

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-511087

(P2012-511087A)

(43) 公表日 平成24年5月17日 (2012.5.17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09K</b> 5/04 (2006.01)	C09K 5/04	
<b>F25B</b> 27/00 (2006.01)	F25B 27/00	E

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

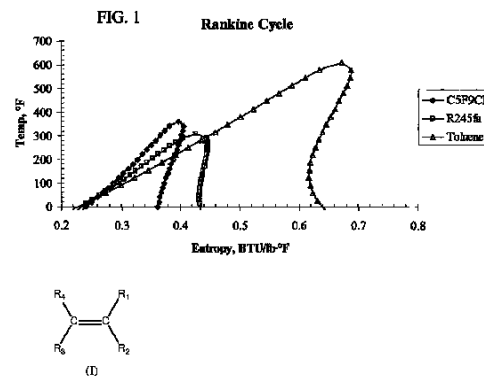
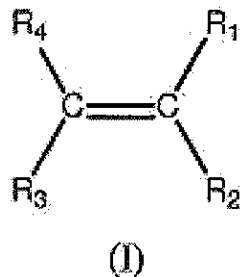
(21) 出願番号 特願2011-539750 (P2011-539750) (86) (22) 出願日 平成21年12月4日 (2009.12.4) (85) 翻訳文提出日 平成23年7月14日 (2011.7.14) (86) 国際出願番号 PCT/US2009/066828 (87) 国際公開番号 W02010/065895 (87) 国際公開日 平成22年6月10日 (2010.6.10) (31) 優先権主張番号 61/120, 125 (32) 優先日 平成20年12月5日 (2008.12.5) (33) 優先権主張国 米国 (US) (31) 優先権主張番号 12/351, 807 (32) 優先日 平成21年1月9日 (2009.1.9) (33) 優先権主張国 米国 (US) (31) 優先権主張番号 12/630, 647 (32) 優先日 平成21年12月3日 (2009.12.3) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 500575824 ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ビー・オー・ボックス 2245 (74) 代理人 100140109 弁理士 小野 新次郎 (74) 代理人 100075270 弁理士 小林 泰 (74) 代理人 100080137 弁理士 千葉 昭男 (74) 代理人 100096013 弁理士 富田 博行
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機ランキンサイクル作動流体として有用なクロロ及びブromoフルオロオレフィン化合物

## (57) 【要約】

本発明の幾つかの形態は、式 (I) :



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は、それぞれ独立して、H、F、Cl、Br、並びに、場合によっては少なくとも1つのF、Cl、又はBrによって置換されている $C_1 \sim C_6$ アルキル、少なくとも $C_6$ のアリール、少なくとも $C_3$ のシクロアルキル、及び $C_6 \sim C_{15}$ アルキルアリールからなる群から選択され、式 (I) は少なくとも1つのF及び少なくとも1つのCl又はBrを含み、但しいずれかのRがBrである場合には化合物は水素を含まない)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

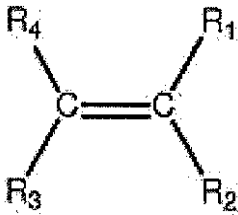
温熱源を用いて作動流体を気化させ；

得られた蒸気を膨張させ、次に冷熱源を用いて冷却して蒸気を凝縮させ；そして

凝縮した作動流体をポンプ移送する；

ことを含み、作動流体が式 ( I ) ；

## 【化 1】



(I)

10

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は、それぞれ独立して、H、F、Cl、Br、並びに、場合によっては少なくとも1つのF、Cl、又はBrによって置換されている $C_1 \sim C_6$ アルキル、少なくとも $C_6$ のアリール、少なくとも $C_3$ のシクロアルキル、及び $C_6 \sim C_{15}$ アルキルアリールからなる群から選択され、式 ( I ) は少なくとも1つのF及び少なくとも1つのCl又はBrを含み、但し式 ( I ) がBrを含む場合にはそれはまた水素を含まない)

20

を有する少なくとも1種類の化合物を含む、ランキンサイクルで熱エネルギーを機械エネルギーに変換する方法。

## 【請求項 2】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ の少なくとも1つが、場合によっては少なくとも1つのF、Cl、又はBrによって置換されているメチル、エチル、又はプロピルである、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

化合物が式： $C_x F_y H_z Cl_n$  (式中、 $y + z + n = 2x$ ) 又は $C_x F_y Br_n$  (式中、 $y + n = 2x$ であり、 $x$ は少なくとも3であり、 $y$ は少なくとも1であり、 $z$ は0又は正の数であり、 $n$ は1又は2である) を有する、請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 4】

化合物が、 $C_3 F_3 H_2 Cl$ 、 $CF_3 CF = CF CF_2 CF_2 Cl$ 、 $CF_3 CCl = CF CF_2 CF_3$ 、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

作動流体が、1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (Z)、1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (E)、及びこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

作動流体が2 - ブロモ - 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペンである、請求項 1 に記載の方法。

40

## 【請求項 7】

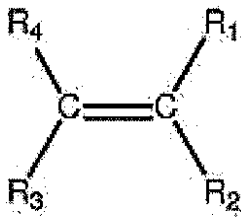
作動流体を気化させて作動流体の加圧蒸気を形成するのに十分な温度に作動流体を加熱し；そして

作動流体の加圧蒸気によって機械的仕事を行わせる；

ことを含み、

作動流体が式 ( I ) ；

【化 2】



(I)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は、それぞれ独立して、H、F、Cl、Br、並びに、場合によっては少なくとも1つのF、Cl、又はBrによって置換されている $C_1 \sim C_6$ アルキル、少なくとも $C_6$ のアリール、少なくとも $C_3$ のシクロアルキル、及び $C_6 \sim C_{15}$ アルキルアリールからなる群から選択され、式(I)は少なくとも1つのF及び少なくとも1つのCl又はBrを含み、但し式(I)がBrを含む場合にはそれはまた水素を含まない)

を有する少なくとも1種類の化合物を含む、熱エネルギーを機械エネルギーに変換する方法。

【請求項 8】

第1の動力サイクル及び第2の動力サイクルを含み、第1の動力サイクルにおいては高温の水蒸気又は有機作動流体蒸気を含む第1の作動流体を用い、第2の動力サイクルにおいては第2の作動流体を用いて熱エネルギーを機械エネルギーに変換し、第2の動力サイクルが

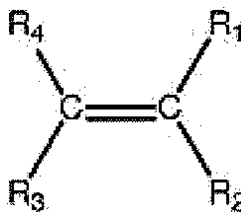
第2の作動流体を加熱して加圧蒸気を形成し；そして

第2の作動流体の加圧蒸気によって機械的仕事を行わせる；

ことを含み、

第2の作動流体が式(I)：

【化 3】



(I)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は、それぞれ独立して、H、F、Cl、Br、並びに、場合によっては少なくとも1つのF、Cl、又はBrによって置換されている $C_1 \sim C_6$ アルキル、少なくとも $C_6$ のアリール、少なくとも $C_3$ のシクロアルキル、及び $C_6 \sim C_{15}$ アルキルアリールからなる群から選択され、式(I)は少なくとも1つのF及び少なくとも1つのCl又はBrを含み、但し式(I)がBrを含む場合にはそれはまた水素を含まない)

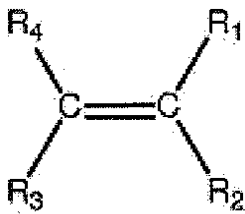
を有する少なくとも1種類の化合物を含む、2元動力サイクル方法。

【請求項 9】

ランキンサイクルシステム及び第2のループを含み；第2のループが、熱源とランキンサイクルシステムとの間に、ランキンサイクルシステム及び熱源と流体連絡して配置されている、有機ランキンサイクルシステムの作動流体を熱源の温度に曝露することなく熱を熱源からランキンサイクルシステムに伝達させるための熱的に安定な顕熱伝達流体を含み；

ランキンサイクルシステム作動流体が、式(I)：

【化 4】



(I)

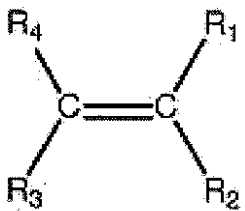
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、H、F、Cl、Br、並びに、場合によっては少なくとも1つのF、Cl、又はBrによって置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、少なくともC<sub>6</sub>のアリール、少なくともC<sub>3</sub>のシクロアルキル、及びC<sub>6</sub>～C<sub>15</sub>アルキルアリールからなる群から選択され、式(I)は少なくとも1つのF及び少なくとも1つのCl又はBrを含み、但し式(I)がBrを含む場合にはそれはまた水素を含まない)

を有する少なくとも1種類の化合物を含む、熱エネルギーを機械エネルギーに変換する方法。

【請求項 10】

式(I)：

【化 5】



(I)

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、H、F、Cl、Br、並びに、場合によっては少なくとも1つのF、Cl、又はBrによって置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、少なくともC<sub>6</sub>のアリール、少なくともC<sub>3</sub>のシクロアルキル、及びC<sub>6</sub>～C<sub>15</sub>アルキルアリールからなる群から選択され、式(I)は少なくとも1つのF及び少なくとも1つのCl又はBrを含み、但し式(I)がBrを含む場合にはそれはまた水素を含まない)

を有する少なくとも1種類の化合物を含む有機ランキンサイクル作動流体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[01]本発明は、概して有機ランキンサイクル作動流体に関する。より詳しくは、本発明は有機ランキンサイクル作動流体としてのクロロ-及びプロモ-フルオロオレフィンに関する。

【背景技術】

【0002】

[02]水は、通常は蒸気の形態で、熱エネルギーを機械エネルギーに変換するために用いられる群を抜いて最も通常的に用いられている作動流体である。これは、部分的にはその広い入手可能性、低いコスト、熱安定性、非毒性、及び広い可能作動範囲のためである。しかしながら、海洋熱エネルギー変換(OTEC)システムのような特定の用途においては、アンモニアのような他の流体が用いられている。幾つかの場合においては、ガスタービンからの排ガスのような廃熱からエネルギーを回収するためにCFC-113のような流体が用いられている。他の可能性は、高い温度/圧力の第1段階に関しては水、及びよ

り低温の第2段階に関してはより揮発性の低い流体のような2種類の作動流体を用いることである。これらのハイブリッド動力システム(2元動力システムとも通常的に呼ばれる)は、水及び/又は蒸気のみを用いる場合よりも効率的である可能性がある。

#### 【0003】

[03]安全で信頼性のある動力源を達成するために、例えばデータセンター、軍事施設、政府庁舎、及びホテルにおいては分散発電システムが用いられている。停電を防ぐように設計された装置が作動不良になった場合に起こる可能性がある広範囲のカスケード停電などのグリッド電力の損失を併発する可能性がある供給損失を防ぐために、分散発電を用いることが増加すると思われる。通常は、ガスマイクロタービンのような施設内原動機によって発電機を駆動して、施設内での使用のための電力を生成させる。このシステムはグリッドに接続されるか、又は幾つかの場合においてはグリッドと独立して配設することができる。同様に、分散発電においては、異なる燃料源で運転することができる内燃エンジンが用いられる。燃料電池も分散発電のために商業化されている。これらの源からの廃熱、並びに工業運転からの廃熱、埋立地のフレア、並びに太陽及び地熱源からの熱を熱エネルギー変換のために用いることができる。低グレード~中グレードの熱エネルギーを利用できる場合に関しては、通常はランキンサイクルにおいて(水の代わりに)有機作動流体を用いる。有機作動流体を使用するのは、概して、これらの低い温度において水を作動流体として用いた場合に提供することが必要な大きな体積(大きな装置の寸法)のためである。

10

#### 【0004】

[04]熱源の温度とシンクの温度との間の差がより大きいと、有機ランキンサイクルの熱力学的効率はより高くなる。したがって、有機ランキンサイクルシステムの効率は、作動流体を熱源の温度に合致させる能力によって影響を受ける。作動流体の蒸発温度が熱源の温度により近いと、効率がより高くなる。作動流体の臨界温度がより高いと、達成することができる効率がより高くなる。しかしながら、実施上は、作動流体の選択に関しては熱安定性、可燃性、及び材料適合性についても考察しなければならない。例えば、高温の廃熱源を利用可能にするためには、作動流体としてトルエンがしばしば用いられる。しかしながら、トルエンは可燃性で、毒性の問題点を有する。175°F~500°F(79~260)の温度範囲においては、HFC-123(1,1-ジクロロ-2,2,2-トリフルオロエタン)及びHFC-245fa(1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン)のような不燃性の流体が用いられる。しかしながら、HFC-123は比較的低い許容被曝量を有しており、300°Fより低い温度で毒性のHFC-133aを形成することが知られている。熱分解を防ぐためには、HFC-123は200°F~250°F(93~121)の蒸発温度に制限される可能性がある。これによってサイクル効率及び仕事の出力量が制限される。HFC-245faの場合には、臨界温度は最適値よりも低い。遷移臨界サイクルを用いるためにより強靱な装置を用いない限りは、HFC-245fa有機ランキンサイクルは309°F(154)の臨界温度より低く保持する。有機ランキンサイクルの有用な仕事の出力量及び/又は効率をHFC-123及びHFC-245faに関して上記した制限を超えて増大させるために、ガスタービン及び内燃エンジンの排ガスのような利用可能な熱源の温度により密に近づけることができるように高い臨界温度を有する作動流体を見出すことが必要になっている。

20

30

40

#### 【0005】

[05]HFC(ヒドロフルオロカーボン)として知られている種類の化学物質の特定の群が、CFC(クロロフルオロカーボン)及びHCFC(ヒドロクロロフルオロカーボン)として知られている化合物に対する代替物として研究されている。更に、CFC及びHCFCのいずれも地球の大気圏オゾン層に対して有害であることが示されている。HFC開発の当初の目的は、空調/ヒートポンプ/断熱用途において用いることができる不燃性で非毒性の安定な化合物を製造することであった。しかしながら、これらのHFCの僅かしか室温より非常に高い沸点を有していない。上述したように、例えばHFC-245faよりも高い臨界温度を有する作動流体が求められている。沸点は臨界温度に対応している

50

ので、H F C - 2 4 5 f a よりも高い沸点を有する流体が求められているということになる。

【 0 0 0 6 】

[06]フルオロエタン及びフルオロメタンと比較したH F C - 2 4 5 f a などの特定のヒドロフルオロプロパンの特徴は、部分的には振動成分の寄与の増加によるより高い熱容量である。実質的に、より長い連鎖長は振動の自由度に寄与する。勿論、構成成分及び分子上でのそれらの相対位置も振動成分に影響を与えることを留意すべきである。より高い熱容量は、増加する仕事抽出成分によるより高いサイクル効率、並びに向上した熱エネルギー利用（より高い割合の利用可能な熱エネルギーを顕熱加熱において利用可能である）によるシステム全体の効率の増加に寄与する。更に、熱容量に対する蒸発潜熱の比がより小さいと、熱交換器の性能において大きなピンチポイント効果はあまりないであろう。したがって、H F C - 2 4 5 f a 及びH C F C - 1 2 3と比較して例えばより高い蒸気熱容量、より高い液体熱容量、より低い潜熱 / 熱容量の比、より高い臨界温度、及びより高い熱安定性、より低いオゾン層破壊係数、より低い地球温暖化係数、不燃性、及び / 又は所望の毒性を有する作動流体は、H F C - 2 4 5 f a 及びH C F C - 1 2 3のような流体を凌ぐ改良を示すであろう。

10

【 0 0 0 7 】

[07]産業界においては、冷却、ヒートポンプ、発泡剤、及びエネルギー発生用途のための代替物を与える新規なフルオロカーボンベースの作動流体が継続的に探し求められている。現在では、地球の保護オゾン層を保護する必要性の関係から規制されているトリクロロフルオロメタン（C F C - 1 1）、1, 1 - ジクロロ - 1 - フルオロエタン（H C F C - 1 4 1 b）、及び1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - トリフルオロエタン（H C F C - 1 2 3）のような完全及び部分的にハロゲン化されているフルオロカーボン（C F C 及びH C F C）に対する環境に優しい代替物と考えられているフルオロカーボンベースの化合物が特に興味深い。同様に、低い地球温暖化係数（直接排出によって地球温暖化に影響を与える）又は低いライフサイクル気象変動潜在能（L C C P）（システムの地球温暖化への影響度）を有する流体が望ましい。後者の場合においては、有機ランキンサイクルによって、多くの化石燃料によって駆動される発電システムのL C C Pが改良される。全体的な熱効率が向上すると、有機ランキンサイクルを含むこれらのシステムは、追加の化石燃料を消費しないで且つ追加の二酸化炭素の排出を起こさずに、追加の仕事又は電気出力を与えて高まる需要を満たすことができる。一定の電力需要のためには、有機ランキンサイクルシステムを含ませたより小さい一次発電システムを用いることができる。ここでも、消費される化石燃料及びその後の二酸化炭素の排出は、同等の一定の電力需要を満たすような規模の一次システムと比較してより少ない。また、代替材料は、化学的安定性、熱的安定性、低い毒性、不燃性、及び使用効率を有し、一方で同時に地球大気に危険を及ぼさないものでなければならない。更に、理想的な代替物は、現在用いられている通常の技術に対して大きな技術変更を必要とするものであってはならない。また、これは現在用いられているか及び / 又は利用できる構成材料と適合性でなければならない。

20

30

【 0 0 0 8 】

[08]ランキンサイクルシステムは、熱エネルギーを機械的軸動力に変換する単純で信頼できる手段であることが公知である。低グレードの熱エネルギーに遭遇する場合には、水 / 蒸気の代わりに有機作動流体が有用である。低グレードの熱エネルギー（通常は400 ° F 以下）で運転する水 / 蒸気システムは、高い体積及び低い圧力を伴う。システムの寸法を小さく且つ効率を高く維持するためには、室温付近の沸点を有する作動流体が用いられる。このような流体は、より高い容量及び好ましい移送に役立つより高い気体密度、並びに低い運転温度において水と比較してより高い効率に役立つより高い熱伝達特性を有する。

40

【 0 0 0 9 】

[09]工業環境においては、特に工業環境がプロセス又は貯蔵において施設に既に大量の可燃物を有している場合には、トルエン及びペンタンのような可燃性の作動流体を用いる

50

機会がより多い。例えば、人工の多い地域又はビルの近辺での発電のように可燃性の作動流体を用いることに関連する危険性が許容できないものである場合には、C F C - 1 1、C F C - 1 1 3、及びH C F C - 1 2 3のような不燃性のフルオロカーボン流体が用いられている。これらの材料は不燃性であるが、これらのオゾン層破壊係数のためにこれらは環境に対して危険であった。

#### 【 0 0 1 0 】

[10]理想的には、有機作動流体は環境的に許容できる、即ち低い又はゼロのオゾン層破壊係数及び低い地球温暖化係数を有し、不燃性で、低いオーダーの毒性のものであり、正圧で運転されるものでなければならない。より最近では、H F C - 2 4 5 f a、H F C - 3 6 5 m f c、及びH F C - 4 3 - 1 0 m e eのようなヒドロフルオロカーボンが、有機ランキンサイクル作動流体として、ニートか又は他の化合物との混合物のいずれかで用いられている。作動流体の地球温暖化係数に関しては、H F C - 2 4 5 f a、H F C - 3 5 6 m f c、H F C - 4 3 - 1 0などのヒドロフルオロカーボン、商業的に入手できるH F E - 7 1 0 0 (3M)のようなヒドロフルオロエーテルをベースとする既存の流体は、所定の国の環境事情及びそれに続く規制政策を考慮すると許容できないほど高いとみなされる可能性がある地球温暖化係数を有する。

10

#### 【 0 0 1 1 】

[11]有機ランキンサイクルシステムは、工業プロセスからの廃熱を回収するためにしばしば用いられている。熱電気複合利用(コジェネレーション)用途においては、発電機セットの一次原動機を駆動するのに用いる燃料の燃焼からの廃熱を回収し、これを用いて、例えば熱を作るためか、或いは冷却を与える吸収チラーを運転する熱を供給するための熱水を生成させる。幾つかの場合においては、熱水に対する需要は小さいか又は存在しない。最も困難なケースは、熱的要件が変動し、負荷整合が困難になり、熱電気複合利用システムの効率的な運転が混乱する場合である。このような場合においては、有機ランキンサイクルシステムを用いることによって廃熱を軸動力に変換することがより有用である。軸動力を用いて例えばポンプを運転することができ、或いはこれを用いて電気を生成させることができる。このアプローチを用いることによって、システム全体の効率がより高く、燃料の利用率がより大きい。同量の燃料投入量についてより多くの電力を生成させることができるので、燃料の燃焼からの大気放出物質を減少させることができる。

20

#### 【 発明の概要 】

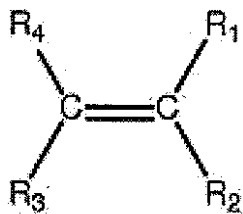
30

#### 【 0 0 1 2 】

[12]本発明の幾つかの形態は、式( I )：

#### 【 0 0 1 3 】

#### 【 化 1 】



(I)

40

#### 【 0 0 1 4 】

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、H、F、Cl、Br、並びに、場合によっては少なくとも1つのF、Cl、又はBrによって置換されているC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、少なくともC<sub>6</sub>のアリール、少なくともC<sub>3</sub>のシクロアルキル、及びC<sub>6</sub>～C<sub>15</sub>アルキルアリールからなる群から選択され、式( I )は少なくとも1つのF及び少なくとも1つのCl又はBrを含む)

の構造を有する化合物を含む作動流体を用いる方法に関する。好ましくは、臭素化されている化合物は水素を有しない(即ち完全にハロゲン化されている)。特に好ましい態様に

50

においては、この化合物はモノブロモペンタフルオロプロペン、好ましくは  $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CF}_2$  である。他の好ましい態様においては、作動流体は、 $\text{C}_3\text{F}_3\text{H}_2\text{Cl}$  (特に 1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン: 1233zd(Z) 及び / 又は 1233zd(E))、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 、及び  $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 、並びにこれらの混合物を含む。

【0015】

[14]本発明の幾つかの態様は、作動流体を気化させて得られる蒸気を膨張させるか、又は作動流体を気化させて作動流体の加圧蒸気を形成することによって、熱エネルギーを機械エネルギーに変換する方法に関する。更なる態様は、第2のループを有する2元動力サイクル及びランキンサイクルシステムに関する。

10

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】[15]図1は、ランキンサイクルにおける作動流体の温度図のグラフを示す。

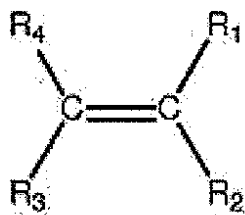
【発明を実施するための形態】

【0017】

[16]本発明は、式(I)：

【0018】

【化2】



(I)

20

【0019】

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は、それぞれ独立して、H、F、Cl、Br、並びに、場合によっては少なくとも1つのF、Cl、又はBrによって置換されている $C_1 \sim C_6$ アルキル、少なくとも $C_6$ のアリール、特に $C_6 \sim C_{15}$ アリール、少なくとも $C_3$ のシクロアルキル、特に $C_6 \sim C_{12}$ シクロアルキル、及び $C_6 \sim C_{15}$ アルキルアリールからなる群から選択され、式(I)は少なくとも1つのF及び少なくとも1つのCl又は1つのBrを含む)

30

の構造を有する化合物を含む作動流体を用いる方法に関する。好ましくは、臭素化されている化合物は水素を有しない(即ち完全にハロゲン化されている)。特に好ましい態様においては、この化合物はモノブロモペンタフルオロプロペン、好ましくは $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CF}_2$ である。他の好ましい態様においては、作動流体は、 $\text{C}_3\text{F}_3\text{H}_2\text{Cl}$  (特に 1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン: 1233zd(Z) 及び / 又は 1233zd(E))、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ 、及び $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 、並びにこれらの混合物を含む。

40

【0020】

[18]好適なアルキルとしては、メチル、エチル、及びプロピルが挙げられるが、これらに限定されない。好適なアリールとしてはフェニルが挙げられるが、これに限定されない。好適なアルキルアリールとしては、メチル、エチル、又はプロピルフェニル；ベンジル、メチル、エチル、又はプロピルベンジル、エチルベンジル；が挙げられるが、これらに限定されない。好適なシクロアルキルとしては、メチル、エチル、又はプロピルシクロヘキシルが挙げられるが、これらに限定されない。アリールに(オルト、パラ、又はメタ位において)結合する代表的なアルキル基は $C_1 \sim C_7$ アルキル鎖を有してよい。式(I)の化合物は、好ましくは線状化合物であるが、分岐化合物も排除されない。

【0021】

50



[19]特に、有機ランキンサイクルシステム作動流体は、式： $C_x F_y H_z Cl_n$ 又は $C_x F_y H_z Br_n$ （式中、 $y + z + n = 2x$ であり、 $x$ は少なくとも3であり、 $y$ は少なくとも1であり、 $z$ は0又は正の数であり、 $n$ は1又は2である）の化合物において少なくとも1つの塩素原子又は臭素原子のいずれかと少なくとも1つのフッ素を含む化合物を含む。特に、 $x$ は3～12であり、 $y$ は1～23である。

#### 【0022】

[20]例えば、幾つかの態様においては、作動流体は、 $C_3 F_3 H_2 Cl$ （ヒドロクロロフルオロオレフィン：1233zd（Z）及びヒドロクロロフルオロオレフィン：1233zd（E））、モノプロモペンタフルオロプロペン、特に $CF_3 CBr = CF_2$ （1215-Br）、 $CF_3 CF = CFCF_2 CFC_2 Cl$ 、及び $CF_3 CCl = CFCF_2 CF_3$ 、並びに混合物の群からの化合物を含む。幾つかの態様においては、作動流体は1233zd（Z）から実質的に構成される。幾つかの他の態様においては、作動流体は1233zd（E）から実質的に構成される。

#### 【0023】

[21]本発明の作動流体は、熱/機械変換において用いることを可能にする飽和蒸気条件におけるエントロピー/温度の関係を有する。本発明の流体は非常に望ましい等エントロピー膨張に対応する飽和曲線を有するか、或いは、本発明の流体は正の傾きを有する飽和曲線を有し、これは、膨張器から過熱蒸気が排出され、これにより復熱器を用いることで効率を更に向上させることができそうなことを意味する。これらの後者の流体も望ましいものであるが、復熱器を必要とするシステムはより高い材料コストがかかり、したがってより高価である。負の傾きの飽和曲線を有する流体は、膨張中に時には湿り膨張と呼ばれる作動流体の凝縮の危険性があるという点で最も望ましくない。本発明の流体はこの湿り膨張挙動を示さない。

#### 【0024】

[22]ランキンサイクルにおいて、等エントロピー膨張として知られているプロセスで熱エネルギーを機械エネルギーに変換することができる。例えば、より高い温度及び圧力の気体をタービンを通してより低圧の領域に膨張させると、それはタービンを動かしてより低い圧力及び温度でタービンから排出される。2つの点の間の気体のエンタルピーの差は、気体がタービンに対して行う仕事の量と同等である。より高温でより高圧の気体が温度及び圧力が低下するにつれてそのエントロピーを減少させると、気体は等エントロピー膨張において凝縮しない。言い換えると、これはタービンを横切って温度及び圧力が降下する際に部分的に液化しない。かかる凝縮は、機械装置（この場合にはタービン）上に望ましくない摩耗及び裂傷を引き起こす可能性があり、蒸気をタービンに導入する前に過熱することによってのみ克服することができる。水、アンモニア、及びジクロロジフルオロメタンのような小さい分子種に関しては、等エントロピー膨張中の著しい凝縮を妨げるために蒸気の過熱が必要である。しかしながら、 $HFC-123$ 、 $HFC-245fa$ 、及び本発明の化合物のようなより大きな分子に関しては、温度が（飽和蒸気で）上昇するにつれてエントロピーが増大し、等エントロピー膨張において凝縮が起こらない。

#### 【0025】

[23]背景技術において言及したように、作動流体の地球温暖化係数に関しては、 $HFC-245fa$ 、 $HFC-356mfc$ 、 $HFC-43-10$ のようなヒドロフルオロカーボン、商業的に入手できる $HFE-7100$ （3M）のようなヒドロフルオロエーテルをベースとする既存の流体は、現在の環境状況及び種々の規制政策を考慮すると許容できないほど高いとみなされる可能性がある地球温暖化係数を有する。

#### 【0026】

[24]かかる場合においては、著しく低い地球温暖化係数を有する本発明の流体を、作動流体としてか又は作動流体混合物の成分として用いることができる。このようにして、例えば上記記載の $HFC$ と少なくとも1種類の本発明の化合物の実現可能な混合物を、許容できるレベルの性能を保持しながら減少した地球温暖化係数の利益を有する有機ランキンサイクル流体として用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 7 】

[25]本発明の作動流体はエネルギー変換流体として有用である。かかる化合物は、大気化学に悪影響を与えないための要件を満たしており、オゾン層破壊及び温室効果地球温暖化に対する寄与が完全及び部分的にハロゲン化されている炭化水素と比較して無視できるものであり、熱エネルギー変換システムにおいて用いるための作動流体として用いるのに好適である。

## 【 0 0 2 8 】

[26]したがって、特に有機ランキンサイクルシステムを用いて熱エネルギーを機械エネルギーに変換するための方法において、本発明の作動流体は上記に定義の式(Ⅰ)の構造を有する少なくとも1種類の化合物を含む。

10

## 【 0 0 2 9 】

[27]数学的モデルによって、かかる化合物及びその混合物が大気化学に悪影響を与えず、オゾン層破壊及び温室効果地球温暖化に対する寄与が完全及び部分的にハロゲン化されている飽和炭化水素と比較して無視できるものであることが立証された。

## 【 0 0 3 0 】

[28]本発明は、低いオゾン層破壊係数を有し、温室効果地球温暖化に対する寄与が完全にハロゲン化されているCFC及び部分的にハロゲン化されているHCFC材料と比較して無視できるものであり、事実上不燃性であり、それを用いると思われる条件において化学的及び熱的に安定である作動流体に関する当該技術における必要性を満たす。即ち、この材料は、化学試薬、例えば酸、塩基、酸化剤など、或いは雰囲気(25 )よりも高い温度によっては分解しない。これらの材料は、熱エネルギーの機械的軸動力への変換及び電力生成において用いることができる適当な沸点及び熱力学的特性を有しており、これらは、現在では十分に利用されていない低圧蒸気中に含まれる潜熱の一部をうまく利用することができる。

20

## 【 0 0 3 1 】

[29]上記に示す材料を用いて、工業廃熱、太陽エネルギー、地熱熱水、低圧地熱蒸気(1次配置又は2次配置)、或いは燃料電池、或いはタービン、マイクロタービン、又は内燃エンジンのような原動機を用いる分散発電装置のような低グレードの熱エネルギー源から追加の機械エネルギーを抽出することができる。また、2元ランキンサイクルとして知られているプロセスにおいて低圧蒸気を利用可能にすることもできる。大量の低圧蒸気は、化石燃料で駆動される発電プラントのような数多くの場所で見ることができる。これらの作動流体を用いる2元サイクルプロセスは、大量の冷水のような天然の低温「貯留手段」を即座に提供することが可能な場合に特に有用であることが分かっている。特定の流体を発電所の冷却水の性質(その温度)に適合するように調整して、2元サイクルの効率を最大にすることができる。

30

## 【 0 0 3 2 】

[30]本発明の一態様は、温熱源を用いて作動流体を気化させ、得られた蒸気を膨張させ、次に冷熱源を用いて冷却して蒸気を凝縮させ、凝縮した作動流体をポンプ移送することを含み、作動流体が上記に定義の式(Ⅰ)の構造を有する少なくとも1種類の化合物である、ランキンサイクル(サイクルを繰り返す)において熱エネルギーを機械エネルギーに変換する方法を含む。温度は、作動流体の気化温度及び凝縮温度によって定まる。

40

## 【 0 0 3 3 】

[31]本発明の他の態様は、作動流体を気化させて作動流体の加圧蒸気を形成するのに十分な温度に作動流体を加熱し、次に作動流体の加圧蒸気によって機械的仕事を行うことを含み、作動流体が上記に定義の式(Ⅰ)の構造を有する少なくとも1種類の化合物である、熱エネルギーを機械エネルギーに変換する方法を含む。温度は、作動流体の気化温度によって定まる。

## 【 0 0 3 4 】

[32]ボイラー(蒸発器)内での作動流体の温度は熱源の温度によって決定する。熱源の温度は、地熱に関する90 から燃焼ガス又は幾つかの燃料電池に関する>800 まで

50

幅広く変化してよい。低い沸点の流体を用いる場合にはボイラー内の圧力はより高く、逆もまた成り立つ。より厚い壁の容器、配管、及び部品は通常はコストがよりかかるので、圧力の上限はコストによって決定されると思われる。また、沸点が上昇すると臨界温度も上昇する。より高い熱源温度に関してより高い沸点の流体を用いると、サイクル効率が向上する。

#### 【0035】

[33]上記の態様においては、機械的仕事を発電機のような電気装置に送って電力を生成させることができる。

[34]本発明の更なる態様は、第1の動力サイクル及び第2の動力サイクルを含み、第1の動力サイクルにおいては高温の水蒸気又は有機作動流体蒸気を含む第1の作動流体を用い、第2の動力サイクルにおいては第2の作動流体を用いて熱エネルギーを機械エネルギーに変換し、第2の動力サイクルが、第2の作動流体を加熱して加圧蒸気を形成し；そして、第2の作動流体の加圧蒸気によって機械的仕事を行わせることを含み、第2の作動流体が上記に定義の式(I)を有する少なくとも1種類の化合物を含む、2元動力サイクルを含む。かかる2元動力サイクルは、例えば米国特許4,760,705(その全部を参照として本明細書中に包含する)に記載されている。

#### 【0036】

[35]本発明の更なる態様は、ランキンサイクルシステム及び第2のループを含み；第2のループが、熱源とランキンサイクルシステムとの間に、ランキンサイクルシステム及び熱源と流体連絡して配置されている、有機ランキンサイクルシステムの作動流体を熱源の温度に曝露することなく熱を熱源からランキンサイクルシステムに伝達させるための熱的に安定な顕熱伝達流体を含み；作動流体が、上記に定義の式(I)の構造を有する少なくとも1種類の化合物である、熱エネルギーを機械エネルギーに変換する方法を含む。

#### 【0037】

[36]このプロセスは、本発明のもののような作動流体を高い熱源温度に直接曝露することなくより高い熱源温度を扱うことが望ましい場合に有益である。作動流体と熱源との間の直接的な熱交換を行う場合には、特に流れの中断が存在する場合に作動流体の熱分解を避けるための手段を設計に含ませなければならない。危険性及びより精密な設計のための追加費用を避けるためには、熱オイルのようなより安定な流体を用いて高温の熱源を利用できるようにすることができる。これによって、高温の熱源を扱い、設計の複雑さ/コストを制御し、その他は望ましい特性を有する流体を用いる手段が提供される。

#### 【0038】

[37]以下の非限定的な実施例によって本発明をより完全に示す。本発明の成分の要素における割合及び選択肢の変動は当業者に明らかであり、発明の範囲内であることが認められるであろう。

#### 【実施例】

#### 【0039】

[38]実施例1：

[39]効率的なランキンサイクルを達成するそれらの能力に関して有機作動流体をランク付けすると、臨界温度がより高いと、導き出すことができるサイクルの効率がより高くなる。これは、蒸発器の温度をより高い温度の熱源により近接して近づけることができるからである。熱源の温度が熱の質において中程度乃至低である場合には、ランキンサイクル(時には動力サイクルと呼ぶ)のために有機作動流体を用いる。高い温度においては、水が非常に効率的な作動流体である。しかしながら、中程度乃至低い温度においては、水の熱力学的性質はもはや好ましいものではない。

#### 【0040】

[40]図1は、HFC-245fa(比較例)、本発明によるC<sub>5</sub>F<sub>9</sub>Cl化合物の異性体混合物、及びトルエン(比較例)に関する温度-エントロピー図のプロットを示す。HFC-245fa及びトルエンは両方とも有機ランキンサイクル作動流体として商業的に用いられている。半円によって掃引される領域に基づくと、本発明のC<sub>5</sub>F<sub>9</sub>Cl化合物

を用いて得ることができるランキンサイクル効率は、HFC-245faのものに匹敵するが、この効率はトルエンを用いて達成することができるものよりも低いと結論づけることができる。しかしながら、トルエンは、種々の有機ランキンサイクル用途におけるその使用を制限する可能性がある毒性及び可燃性の懸念を有している。したがって、本発明の不燃性のハロゲン化作動流体は好適な代替物を提供する。

#### 【0041】

[41]高い臨界温度を有する作動流体を確認することに加えて、作動流体の貯蔵、輸送、及び使用からの漏出を排除することは不可能であるので、環境に対する影響の可能性が最小である流体を見出すことが望ましい。本発明のC<sub>5</sub>F<sub>9</sub>Cl異性体の化学構造は大気中で短寿命であると予測することができ、したがって20～50のオーダーである低い地球温暖化係数を与える。

10

#### 【0042】

[42]以下の実施例において、かかる化合物を製造する能力、及び熱エネルギー変換におけるそれらの有用性を示す。

[43]実施例2：

[44]5フッ化アンチモンの存在下でヘキサフルオロプロペンとクロロトリフルオロエチレンを反応させることによってCF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Cl及びCF<sub>3</sub>CCl=CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>を製造した。これらの異性体は52～53の沸点範囲で共留出する。

#### 【0043】

[45]1.反応式：

20

#### 【0044】

#### 【化3】



#### 【0045】

30

[46]2.手順：

[47]清浄で乾燥したParr反応器/オートクレーブにSbF<sub>5</sub>(40g、0.16モル)を加え、部分的に排気し、密封した。Parr反応器を-30～-35に冷却し、排気して、CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub>(128g、0.85モル)及びCF<sub>2</sub>=CFCl(92g、0.78モル)を逐次凝縮させた。次に、反応器を密封し、攪拌しながら徐々に室温(約25)にし、この温度に16時間維持した。この時間の間に反応器内の圧力は80psiから40psiに低下した。反応器内の全ての未反応出発化合物を含むより揮発性の物質を、冷却トラップ(氷+塩)を通して排気した(20gの生成物がトラップ内に凝縮した)。Parr反応器をRTから約50の反応器に加熱することによって、Parr反応器内の残りの生成物を冷却した(ドライアイス)金属シリンダー中に回収した。合計で125gの生成物が回収された(収率=CTFEを基準として60%)。52～53/大気圧において蒸留することによって更なる精製を行って、異性体混合物：CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Cl及びCF<sub>3</sub>CCl=CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>(1:1)を無色の液体として得た(100g)。

40

#### 【0046】

[48]分析データは構造と一致している。GC/MS (m/e, イオン); 226、M+に関する、(M=C<sub>5</sub>ClF<sub>9</sub>)。<sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>) = -69.1 (3F, dd, J = 21 & 8 Hz), -72.1 (2F, dq, 重なり, J=6 & 5.7 Hz), -117.7 (2F, m), -155.4 (1F, dm), 及び -157.5 (dm) ppm: CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Clに関する; -64.3 (3F, d, J=24 Hz), -111.5 (1F, m), -118.9 (2F, m), 及び -83.9 (3F, dq, 重なり, J=3 Hz) ppm: CF<sub>3</sub>CCl=CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>に関する。<sup>19</sup>F-NMRにおいてCF<sub>3</sub>基を

50

積分することによって異性体の比 ( 5 0 : 5 0 ) を求めた。

【 0 0 4 7 】

[49] 実施例 3 :

[50] 本実施例は、本発明のクロロ - フルオロオレフィン、 $C_5F_9Cl$  異性体、及び  $HCF_3O - 1233zd$  異性体が有機ランキンサイクル作動流体として有用であることを示す。

【 0 0 4 8 】

[51] Smith, J.M. ら, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; McGraw-Hill (1996) に概説されている手順にしたがうことによって、有機ランキンサイクルにおける種々の作動流体の有効性を比較した。次の条件：75%のポンプ効率、80%の膨張器効率、130 のボイラー温度、45 の凝縮器温度、及び1000Wのボイラーへ供給される熱量；を用いて有機ランキンサイクルの計算を行った。種々の冷却剤の性能を表1に与える。 $HFC - 245fa$  (Honeywellから入手できる)、 $HFC - 365mfc$  (Solvayから入手できる)、 $HFC - 4310mee$  (Dupontから入手できる) のようなヒドロフルオロカーボン、及びヒドロフルオロエーテル  $HFE - 7100$  (3Mから入手できる) を含む商業的に入手できる流体を比較に含ませた。評価した全ての化合物の中で  $HCF_3O - 1233zd(E)$  の熱効率が最も高かった。 $C_5F_9Cl$ 、 $HCF_3O - 1233zd(Z)$ 、及び  $HCF_3O - 1233zd(E)$  は、不燃性及び低い地球温暖化係数の追加の利益も有していた。本実施例は、有機ランキンサイクルによる発電においてクロロ - フルオロオレフィンを用いることができることを示す。

【 0 0 4 9 】

【表1】

表1：サイクルの結果

		比較例	比較例	比較例	比較例	本発明	本発明	本発明
	単位	245fa	365mfc	7100	4310mee	$C_5F_9Cl$	1233zd(Z)	1233zd(E)
凝縮器圧力	psia	338.7	146.7	93.6	114.6	106.0	116.6	281.4
凝縮器圧力	psia	42.9	16.7	8.7	7.6	10.1	12.6	36.1
ボイラーでの過熱	°C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0
流体流量	g/s	4.4	4.1	5.4	5.1	6.0	3.7	4.5
ポンプの仕事量	J/g	2.12	0.99	0.53	0.66	0.52	0.70	1.79
膨張器の仕事量	J/g	-30.22	-32.22	-22.00	-24.21	-20.12	-37.81	-30.81
正味仕事量	J/g	-28.10	-31.23	-21.47	-23.54	-19.59	-37.11	-29.02
正味仕事量	W	-122.74	-127.91	-116.21	-119.33	-116.75	-138.79	-130.29
Q ボイラ	J/g	228.94	244.13	184.78	197.30	167.83	267.38	222.75
熱効率		0.123	0.128	0.116	0.119	0.117	0.139	0.130

【 0 0 5 0 】

[52] 実施例 4 :

[53] 上記に記載のクロロフルオロオレフィンに加えて、表2のもののようなプロモフルオロオレフィン、水の沸点よりも低い沸点範囲をカバーし、したがって熱エネルギー変換用途の範囲、即ち熱源温度の範囲において有用である。高い沸点 (> 50 ) を有する化合物はより高い廃熱源のために用いられる可能性が最も高く、例えばトルエンに匹敵する。

【 0 0 5 1 】

【表 2】

表 2 : プロモフルオロオレフィン化合物	
化合物	沸点, °C
$\text{CBrF}=\text{CF}_2$	-2
$\text{CBrH}=\text{CF}_2$	6
$\text{CF}_2=\text{CBrCF}_3$	25
$\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{Br}$	28
$\text{CHF}=\text{CBrCF}_3$	28
$\text{CHBr}=\text{CFCH}_2\text{Br}$	31
$\text{CH}_2=\text{CBrCF}_3$	34.5
$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{Br}$	35
$\text{CHBr}=\text{CHCF}_3$	40
$\text{CHF}=\text{CHCBrF}_2$	41.5
$\text{CH}_2=\text{CHCBrF}_2$	42
$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CBrF}_2$	54.5
$\text{CH}_2=\text{CHCBrF}_2\text{CF}_3$	55.4
$\text{CBrF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	79
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CBrF}_2$	79.5
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	81 @ 749Torr
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCBrF}_2\text{CF}_3$	92.6 @ 750Torr
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCHBrCH}_3$	95 @ 752 Torr
$\text{CH}_2=\text{CBrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	96
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$	97
$\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	99

10

20

## 【 0 0 5 2 】

[54] 実施例 5 :

[55] 本実施例は、本発明のプロモ - フルオロオレフィンが有機ランキンサイクル作動流体として有用であることを示す。特に、 $\text{CF}_3\text{CBr}=\text{CF}_2$  を用いて有機ランキンサイクルにおけるプロモ - フルオロオレフィンの有用性を示した。また、完全にハロゲン化されたプロモフルオロプロペンの効率を、不完全にハロゲン化されたプロモフルオロプロペンと比較した。これらの結果は、予期しなかったことに、完全にハロゲン化されたプロモフルオロプロペンは、不完全にハロゲン化されたプロモフルオロプロペンと比較して有機ランキンサイクルにおける作動流体としてより効率的であることを示す。

30

## 【 0 0 5 3 】

[56] Smith, J.M. ら, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; McGraw-Hill (1996) に概説されている手順にしたがうことによって、有機ランキンサイクルにおける種々の作動流体の有効性を比較した。次の条件: 75% のポンプ効率、80% の膨張器効率、130 のボイラー温度、45 の凝縮器温度、及び 1000 W のボイラーへ供給される熱量; を用いて有機ランキンサイクルの計算を行った。種々の冷却剤の性能を表 3 に与える。商業的に入手できる流体である HFC - 245fa (Honeywell から入手できる) を比較に含ませた。プロモ - フルオロオレフィンは、不燃性及び低い地球温暖化係数の追加の利益も有していた。また、プロモ - フルオロオレフィンは商業的に入手できる流体よりも高い熱効率も有していた。本実施例は、有機ランキンサイクルによる発電においてプロモ - フルオロオレフィンを用いることができることを示す。

40

## 【 0 0 5 4 】

【表 3】

表 3：サイクルの結果

		比較例	本発明	比較例	比較例
	単位	245fa	CHBr=CHCF <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> =CHCF <sub>2</sub> Br	CHBr=CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
凝縮器圧力	psia	338.7	161.39	177.01	179.21
凝縮器圧力	psia	42.9	18.56	22.67	23.06
ボイラでの過熱	°C	0	0	0	0
流体流量	g/s	4.4	5.3	6.1	6.1
ポンプの仕事量	J/g	2.12	0.88	0.89	0.9
膨張器の仕事量	J/g	-30.22	-26.2	-22.47	-22.39
正味仕事量	J/g	-28.1	-25.32	-21.58	-21.49
正味仕事量	W	122.74	-134.43	-130.83	-130.52
Q ボイラ	J/g	228.94	188.35	164.97	164.64
熱効率		0.123	0.134	0.131	0.131

10

20

## 【0055】

[57] 実施例 6：

[58] 幾つかの場合においては、少なくとも第 2 の流体成分を作動流体中に含ませることも有益である。少なくとも 2 種類の流体成分の混合物を用いると、性能に加えて、健康、安全性、及び環境的な利益を導き出すことができる。混合物を用いることによって、燃焼性（不燃性）の改良、潜在的な環境影響の減少、及び / 又は減少した毒性による職業被曝レベルの減少を達成することができる。例えば、望ましい性能を有するがより高い地球温暖化係数を有する流体に低い地球温暖化係数の流体を加えることによって、低い地球温暖化性の流体の性能によって改良されたか又は許容できる性能、並びにより高い地球温暖化性の流体成分単独と比較して改良された地球温暖化係数を有する流体混合物を得ることができる。したがって、性能（例えば容量又は効率）、燃焼性、毒性、又は環境影響のような純粋な流体の少なくとも 1 つの特性を向上させることができる混合物を確認することも目的である。本発明の化合物は、互いに（他のヒドロクロロフルオロオレフィンと）、或いはヒドロフルオロカーボン、プロモフルオロオレフィン、フッ素化ケトン、ヒドロフルオロエーテル、ヒドロフルオロオレフィン、ヒドロフルオロオレフィンエーテル、ヒドロクロロフルオロオレフィンエーテル、炭化水素、又はエーテルのような化合物と混合することができる。

30

40

## 【0056】

[59] 実施例 3 において与えられた条件にしたがって、HCF<sub>3</sub>O-1223zd(Z)をHFC-245faに加えて50%のHFC-245fa(1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン)及び50%のHCF<sub>3</sub>O-1233zd(Z)の混合物を得て、0.128の理論サイクル効率を得た。HFC-245faに関する理論サイクル効率は0.123である。したがって、混合物の理論サイクル効率がHFC-245fa単独と比較して4%増加した。混合物の地球温暖化係数は480であり、一方、HFC-245fa単

50

独のそれは950であった。混合物に関する地球温暖化係数は、HFC-245fa単独と比較して49%減少した。これらの条件においては、混合物に関する蒸発圧力(230psia)は、HFC-245fa単独のもの(339psia)よりも低かった。装置はより低い蒸発器圧力で運転され、したがって装置の最大許容作動圧とより大きな差を有していた。これは、同じ装置を用いてより高い熱源温度を利用することができ、したがって装置の最大許容作動圧を必ずしも超える必要なしに全体の熱効率が向上することを意味する。

【0057】

[60]他の混合物を下表に示す。

【0058】

10

【表4】

成分	本発明の化合物を用いない場合に対する利益
245fa/1233zd	より低いGWP、より高い熱効率
365mfc/1233zd	より低いGWP、より高い熱効率、不燃性
365mfc/HT55 <sup>ペルフルオロポリエーテル</sup> /1233zd	より低いGWP、より高い熱効率
HFE-7100 (C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> F <sub>9</sub> O) /1233zd	より低いGWP、より高い熱効率
Novec 1230 (C <sub>6</sub> F <sub>10</sub> O) /1233zd	改良された毒性 (より高いTLV-TWA)
HFC-43-10mee (C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> F <sub>10</sub> ) /1233zd	より低いGWP、より高い熱効率
245fa/C <sub>5</sub> F <sub>9</sub> Cl	より低いGWP
365mfc/C <sub>5</sub> F <sub>9</sub> Cl	より低いGWP
365mfc/HT55/C <sub>5</sub> F <sub>9</sub> Cl	より低いGWP
HFE-7100 (C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> F <sub>9</sub> O) /C <sub>5</sub> F <sub>9</sub> Cl	より低いGWP、同等の熱効率
Novec 1230/C <sub>5</sub> F <sub>9</sub> Cl	
HFC-43-10mee (C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> F <sub>10</sub> ) /C <sub>5</sub> F <sub>9</sub> Cl	より低いGWP、同等の熱効率

20

30

【0059】

[61]ヒドロフルオロエーテル：HFE-7100及びフッ素化ケトン：Novec 1230は、3Mから商業的に入手できる。ヒドロフルオロカーボン：HFC-43-10meeはDuPontから商業的に入手できる。HFC-365mfc/HT55は、Solkatherm SES36としてSolvaySolexisから商業的に入手できる。Galden HT55は、SolvaySolexisから入手できるペルフルオロポリエーテルである。

【0060】

40

[62]実施例7：

[63]以下にHFC-1233zdの安全性及び毒性に関する情報を与える。

[64]1233zdの毒性：

[65]HFO-1233zdを用いてAmes分析を行った。実験試料を、S-9代謝活性化の存在下及び不存在下の両方で、細菌性細胞のTA1535、TA1537、TA98、TA100、及びWP2uvrAに曝露した。90.4%以下の曝露レベルを用いた。日本、EU、及び米国のガイドラインに完全に準拠するように実験を設計した。この実験の条件下においては、HFO-1233zdは、S-9代謝活性化の存在下又は不存在下のいずれにおいても、いずれの培養においても変異を誘発させなかった。

【0061】

50



[66]心臓感作性：

[67]本実験においては、6匹のビーグル犬の群を25,000、35,000、及び50,000ppm(2匹の犬だけがこのレベル)のレベルのHFC-1233zdに曝露した。曝露の間に少なくとも2日間あけて、合計で3回の曝露を行った。次に、犬を試験化合物に曝露し、試験物品に曝露しながら、増加する投与量(2μg/kg、4μg/kg、6μg/kg、及び8μg/kg)のアドレナリンの一連の注射を、それぞれの注射の間に最小で3分間、合計で12分間以下あけて与えた。25,000ppmにおいて心臓感作の徴候はなかったと結論づけられた。

【0062】

[68]LC-50(ラット)：

[69]ラットのLC-50は11体積%であると求められた。このレベルは、塩素化製品：HFC-141b及びCFC-113(約6体積%)よりも良好であり、CFC-11のものと同等であった。

【0063】

[70]可燃性：

[71]ASTM-E681によって、1233zdを100において可燃性に関して評価した。燃焼限界はなかった。

【0064】

[72]安定性：

[73]ASHRAE-97密封チューブ試験法によって、流体を結合金属片(銅、アルミニウム、及び鋼)の存在下で150に2週間曝露することにより1233zdの安定性を調べた。大きな分解は認められなかった。即ち、流体の顕著な変色はなく、金属片上の腐食の徴候はなかった。

【0065】

[74]実施例8：

[75]本実施例は、冷却剤組成物がHFC-1234を含み、HFO-1234の大きな割合、好ましくは少なくとも約75重量%、更により好ましくは少なくとも約90重量%がHFO-1234ye(CHF<sub>2</sub>-CF=CHF、シス及びトランス異性体)である本発明の一態様の性能を示す。より詳しくは、本実施例は、冷却剤システム、高温ヒートポンプ、及び有機ランキンサイクルシステムにおいて作動流体として用いられる化合物の代表例である。第1のシステムの例は、約35°Fの蒸発温度及び約150°Fの凝縮温度を有するものである。便宜上の目的のために、かかる熱伝達システム、即ち約35°F~約50°Fの蒸発器温度及び約80°F~約120°FのCTを有するシステムを、ここでは「チラー」又は「チラーAC」システムと呼ぶ。比較の目的のR-123、及び少なくとも約90重量%のHFO-1234yeを含む本発明の冷却剤組成物を用いたかかるシステムのそれぞれの運転を下表12に報告する。

【0066】

【表5】

40°F-E T及び95°F-C Tのチラー温度条件

性能特性 能力	R-123	トランス-HFO-1234yf	シス-HFO-1234ye
R-123に対する相対値 COP	100	120%	105%
R-123に対する相対値	100	98%	105%

【0067】

[76]上記の表から明らかなように、重要な冷却システム性能パラメータの多くはR-123に関するパラメータに比較的近接している。多くの既存の冷却システムはR-123用か又はR-123と同様の特性を有する他の冷却剤用にデザインされているので、当業者であれば、システムに加える修正を比較的最小にしてR-123又は同様の高沸点

10

20

30

40

50

冷却剤に対する代替物として用いることができる低 G W P 及び / 又は低オゾン層破壊冷却剤の大きな有利性を認めるであろう。幾つかの態様においては、本発明は、デザインを大きく修正することなく、既存のシステムにおける冷却剤を、本発明の組成物、好ましくは少なくとも約 90 重量 % の H F O - 1 2 3 4、更により好ましくはシス - H F O - 1 2 3 4 y e、トランス - H F O - 1 2 3 4 y e の任意の 1 以上、並びにこれらの全ての組合せ及び割合を含むか、及び / 又はこれらから実質的に構成される組成物で置き換えることを含む改造方法を提供する。

#### 【 0 0 6 8 】

[77] 実施例 9 :

[78] 本実施例は、冷却剤組成物が H F C O - 1 2 3 3 を含み、H F C O - 1 2 3 3 z d の大きな割合、好ましくは少なくとも約 75 重量 %、更により好ましくは少なくとも約 90 重量 % が H F C O - 1 2 3 3 z d ( C F <sub>3</sub> - C H = C H C l、シス及びトランス異性体 ) である本発明の一態様の性能を示す。より詳しくは、本実施例は、冷却剤システム、高温ヒートポンプ、又は有機ランキンサイクルシステムにおいて熱伝達流体としてかかる組成物を用いることを示す。第 1 のシステムの例は、約 35 ° F の蒸発温度及び約 150 ° F の凝縮温度を有するものである。便宜上の目的のために、かかる熱伝達システム、即ち約 35 ° F ~ 約 50 ° F の蒸発器温度及び約 80 ° F ~ 約 120 ° F の C T を有するシステムを、ここでは「チラー」又は「チラー A C」システムと呼ぶ。R - 1 2 3、及び少なくとも約 90 重量 % の H F O - 1 2 3 3 z d を含む冷却組成物を用いたかかるシステムのそれぞれの運転を下表 13 に報告する。

#### 【 0 0 6 9 】

#### 【 表 6 】

40 ° F - E T 及び 95 ° F - C T のチラー温度条件

性能特性	単位	R-123	トランス-HFO-1233zd	シス-HFO-1233zd
能力				
R-123 に対する相対値 COP	%	100	115%	95%
R-123 に対する相対値	%	100	98%	105%

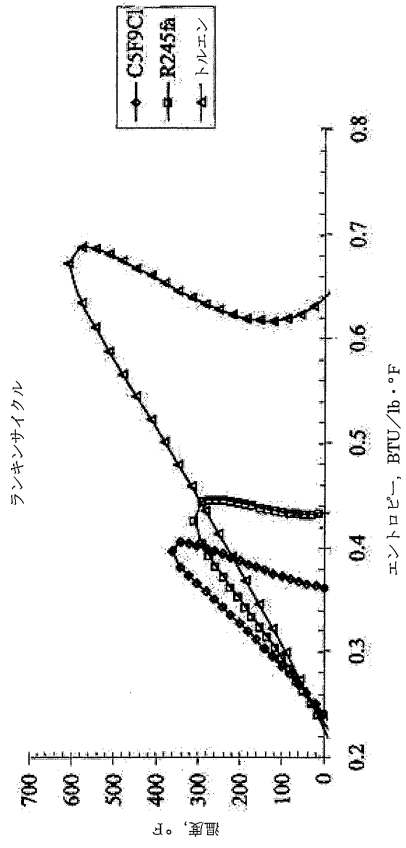
#### 【 0 0 7 0 】

[79] 上記の表から明らかなように、重要な冷却システム性能パラメーターの多くは R - 1 2 3 に関するパラメーターに比較的近接している。多くの既存の冷却システムは R - 1 2 3 用か又は R - 1 2 3 と同様の特性を有する他の冷却剤用にデザインされているので、当業者であれば、システムに加える修正を比較的最小にして R - 1 2 3 又は同様の高沸点冷却剤に対する代替物として用いることができる低 G W P 及び / 又は低オゾン層破壊冷却剤の大きな有利性を認めるであろう。幾つかの態様においては、本発明は、デザインを大きく修正することなく、既存のシステムにおける冷却剤を、本発明の組成物、好ましくは少なくとも約 90 重量 % の H F O - 1 2 3 3、更により好ましくはシス - H F O - 1 2 3 3 z d、トランス - H F O - 1 2 3 3 z d の任意の 1 以上、並びに全ての割合のこれらの組合せを含むか、及び / 又はこれらから実質的に構成される組成物で置き換えることを含む改造方法を提供する。

#### 【 0 0 7 1 】

[80] 本発明を実施する現時点で好ましい形態を含む特定の例に関して本発明を説明したが、当業者であれば、特許請求の範囲に示す本発明の精神及び範囲内に含まれる上記記載のシステム及び技術の数多くの変更及び変形が存在することを認めるであろう。

【図 1】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2009/066828

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - C09K 5/04 (2010.01) USPC - 62/114 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) IPC(8) - C09K 5/04 (2010.01) USPC - 62/114, 115, 112 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 practicable, search terms used) MicroPatent		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 7,428,816 B2 (SINGH et al) 30 September 2008 (30.09.2008) entire document	1-10
Y	US 2006/0266976 A1 (MINOR et al) 30 November 2006 (30.11.2006) entire document	1-10
Y	US 5,710,352 A (TUNG) 20 January 1998 (20.01.1998) entire document	5
A	US 6,176,102 B1 (NOVAK et al) 23 January 2001 (23.01.2001) entire document	1-10
A	US 6,858,571 B2 (PHAM et al) 22 February 2005 (22.02.2005) entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 application or patent 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 24 January 2010		Date of mailing of the international search report <b>04 FEB 2010</b>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 ザイハウスキ, ゲイリー

アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 4 0 6 8 , ランカスター, ランニング・ブルック・ドライブ 2 6

(72)発明者 ハルス, ライアン

アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 4 0 6 8 , ゲッツヴィル, ステューヴェ・ロード 2 2 0

(72)発明者 ネアー, ハリダサン・ケイ

アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 4 2 2 1 , ウィリアムズヴィル, イーストブルック・プレイス 5 0 3 2

(72)発明者 ナレワジェク, デーヴィッド

アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 4 2 2 1 , ウェスト・セネカ, シーダー・コート 2 2

(72)発明者 シン, ラジヴ・アール

アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 4 0 6 8 , ゲッツヴィル, フォックスファイア・ドライブ 1 8

## 【要約の続き】

の構造を有する化合物を含む作動流体、及びプロセスにおけるそれらの使用に関する。この作動流体は、燃料電池からの電力生成のような工業プロセスから生成する廃熱を機械エネルギー又は更に電力に効率よく変換するためのランキンサイクルシステムにおいて有用である。本発明の作動流体はまた、他の熱エネルギー変換プロセス及びサイクルを用いる装置においても有用である。

## 【選択図】図 1