou le polyvinyl éther.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2010/051283

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09K5/04 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/010872 A1 (SINGH RAJIV R [US] ET AL) 19 January 2006 (2006-01-19) paragraphs [0003], [0004], [0010] - [0032], [0067]; claims 1,4,5,6,7,10,13,14; figures; examples 1,2	1-10
X	WO 2008/134061 A2 (DU PONT [US]; ROBIN MARK L [US]) 6 November 2008 (2008-11-06) page 6, line 3 - page 7, line 17 page 25, line 9 - page 26, line 8 claims 1-13,18; tables ----- -/--	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  10 November 2010		Date of mailing of the international search report  17/11/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Martinez Marcos, V

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2010/051283

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>Sylvain Quoilin and Vincent Lemort: "Technological and Economical Survey of Organic Rankine Cycle Systems" 5th European conference, Economics and management of energy in industry 14 April 2009 (2009-04-14), XP002572843 Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://www.labothap.ulg.ac.be/cmsms/uploads/File/ECMEI_PaperULg_SQVL090407.pdf">http://www.labothap.ulg.ac.be/cmsms/uploads/File/ECMEI_PaperULg_SQVL090407.pdf</a> Introduction; ORC manufacturers and market evolution; Selection of the working fluid; Comparison between working fluids; figure 1; tables 1-3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-5
A	<p>Wikipedia: "Rankine cycle"</p> <p>22 July 2009 (2009-07-22), XP002572844 Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Rankine_cycle&amp;oldid=303457274">http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Rankine_cycle&amp;oldid=303457274</a> [retrieved on 2010-03-11] Description; Processe of the Rankine cycle; Organic Rankine cycle; figures</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,2
A	<p>Wikipedia: "Organic Rankine cycle"</p> <p>19 July 2008 (2008-07-19), XP002572845 Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Organic_Rankine_Cycle&amp;oldid=226589290">http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Organic_Rankine_Cycle&amp;oldid=226589290</a> [retrieved on 2010-03-11] Working principle of the ORC; Applications for the ORC; Choice of the working fluid; figures</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/051283

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2006010872	A1	19-01-2006	CA 2573865 A1	09-02-2006
			CN 101018931 A	15-08-2007
			EP 1773962 A2	18-04-2007
			EP 2063073 A2	27-05-2009
			JP 2008506819 T	06-03-2008
			KR 20070042183 A	20-04-2007
			WO 2006014609 A2	09-02-2006
-----				
WO 2008134061	A2	06-11-2008	AU 2008246132 A1	06-11-2008
			CA 2680166 A1	06-11-2008
			CN 101668566 A	10-03-2010
			EP 2139568 A2	06-01-2010
			JP 2010526171 T	29-07-2010
			KR 20100017378 A	16-02-2010
			US 2010078585 A1	01-04-2010
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051283

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C09K5/04 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09K				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	US 2006/010872 A1 (SINGH RAJIV R [US] ET AL) 19 janvier 2006 (2006-01-19) alinéas [0003], [0004], [0010] - [0032], [0067]; revendications 1,4,5,6,7,10,13,14; figures; exemples 1,2	1-10		
X	WO 2008/134061 A2 (DU PONT [US]; ROBIN MARK L [US]) 6 novembre 2008 (2008-11-06) page 6, ligne 3 - page 7, ligne 17 page 25, ligne 9 - page 26, ligne 8 revendications 1-13,18; tableaux	1-10		
	-/--			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents                 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe                 </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">                     "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent                      "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date                      "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)                      "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens                      "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée                 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;">                     "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention                      "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément                      "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier                      "&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets                 </td> </tr> </table>			"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <p style="text-align: center;">10 novembre 2010</p>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <p style="text-align: center;">17/11/2010</p>		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <p style="text-align: center;">Martinez Marcos, V</p>		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>Sylvain Quoilin and Vincent Lemort: "Technological and Economical Survey of Organic Rankine Cycle Systems" 5th European conference, Economics and management of energy in industry 14 avril 2009 (2009-04-14), XP002572843 Extrait de l'Internet: URL:<a href="http://www.labothap.ulg.ac.be/cmsms/uploads/File/ECEMEI_PaperULg_SQLV090407.pdf">http://www.labothap.ulg.ac.be/cmsms/uploads/File/ECEMEI_PaperULg_SQLV090407.pdf</a> Introduction; ORC manufacturers and market evolution; Selection of the working fluid; Comparison between working fluids; figure 1; tableaux 1-3</p> <p>-----</p>	1-5
A	<p>Wikipedia: "Rankine cycle"</p> <p>22 juillet 2009 (2009-07-22), XP002572844 Extrait de l'Internet: URL:<a href="http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Rankine_cycle&amp;oldid=303457274">http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Rankine_cycle&amp;oldid=303457274</a> [extrait le 2010-03-11] Description; Process of the Rankine cycle; Organic Rankine cycle; figures</p> <p>-----</p>	1,2
A	<p>Wikipedia: "Organic Rankine cycle"</p> <p>19 juillet 2008 (2008-07-19), XP002572845 Extrait de l'Internet: URL:<a href="http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Organic_Rankine_Cycle&amp;oldid=226589290">http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Organic_Rankine_Cycle&amp;oldid=226589290</a> [extrait le 2010-03-11] Working principle of the ORC; Applications for the ORC; Choice of the working fluid; figures</p> <p>-----</p>	1,2

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051283

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006010872 A1	19-01-2006	CA 2573865 A1	09-02-2006
		CN 101018931 A	15-08-2007
		EP 1773962 A2	18-04-2007
		EP 2063073 A2	27-05-2009
		JP 2008506819 T	06-03-2008
		KR 20070042183 A	20-04-2007
		WO 2006014609 A2	09-02-2006
-----			
WO 2008134061 A2	06-11-2008	AU 2008246132 A1	06-11-2008
		CA 2680166 A1	06-11-2008
		CN 101668566 A	10-03-2010
		EP 2139568 A2	06-01-2010
		JP 2010526171 T	29-07-2010
		KR 20100017378 A	16-02-2010
		US 2010078585 A1	01-04-2010
-----			