

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5987497号
(P5987497)

(45) 発行日 平成28年9月7日 (2016.9.7)

(24) 登録日 平成28年8月19日 (2016.8.19)

(51) Int.Cl.	F I
C O 9 K 5/04 (2006.01)	C O 9 K 5/04 E
C 1 O M 101/02 (2006.01)	C O 9 K 5/04 F
C 1 O M 105/06 (2006.01)	C 1 O M 101/02
C 1 O M 105/04 (2006.01)	C 1 O M 105/06
C 1 O M 105/32 (2006.01)	C 1 O M 105/04

請求項の数 16 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-143806 (P2012-143806)	(73) 特許権者 000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22) 出願日 平成24年6月27日 (2012.6.27)	
(65) 公開番号 特開2014-5419 (P2014-5419A)	(74) 代理人 100152593 弁理士 楊井 清志
(43) 公開日 平成26年1月16日 (2014.1.16)	(72) 発明者 西口 祥雄 埼玉県川越市今福中台2805番地 セン トラル硝子株式会社化学研究所内
審査請求日 平成27年3月20日 (2015.3.20)	(72) 発明者 岡本 寛 埼玉県川越市今福中台2805番地 セン トラル硝子株式会社化学研究所内
	(72) 発明者 佐久 冬彦 埼玉県川越市今福中台2805番地 セン トラル硝子株式会社化学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化エーテルを含む熱伝達作動媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱伝達装置における、2 - メトキシ - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンまたはトランス - 1 - メトキシ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペンのみからなる熱伝達媒体の使用方法であって、

該熱伝達装置が、ヒートポンプサイクルを用いて60 以上の水または100 以上の水蒸気を生成する熱伝達装置である、

熱伝達媒体の使用方法。

【請求項2】

熱伝達媒体が、2 - メトキシ - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンのみからなる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

熱伝達媒体が、トランス - 1 - メトキシ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペンのみからなる、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

熱伝達媒体が、さらに、鉱物油（パラフィン系油またはナフテン系油）または合成オイルのアルキルベンゼン類（A B）、ポリ（アルファ - オレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類（P O E）、ポリアルキレングリコール類（P A G）、ポリビニルエーテル類（P V E）およびそれらの組合せから選択される潤滑剤を含む、請求項1から請求項3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

熱伝達媒体が、さらに、ポリオールエステル類（POE）、ポリアルキレングリコール類（PAG）およびポリビニルエーテル類（PVE）から選択される潤滑剤を含む、請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

ヒートポンプサイクルを凝縮温度 85 ～ 130 で作動させる、請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンまたはトランス - 1 - メトキシ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペンのみからなる熱伝達媒体、を含有し、ヒートポンプサイクルを用いて、60 以上の水または 100 以上の水蒸気を生成する、熱伝達装置。

10

【請求項 8】

熱伝達媒体が、2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンのみからなる、請求項 6 に記載の熱伝達装置。

【請求項 9】

熱伝達媒体が、トランス - 1 - メトキシ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペンのみからなる、請求項 6 に記載の熱伝達装置。

【請求項 10】

熱伝達媒体が、さらに、鉱物油（パラフィン系油またはナフテン系油）または合成オイルのアルキルベンゼン類（AB）、ポリ（アルファ - オレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類（POE）、ポリアルキレングリコール類（PAG）、ポリビニルエーテル類（PVE）およびそれらの組合せから選択される潤滑剤を含む、請求項 6 から請求項 8 のいずれかに記載の熱伝達装置。

20

【請求項 11】

熱伝達媒体が、さらに、ポリオールエステル類（POE）、ポリアルキレングリコール類（PAG）およびポリビニルエーテル類（PVE）から選択される潤滑剤を含む、請求項 6 から請求項 8 のいずれかに記載の熱伝達装置。

【請求項 12】

ヒートポンプサイクルを凝縮温度 85 ～ 130 で作動させる、請求項 6 から請求項 10 のいずれかに記載の熱伝達装置。

30

【請求項 13】

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンのみからなる、ヒートポンプシステムによる 60 以上の給湯または 100 以上の水蒸気生成用熱伝達媒体。

【請求項 14】

トランス - 1 - メトキシ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペンのみからなる、ヒートポンプシステムによる 60 以上の給湯または 100 以上の水蒸気生成用熱伝達媒体。

【請求項 15】

さらに、鉱物油（パラフィン系油またはナフテン系油）または合成オイルのアルキルベンゼン類（AB）、ポリ（アルファ - オレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類（POE）、ポリアルキレングリコール類（PAG）、ポリビニルエーテル類（PVE）およびそれらの組合せから選択される潤滑剤を含む、請求項 13 または請求項 14 に記載の熱伝達媒体。

40

【請求項 16】

さらに、ポリオールエステル類（POE）、ポリアルキレングリコール類（PAG）およびポリビニルエーテル類（PVE）から選択される潤滑剤を含む、請求項 13 または請求項 14 に記載の熱伝達媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、フッ素化エーテルを主成分として含む熱伝達作動媒体およびその使用方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

二酸化炭素、メタン、一酸化二窒素、代替フロン等の温室効果ガス排出量を規制する京都議定書が発効し、現在温室効果ガスは排出が制限されている。このため、温室効果ガスを抑制する未利用エネルギーの活用による廃熱発電の開発は重要な課題となっている。鉄鋼・石油・化学・セメント・紙パルプ・窯業・バイオマス等の各種産業から発生する廃熱またはガスタービン、エンジン等の原動機からの廃熱等中低温度の廃ガス、温水廃熱は今日十分には利用されているとはいいがたい。

10

【 0 0 0 3 】

一般に作動媒体として有機化合物を用いる有機ランキンサイクル（ORC）は、作動媒体を外部に排出しない閉鎖ランキンサイクルであり、作動媒体を気化させる蒸発器と、発電機、膨張機、凝縮器及び再循環用ポンプ等から構成される。ランキンサイクルは、ポンプにおける断熱圧縮、定圧加熱（蒸発）、断熱膨張、定圧冷却（凝縮）の4つの過程を経て回転する。定圧加熱過程において外部熱源と熱交換し、気化した作動媒体が膨張機に運ばれ、断熱膨張しエネルギー（仕事）を外部に与え、電気エネルギー等として取り出される。

【 0 0 0 4 】

20

従来、ランキンサイクルの作動媒体としては、水が用いられ、古くから実用化されている（例えば、特許文献1）。しかしながら、水は凝固点が0と高く、蒸気比体積が非常に大きいために、使用温度範囲が比較的低温（約200以下）の熱源を使用する場合は、設備が大きくなり、またサイクル効率が低下するという欠点を有する。

【 0 0 0 5 】

このような背景のもと、低温発熱技術として、水より沸点の低い有機化合物を作動媒体として用いる有機ランキンサイクル（ORC）について種々の検討がなされており、中でも、有機ランキンサイクル用の作動媒体として、有機フッ素化合物を用いる技術が提案されている。

【 0 0 0 6 】

30

例えば、特許文献2には、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CO})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 等のフッ化ケトン類を作動媒体として用いることが開示されている。また、特許文献3には、燃料電池から廃熱を利用する有機ランキンサイクルシステムの作動媒体として、4-トリフルオロメチル-1,1,1,3,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-ペンテンを含む有機フッ素化合物が開示されている。

【 0 0 0 7 】

また、特許文献4には、1,1,2,2-テトラフルオロ-2,2,2-トリフルオロエチルエーテルを主剤とし炭素数1~4のアルコールを混合した作動媒体をランキンサイクル等に用いることが開示されている。また、特許文献5には、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_5$ 等のHFC類をランキンサイクル等熱サイクル用熱媒として用いることが開示されている。

40

【 0 0 0 8 】

また、特許文献6には、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、モノクロロノナフルオロペンテン等のフルオロオレフィン類を作動媒体として用いる有機ランキンサイクルが開示されている。

【 0 0 0 9 】

フッ素を分子中に含有する化合物は、作動媒体として、ORC以外にも、多くの商業上および工業上の応用において広範囲にわたる用途が見出されている。蒸気圧縮サイクルは、冷凍装置、空調装置、給湯装置における冷却または加熱を達成するために、最も一般的に用いられている方法の一つである。

【 0 0 1 0 】

50

一般に蒸気圧縮サイクル（蒸気圧縮冷凍サイクルまたはヒートポンプサイクルとも呼ぶことがある）は、作動媒体を外部に排出しない閉鎖サイクルであり、作動媒体を気化させる蒸発器と、蒸気を昇圧させる圧縮機、蒸発器より高い温度および高い圧力の条件下で作動媒体を凝縮させる凝縮器及び絞り膨張器（膨張弁と呼ぶことがある）等から構成される。蒸気圧縮サイクルは、定圧加熱（蒸発）、圧縮機における断熱圧縮断熱膨張、定圧冷却（凝縮）、絞り膨張器による断熱膨張の4つの過程を経て回転する。

【0011】

蒸気圧縮サイクルの作動媒体としては、フッ素および塩素を含有する作動媒体であるクロロフルオロカーボン（CFC）またはハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）が従来使用されてきたが、オゾン層保護の観点から、段階的に使用が廃止されつつある。現在では、これらの代替作動流体として、塩素を含有しないハイドロフルオロカーボン（HFC）が主に使用されている。

10

【0012】

しかしながら、HFCは、地球温暖化係数（GWP）が大きく、温暖化への寄与が非常に大きいと懸念されている。このため、地球温暖化係数の低い作動流体として、含フッ素不飽和化合物であるハイドロフルオロオレフィン（HFO）が代替作動流体として提案されている。

【0013】

例えば、特許文献7には、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン（HFO）とポリアルキレングリコール（PAG）潤滑剤を含む組成物を自動車空調装置の作動媒体として用いることが開示されている。

20

【0014】

また、特許文献8には、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンまたは1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンなどのテトラフルオロプロペンとジフルオロメタンの混合組成物を低温冷凍機の作動流体として用いることが開示されている。また、特許文献9または10には、三成分系の作動流体の第一成分として、トランス - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを含む組成物を空調システム用作動流体として使用することが開示されている。

【0015】

また、特許文献8には、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンまたは1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンなどのテトラフルオロプロペンとジフルオロメタンの混合組成物を低温冷凍機の作動流体として用いることが開示されている。また、特許文献9または10には、三成分系の作動流体の第一成分として、トランス - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンを含む組成物を空調システム用作動流体として使用することが開示されている。

30

【0016】

ヒートパイプなどの熱交換器に封入した作動媒体の蒸発潜熱を利用して半導体素子や電子機器等を冷却する沸騰冷却型の熱交換器が知られている。

【0017】

ヒートパイプとは、パイプ状の容器の一端を蒸発部とし、他端を凝縮部として熱を伝える伝熱素子である。原理としては、パイプの一端が温められると、そこで作動媒体が蒸発して熱を吸収する。次いで、蒸発した気体はパイプの中を拡散し、低温部となる他端で潜熱を放出し凝縮する。作動媒体（液体）は重力や毛管力で再びパイプの高温部となる一端へ戻り高温部から低温部へ熱が輸送される。

40

【0018】

オゾン層破壊の恐れがなく、地球温暖化係数が小さいなど環境への負荷が小さい炭化水素系の作動媒体がヒートパイプに使用されている。例えば、特許文献11には、n - ペンタンなどの炭化水素類をアルミニウム製のヒートパイプの作動媒体として使用することが開示されている。

【0019】

50

また、その他の代替する作動媒体として、HFCまたはHFE（ハイドロフルオロエーテル）系の化合物をヒートパイプ用の作動媒体として用いる各種検討がされている。例えば、特許文献12には、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン（HFC - 134a）と1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテル（HFE - 347pc - f）との混合物からなる作動媒体が封入されており、作動媒体におけるHFC - 134aとHFE - 347pc - fとの混合比率が、常温においてHFC - 134a、100vol%に対して、HFE - 347pc - fが0.5～1.5vol%であるヒートパイプが開示されている。

【0020】

沸騰冷却器とは、内部に作動媒体が充填された耐圧性を有する密閉容器であり、容器の一端を半導体などの被冷却物と接している部分を蒸発部とし、他端を空気または水などの被加熱流体と接している部分を凝縮部として、熱を伝える熱交換器である。原理としては、沸騰冷却器と接している高温熱源から沸騰冷却器の蒸発部に熱が加えられると沸騰冷却器内部の作動液が蒸発して熱を吸収する。次いで、蒸発した気体は沸騰冷却器の中を拡散し、被加熱流体へと放熱する凝縮部で凝縮潜熱を放出し液体へ戻る。作動媒体（液体）は重力や毛管力で再び蒸発部へ戻り高温部から低温部へ熱が輸送される。

【0021】

例えば、特許文献13には、具体的な作動媒体名の記載はないが、フルオロカーボン系作動媒体を封入した沸騰冷却器について、ダイオードまたはトランジスタ等の発熱素子を冷却するための沸騰冷却器が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0022】

【特許文献1】米国特許第3, 393, 515号

【特許文献2】特表2007/520662号公報

【特許文献3】特表2008/506819号公報

【特許文献4】国際公開2007/105724号パンフレット

【特許文献5】国際公開2008/105410号パンフレット

【特許文献6】米国特許第2010/0139274A1

【特許文献7】特表2007/535611号公報

【特許文献8】特開2010/47754号公報

【特許文献9】特開2011/168781号公報

【特許文献10】特開2011/256361号公報

【特許文献11】特開2001-55564号公報

【特許文献12】特開2010-65879号公報

【特許文献13】特開2003-197839号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

特許文献1～6において、50～200 程度の中低温度の熱回収を目的として、これまで数多くの有機ランキンサイクル用又はヒートポンプサイクル用作動媒体について提案されているが、不燃性、環境への負荷、熱サイクル特性（発電サイクル効率）など、性能の観点から総合的に未だ十分なものではなく、更なる性能の向上が望まれている。

【0024】

また、現在、有機ランキンサイクル用作動媒体などに用いられる熱サイクル用作動媒体として、例えば、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン（HFC - 134a）、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン（HFC - 245fa）、1, 1 - ジクロロ - 2, 2, 2 - トリフルオロエタン（HCFC - 123）等の作動媒体が挙げられる。しかし、これらの化合物は、非常に大きい地球温暖化係数を有する点またはオゾン層破壊の観点から環境への負荷が大きいため、将来永続的に使用することが懸念されている。

【 0 0 2 5 】

特許文献 7 ～ 1 0 において、低 G W P の作動流体を用いた蒸気圧縮サイクルによる空調装置について提案されており、いずれも空調用途（冷房、暖房）に適した作動媒体であるが、給湯または水蒸気生成用のヒートポンプサイクルへの適用事例の記載はなく、これら用途に適した作動媒体とは言い難い。

【 0 0 2 6 】

特許文献 1 1 において、低 G W P の炭化水素を作動媒体として用いたヒートパイプについて提案されているが、例示されている作動媒体 n - ペンタンは、引火点が - 4 9 と非常に低く、引火性が強い。また、特許文献 1 2 において、H F C - 1 3 4 a と H F E - 3 4 7 p c - f の混合組成物を作動流体とするヒートパイプについて提案されており、不燃性の作動媒体であるが、G W P が大きいため、将来永続的に使用することが懸念されている。

10

【 0 0 2 7 】

特許文献 1 3 において、フルオロカーボンを作動媒体として用いた沸騰冷却器について提案されているが、作動媒体の具体的な例示はされていない。

【 0 0 2 8 】

本発明の目的は、不燃性または微燃性かつ環境への負荷が小さく、熱サイクル特性および熱伝達特性を更に改良した、新規な熱伝達作動媒体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 9 】

20

[発明 1]

すなわち、本発明は、炭素数 2 ～ 6 のフッ素化エーテルを含む、熱伝達作動媒体である。

【 0 0 3 0 】

[発明 2]

フッ素化エーテルが、

- 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 1 - メトキシエタン、
- 2 - メトキシ - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン、
- 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルエーテル、
- 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、
- 3 H - ヘキサフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル、
- 2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル、
- ヘプタフルオロ - 1 - メトキシプロパン、
- 1 , 2 , 2 , 2 - テトラフルオロエチルメチルエーテル、
- ヘプタフルオロプロピル - 1 , 2 , 2 , 2 - テトラフルオロエチルエーテル、
- ジフルオロメチルプロピル - 2 , 2 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロピルエーテル、
- 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、
- オクタフルオロ - 3 - メトキシプロペン、
- トランス - 1 - メトキシ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペン、
- シス - 1 - メトキシ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペン、
- 1 , 2 - ジクロロトリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、
- 2 , 2 , 3 - トリフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 1 , 3 - ジオキソール、
- 1 , 3 , 3 , 4 , 4 - ペンタフルオロ - 2 - メトキシシクロブテン
- 1 , 1 , 3 , 3 - テトラフルオロジメチルエーテル、
- ペンタフルオロエチルメチルエーテル、
- 1 , 2 , 2 , 2 - テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル、
- 2 , 2 - ジフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、
- ペンタフルオロエチル - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルエーテル、
- ジフルオロメチル - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルエーテル、
- ヘプタフルオロイソプロピルメチルエーテル、

30

40

50

ペンタフルオロエチルエチルエーテル、
 エチルトリフルオロメチルエーテル、
 2, 2, 2 - トリフルオロエチルメチルエーテル、
 ビス(フルオロメチル)エーテル、
 1, 1 - ジフルオロエチルメチルエーテル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテル

、
 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、
 t - ブチル - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチルエーテル、
 2, 2 - ジフルオロエチルメチルエーテル、
 n - ブチル - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチルエーテル、
 メチルヘキサフルオロイソプロピルエーテル、
 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピルメチルエーテル、
 2, 2, 2 - トリフルオロエチル - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチルエーテル、
 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 2 - (フルオロメトキシメチル) - プ
 ロパン、
 2 - クロロ - 1, 1, 2 - トリフルオロエチルジフルオロメチルエーテル、
 1, 2, 2, 2 - テトラクロロ - 1 - フルオロエチルメチルエーテル、
 ペンタフルオロエチルトリフルオロビニルエーテル、
 ヘプタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテル、
 エチルトリフルオロビニルエーテル、
 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルビニルエーテル、
 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロ - 1, 2 - ジメトキシシクロブテン
 からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物を含む、熱伝達媒体。

【0031】

[発明 3]

フッ素化エーテルが、
 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - メトキシエタン、
 2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、
 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテル、
 2, 2, 2 - トリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、
 3H - ヘキサフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル、
 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル、
 ヘプタフルオロ - 1 - メトキシプロパン、
 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチルメチルエーテル、
 ヘプタフルオロプロピル - 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチルエーテル、
 ジフルオロメチルプロピル - 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルエーテル、
 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、
 オクタフルオロ - 3 - メトキシプロペン、
 トランス - 1 - メトキシ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン
 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルメチルエーテル
 からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物を含む、熱伝達媒体。

【0032】

[発明 4]

フッ素化エーテルが、
 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - メトキシエタン、
 2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、
 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテル、
 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル、
 ヘプタフルオロ - 1 - メトキシプロパン
 トランス - 1 - メトキシ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン

2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルメチルエーテル

からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む、熱伝達媒体。

【0033】

[発明5]

フッ素化エーテルを、少なくとも50質量%以上含む、熱伝達媒体。

【0034】

[発明6]

さらに、

トランス - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234ze(E))

、

シス - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (HFO - 1234ze(Z))、

トランス - 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (HCF O - 1233zd(E))、シス - 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (HCF O - 1233zd(Z))、

2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (HCF O - 1233xf)

からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる化合物を含む、熱伝達媒体。

【0035】

[発明7]

さらに、

トランス - 1 - ブロモ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、

シス - 1 - ブロモ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、

2 - ブロモ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、

トランス - 2 - ブロモ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、

シス - 2 - ブロモ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン

トランス - 1 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、

シス - 1 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、

トランス - 1 - クロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、

シス - 1 - クロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、

トランス - 1 - クロロ - 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、

シス - 1 - クロロ - 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、

トランス - 2 - クロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、

シス - 2 - クロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン

からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる化合物を含む、熱伝達媒体。

【0036】

[発明8]

さらに、

1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - メチルプロペン、

1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) プロペン、

トランス - 2 - クロロ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン、

シス - 2 - クロロ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン、

トランス - 2 - クロロ - ヘプタフルオロ - 2 - ブテン、

シス - 2 - クロロ - ヘプタフルオロ - 2 - ブテン、

トランス - 1 - クロロ - 2 - フルオロエチレン、

シス - 1 - クロロ - 2 - フルオロエチレン、

1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ジフルオロエチレン、

1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジフルオロエチレン、

1, 2 - ジクロロ - 1 - フルオロエチレン、

1, 1 - ジクロロ - 2 - フルオロエチレン、

トランス - 1 - クロロ - 2 - フルオロプロペン、

3 - クロロ - 2 - フルオロプロペン、

10

20

30

40

50

- 2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、
 2 - クロロ - 3 - フルオロプロペン、
 トランス - 1, 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、
 シス - 1, 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、
 トランス - 1, 2 - ジクロロ - テトラフルオロプロペン、
 シス - 1, 2 - ジクロロ - テトラフルオロプロペン、
 1, 1 - ジクロロ - テトラフルオロプロペン、
 トランス - 1 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、
 シス - 1 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、
 2 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、
 3 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、
 トランス - 1, 3 - ジクロロ - 3, 3 - ジフルオロプロペン、
 シス - 1, 3 - ジクロロ - 3, 3 - ジフルオロプロペン、
 からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなる化合物を含む、熱伝達媒体。
 【0037】
 [発明 9]
 さらに、
 1, 1 - ジフルオロ - 2 - ビニルシクロプロパン、
 パーフルオロシクロヘキセン、
 からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなる化合物を含む、熱伝達媒体。
 【0038】
 [発明 10]
 さらに、
 3, 3, 3 - トリフルオロプロピン、
 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロピン、
 1 - ブロモ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロピン、
 1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - ブチン、
 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロペンチン、
 3, 4, 4, 4 - テトラフルオロ - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 - ブチン、
 からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなる化合物を含む、熱伝達媒体。
 【0039】
 [発明 11]
 さらに、
 ジフルオロメタン (HFC - 32)、
 1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロエタン (HFC - 125)、
 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン (HFC - 134a)、
 1, 1 - ジフルオロエタン (HFC - 152a)、
 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン (HFC - 227ea)、
 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン (HFC - 236fa)、
 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (HFC - 245fa)、
 1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパン (HFC - 245eb)、
 1, 1, 2, 2, 3 - ペンタフルオロプロパン (HFC - 245ca)、
 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン (HFC - 365mfc)、
 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソブタン (HFC - 356mmz)、
 1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロペンタン (HFC - 43 - 10 - mee)
 からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなる化合物を含む、熱伝達媒体。
 【0040】
 [発明 12]
 さらに、炭素数 3 ~ 8 の飽和炭化水素を熱伝達媒体中に、5 質量% ~ 50 質量% 含む、

10

20

30

40

50

熱伝達媒体。

【 0 0 4 1 】

[発明 1 3]

飽和炭化水素が、ブタン、イソブタン、ネオペンタン、n - ペンタン、i - ペンタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、n - ヘキサン、シクロヘキサン、n - ヘプタン、シクロヘプタン、n - オクタン、シクロオクタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、熱伝達媒体。

【 0 0 4 2 】

[発明 1 4]

さらに、炭素数が1 ~ 4のアルコールを作動媒体中に5質量% ~ 50質量%含む、熱伝達媒体。 10

【 0 0 4 3 】

[発明 1 5]

さらに、水を10質量%以下含む、熱伝達媒体。

【 0 0 4 4 】

[発明 1 6]

さらに、二酸化炭素を10質量%以下含む、請求項1から15の何れかの熱伝達媒体。

【 0 0 4 5 】

[発明 1 7]

1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - メトキシエタンを50質量% ~ 99質量%およびH F O - 1 2 3 4 z e (Z) を1質量% ~ 50質量%含む、熱伝達媒体。 20

【 0 0 4 6 】

[発明 1 8]

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンを50質量% ~ 99質量%およびH F O - 1 2 3 4 z e (Z) を1質量% ~ 50質量%含む、熱伝達媒体。

【 0 0 4 7 】

[発明 1 9]

オクタフルオロ - 3 - メトキシプロパンを50質量% ~ 99質量%およびH F O - 1 2 3 4 z e (Z) を1質量% ~ 50質量%含む、熱伝達媒体。

【 0 0 4 8 】

[発明 2 0]

3 H - ヘキサフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテルを50質量% ~ 99質量%およびH C F O - 1 2 3 3 z d (E) を1質量% ~ 50質量%含む、熱伝達媒体。 30

【 0 0 4 9 】

[発明 2 1]

ヘプタフルオロ - 1 - メトキシプロパンを50質量% ~ 99質量%およびH C F O - 1 2 3 3 z d (Z) を1質量% ~ 50質量%含む、熱伝達媒体。

【 0 0 5 0 】

[発明 2 2]

1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチルメチルエーテルを50質量% ~ 99質量%およびH C F O - 1 2 3 3 z d (Z) を1質量% ~ 50質量%含む、熱伝達媒体。 40

【 0 0 5 1 】

[発明 2 3]

ヘプタフルオロプロピル - 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチルエーテルを50質量% ~ 99質量%およびH C F O - 1 2 3 3 z d (Z) を1質量% ~ 50質量%含む、熱伝達媒体。

【 0 0 5 2 】

[発明 2 4]

さらに、潤滑剤を含む、熱伝達媒体。

【 0 0 5 3 】

[発明 2 5]

潤滑剤が、鉱物油（パラフィン系油またはナフテン系油）または合成オイルのアルキルベンゼン類（ＡＢ）、ポリ（アルファ－オレフィン）、エステル類、ポリオールエステル類（ＰＯＥ）、ポリアルキレングリコール類（ＰＡＧ）、ポリビニルエーテル類（ＰＶＥ）およびそれらの組合せから選択される、熱伝達媒体。

【 0 0 5 4 】

[発明 2 6]

さらに、安定剤を含む、熱伝達媒体。

【 0 0 5 5 】

[発明 2 7]

安定剤が、ニトロ化合物、エポキシ化合物、フェノール類、イミダゾール類、アミン類、ジエン系化合物類、ホスフェート類等およびそれらの組合せから選択される、熱伝達媒体。

【 0 0 5 6 】

[発明 2 8]

さらに、難燃剤を含む、熱伝達媒体。

【 0 0 5 7 】

[発明 2 9]

難燃剤が、ホスフェート類、ハロゲン化芳香族化合物、フッ素化ヨードカーボン、フッ素化プロモカーボン等およびそれらの組合せから選択される、熱伝達媒体。

【 0 0 5 8 】

[発明 3 0]

上述の熱伝達媒体を含有している熱伝達装置。

【 0 0 5 9 】

[発明 3 1]

熱伝達装置における、熱伝達媒体の使用。

【 0 0 6 0 】

[発明 3 2]

ランキンサイクルまたはその変法を用いて熱から動力を発生させるように構成されてなる熱伝達装置。

【 0 0 6 1 】

[発明 3 3]

ランキンサイクルまたはその変法を用いて動力を発生させる際に、産業用排熱を利用するの熱伝達装置。

【 0 0 6 2 】

[発明 3 4]

冷却装置である、熱伝達装置。

【 0 0 6 3 】

[発明 3 5]

業務用空調システム、業務用冷蔵庫システム、業務用冷凍庫システムからなる群より選択される熱伝達装置。

【 0 0 6 4 】

[発明 3 6]

沸騰冷却システムである、熱伝達装置。

【 0 0 6 5 】

[発明 3 7]

自動車用パワーコントロールユニット冷却システムまたはＣＰＵ冷却システムである、熱伝達装置。

【 0 0 6 6 】

[発明 3 8]

10

20

30

40

50

加熱装置である、熱伝達装置。

【 0 0 6 7 】

[発 明 3 9]

ヒートポンプサイクルまたはその変法を用いて、60 以上の水を生成する熱伝達装置。

【 0 0 6 8 】

[発 明 4 0]

ヒートポンプサイクルまたはその変法を用いて、100 以上の水蒸気を生成する熱伝達装置。

【 0 0 6 9 】

10

[発 明 4 1]

上述の熱伝達媒体を含有している吸収式ヒートポンプシステム。

【 0 0 7 0 】

[発 明 4 2]

吸収剤が、エーテル類、エステル類、ポリオール類、アミド類、アミン類、イミド類、ケトン類、アルデヒド類、ニトリル類からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる化合物である、吸収式ヒートポンプシステム。

【 0 0 7 1 】

[発 明 4 3]

吸収剤が、ジメチルラウリルアミン、N - メチルジシクロヘキシルアミン、キノリン、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、エチルアセトアセテート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジメチル、シクロヘキサノン、イソホロン、アセトニルアセトン、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、ホウ酸トリグリコールエーテルエステル、n - ヘプトアルデヒド、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリドン、1, 3 - ジブロピル - 2 - イミダゾリドンからなる群より選ばれる少なくとも1種からなる化合物である、吸収式ヒートポンプシステム。

20

【発明の効果】

30

【 0 0 7 2 】

本発明の熱伝達媒体によれば、不燃性または微燃性で、環境への影響が小さく、かつ、熱伝達特性に優れた作動媒体を提供することができる。本発明の好ましい作動媒体は、現在使用されている多くのハイドロフルオロアルカンと比較して、地球温暖化には実質上寄与しない。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 3 】

【図1】本発明に係る作動媒体を適用可能な有機ランキンサイクルの概略図である。

【図2】ランキンサイクルにおける作動媒体の状態変化を圧力 - 比エンタルピー線図 (P - h 線図) 上に記載したサイクル図である。

40

【図3】本発明に係る作動媒体を適用可能なヒートポンプサイクルの概略図である。

【図4】蒸気圧縮サイクルにおける作動媒体の状態変化を圧力 - 比エンタルピー線図 (P - h 線図) 上に記載したサイクル図である。

【図5】本発明の実施例1における T s 線図である。

【図6】本発明の実施例1における P - h 線図である。

【図7】本発明の実施例2における T s 線図である。

【図8】本発明の実施例2における P - h 線図である。

【図9】本発明の実施例3における T s 線図である。

【図10】本発明の実施例3における P - h 線図である。

【図11】本発明の実施例4における T s 線図である。

50

【図 1 2】本発明の実施例 4 における P - h 線図である。
 【図 1 3】本発明の実施例 5 における T s 線図である。
 【図 1 4】本発明の実施例 5 における P - h 線図である。
 【図 1 5】本発明の比較例 1 における T s 線図である。
 【図 1 6】本発明の比較例 1 における P - h 線図である。
 【図 1 7】本発明の比較例 2 における T s 線図である。
 【図 1 8】本発明の比較例 2 における P - h 線図である。
 【図 1 9】本発明の実施例 6 における P - h 線図である。
 【図 2 0】本発明の実施例 7 における P - h 線図である。
 【図 2 1】本発明の実施例 8 における P - h 線図である。
 【図 2 2】本発明の実施例 9 における P - h 線図である。
 【図 2 3】本発明の実施例 1 0 における P - h 線図である。
 【図 2 4】本発明の比較例 3 における P - h 線図である。
 【図 2 5】本発明の比較例 4 における P - h 線図である。
 【図 2 6】実施例 9 , 1 0 及び比較例 5 に用いた実験装置の概略図である。
 【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 7 4 】

本発明における「熱伝達媒体」は、特定のフッ素化エーテルを含有するものであり、フッ素化エーテル単独のみならず、必要に応じて添加される潤滑剤、安定剤、難燃剤等の添加剤を含んだものも意味する。なお、本明細書において、「熱伝達媒体」は適宜、熱サイクル用作動媒体または単に作動媒体と呼ぶことがある。

【 0 0 7 5 】

本発明の熱伝達媒体は、特定のフッ素化エーテルのいずれかを少なくとも 1 つ以上含むことを特徴としている。具体的に、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - メトキシエタン、2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテル、2, 2, 2 - トリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、3 H - ヘキサフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル、ヘプタフルオロ - 1 - メトキシプロパン、1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチルメチルエーテル、ヘプタフルオロプロピル - 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチルエーテル、ジフルオロメチルプロピル - 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルエーテル、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、オクタフルオロ - 3 - メトキシプロペン、トランス - 1 - メトキシ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、シス - 1 - メトキシ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、1, 2 - ジクロロトリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、2, 2, 3 - トリフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 1, 3 - ジオキソール、1, 3, 3, 4, 4 - ペンタフルオロ - 2 - メトキシシクロブテン 1, 1, 3, 3 - テトラフルオロジメチルエーテル、ペンタフルオロエチルメチルエーテル、1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチルジフルオロメチルエーテル、2, 2 - ジフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル、ペンタフルオロエチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテル、ジフルオロメチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテル、ヘプタフルオロイソプロピルメチルエーテル、ペンタフルオロエチルエチルエーテル、エチルトリフルオロメチルエーテル、2, 2, 2 - トリフルオロエチルメチルエーテル、ビス(フルオロメチル)エーテル、1, 1 - ジフルオロエチルメチルエーテル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテル、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、t - ブチル - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチルエーテル、2, 2 - ジフルオロエチルメチルエーテル、n - ブチル - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチルエーテル、メチルヘキサフルオロイソプロピルエーテル、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピルメチルエーテル、2, 2, 2 - トリフルオロエチル - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチルエーテル、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロ - 2 - (フルオロメトキシメチル) - プロパン、2 - クロロ - 1, 1, 2 - ト

10

20

30

40

50

リフルオロエチルジフルオロメチルエーテル、1, 2, 2, 2 - テトラクロロ - 1 - フルオロエチルメチルエーテル、ペンタフルオロエチルトリフルオロビニルエーテル、ヘプタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテル、エチルトリフルオロビニルエーテル、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルビニルエーテル、3, 3, 4, 4 - テトラフルオロ - 1, 2 - ジメトキシシクロブテンを挙げることができる。これらの化合物は単体もしくは2種以上の混合物として使用することができる。

【0076】

好適なフッ素化エーテルとしては、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - メトキシエタン ($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_3$: 沸点37)、2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン ($(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_3$: 沸点50)、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテル ($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$: 沸点56)、2, 2, 2 - トリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_3$: 沸点5.6)、3H - ヘキサフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$: 沸点23~24)、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_3$: 沸点26.2)、ヘプタフルオロ - 1 - メトキシプロパン ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$: 沸点34.2)、1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチルメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{OCH}_3$: 沸点38~39)、ヘプタフルオロプロピル - 1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2\text{CF}_3$: 沸点40~42)、ジフルオロメチルプロピル - 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルエーテル ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$: 沸点46)、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCHF}_2$: 沸点47)、1, 2 - ジクロロトリフルオロエチルトリフルオロメチルエーテル ($\text{CF}_2\text{ClCFClOCF}_3$: 沸点40~41)、オクタフルオロ - 3 - メトキシプロペン ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}_3$: 沸点9~10)、トランス - 1 - メトキシ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン ($\text{trans} - \text{CF}_3\text{CH}=\text{CHOCH}_3$: 沸点61~63)、シス - 1 - メトキシ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン ($\text{cis} - \text{CF}_3\text{CH}=\text{CHOCH}_3$: 沸点102~104)、2, 2, 3 - トリフルオロ - 4 - (トリフルオロメチル) - 1, 3 - ジオキソール ($\text{C}_4\text{HF}_6\text{O}_2$: 沸点14~15)、1, 3, 3, 4, 4 - ペンタフルオロ - 2 - メトキシシクロブテン ($\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_5\text{O}$: 沸点35~37)を挙げることができる。これらの化合物は単体もしくは2種以上の混合物として使用することができる。

【0077】

これらの化合物は、不燃性または微燃性であり、水酸基ラジカルとの反応性が高く、大気寿命が短いため、地球温暖化に対する影響はきわめて小さいので、環境への負荷が小さい。また、本発明の作動媒体はいずれもHFC - 134aに対し高い臨界温度を有し、熱伝達流体として優位である。なお、これらの化合物は、作動媒体中(100質量%)中、少なくとも50質量%以上、好ましくは75質量%以上、より好ましくは90質量%以上、含むことが望ましい。50質量%未満である場合、本発明の作動媒体の効果(作動媒体の安定性、熱サイクル性能等)が十分得られにくくなるため好ましくない。

【0078】

本発明の熱伝達媒体は、上記のフッ素化エーテルに加えて、その他のフッ素化エーテル類、フッ素化アルケン、フッ素化アルキン、ハイドロフルオロカーボン類(HFC)、アルコール類、飽和炭化水素類などの他の添加化合物を含有していてもよい。以下、他の添加化合物について詳細に説明する。なお、これらの化合物の添加量は、本発明の作動媒体の効果を損じないよう、50質量%以下、好ましくは25質量%以下、より好ましくは10質量%以下であることが望ましい。

【0079】

<その他の添加化合物: フッ素化アルケン、フッ素化アルキン>

また、本発明の熱サイクル用作動媒体は、以下に示すフッ素化アルケンまたはフッ素化

10

20

30

40

50

アルキンを添加することができる。具体的には、トランス - 1, 3, 3, 3 - テトラフル
 オロプロペン (H F O - 1 2 3 4 z e (E))、シス - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロ
 プロペン (H F O - 1 2 3 4 z e (Z))、トランス - 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフ
 ルオロプロペン (H C F O - 1 2 3 3 z d (E))、シス - 1 - クロロ - 3, 3, 3 - ト
 リフルオロプロペン (H C F O - 1 2 3 3 z d (Z))、2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリ
 フルオロプロペン (H C F O - 1 2 3 3 x f)、トランス - 1 - ブロモ - 3, 3, 3 - ト
 リフルオロプロペン、シス - 1 - ブロモ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、2 - ブロ
 モ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、トランス - 2 - ブロモ - 1, 3, 3, 3 - テト
 ラフルオロプロペン、シス - 2 - ブロモ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、ト
 ランス - 1 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、シス - 1 - クロロ - ペンタフルオロプロ
 10 ペン、トランス - 1 - クロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、シス - 1 - ク
 ロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、トランス - 1 - クロロ - 2, 3, 3, 3
 - テトラフルオロプロペン、シス - 1 - クロロ - 2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロ
 ペン、トランス - 2 - クロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、シス - 2 - ク
 ロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロ
 - 2 - メチルプロペン、1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメチ
 ル) プロペン、トランス - 2 - クロロ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテ
 ン、シス - 2 - クロロ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン、トランス -
 2 - クロロ - ヘプタフルオロ - 2 - ブテン、シス - 2 - クロロ - ヘプタフルオロ - 2 - ブ
 20 テン、トランス - 1 - クロロ - 2 - フルオロエチレン、シス - 1 - クロロ - 2 - フルオ
 ロエチレン、1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ジフルオロエチレン、1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジ
 フルオロエチレン、1, 2 - ジクロロ - 1 - フルオロエチレン、1, 1 - ジクロロ - 2 - フ
 ルオロエチレン、トランス - 1 - クロロ - 2 - フルオロプロペン、3 - クロロ - 2 - フル
 オロプロペン、2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、2 - クロロ - 3 - フル
 オロプロペン、トランス - 1, 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、シス - 1,
 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、トランス - 1, 2 - ジクロロ - テトラ
 フルオロプロペン、シス - 1, 2 - ジクロロ - テトラフルオロプロペン、1, 1 - ジクロロ
 - テトラフルオロプロペン、トランス - 1 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、シス - 1
 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、2 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、3 - クロロ
 - ペンタフルオロプロペン、トランス - 1, 3 - ジクロロ - 3, 3 - ジフルオロプロペン、
 30 シス - 1, 3 - ジクロロ - 3, 3 - ジフルオロプロペン、1, 1 - ジフルオロ - 2 - ビニル
 シクロプロパン、パーフルオロシクロヘキセン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピン、1 -
 クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロピン、1 - ブロモ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロピ
 ン、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - ブチン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロペン
 チン、3, 4, 4, 4 - テトラフルオロ - 3 - (トリフルオロメチル) - 1 - ブチン、特に
 好ましくは、トランス - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (trans - CF₃
 CH=CHF: 沸点 - 19)、シス - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン (cis
 - CF₃ CH=CHF: 沸点 9)、トランス - 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロ
 40 ペン (trans - CF₃ CH=CHCl: 沸点 19)、シス - 1 - クロロ - 3, 3, 3
 - トリフルオロプロペン (cis - CF₃ CH=CHCl: 沸点 39)、2 - クロ
 ロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン (CF₃ CCl=CH₂: 沸点 15)、トラン
 ス - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン (trans - CF₃ CH=CHCF₃: 沸点 9)、シス - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン
 (cis - CF₃ CH=CHCF₃: 沸点 33)、トランス - 1, 1, 1, 3 - テトラ
 フルオロ - 2 - ブテン (trans - CF₃ CH=CFCH₃: 沸点 17)、シス - 1,
 1, 1, 3 - テトラフルオロ - 2 - ブテン (cis - CF₃ CH=CFCH₃: 沸点 49
)、1, 1, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - ブテン (CHF₂ CF₂ CF=CF₂: 沸点 21)、3 - (トリフルオロメチル) - 3, 4, 4, 4 - テトラフルオロ
 - 1 - ブテン ((CF₃)₂
 CFCH=CH₂: 沸点 23)、2, 4, 4, 4 - テトラフルオロ - 1 - ブテン (C

10

20

30

40

50

$F_3CH_2CF=CH_2$: 沸点 30°)、3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 1 - プロペン ($(CF_3)_2CH=CH_2$: 沸点 14°)、トランス - 1, 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン ($trans - CF_3CCl=CHCl$: 沸点 60°)、シス - 1, 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン ($cis - CF_3CCl=CHCl$: 沸点 53°)、1 - クロロ - ペンタフルオロプロペン ($CF_3CF=CFCl$: 沸点 8°)、2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン ($CF_3CCl=CH_2$: 沸点 15°)、シス - 1 - クロロ - 2 - フルオロエチレン ($CHF=CHCl$: 沸点 15°)、1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ジフルオロエチレン ($CCl_2=CF_2$: 沸点 19°)、1 - クロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン ($CF_3CH=CFCl$: 沸点 $19 \sim 20^\circ$)、1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジフルオロエチレン ($CFCl=CFCl$: 沸点 $21 \sim 22^\circ$)、2 - クロロヘプタフルオロ - 2 - ブテン ($CF_3CCl=CFCF_3$: 沸点 32°)、シス - 2 - クロロ - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン ($cis - CF_3CCl=CHCF_3$: 沸点 $34.5 \sim 35.5^\circ$)、1, 1 - ジクロロ - 2 - フルオロエチレン ($CCl_2=CHF$: 沸点 37.3°)、トランス - 2 - クロロ - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン ($trans - CF_3CCl=CHCF_3$: 沸点 $41 \sim 42^\circ$)、1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) プロペン ($(CF_3)_2C=CHCl$: 沸点 $43 \sim 54^\circ$)、1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - メチルプロペン ($CF_3C(CH_3)=CHCl$: 沸点 46°)、1, 1, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - ブテン、2 - (トリフルオロメチル) プロペン、トランス - 1, 1, 1, 3 - テトラフルオロ - 2 - ブテン、2, 4, 4, 4 - テトラフルオロ - 1 - ブテン、3, 3, 4, 4, 4 - ペンタフルオロ - 1 - ブテン、トランス - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン、シス - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン、1, 1, 1, 2, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 2 - ブテ

10

20

ン、1, 1, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - ブテン、オクタフルオロ - 2 - ブテン、トランス - 2 H, 3 H - オクタフルオロ - 2 - ペンテン、シス - 2 H, 3 H - オクタフルオロ - 2 - ペンテン、1, 1, 4, 4, 4 - ペンタフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 1 - ブテン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオロ - 1 - ペンテン、3 - (トリフルオロメチル) - 3, 4, 4, 4 - テトラフルオロ - 1 - ブテン、2 H - ノナフルオロ - 2 - ペンテン、デカフルオロ - 3 - メチル - 1 - ブテン、1 H, 1 H, 2 H - ノナフルオロ - 1 - ヘキセン、パーフルオロ - 4 - メチル - 2 - ヘキセン、1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - メチルプロペン、1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) プロペン、トランス - 2 - クロロ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン、シス - 2 - クロロ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン、トランス - 2 - クロロ - ヘプタフルオロ - 2 - ブテン、シス - 2 - クロロ - ヘプタフルオロ - 2 - ブテン、トランス - 1 - クロロ - 2 - フルオロエチレン、シス - 1 - クロロ - 2 - フルオロエチレン、1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ジフルオロエチレン、1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジフルオロエチレン、1, 2 - ジクロロ - 1 - フルオロエチレン、1, 1 - ジクロロ - 2 - フルオロエチレン、トランス - 1 - クロロ - 2 - フルオロプロペン、3 - クロロ - 2 - フルオロプロペン、2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、2 - クロロ - 3 - フルオロプロペン、トランス - 1, 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、シス - 1, 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン、トランス - 1, 2 - ジクロロ - テトラフルオロプロペン、シス - 1, 2 - ジクロロ - テトラフルオロプロペン、1, 1 - ジクロロ - テトラフルオロプロペン、トランス - 1 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、シス - 1 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、2 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、3 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、トランス - 1, 3 - ジクロロ - 3, 3 - ジフルオロプロペン、シス - 1, 3 - ジクロロ - 3, 3 - ジフルオロプロペン、1, 1 - ジフルオロ - 2 - ビニルシクロプロパン、パーフルオロシクロヘキセンを挙げることができる。これらの化合物は単体もしくは2種以上の

30

40

混合物として使用することができる。

50

【 0 0 8 0 】

< その他の添加化合物：ハイドロフルオロカーボン類 >

その他の、ハロカーボン類としては、ハロゲン原子を含む塩化メチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ハイドロフルオロカーボン類としては、ジフルオロメタン (H F C - 3 2)、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフルオロエタン (H F C - 1 2 5)、フルオロエタン (H F C - 1 6 1)、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン (H F C - 1 3 4)、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン (H F C - 1 3 4 a)、1, 1, 1 - トリフルオロエタン (H F C - 1 4 3 a)、ジフルオロエタン (H F C - 1 5 2 a)、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン (H F C - 2 2 7 e a)、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 3 6 e a)、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン (H F C - 2 3 6 f a)、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 4 5 f a)、1, 1, 1, 2, 3 - ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 4 5 e b)、1, 1, 2, 2, 3 - ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 4 5 c a)、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン (H F C - 3 6 5 m f c)、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロイソブタン (H F C - 3 5 6 m m z)、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5 - デカフルオロペンタン (H F C - 4 3 - 1 0 - m e e) 等を挙げることができる。

10

【 0 0 8 1 】

< アルコール >

また、その他の化合物として、炭素数 1 ~ 4 のメタノール、エタノール、n - プロパノール、i - プロパノール、n - ブタノール、i - ブタノール、2, 2, 2 - トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、テトラフルオロプロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール等のアルコール類、を含むことができる。

20

【 0 0 8 2 】

< 飽和炭化水素 >

また、その他の化合物として、炭素数 3 ~ 8 のプロパン、n - ブタン、i - ブタン、ネオペンタン、n - ペンタン、i - ペンタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、n - ヘキサン、シクロヘキサン、n - ヘプタン、シクロヘプタン、n - オクタン、シクロオクタン等の飽和炭化水素から選ばれる少なくとも 1 以上の化合物を混合することができる。これらのうち、特に好ましい物質としてはネオペンタン、n - ペンタン、i - ペンタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、n - ヘキサン、シクロヘキサンが挙げられる。これらの飽和炭化水素は、地球温暖化係数が低いため、本発明に係る特定のフッ素化オレフィンに加えることによって、さらに、地球温暖化係数を下げることができる。また、これらの飽和炭化水素は、安価で入手が容易なため、本発明の熱サイクル用作動媒体のコストを低減させることも可能となる。

30

【 0 0 8 3 】

< その他の添加化合物 >

また、その他の化合物として、水、二酸化炭素、アンモニア、ジメチルエーテル (D M E) を含むことができる。

【 0 0 8 4 】

< 潤滑剤 >

また、本発明の熱伝達作動媒体をランキンサイクルの作動媒体に用いる場合、タービン等の膨張機摺動部で使用する潤滑油は、鉱物油 (パラフィン系油またはナフテン系油) または合成オイルのアルキルベンゼン類 (A B)、ポリ (アルファ - オレフィン)、エステル類、ポリオールエステル類 (P O E)、ポリアルキレングリコール類 (P A G) またはポリビニルエーテル類 (P V E) を用いることができる。

40

【 0 0 8 5 】

また、本発明の熱伝達作動媒体をヒートポンプサイクルの作動媒体に用いる場合、圧縮機摺動部で使用する潤滑剤は、鉱物油 (パラフィン系油またはナフテン系油) または合成オイルのアルキルベンゼン類 (A B)、ポリ (アルファ - オレフィン)、エステル類、ポ

50

リオールエステル類（POE）、ポリアルキレングリコール類（PAG）またはポリビニルエーテル類（PVE）を用いることができる。

【0086】

アルキルベンゼン類としては、n - オクチルベンゼン、n - ノニルベンゼン、n - デシルベンゼン、n - ウンデシルベンゼン、n - ドデシルベンゼン、n - トリデシルベンゼン、2 - メチル - 1 - フェニルヘプタン、2 - メチル - 1 - フェニルオクタン、2 - メチル - 1 - フェニルノナン、2 - メチル - 1 - フェニルデカン、2 - メチル - 1 - フェニルウンデカン、2 - メチル - 1 - フェニルドデカン、2 - メチル - 1 - フェニルトリデカン等が挙げられる。

【0087】

エステル類としては、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの混合物等の芳香族エステル、二塩基酸エステル、ポリオールエステル、コンプレックスエステル、炭酸エステル等が挙げられる。

【0088】

ポリオールエステル類の原料となるアルコールとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、ジ - （トリメチロールプロパン）、トリ - （トリメチロールプロパン）、ペンタエリスリトール、ジ - （ペンタエリスリトール）、トリ - （ペンタエリスリトール）等のヒンダードアルコールのエステル等が挙げられる。

【0089】

ポリオールエステル類の原料となるカルボン酸としては、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、オレイン酸、イソペンタン酸、2 - メチルヘキサン酸、2 - エチルペンタン酸、2 - エチルヘキサン酸及び3, 5, 5 - トリメチルヘキサン酸等が挙げられる。

【0090】

ポリアルキレングリコールは、炭素数1 ~ 18のメタノール、エタノール、直鎖状または分枝状のプロパノール、直鎖状又は分枝状のブタノール、直鎖状又は分枝状のペンタノール、直鎖状又は分枝状のヘキサノール等脂肪族アルコールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等を付加重合した化合物が挙げられる。

【0091】

ポリビニルエーテル類としては、ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリn - プロピルビニルエーテル、ポリイソプロピルビニルエーテル等が挙げられる。

【0092】

< 安定剤 >

また、本発明の熱伝達作動媒体は、熱安定性、耐酸化性等を改善するために安定剤を用いることができる。安定剤としては、ニトロ化合物、エポキシ化合物、フェノール類、イミダゾール類、アミン類等が挙げられる。

【0093】

ニトロ化合物としては、公知の化合物が例示されるが、脂肪族及び/または芳香族誘導体が挙げられる。脂肪族系ニトロ化合物として、例えばニトロメタン、ニトロエタン、1 - ニトロプロパン、2 - ニトロプロパン等が挙げられる。芳香族ニトロ化合物として、例えばニトロベンゼン、o - 、m - 又はp - ジニトロベンゼン、トリニトロベンゼン、o - 、m - 又はp - ニトロトルエン、o - 、m - 又はp - エチルニトロベンゼン、2, 3 - 、2, 4 - 、2, 5 - 、2, 6 - 、3, 4 - 又は3, 5 - ジメチルニトロベンゼン、o - 、m - 又はp - ニトロアセトフェノン、o - 、m - 又はp - ニトロフェノール、o - 、m - 又はp - ニトロアニソール等が挙げられる。

【0094】

エポキシ化合物としては、例えばエチレンオキシド、1, 2 - ブチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、グリシドール

10

20

30

40

50

、エピクロルヒドリン、グリシジルメタアクリレート、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等のモノエポキシ系化合物、ジエポキシブタン、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントルグリシジルエーテル等のポリエポキシ系化合物等が挙げられる。

【0095】

フェノール類としては、水酸基以外にアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、ハロゲン等各種の置換基を含むフェノール類も含むものである。たとえば、2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール、o - クレゾール、m - クレゾール、p - クレゾール、チモール、p - t - ブチルフェノール、o - メトキシフェノール、m - メトキシフェノール、p - メトキシフェノール、オイゲノール、イソオイゲノール、ブチルヒドロキシアニソール、フェノール、キシレノール等の1価のフェノールあるいはt - ブチルカテコール、2, 5 - ジ - t - アミノヒドロキノン、2, 5 - ジ - t - ブチルヒドロキノン等の2価のフェノール等が例示される。

【0096】

イミダゾール類としては、炭素数1～18の直鎖もしくは分岐を有するアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基をN位の置換基とする、1 - メチルイミダゾール、1 - n - ブチルイミダゾール、1 - フェニルイミダゾール、1 - ベンジルイミダゾール、1 - (- オキシエチル)イミダゾール、1 - メチル - 2 - プロピルイミダゾール、1 - メチル - 2 - イソブチルイミダゾール、1 - n - ブチル - 2 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1, 4 - ジメチルイミダゾール、1, 5 - ジメチルイミダゾール、1, 2, 5 - トリメチルイミダゾール、1, 4, 5 - トリメチルイミダゾール、1 - エチル - 2 - メチルイミダゾール等が挙げられる。これらの化合物は単独であるいは併用してもよい。

【0097】

アミン類としては、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、ジアリルアミン、トリエチルアミン、N - メチルアニリン、ピリジン、モルホリン、N - メチルモルホリン、トリアリルアミン、アリルアミン、メチルベンジルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ジベンチルアミン、トリベンチルアミン、2 - エチルヘキシルアミン、アニリン、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジエチルアニリン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等が例示される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0098】

また、本発明に用いる安定化剤は、上記化合物以外に、メチルスチレンやp - イソプロベニルトルエン、イソプレン類、プロパジエン類、テルペン類等の炭化水素等を含有してもよい。

【0099】

安定化剤は、予め作動媒体及び潤滑剤の一方または両方に添加してもよく、また、単独で凝縮機内に添加してもよい。このとき、安定化剤の使用量は、特に限定されないが、主作動媒体(100質量部)に対して、0.001～10質量部が好ましく、0.01～5質量部がより好ましく、0.02～2質量部がさらに好ましい。安定剤の添加量が上限値を越えるか、下限値未満では、作動媒体の安定性、熱サイクル性能等が十分得られない。

【0100】

< 難燃剤 >

また、本発明の熱伝達作動媒体は、燃焼性を改善するために難燃剤を用いることができる。難燃剤としては、ホスフェート類、ハロゲン化芳香族化合物、フッ素化ヨードカーボン、フッ素化ブロモカーボン等が挙げられる。

【0101】

本発明の熱伝達作動媒体は、不燃性かつ環境への負荷が小さく、熱サイクル特性に優れている。そのため、発電システム等に利用される有機ランキンサイクル用作動媒体、蒸気圧縮式冷凍サイクル（ヒートポンプ）システム用作動媒体、吸収式ヒートポンプ、ヒートパイプ等の媒体や、冷却システムまたはヒートポンプシステムのサイクル洗浄用洗浄剤、金属洗浄剤、フラックス洗浄剤、希釈溶剤、発泡剤、エアゾール等として用いることができる。

10

【0102】

なお、本発明の熱伝達作動媒体は、小型装置（ランキンサイクルシステムやヒートポンプサイクルシステム等）のみだけでなく、工場スケールの大規模な発電システム、ヒートポンプ給湯システム、ヒートポンプ蒸気生成システム等に適用可能である。

【0103】

以下、本発明の熱伝達作動媒体用いたランキンサイクルシステムについて詳細に説明する。

【0104】

<ランキンサイクルシステム>

ランキンサイクルシステムとは、蒸発器において、地熱エネルギー、太陽熱、中低温度（30～300 程度）の廃熱等により作動媒体を加熱し、高温高压状態の蒸気となった作動媒体を膨張機にて断熱膨張させ、この断熱膨張によって発生する仕事によって、発電機を駆動させ、発電を行うシステムである。

20

【0105】

図1は、本発明の作動媒体を適用可能な有機ランキンサイクルシステムの一例を示す概略図である。以下に図1のランキンサイクルシステム100の構成と動作（繰り返しサイクル）について説明する。

【0106】

本発明のランキンサイクルシステム100は、熱を取り込む蒸発器10（ボイラー）と、熱を分配する凝縮器11（コンデンサー）と、を備える。さらに、ランキンサイクルシステム100は、システムを流通する駆動流体によって駆動される発電用タービン12と、凝縮器11を出た液体の圧力を高め、電力を消費するポンプ13と、を有しており、発電用タービン12によって、電力を発生させる発電機14を駆動する。

30

【0107】

本発明の作動媒体を用いてランキンサイクルを繰り返す場合、以下の（a）～（e）を経て電気的エネルギー等として取り出すことができる。

【0108】

（a）熱交換器（蒸発器10）内で液状の作動媒体が廃熱と熱交換し、気化する。

【0109】

（b）熱交換器から気化した作動媒体を取り出す。

40

【0110】

（c）気化した作動媒体を膨張器（発電用タービン12）に通し、機械的（電気的）エネルギーに変換する。

【0111】

（d）膨張器から出た作動媒体を凝縮器へ通し、気体の作動媒体を凝縮して液化する。

【0112】

（e）液化した作動媒体をポンプにより工程（a）へ再循環させる。

【0113】

ランキンサイクルは、断熱変化および等圧変化からなるサイクルであり、作動媒体の状態変化を圧力 比エンタルピー線図（P - h 線図）上に記載すると図2のように表すこと

50

ができる。

【 0 1 1 4 】

図 2 の曲線は、飽和曲線である。図 2 において、1 から 2 への移行は、タービン等の膨張機で断熱膨張を行い、高温高压の作動媒体の蒸気によって、仕事を発生させる過程である。すなわち、この 1 から 2 へと移行する間に発電する。2 から 3 への移行は、凝縮器で等圧冷却を行い、低温定圧状態の作動媒体蒸気（サイクルポイント 2）を凝縮させ、作動媒体を液化させる過程である。3 から 4 への移行は、ポンプで断熱圧縮を行い、作動媒体を高压の作動媒体（サイクルポイント 4）とする過程である。4 から 1 への移行は、蒸発器で等圧加熱を行い高压の作動媒体（サイクルポイント 4）を高温高压の作動媒体蒸気（サイクルポイント 1）とする過程である。

10

【 0 1 1 5 】

< 蒸気圧縮サイクルシステム >

蒸気圧縮サイクルシステムとは、蒸発器で空気、水またはブラインなどの被冷却物のもっている熱を、作動媒体の蒸発潜熱としてそれに移動させ、発生した冷媒蒸気を、圧縮機において、所定温度の空気や水で冷却すれば容易に凝縮する圧力まで圧縮の仕事を加えて圧縮し、凝縮器で凝縮熱を排出して液化し、凝縮した作動媒体液を膨張弁で低圧・低温に絞り膨張させ、蒸発器に送り込んで蒸発させるシステムである。蒸発器において、被冷却物のもっている熱エネルギーを作動媒体が受け取ることにより、被冷却物を冷却し、より低い温度へ降温するシステムであり、公知のシステムに適用できる。凝縮器において作動媒体の熱エネルギーを負荷流体に与えることにより、負荷流体を加熱し、より高い温度に

20

【 0 1 1 6 】

蒸気圧縮サイクルシステムの蒸発器または凝縮器において、作動媒体と熱交換をする被冷却流体または被加熱流体は、空気、水、ブライン、シリコンオイルなどが挙げられる。これらはサイクル運転温度条件により、選択して使用されることが好ましい。

【 0 1 1 7 】

図 3 は、本発明の作動媒体を適用可能な蒸気圧縮サイクルシステムの一例を示す概略図である。以下に図 3 の蒸気圧縮サイクルシステム 200 の構成と動作（繰り返しサイクル）について説明する。

【 0 1 1 8 】

本発明の蒸気圧縮サイクルシステム 200 は、熱を取り込む蒸発器 10 と、熱を供給する凝縮器 12 を備える。さらに、蒸気圧縮サイクルシステム 200 は、蒸発器 10 を出た作動媒体蒸気の圧力を高め、電力を消費する圧縮機 12 と、凝縮器 12 を出た作動媒体過冷却液を絞り膨張させる膨張弁 13 を有する。

30

【 0 1 1 9 】

本発明の作動媒体を用いて蒸気圧縮サイクルシステムを繰り返す場合、以下の（a）～（e）を経て、凝縮器において被加熱媒体に投入電力以上のエネルギーを熱エネルギーとして取り出すことができる。

【 0 1 2 0 】

（a）熱交換器（蒸発器 10）内で液体状態の作動媒体が被冷却流体（空気、水など）と熱交換し、気化する。

40

【 0 1 2 1 】

（b）熱交換器から気化した作動媒体を取り出す。

【 0 1 2 2 】

（c）気化した作動媒体を圧縮機 11 に通し、高压の過熱蒸気を供給する。

【 0 1 2 3 】

（d）圧縮機から出た作動媒体を凝縮器へ通し、気体の作動媒体が被加熱流体（空気、水など）と熱交換し、凝縮して液化する。

【 0 1 2 4 】

（e）液化した作動媒体を膨張弁により、絞り膨張させ、低圧の湿り蒸気を供給し、工程

50

(a) へ再循環させる。

【 0 1 2 5 】

蒸気圧縮サイクルシステムは、断熱変化および等圧変化からなるサイクルであり、作動媒体の状態変化を圧力 比エンタルピー線図 (P - h 線図) 上に記載すると図 4 のように表すことができる。

【 0 1 2 6 】

図 4 の曲線は、飽和曲線である。図 4 において、1 から 2 への移行は、圧縮機で断熱圧縮を行い、高温高压の作動媒体過熱蒸気を発生させる過程である。2 から 3 への移行は、凝縮器で等圧冷却を行い、高温定圧状態の作動媒体蒸気 (サイクルポイント 2) を凝縮させ、作動媒体を液化させる過程である。すなわち、この 2 から 3 へと移行する間に被過熱媒体へと熱エネルギーを取り出す。3 から 4 への移行は、膨張弁で絞り膨張を行い、作動媒体を低压の湿り蒸気 (サイクルポイント 4) とする過程である。4 から 1 への移行は、蒸発器で等圧加熱を行い低压の作動媒体 (サイクルポイント 4) を高温低压の作動媒体過熱蒸気 (サイクルポイント 1) とする過程である。

【 0 1 2 7 】

< ヒートパイプ >

ヒートパイプとは、パイプ状の容器の一端を蒸発部とし、他端を凝縮部として熱を伝える伝熱素子である。原理としては、パイプの一端が温められると、そこで作動媒体が蒸発して熱を吸収する。次いで、蒸発した気体はパイプの中を拡散し、低温部となる他端で潜熱を放出し凝縮する。作動媒体 (液体) は重力や毛管力で再びパイプの高温部となる一端へ戻り高温部から低温部へ熱が輸送される。また、本発明の作動媒体は、ヒートパイプと同様な原理の二相密閉型熱サイフォン装置等の潜熱輸送システムにも適用可能である。また、ヒートパイプにおける作動液を循環させる駆動力は、重力または毛管力に限定されず、ポンプなどの機械仕事を用いてもよい。

【 0 1 2 8 】

< 沸騰冷却器 >

沸騰冷却器とは、内部に作動媒体が充填された耐圧性を有する密閉容器であり、容器の一端を半導体などの被冷却物と接している部分を蒸発部とし、他端を空気または水などの被加熱流体と接している部分を凝縮部として、熱を伝える熱交換器である。原理としては、沸騰冷却器と接している高温熱源から沸騰冷却器の蒸発部に熱が加えられると沸騰冷却器内部の作動液が蒸発して熱を吸収する。次いで、蒸発した気体は沸騰冷却器の中を拡散し、被加熱流体へと放熱する凝縮部で凝縮潜熱を放出し液体へ戻る。作動媒体 (液体) は重力や毛管力で再び蒸発部へ戻り高温部から低温部へ熱が輸送される。沸騰冷却器における作動液を循環させる駆動力は、重力または毛管力に限定されず、ポンプなどの機械仕事を用いてもよい。

【 実施例 】

【 0 1 2 9 】

以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は係る実施例に限定されるものではない。

【 0 1 3 0 】

[実施例 1]

< 2 - メトキシ - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン : H F E - 3 5 6 m m z >

図 1 の有機ランキンサイクルシステム 1 0 0 において、本発明の 2 - メトキシ - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンを適用した場合のランキンサイクル性能 (発電サイクル効率) について評価した。なお、図 5 および 6 において、実施例 1 における T s 線図および P - h 線図を示す。図 6 において、サイクルポイント 1、2、3、4 はランキンサイクル計算条件 1 を示す。

【 0 1 3 1 】

また、評価について、表 1 ~ 表 3 に示すように、ランキンサイクル計算条件において、

サイクル構成機器効率を、膨張タービン 0.8、循環ポンプ 0.6、発電機 0.95 とした。また、評価条件としては、条件 1：有効発電量 10 kW、蒸発温度 77（熱源水 88 を想定）、凝縮温度 42（冷却水 32 を想定）及び、条件 2：有効発電量 10 kW、蒸発温度 140（熱源水または廃ガス 150 を想定）、凝縮温度 42（冷却水 32 を想定）の 2 つの条件とした。作動媒体の物性値は、米国国立標準技術研究所（NIST）の REFPROP ver. 8.0 を用いるか、または物性推算法により求めた。

【0132】

以下に、ランキンサイクル計算条件を示す、表 1～表 3 について示す。

【表 1】

サイクル構成機器効率		
膨張タービン	η_T	0.8
循環ポンプ	η_P	0.6
発電機	η_G	0.95

10

【表 2】

ランキンサイクル計算条件 1		
有効発電量	E_{cycle}	10[kW]
蒸発温度	T_E	77[°C]
凝縮温度	T_C	42[°C]

20

*蒸発温度は、熱源水 88℃を想定、凝縮温度は、冷却水 32℃を想定した。

【表 3】

ランキンサイクル計算条件 2		
有効発電量	E_{cycle}	10[kW]
蒸発温度	T_E	140[°C]
凝縮温度	T_C	42[°C]

30

*蒸発温度は、熱源水または廃ガス 150℃を想定、凝縮温度は、冷却水 32℃を想定した。

【0133】

なお、ランキンサイクル性能（発電サイクル効率）を算出する基礎式を導くにあたり、次の項目を仮定した。

【0134】

（A）ランキンサイクルの理想的な膨張過程は等エントロピー膨張とし、実機損失を考慮し、膨張タービン断熱効率 η_T を導入。

40

【0135】

（B）膨張タービンによる発電機損失を発電機効率 η_G で考慮。

【0136】

（C）循環ポンプ動力は発電電気で駆動し、モータ効率を含めポンプ効率 η_P を導入。

【0137】

ポンプはキャンド型で、損失分は熱としてサイクルに含める。

【0138】

（D）軸受潤滑油の循環ポンプ動力は微小であるため無視。

【0139】

50

(E) 配管の熱損失、圧力損失は無視。

【 0 1 4 0 】

(F) 蒸発器出口の作動媒体は飽和蒸気とする。

【 0 1 4 1 】

(G) 凝縮器出口の作動媒体は飽和液とする。

【 0 1 4 2 】

以下に、ランキンサイクル性能（発電サイクル効率）を算出する基礎式について詳細に説明する。なお、基礎式は、エバラ時報 No. 211 (2006 - 4)、p. 11 掲載の「廃熱発電装置の開発（作動媒体及び膨張タービンの検討）」の計算式を用いた。図 2 において、サイクルポイント 1 - 2 は、膨張タービン、サイクルポイント 2 - 3 は、凝縮器、サイクルポイント 3 - 4 は、循環ポンプ、サイクルポイント 4 - 1 は蒸気発生器から構成されている。なお、図中の点線（サイクルポイント 1 - 2_{Th}）は等エントロピー膨張を示す。

10

【 0 1 4 3 】

図 2 において、作動媒体循環量 G による膨張タービンの理論発生動力 L_{Th} 及び膨張タービン効率を考慮した発生動力 L_T は

【 数 1 】

$$L_{Th} = G \cdot (h_1 - h_{2th}) \dots\dots\dots (1)$$

20

【 数 2 】

$$L_T = L_{Th} \cdot \eta_T = G \cdot (h_1 - h_2) \dots\dots\dots (2)$$

【 0 1 4 4 】

と表せる。

【 0 1 4 5 】

発電量 E_G は、発電機効率を用い、

30

【 数 3 】

$$E_G = L_T \cdot \eta_G \dots\dots\dots (3)$$

【 0 1 4 6 】

となる。

【 0 1 4 7 】

循環ポンプは、凝縮器出口の作動媒体液を凝縮器圧力 P_C から圧力の高い蒸気発生器圧力 P_E に送り込むもので、その理論的な必要動力 L_{pth} 及びポンプ効率を考慮した必要電力 E_P は、

40

【 数 4 】

$$L_{pth} = (P_E - P_C) \cdot G / \rho g \dots\dots\dots (4)$$

【数 5】

$$E_P = L_{pth} / \eta_P = G \cdot (h_4 - h_3) \dots\dots\dots (5)$$

【0148】

となり，有効発電量 E_{cycle} は次式となる。

【数 6】

$$E_{cycle} = E_G - E_P \dots\dots\dots (6)$$

10

【0149】

蒸気発生器への入熱量 Q_E は，

【数 7】

$$\begin{aligned} Q_E &= G \cdot (h_1 - h_4) \\ &= G \cdot (h_1 - h_3) - (P_E - P_C) \cdot G / (\rho_3 \cdot \eta_P) \dots\dots (7) \end{aligned}$$

20

【0150】

であり，発電サイクルとしての効率は，

【数 8】

$$\eta_{cycle} = (E_G - E_P) / Q_E \dots\dots\dots (8)$$

【0151】

となる。

【0152】

なお、上記(1)～(8)において、各種記号は以下を意味する。

30

【0153】

G： 作動媒体循環量

L_{th} ： 膨張タービンの理論発生動力

L_t ： 発生動力

E_G ： 発電量

E_P ： 循環ポンプ必要電力

P_C ： 凝縮器圧力

P_E ： 蒸気発生器圧力

40

L_{pth} ： 理論的必要動力

E_v ： 必要電力

E_{cycle} ： 有効発電量

Q_E ： 入熱量

η_{cycle} ： 発電サイクル効率

ρ ： 作動媒体密度

h： 比エンタルピー

1, 2, 3, 4： サイクルポイント

[実施例 2]

50

< 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - メトキシエタン : H F E - 2 5 4 p c >
 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - メトキシプロパンの代わりに、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - メトキシエタンを用いた以外は、実施例 1 と同じ条件にて、ランキンサイクル性能（発電サイクル効率）について評価した。なお、図 7 および 8 において、実施例 2 における T s 線図および P - h 線図を示す。図 8 において、サイクルポイント 1、2、3、4 はランキンサイクル計算条件 1 を示す。また、サイクルポイント 1'、2'、3'、4' はランキンサイクル計算条件 2 を示す。

【 0 1 5 4 】

[実施例 3]

< トランス - 1 - メトキシ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン : H F E - 1 3 6 3 m z z (E) > 10

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンの代わりに、トランス - 1 - メトキシ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペンを用いた以外は、実施例 1 と同じ条件にて、ランキンサイクル性能（発電サイクル効率）について評価した。なお、図 9 および 10 において、実施例 3 における T s 線図および P - h 線図を示す。図 10 において、サイクルポイント 1、2、3、4 はランキンサイクル計算条件 1 を示す。また、サイクルポイント 1'、2'、3'、4' はランキンサイクル計算条件 2 を示す。

【 0 1 5 5 】

[実施例 4]

< ヘプタフルオロ - 1 - メトキシプロパン : H F E - 3 4 7 m c c > 20

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンの代わりに、ヘプタフルオロ - 1 - メトキシプロパンを用いた以外は、実施例 1 と同じ条件にて、ランキンサイクル性能（発電サイクル効率）について評価した。なお、図 11 および 12 において、実施例 4 における T s 線図および P - h 線図を示す。図 12 において、サイクルポイント 1、2、3、4 はランキンサイクル計算条件 1 を示す。また、サイクルポイント 1'、2'、3'、4' はランキンサイクル計算条件 2 を示す。

【 0 1 5 6 】

[実施例 5]

< 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル : H F E - 3 3 8 m c f > 30

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンの代わりに、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテルを用いた以外は、実施例 1 と同じ条件にて、ランキンサイクル性能（発電サイクル効率）について評価した。なお、図 13 および 14 において、実施例 5 における T s 線図および P - h 線図を示す。図 12 において、サイクルポイント 1、2、3、4 はランキンサイクル計算条件 1 を示す。また、サイクルポイント 1'、2'、3'、4' はランキンサイクル計算条件 2 を示す。

【 0 1 5 7 】

[比較例 1]

< 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン : H F C - 1 3 4 a > 40

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンの代わりに、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタンを用いた以外は、実施例 1 と同じ条件にて、ランキンサイクル性能（発電サイクル効率）について評価した。なお、図 13 および 14 において、比較例 1 における T s 線図および P - h 線図を示す。図 15 において、サイクルポイント 1、2、3、4 はランキンサイクル計算条件 1 を示す。

【 0 1 5 8 】

[比較例 2]

< 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン : H F C - 2 4 5 f a >

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンの代わりに、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンを用いた以外は、実施例 2 と同じ条件にて、ラン 50

キンサイクル性能（発電サイクル効率）について評価した。なお、図 15 および 16 において、比較例 2 における T s 線図および P - h 線図を示す。図において、サイクルポイント 1'、2'、3'、4' はランキンサイクル計算条件 2 を示す。

【0159】

実施例 1 及び比較例 1、2 のランキンサイクル性能（発電サイクル効率）の算出結果を比較したものを、条件 1 及び 2 について、それぞれ表 4 及び 5 に示す。

【表 4】

ランキンサイクル計算条件 1：蒸発温度 77℃、凝縮温度 42℃			
作動媒体	相対サイクル効率	膨張機出口温度 [℃]	膨張機出口湿り度 [-]
134a (比較例 1)	1.00	42.0	0.02
356mmz	1.00	59.9	—
254pc	1.03	55.9	—
1363mzz (E)	1.05	55.7	—
347mcc	0.97	61.1	—
338mcf	0.95	61.2	—

【表 5】

ランキンサイクル計算条件 2：蒸発温度 120℃、凝縮温度 42℃			
作動媒体	相対サイクル効率	膨張機出口温度 [℃]	膨張機出口湿り度 [-]
245fa (比較例 1)	1.00	62.1	—
356mmz	1.01	82.3	—
254pc	1.06	73.6	—
1363mzz (E)	1.10	75.3	—
347mcc	0.95	83.4	—
338mcf	0.91	82.3	—

【0160】

表 4 の実施例 1～5 及び比較例 1 のサイクル効率より、本発明の作動媒体は、現在使用されている HFC - 134a よりも、大きなサイクル効率を有し、ランキンサイクル用作動媒体として優位である。サイクル効率は、蒸発条件と凝縮条件の間の温度差が大きい方が増大する。

【0161】

表 5 の実施例 1～4 及び比較例 2 のサイクル効率より、本発明の作動媒体は、現在使用されている HFC - 245fa よりも、大きなサイクル効率を有し、ランキンサイクル用作動媒体として優位である。サイクル効率は、蒸発条件と凝縮条件の間の温度差が大きい方が増大する。

【0162】

表 4 及び 5 の結果より、1.00 以下の比較的低温の熱源を利用する場合、また、135 程度の熱源を利用する場合、トランス - 1 - メトキシ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペンが特に有効であることを示す。凝縮温度は通常工場等で使用される冷却水温度より

もやや高めの 32 とし、蒸発温度は中低温排熱を想定し 88 及び 135 の熱源をおいた。

【0163】

また、本発明の作動媒体は、現在使用されている 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン (HFC - 134a) または 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (HFC - 245fa) に比べ、いずれも臨界温度が同等以上であり、T-s 線図 (図 5、7、9 および 11) に示すように、良好な熱物性を有する。等エントロピー変化を仮定すれば、1 サイクル間に受ける熱量は T-s 線図でサイクルが囲む面積であるため、臨界温度が高い方が有利である。

【0164】

また、条件 1 のランキンサイクルにおいて、現在使用されている 1, 1, 1, 2 - テトラフルオロプロパン (HFC - 134a) は膨張機出口において、蒸気の一部が凝縮するため、湿り度を有する。一方、本発明の作動媒体は、膨張機出口において、いずれも過熱蒸気である。膨張機材質の腐食等を考慮すると、膨張機出口における作動媒体は過熱蒸気であることが好ましいため、この点からも本発明の作動媒体が有利である。

【産業上の利用可能性】

【0165】

本発明の作動媒体は、不燃性かつ環境への負荷が小さく、熱サイクル特性に優れているので、有機ランキンサイクルシステム等の発電システムに好適に使用することができる。そのため、優れた発電効率によって、消費電力の低減に大きく寄与することが可能となる。また、利用可能な高温熱源温度により、本発明の作動媒体からより適切な作動媒体を選択することにより、これまで十分利用されてこなかった低温から中低温域の工場廃熱等の利用に用いることができることが分かる。

【0166】

[実施例 6]

< 2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン : HFE - 356 mmz >

成績係数 (COP) は、一般に認められている作動媒体性能の尺度であり、作動媒体の蒸発または凝縮を含む特定の加熱または冷却のサイクルにおける作動媒体の相対的な熱力学的効率を表すのに特に有益である。蒸気を圧縮する際に圧縮機によって加えられた仕事量に対する蒸発器において作動媒体が被冷却媒体から受け入れる熱量の比率を COP_R で表す。一方、蒸気を圧縮する際に圧縮機によって加えられた仕事量に対する凝縮器において作動媒体が被加熱媒体へ放出する熱量の比率を COP_H で表す。

【0167】

作動媒体の体積能力は、圧縮機の単位吸込み体積当たりの作動媒体が与える冷却または加熱の量を表す。すなわち、特定の圧縮機に対して、作動媒体の体積能力が大きいほど、その作動媒体はより大きな熱量を吸熱または放熱することができる。

【0168】

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンを作動媒体として用いたヒートポンプサイクルの性能評価において、表 6 ~ 表 8 に示す条件で成績係数を算出した。また、評価条件としては、条件 3 : 蒸発温度 25 、凝縮温度 85 条件 4 : 蒸発温度 70 、凝縮温度 130 、及び条件 5 : 蒸発温度 2 、凝縮温度 40 の 3 つの条件とした。作動媒体の物性値は、米国国立標準技術研究所 (NIST) の REFPROP ver. 8.0 を用いるか、または物性推算法により求めた。

【0169】

以下に、ヒートポンプサイクル計算条件を示す、表 6 ~ 表 7 について示す。

【表 6】

ヒートポンプサイクル計算条件 3		
蒸発温度	T_E	25[°C]
凝縮温度	T_C	85[°C]
過熱度	T_{sh}	20[°C]
過冷却度	T_{sub}	10[°C]

10

【表 7】

ヒートポンプサイクル計算条件 4		
蒸発温度	T_E	70[°C]
凝縮温度	T_C	130[°C]
過熱度	T_{sh}	20[°C]
過冷却度	T_{sub}	10[°C]

【表 8】

ヒートポンプサイクル計算条件 5		
蒸発温度	T_E	2[°C]
凝縮温度	T_C	40[°C]
過熱度	T_{sh}	10[°C]
過冷却度	T_{sub}	5[°C]

20

【0170】

30

ヒートポンプサイクル条件 3 は、凝縮器において熱源水との熱交換による温水生成を想定している。

【0171】

ヒートポンプサイクル条件 4 は、凝縮器において熱源水との熱交換による蒸気生成を想定している。

【0172】

ヒートポンプサイクル条件 5 は、蒸発器において熱源水との熱交換による冷水生成を想定している。

【0173】

なお、ヒートポンプサイクル性能 (COP) を算出するにあたり、次の項目を仮定した。

40

【0174】

(A) 圧縮機の圧縮過程は等エントロピー圧縮とする。

【0175】

(B) 膨張弁における絞り膨張過程は等エンタルピー膨張とする。

【0176】

(C) 配管および熱交換器における熱損失、圧力損失は無視。

【0177】

(D) 圧縮機効率 η_c を 0.7 とする。

【0178】

50

以下に、ヒートポンプサイクル性能（COP）を算出する式について詳細に説明する。
蒸発器への入熱量 Q_E は、

【数 9】

$$Q_E = G \cdot (h_1 - h_4) \cdots \cdots (9)$$

【0179】

であり、凝縮器における放熱量 Q_C は、

【数 10】

10

$$Q_C = G \cdot (h_2 - h_3) \cdots \cdots (10)$$

【0180】

となる。

【0181】

ただし、等エントロピー圧縮後の圧縮機出口における作動媒体エンタルピーを h_{2th} で表したとき、圧縮機効率を加味したときの圧縮機出口における作動媒体エンタルピー h_2 は、

20

【数 11】

$$h_2 = h_1 + (h_{2th} - h_1) / \eta_c \cdots \cdots (11)$$

【0182】

となる。

【0183】

作動媒体蒸気を圧縮する際に圧縮機によって加えられた仕事量 W は、

【数 12】

30

$$W = G \cdot (h_2 - h_1) \cdots \cdots (12)$$

【0184】

となる。

【0185】

ヒートポンプサイクル冷却性能（COP_R）およびヒートポンプサイクル加熱性能（COP_H）は、

【数 13】

40

$$COP_R = Q_E / W = (h_1 - h_4) / (h_2 - h_1) \cdots \cdots (13)$$

【数 14】

$$COP_H = Q_C / W = (h_2 - h_3) / (h_2 - h_1) \cdots \cdots (14)$$

【0186】

となる。

【0187】

なお、上記（9）～（14）において、各種記号は以下を意味する。

50

【 0 1 8 8 】

G: 作動媒体循環量

W: 圧縮仕事

 Q_E : 入熱量 Q_C : 放熱量 COP_R : 成績係数 (冷却) COP_H : 成績係数 (加熱)

h: 比エンタルピー

1, 2, 3, 4: サイクルポイント

 2_{th} : 等エントロピー圧縮後のサイクルポイント

10

図 19 において、実施例 6 における P - h 線図を示す。図 19 において、サイクルポイント 1、2、3、4 はヒートポンプサイクル計算条件 3 を示す。また、サイクルポイント 1'、2'、3'、4' はヒートポンプサイクル計算条件 4 を示し、サイクルポイント 1''、2''、3''、4'' はヒートポンプサイクル計算条件 5 を示す。

【 0 1 8 9 】

[実施例 7]

< 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - メトキシエタン: HFE - 254 pc >

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンの代わりに、シス - 1, 1, 1, 3 - テトラフルオロ - 2 - ブテンを用いた以外は、実施例 6 と同じ条件にて、ヒートポンプサイクル性能 (COP) について評価した。なお、図 20 において、実施例 7 における P - h 線図を示す。図 20 において、サイクルポイント 1、2、3、4 はヒートポンプサイクル計算条件 3 を示す。また、サイクルポイント 1'、2'、3'、4' はヒートポンプサイクル計算条件 4 を示し、サイクルポイント 1''、2''、3''、4'' はヒートポンプサイクル計算条件 5 を示す。

20

【 0 1 9 0 】

[実施例 8]

< トランス - 1 - メトキシ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペン: HFE - 1363 mzz (E) >

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンの代わりに、2, 4, 4 - テトラフルオロ - 1 - ブテンを用いた以外は、実施例 6 と同じ条件にて、ヒートポンプサイクル性能 (COP) について評価した。なお、図 21 において、実施例 8 における P - h 線図を示す。図 21 において、サイクルポイント 1、2、3、4 はヒートポンプサイクル計算条件 3 を示す。また、サイクルポイント 1'、2'、3'、4' はヒートポンプサイクル計算条件 4 を示し、サイクルポイント 1''、2''、3''、4'' はヒートポンプサイクル計算条件 5 を示す。

30

【 0 1 9 1 】

[実施例 9]

< ヘプタフルオロ - 1 - メトキシプロパン: HFE - 347 mccc >

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンの代わりに、トランス - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテンを用いた以外は、実施例 6 と同じ条件にて、ヒートポンプサイクル性能 (COP) について評価した。なお、図 22 において、実施例 9 における P - h 線図を示す。図 22 において、サイクルポイント 1、2、3、4 はヒートポンプサイクル計算条件 3 を示す。また、サイクルポイント 1'、2'、3'、4' はヒートポンプサイクル計算条件 4 を示し、サイクルポイント 1''、2''、3''、4'' はヒートポンプサイクル計算条件 5 を示す。

40

【 0 1 9 2 】

[実施例 10]

< 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルトリフルオロメチルエーテル: HFE - 338 mcf >

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンの代わりに、トラン

50

ス - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテンを用いた以外は、実施例 6 と同じ条件にて、ヒートポンプサイクル性能 (COP) について評価した。なお、図 20 において、実施例 10 における P - h 線図を示す。図 23 において、サイクルポイント 1、2、3、4 はヒートポンプサイクル計算条件 3 を示す。また、サイクルポイント 1'、2'、3'、4' はヒートポンプサイクル計算条件 4 を示し、サイクルポイント 1''、2''、3''、4'' はヒートポンプサイクル計算条件 5 を示す。

【0193】

[比較例 3]

< 1 , 1 , 1 , 2 - テトラフルオロエタン : HFC - 134a >

本発明の作動媒体の代わりに、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタンを用いた以外は、実施例 5 と同じ条件にて、ヒートポンプサイクル性能 (COP) について評価した。なお、図 24 において、比較例 3 における P - h 線図を示す。図 24 において、サイクルポイント 1、2、3、4 はヒートポンプサイクル計算条件 3 を示す。また、サイクルポイント 1'、2'、3'、4' はヒートポンプサイクル計算条件 4 を示し、サイクルポイント 1''、2''、3''、4'' はヒートポンプサイクル計算条件 5 を示す。

【0194】

[比較例 4]

< 1 , 1 , 1 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパン : HFC - 245fa >

本発明の作動媒体の代わりに、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンを用いた以外は、実施例 3 と同じ条件にて、蒸気圧縮サイクル性能 (COP) について評価した。なお、図 22 において、比較例 4 における T s 線図および P - h 線図を示す。図 25 において、サイクルポイント 1、2、3、4 はヒートポンプサイクル計算条件 3 を示す。また、サイクルポイント 1'、2'、3'、4' はヒートポンプサイクル計算条件 4 を示し、サイクルポイント 1''、2''、3''、4'' はヒートポンプサイクル計算条件 5 を示す。

【0195】

実施例 6 ~ 10 及び比較例 3 または 4 のヒートポンプサイクル性能 (COP) の算出結果を比較したものを、条件 3、4 及び 5 について、それぞれ表 9、10 及び 11 に示す。

【表 9】

蒸気圧縮サイクル計算条件 3 : 蒸発温度 25℃、凝縮温度 85℃			
作動媒体	相対 COP	相対体積能力	圧縮機出口温度 [℃]
134a (比較例 3)	1.00	1.00	119
356mmz	1.12	0.09	94
254pc	1.15	0.14	105
1363mzz (E)	1.17	0.06	109
347mc	1.08	0.14	89
338mcf	1.06	0.19	87

【表 10】

蒸気圧縮サイクル計算条件 4 : 蒸発温度 70℃、凝縮温度 130℃			
作動媒体	相対COP	相対体積能力	圧縮機出口温度 [℃]
245fa (比較例 4)	1.00	1.00	146
356mmz	1.04	0.38	132
254pc	1.08	0.55	142
1363mzz (E)	1.13	0.29	142
347mcc	0.96	0.50	130
338mcf	0.91	0.62	131

10

【表 11】

蒸気圧縮サイクル計算条件 5 : 蒸発温度 2℃、凝縮温度 40℃			
作動媒体	相対COP	相対体積能力	圧縮機出口温度 [℃]
134a (比較例 3)	1.00	1.00	64
356mmz	1.05	0.06	50
254pc	1.06	0.10	58
1363mzz (E)	1.07	0.04	62
347mcc	1.02	0.11	45
338mcf	1.01	0.15	43

20

【0196】

表 9 ~ 11 の実施例 6 ~ 10 及び比較例 3 または 4 の相対 COP より、本発明の作動媒体は、現在使用されている HFC - 134a または HFC - 245fa よりも、大きな成績係数を有し、蒸気圧縮サイクル用作動媒体として優位である。

【0197】

表 9 ~ 11 の実施例 6 ~ 10 及び比較例 3 または 4 の圧縮機出口温度より、本発明の作動媒体は、現在使用されている HFC - 134a または HFC - 245fa よりも、圧縮機出口温度が低く、ヒートポンプサイクル装置の保守性の観点からも優位である。

【0198】

また、本発明の作動媒体は、現在使用されている HFC - 134a または HFC - 245fa に比べ、いずれも臨界温度が同等またはそれより高く、Ts 線図 (図 5、図 7、図 9、図 11、図 13) に示すように、良好な熱物性を有する。

40

【0199】

本発明の作動媒体は、不燃性かつ環境への負荷が小さく、熱サイクル特性に優れているので、ヒートポンプサイクルシステム等の加熱または冷却システムに好適に使用することができる。そのため、優れた成績係数によって、消費電力の低減に大きく寄与することが可能となる。また、本発明の作動媒体を用いたヒートポンプサイクルによって、これまで十分利用されてこなかった中低温域の温水を加熱することにより、高品位の温水または水蒸気として利用することができることが分かる。

【0200】

50

【実施例 1 1】

外径 16 mm、肉厚 1.0 mm、長さ 800 mm のパイプ状の SUS 316 製コンテナによって形成された沸騰冷却器のコンテナ内に 2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンを作動媒体として 30 mL 封入した。

【0201】

図 26 に示すように、沸騰冷却器 300 の一端側の略半部にシースヒーター 19 を巻回し、均温化を図るために断熱材 23 で覆って蒸発部 27 とした。また、沸騰冷却器 300 の他端側の略半部に、シースヒーター 19 と沸騰冷却器 300 の長さ方向に間隔をおくように水冷ジャケット 21 を装着して凝縮部 28 とした。沸騰冷却器 300 における蒸発部 27 と凝縮部 28 の間の部分が断熱部である。

10

【0202】

蒸発部 27 と凝縮部 28 には、それぞれ蒸発部温度計 20 と凝縮部温度計 22 を設置して温度を測定した。沸騰冷却器 300 内の圧力を測定するために圧力計 26 を設置した。また、蒸発部 27 への入力熱量をスライダックより制御した。

【0203】

図 26 に示すように、蒸発部 27 が下方、凝縮部 28 が上方とし、沸騰冷却器 300 を鉛直に設置し、シースヒーターにより沸騰冷却器 300 の蒸発部 27 を加熱しながら、水冷ジャケット 21 内に冷却水（入口温度 = 25℃、供給速度 = 8.5 g / sec）を供給、循環させて凝縮部 40 を冷却した。シースヒーターによる入力熱量（W）を種々変更し、入力熱量（W）と沸騰冷却器 300 内での作動液熱抵抗（℃ / W）との関係を求めた。入力熱量が 0 W ~ 300 W の範囲において、対応する作動媒体の温度は、およそ 20 ~ 70℃ である。

20

【0204】

熱抵抗（℃ / W）は、ある 2 点間の温度差を伝熱量で除したものと定義される。熱抵抗は、ある 2 点間における熱の伝わりにくさを表す指標であるため、ある作動媒体を封入した沸騰冷却器の熱抵抗値を比較した場合、熱抵抗値がより小さい方が、冷却性能の観点から、より性能が優れているといえる。

【0205】

沸騰冷却器全体の熱抵抗 R_T は、蒸発部熱抵抗 R_E 、作動媒体熱抵抗 R_{WF} 、凝縮部熱抵抗 R_C の総和で表すことができる。シースヒーターによる入力熱量（W）を種々変更し、入力熱量（W）と沸騰冷却器内での作動圧力との関係を求めた。入力熱量が 300 W のときの相対熱抵抗値、蒸発部における作動媒体温度及び作動圧力を表 12 に示す。

30

【数 15】

$$R_T = R_E + R_{WF} + R_C \cdots \cdots (15)$$

【0206】

蒸発部熱抵抗 R_E は、蒸発部外壁温度と、蒸発部中心部における作動媒体内部温度との差をシースヒーターの入力熱量で除することにより求めた。また、作動媒体熱抵抗 R_{WF} は、蒸発部中心部における作動媒体内部温度と、凝縮部中心部における作動媒体内部温度との差をシースヒーターの入力熱量で除することにより求めた。また、凝縮熱抵抗 R_C は、凝縮部中心部における作動媒体内部温度と、凝縮部ジャケット中心部における水の温度との差をシースヒーターの入力熱量で除することにより求めた。

40

【0207】

シースヒーターによる入力熱量（W）を種々変更し、入力熱量（W）と沸騰冷却器内での作動圧力との関係を求めた。その結果を図に示す。

【0208】

【実施例 1 2】

作動媒体を、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチ

50

ルエーテルとする以外は、実施例 11 と同じ条件とした。

【0209】

[比較例 5]

作動媒体を、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタンとする以外は、実施例 11 と同じ条件とした。

【表 12】

作動媒体	相対熱抵抗値	作動媒体温度 [℃]	作動圧力 [MPa]
134a (比較例5)	1.00	69	2.12
356mmz	0.80	68	0.17
347pcf	0.91	67	0.15

10

【0210】

表 12 に示す結果から、本発明の作動媒体は、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタンと比較して、沸騰冷却器システムとしての熱抵抗値 R_T が約 10 ~ 20 % 低下しており、沸騰冷却器の作動媒体として、熱伝達が効率的に行われていることがわかる。

【0211】

表 12 に示す結果から、本発明の作動媒体は、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタンと比較して、作動圧力が約 90 % 低下しており、より低い作動圧力で冷却できることを示している。沸騰冷却器を構成する材料の耐圧性能は、作動媒体の作動圧力以上とする必要があるため、より低い圧力で冷却することは、装置製作の経済性の観点からも好ましい結果といえる。

20

【0212】

[実施例 13]

2 - メトキシ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンを用いて熱安定性試験を行

JIS - K - 2211「冷凍機油」のシールドチューブテストに準拠して、作動媒体 1.0 g と金属片（鉄、銅、アルミニウムの各線）をガラス試験管に封入し、175℃に加熱して2週間保持した。2週間後の作動媒体の外観、純度、酸分（F⁻イオン）を測定し、熱安定性の評価を行った。得られた結果を表 13 に示す。

30

【0213】

[実施例 14]

作動媒体を、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルエーテルとする以外は、実施例 11 と同じ条件とした。

【表 13】

	実施例 13	実施例 14
外観	無色透明	無色透明
純度	変化なし	変化なし
酸分 (ppm)	< 1	< 1

40

【0214】

50

いずれの作動媒体も、熱分解生成物は見られなかった。表 1 3 に示した結果から明らかのように、本発明の作動媒体は熱安定性に優れており、鉄、銅、アルミニウムとの相性に優れていることがわかる。

【 0 2 1 5 】

[実施例 1 5]

作動媒体 0 . 5 g と潤滑油 0 . 5 g をガラス製試験管に封入した。ガラス試験管ごと 0 まで冷却し、目視により、作動媒体と潤滑油との相溶性について、評価を行った。得られた結果を表 1 4 に示す。表 1 4 において、均一に相溶したときは、二層分離したときは×で評価した。

【 0 2 1 6 】

相溶性試験には、以下の 4 種類の作動媒体を使用した。

【 0 2 1 7 】

1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 1 - メトキシエタン (H F E - 2 5 4 p c) 、
2 - メトキシ - 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパン (H F E - 3 5 6 m m z) 、
1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエチル - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルエーテル (H F E - 3 4 7 p c - f) 、
トランス - 1 - メトキシ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロペン (H F E - 1 3 6 3 m z z (E))

相溶性試験には、以下の 4 種類の潤滑油を使用した。

【 0 2 1 8 】

鉱物油 (M O 1) : タービンオイル (J X 日鉱日石エネルギー製)
鉱物油 (M O 2) : スニソ 4 G S (日本サン石油製)
アルキルベンゼン油 (A B) : アトモス 6 8 N (J X 日鉱日石エネルギー製)
ポリアルキレングリコール油 (P A G) : S U N I C E P 5 6 (日本サン石油製)
ポリビニルエーテル油 (P V E) : ダフニーハーメチックオイル F V C 6 8 D (出光興産製)
ポリオールエステル油 (P O E) : Z e - G L E S R B 6 8 (J X 日鉱日石エネルギー製)

【 表 1 4 】

作動媒体	0℃における相溶性					
	M O 1	M O 2	A B	P A G	P V E	P O E
2 5 4 p c	×	×	×	○	○	○
3 5 6 m m z	×	×	×	○	○	○
3 4 7 p c - f	×	×	×	○	○	○
1 3 6 3 m z z (E)	×	×	×	○	○	○

【 0 2 1 9 】

いずれの作動媒体も、合成油である P A G、P V E 及び P O E に対して、良好な相溶性を有した。表 1 4 の結果から、本発明の作動媒体は、ハイドロフルオロカーボン用に開発された既存の潤滑剤を適用可能であることがわかる。

【図 1】

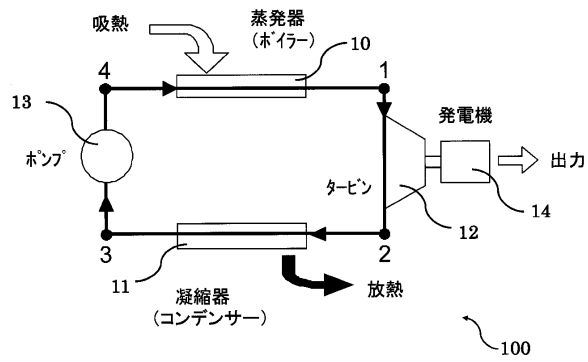


図1. ランキンサイクルシステム

【図 2】

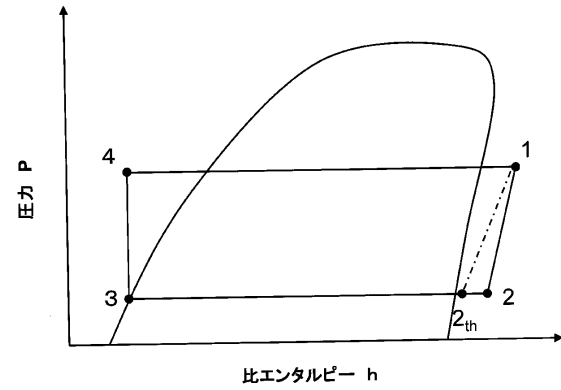


図2. ランキンサイクル P-h線図

【図 3】

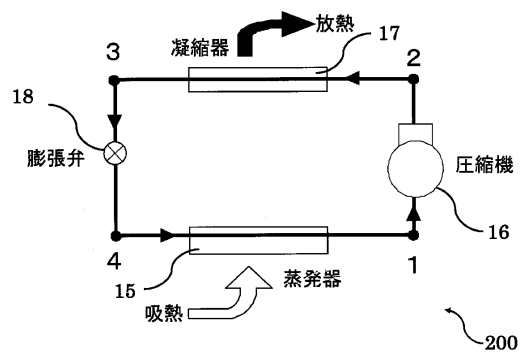


図3. 蒸気圧縮サイクルシステム

【図 4】

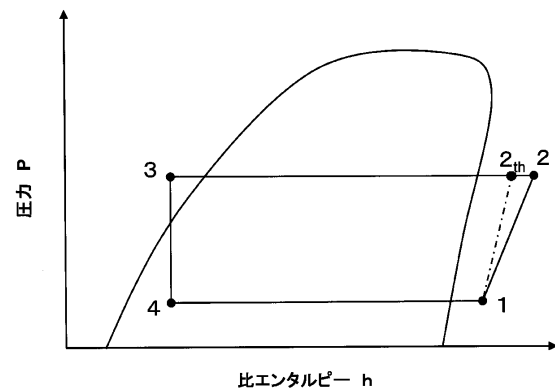


図4. ヒートポンプサイクル P-h線図

【图 5】

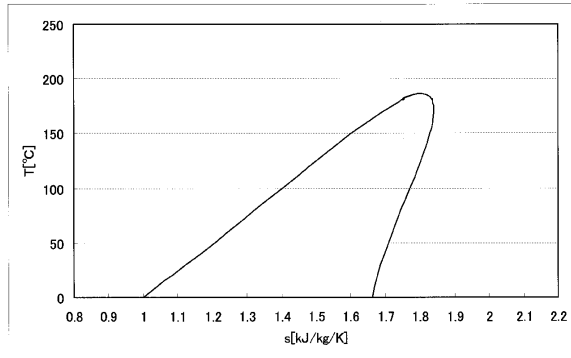


图5. 实施例1-356mmz

【图 7】

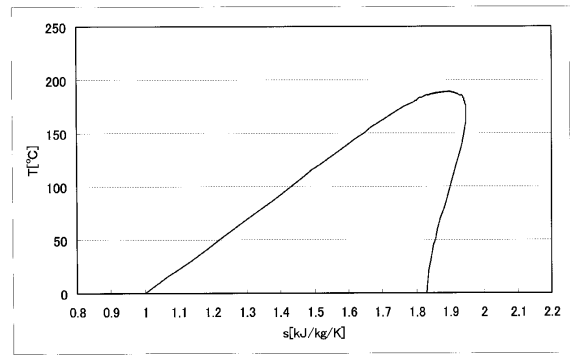


图7. 实施例2-254pc

【图 6】

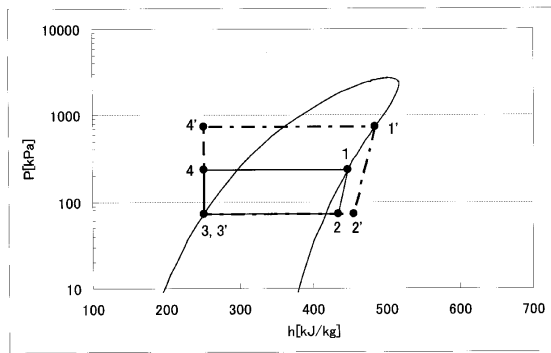


图6. 实施例1-356mmz

【图 8】

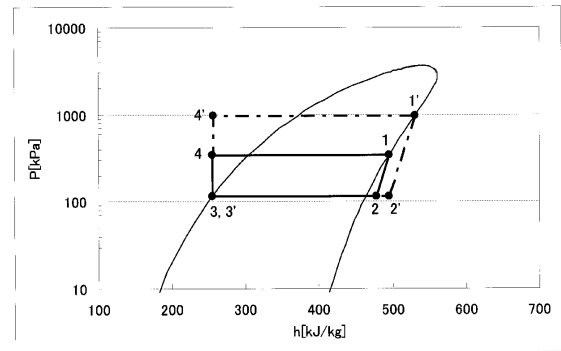


图8. 实施例2-254pc

【图 9】

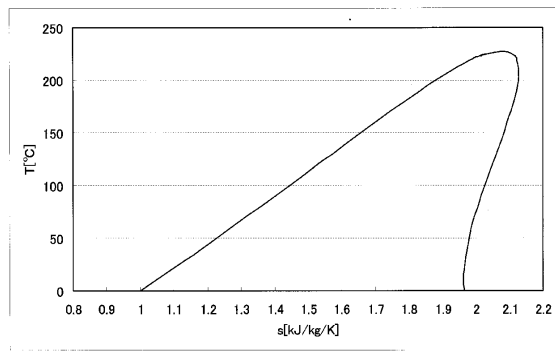


图9. 实施例3-1363mzz(E)

【图 11】

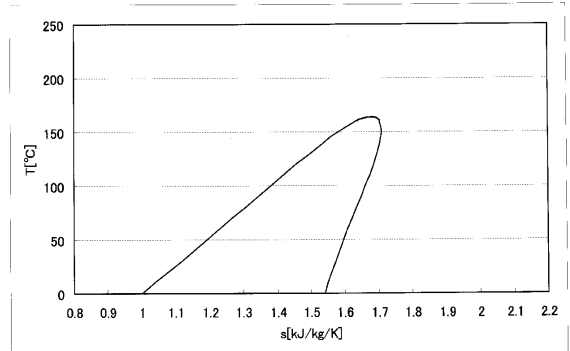


图11. 实施例4-347mcc

【图 10】

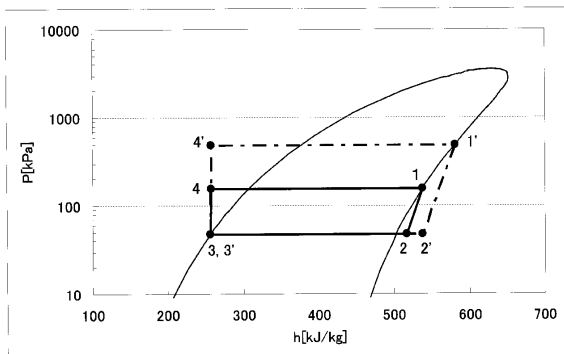


图10. 实施例3-1363mzz(E)

【图 12】

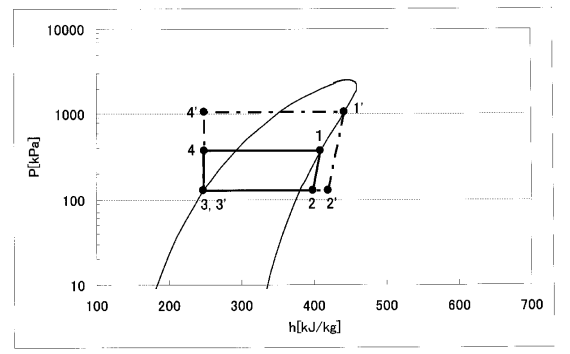


图12. 实施例4-347mcc

【図13】

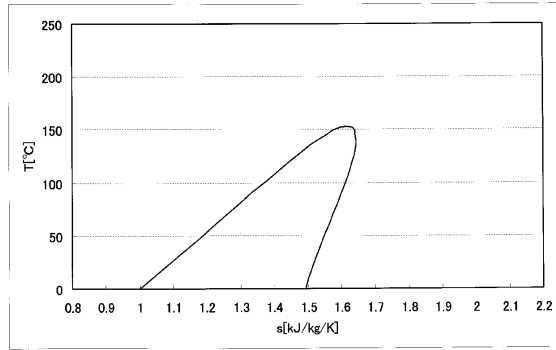


図13. 実施例5-338mcf

【図15】

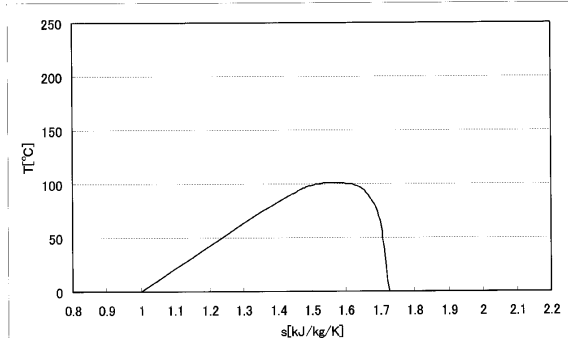


図15. 比較例1-134a

【図14】

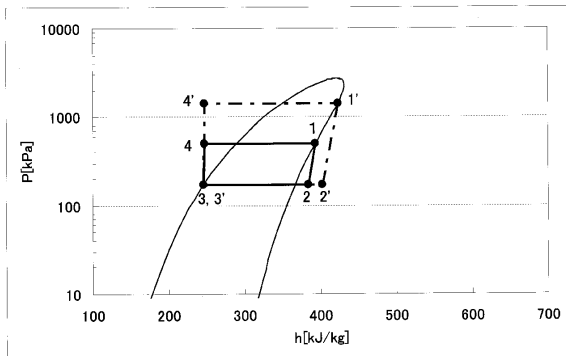


図14. 実施例5-338mcf

【図16】

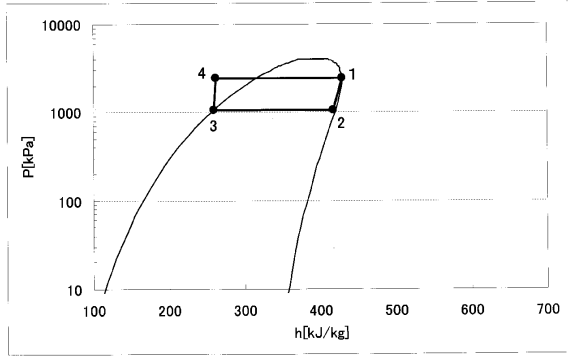


図16. 比較例1-134a

【図17】

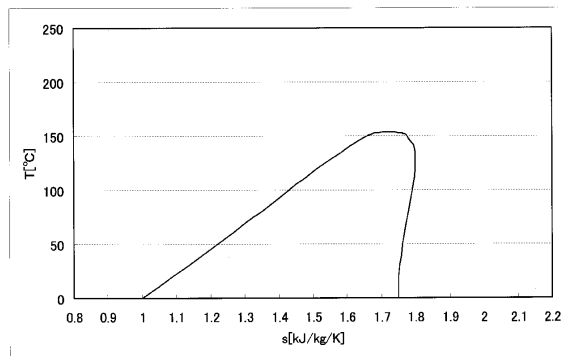


図17. 比較例2-245fa

【図19】

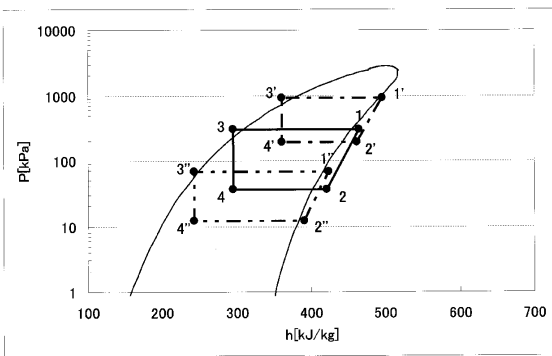


図19. 実施例6-356mmz

【図18】

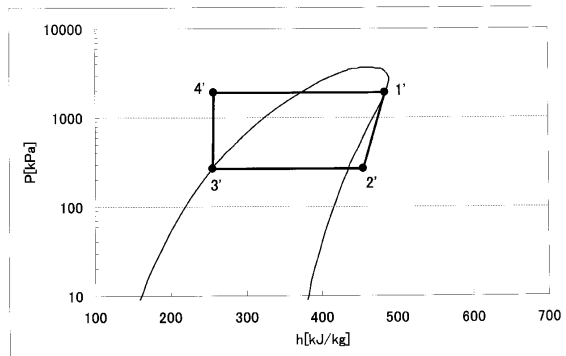


図18. 比較例2-245fa

【図20】

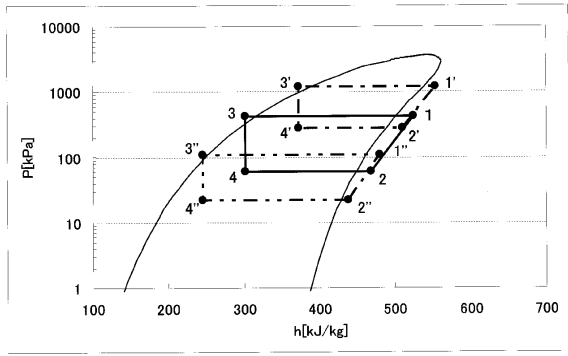


図20. 実施例7-254pc

【図 2 1】

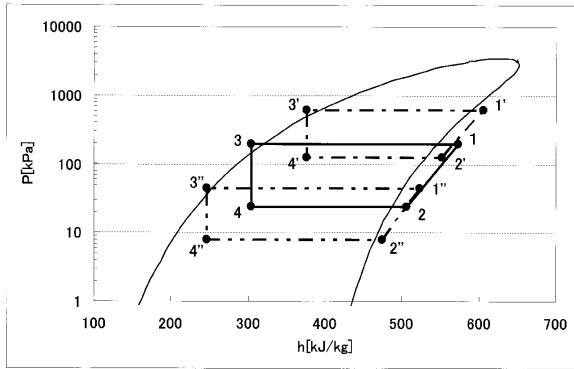


図21. 実施例8-1363mzz(E)

【図 2 3】

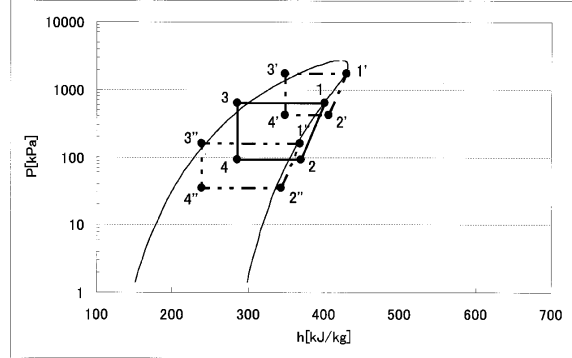


図23. 実施例10-338mcf

【図 2 2】

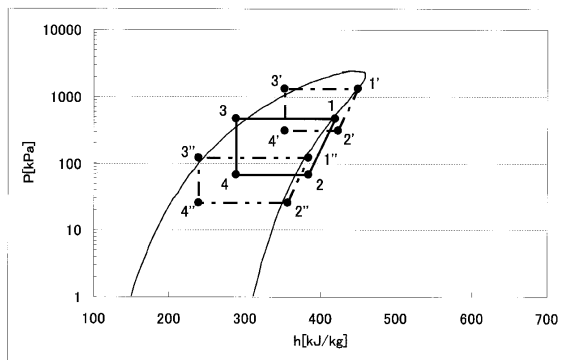


図22. 実施例9-347mcc

【図 2 4】

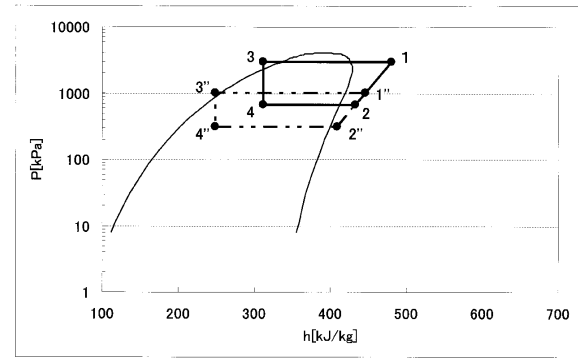


図24. 比較例3-134a

【図 2 5】

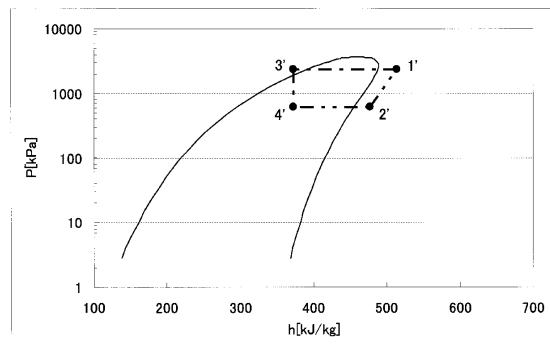


図25. 比較例4-245fa

【図 2 6】

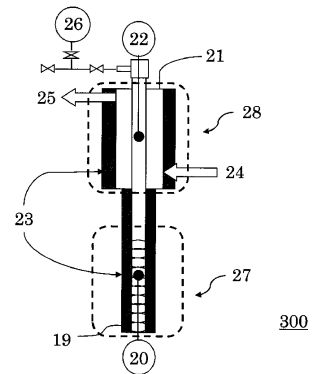


図26. 実施例11～12および比較例5の実験装置図

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 1 0 M 107/24	(2006.01)	C 1 0 M 105/32
C 1 0 M 107/34	(2006.01)	C 1 0 M 107/24
C 1 0 N 40/30	(2006.01)	C 1 0 M 107/34
		C 1 0 N 40:30

審査官 菅野 芳男

(56)参考文献 特表2007-517972(JP,A)
 特表2007-517977(JP,A)
 特表平07-507342(JP,A)
 特表2008-531836(JP,A)
 特表2010-531970(JP,A)
 特表2008-506819(JP,A)
 特開2010-090285(JP,A)
 特開昭61-014282(JP,A)
 特開昭60-104174(JP,A)
 特開2013-100805(JP,A)
 特開2013-221137(JP,A)
 特表平10-506926(JP,A)
 特表2008-539312(JP,A)
 特表2007-517974(JP,A)
 特表2008-500436(JP,A)
 特表2008-531975(JP,A)
 特開2013-249326(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 5 / 0 4
 C 1 0 M 1 0 1 / 0 2
 C 1 0 M 1 0 5 / 0 4
 C 1 0 M 1 0 5 / 0 6
 C 1 0 M 1 0 5 / 3 2
 C 1 0 M 1 0 7 / 2 4
 C 1 0 M 1 0 7 / 3 4
 C 1 0 N 4 0 / 3 0