

(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 1
C 09 K 5/04	(2006.01) C 09 K 5/04 E
C 10 M 101/02	(2006.01) C 09 K 5/04 F
C 10 M 105/06	(2006.01) C 10 M 101/02
C 10 M 105/04	(2006.01) C 10 M 105/06
C 10 M 105/32	(2006.01) C 10 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)
(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)
(43) 公開日	平成26年1月16日 (2014.1.16)
審査請求日	平成27年3月20日 (2015.3.20)

(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
(74) 代理人	100152593 弁理士 楊井 清志
(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
(72) 発明者	岡本 覚 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-トリフルオロプロパ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-トリフルオロプロパンのみからなる、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（P O E）、ポリアルキレングリコール類（P A G）およびポリビニルエーテル類（P V E）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（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（P O E）、ポリアルキレングリコール類（P A G）およびポリビニルエーテル類（P V E）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（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（P O E）、ポリアルキレングリコール類（P A G）およびポリビニルエーテル類（P V E）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

【0001】

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】**【0002】**

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がたい。

【0003】

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。

【0004】

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(例えは、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。

【0005】

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。

【0006】

例えは、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-1,1,3,5,5-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。

【0007】

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。

【0008】

また、特許文献6には、1-クロロ-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。

【0009】

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うちの一つである。

【0010】

10

20

30

40

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パン（HFO）とポリアルキレンジコール（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パンまたは1,3,3,3-テトラフルオロプロパンなどのテトラフルオロプロパ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パンを含有する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パンまたは1,3,3,3-テトラフルオロプロパンなどのテトラフルオロプロパ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パンを含有する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。

10

20

【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

30

【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。

40

【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（HFC-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。

50

【0025】

特許文献7～10において、低GWP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。

【0026】

特許文献11において、低GWP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-49と非常に低く、引火性が強い。また、特許文献12において、HFC-134aとHFE-347pc-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、GWP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

【0027】

特許文献13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。

【0028】

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】

【0029】

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。

【0030】

[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、

30

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-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、

40

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-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、

ペント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、

ペントフルオロエチル-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、

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 - 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 - ヘプタフルオロ - 2 - (フルオロメトキシメチル) - ブ
 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。
 10
 20
 30

【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、
 デ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。
 40

【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
 50

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, 3 - テトラフルオロプロペソ (HFO-1234ze(E))

、

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

トランス-1-クロロ-3, 3, 3, 3 - トリフルオロプロペソ (HCF0-1233zd(E))、シス-1-クロロ-3, 3, 3, 3 - トリフルオロプロペソ (HCF0-1233zd(Z))、

2-クロロ-3, 3, 3 - トリフルオロプロペソ (HCF0-1233xf)

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, 3 - トリフルオロプロペソ、

シス-1-ブロモ-3, 3, 3, 3 - トリフルオロプロペソ、

2-ブロモ-3, 3, 3, 3 - トリフルオロプロペソ、

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

シス-2-ブロモ-1, 3, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペソ

トランス-1-クロロ-ペンタフルオロプロペソ、

シス-1-クロロ-ペンタフルオロプロペソ、

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

シス-1-クロロ-1, 3, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペソ、

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

シス-1-クロロ-2, 3, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペソ、

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

シス-2-クロロ-1, 3, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペソ

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, 3 - トリフルオロ-2-メチルプロペソ、

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

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-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-フルオロプロペソ、

3-クロロ-2-フルオロプロペソ、

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。 10

【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。 20

【0038】
 [発明10]
 さらに、
 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル、
 1 - クロロ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル、
 1 - ブロモ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル、
 1 , 1 , 1 - トリフルオロ - 2 - ブチン、
 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 5 - ヘプタフルオロヘプチン、
 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。 30

【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 - 365mf)、
 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 - デカフルオロベンタン (HFC - 43 - 1
 0 - 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。 40

【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、
 50

熱伝達媒体。

【0041】

【発明13】

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。

【0042】

【発明14】

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 10
達媒体。

【0043】

【発明15】

さらに、水を10質量%以下含む、熱伝達媒体。

【0044】

【発明16】

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。

【0045】

【発明17】

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HFO-1234ze(Z)を1質量%～50質量%含む、熱伝達媒体。 20

【0046】

【発明18】

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HFO-1234ze(Z)を1質量%～50質量%含む、熱伝達媒体。

【0047】

【発明19】

オクタフルオロ-3-メトキシプロペンを50質量%～99質量%およびHFO-1234ze(Z)を1質量%～50質量%含む、熱伝達媒体。

【0048】

30

【発明20】

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を50質量%～99質量%およびHCFO-1233zd(E)を1質量%～50質量%含む、熱伝達媒体。

【0049】

【発明21】

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HCFO-1233zd(Z)を1質量%～50質量%含む、熱伝達媒体。

【0050】

【発明22】

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HCFO-1233zd(Z)を1質量%～50質量%含む、熱伝達媒体。 40

【0051】

【発明23】

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HCFO-1233zd(Z)を1質量%～50質量%含む、熱伝達媒体。

【0052】

【発明24】

さらに、潤滑剤を含む、熱伝達媒体。

【0053】

50

[発明 25]

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（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、熱伝達媒体。

【0054】

[発明 26]

さらに、安定剤を含む、熱伝達媒体。

【0055】

[発明 27]

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。

10

【0056】

[発明 28]

さらに、難燃剤を含む、熱伝達媒体。

【0057】

[発明 29]

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。

20

【0058】

[発明 30]

上述の熱伝達媒体を含有している熱伝達装置。

【0059】

[発明 31]

熱伝達装置における、熱伝達媒体の使用。

【0060】

[発明 32]

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。

30

【0061】

[発明 33]

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熱伝達装置。

【0062】

[発明 34]

冷却装置である、熱伝達装置。

【0063】

[発明 35]

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。

40

【0064】

[発明 36]

沸騰冷却システムである、熱伝達装置。

【0065】

[発明 37]

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。

【0066】

[発明 38]

50

加熱装置である、熱伝達装置。

【0067】

【発明39】

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。

【0068】

【発明40】

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。

【0069】

10

【発明41】

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。

【0070】

【発明42】

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。

【0071】

【発明43】

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-ジプロピル-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。

【発明の効果】

20

【0072】

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】

【0073】

【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12】本発明の実施例4におけるP-h線図である。

【図13】本発明の実施例5におけるT_s線図である。

【図14】本発明の実施例5におけるP-h線図である。

【図15】本発明の比較例1におけるT_s線図である。

【図16】本発明の比較例1におけるP-h線図である。

【図17】本発明の比較例2におけるT_s線図である。

【図18】本発明の比較例2におけるP-h線図である。

【図19】本発明の実施例6におけるP-h線図である。

【図20】本発明の実施例7におけるP-h線図である。

【図21】本発明の実施例8におけるP-h線図である。

10

【図22】本発明の実施例9におけるP-h線図である。

【図23】本発明の実施例10におけるP-h線図である。

【図24】本発明の比較例3におけるP-h線図である。

【図25】本発明の比較例4におけるP-h線図である。

【図26】実施例9, 10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】

【0074】

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。

20

【0075】

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、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 - ペンタフルオロプロピルエーテル、1, 1, 2, 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 - メトキシプロパン、トランス-1 - メトキシ-3, 3, 3 - トリフルオロプロパン、シス-1 - メトキシ-3, 3, 3 - トリフルオロプロパン、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 - 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 - 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 - 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 - T

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-ジメトキシシクロプロ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($\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OC}\text{H}_2\text{CF}_3$: 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($\text{CF}_3\text{CHFOCH}_3$: 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($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCHFCF}_3$: 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($\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCHF}_2$: 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($\text{CF}_2\text{ClCF}\text{OCF}_3$: 沸点40~41)、オクタフルオロ-3-メトキシプロペン($\text{CF}_2=\text{CF}\text{CF}_2\text{OCF}_3$: 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(*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(*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-メトキシシクロプロテン($\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_5\text{O}$: 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(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(HCFO-1233zd(E))、シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233zd(Z))、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HCFO-1233xf)、トランス-1-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロベン、シス-1-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロベン、2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロベン、トランス-2-ブロモ-1,3,3,3-テトラフルオロプロベン、シス-2-ブロモ-1,3,3,3-テトラフルオロプロベン、トランス-1-クロロ-ペンタフルオロプロベン、シス-1-クロロ-ペンタフルオロプロベン、トランス-1-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロベン、シス-1-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロベン、トランス-1-クロロ-2,3,3-テトラフルオロプロベン、シス-1-クロロ-2,3,3-テトラフルオロプロベン、トランス-2-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロベン、シス-2-クロロ-1,3,3,3-テトラフルオロプロベン、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-2-メチルプロベン、1-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)プロベン、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、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-2-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-フルオロプロベン、3-クロロ-2-フルオロプロベン、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロベン、2-クロロ-3-フルオロプロベン、トランス-1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロベン、シス-1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロベン、トランス-1,2-ジクロロ-テトラフルオロプロベン、シス-1,2-ジクロロ-テトラフルオロプロベン、1,1-ジクロロ-テトラフルオロプロベン、トランス-1-クロロ-ペンタフルオロプロベン、シス-1-クロロ-ペンタフルオロプロベン、3-クロロ-ペンタフルオロプロベン、トランス-1,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロベン、シス-1,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロベン、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-ヘプタフルオロベンチン、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ベン(trans-CF₃CH=CHF:沸点-19)、シス-1,3,3,3-テトラフルオロプロベン(cis-CF₃CH=CHF:沸点9)、トランス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロベン(trans-CF₃CH=CHCl:沸点19)、シス-1-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロベン(cis-CF₃CH=CHCl:沸点39)、2-クロロ-3,3,3-トリフルオロプロベン(CF₃CCl=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-CF₃CH=CHCF₃:沸点9)、シス-1,1,1,4,4,4-ヘキサフルオロ-2-ブテン(cis-CF₃CH=CHCF₃:沸点33)、トランス-1,1,1,3-テトラフルオロ-2-ブテン(trans-CF₃CH=CFCH₃:沸点17)、シス-1,1,1,3-テトラフルオロ-2-ブテン(cis-CF₃CH=CFCH₃:沸点49)、1,1,1,2,3,4,4-ヘプタフルオロ-1-ブテン(CHF₂CF₂CF=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)₂CFCH=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

$\text{F}_3\text{CH}_2\text{CF}=\text{CH}_2$: 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)₂ $\text{CH}=\text{CH}_2$: 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 (*trans* - $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHC}$ 1 : 沸点 60)、 シス - 1, 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペ (*cis* - $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHC}$ 1 : 沸点 53)、 1 - クロロ - ペンタフルオロプロペ ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCl}$ 1 : 沸点 8)、 2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペ ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$: 沸点 15)、 シス - 1 - クロロ - 2 - フルオロエチレン ($\text{CHF}=\text{CHCl}$ 1 : 沸点 15)、 1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ジフルオロエチレン ($\text{CCl}_2=\text{CF}_2$: 沸点 19)、 1 - クロロ - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペ ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCl}$ 1 : 沸点 19 ~ 20)、 1, 2 - ジクロロ - 1, 2 - ジフルオロエチレン ($\text{CFCl}=\text{CFCl}$ 1 : 沸点 21 ~ 22)、 2 - クロロヘプタフルオロ - 2 - プテン ($\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CFClF}_3$: 沸点 32)、 シス - 2 - クロロ - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - プテン (*cis* - $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHClF}_3$: 沸点 34.5 ~ 35.5)、 1, 1 - ジクロロ - 2 - フルオロエチレン ($\text{CCl}_2=\text{CHF}$: 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 - プテン (*trans* - $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHClF}_3$: 沸点 41 ~ 42)、 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 ((CF_3)₂ $\text{C}=\text{CHCl}$ 1 : 沸点 43 ~ 54)、 1 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - メチルプロペ ($\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCl}$ 1 : 沸点 46)、 1, 1, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロペ、 1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - プテン、 2 - (トリフルオロメチル) プロペ、 トランス - 1, 1, 1, 3 - テトラフルオロ - 2 - プテン、 2, 4, 4, 4 - テトラフルオロ - 1 - プテン、 3, 3, 4, 4, 4 - ペンタフルオロ - 1 - プテン、 トランス - 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - プテン、 1, 1, 1, 2, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 2 - プテ
 ン、 1, 1, 2, 3, 3, 4, 4 - ヘプタフルオロ - 1 - プテン、 オクタフルオロ - 2 - プテン、 トランス - 2H, 3H - オクタフルオロ - 2 - ペンテン、 シス - 2H, 3H - 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 - プテン、 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 - プテン、 2H - ノナフルオロ - 2 - ペンテン、 デカフルオロ - 3 - メチル - 1 - プテン、 1H, 1H, 2H - 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、 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、 トランス - 2 - クロロ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プテン、 シス - 2 - クロロ - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プテン、 トランス - 2 - クロロ - ヘプタフルオロ - 2 - プテン、 シス - 2 - クロロ - ヘプタフルオロ - 2 - プテン、 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、 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、 3 - クロロ - 2 - フルオロプロペ、 2 - クロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペ、 2 - クロロ - 3 - フルオロプロペ、 トランス - 1, 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペ、 シス - 1, 2 - ジクロロ - 3, 3, 3 - トリフルオロプロペ、 トランス - 1, 2 - ジクロロ - テトラフルオロプロペ、 シス - 1, 2 - ジクロロ - テトラフルオロプロペ、 トランス - 1 - クロロ - ペンタフルオロプロペ、 シス - 1 - クロロ - ペンタフルオロプロペ、 2 - クロロ - ペンタフルオロプロペ、 3 - クロロ - ペンタフルオロプロペ、 トランス - 1, 3 - ジクロロ - 3, 3 - ジフルオロプロペ、 シス - 1, 3 - ジクロロ - 3, 3 - ジフルオロプロペ、 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

混合物として使用することができる。

10

20

30

40

50

【0080】

< 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 (HFC-32)、1,1,1,2,2-ペントフルオロエタン (HFC-125)、フルオロエタン (HFC-161)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFC-134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a)、1,1,1-トリフルオロエタン (HFC-143a)、ジフルオロエタン (HFC-152a)、1,1,1,2,3-ペントフルオロプロパン (HFC-227ea)、1,1,1,2,3-ペントフルオロプロパン (HFC-236fa)、1,1,1,3,3-ペントフルオロプロパン (HFC-245fa)、1,1,1,2,3-ペントフルオロプロパン (HFC-245eb)、1,1,2,2,3-ペントフルオロブタン (HFC-365mfc)、1,1,1,3,3-ヘキサフルオロイソブタン (HFC-356mmz)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロヘキサン (HFC-43-10-mee) 等を挙げることができる。
10

【0081】

< 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、ペント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-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

【0082】

< 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

【0083】

< 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 (DME) を含むことができる。

【0084】

< 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 (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) またはポリビニルエーテル類 (PVE) を用いることができる。
40

【0085】

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 (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)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、カブロン酸、エナント酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、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サイド、1,2-ブチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、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*-アミノハイドロキノン、2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン等の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-(*n*-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、テトラエチレンペニタミン、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*-イソプロペニルトルエン、イソブレン類、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>

10

20

30

40

50

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、フッ素化プ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、高温高圧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のよう表すこと

50

ができる。

【0114】

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、高温高圧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、作動媒体を高圧の作動媒体（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圧の作動媒体（サイクルポイント4）を高温高圧の作動媒体蒸気（サイクルポイント1）とする過程である。

10

【0115】

＜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つている熱を、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、被冷却物のもつ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、より高い温度に昇温するシステムであり公知のシステムに適用できる。

20

【0116】

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、シリコー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。

【0117】

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。

【0118】

30

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。

【0119】

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。

【0120】

（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

【0121】

（b）熱交換器から気化した作動媒体を取り出す。

【0122】

（c）気化した作動媒体を圧縮機11に通し、高圧の過熱蒸気を供給する。

【0123】

（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。

【0124】

（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。

【0125】

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 10 表すことができる。

【0126】

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、高温高圧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、作動媒体を低圧の湿り蒸気(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圧の作動媒体(サイクルポイント4)を高温低圧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。

【0127】

<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用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。

【0128】

<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】

【0129】

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。

【0130】

[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 - 356
m m z >

図1の有機ランキンサイクルシステム100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。

【0131】

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、

10

20

30

40

50

サイクル構成機器効率を、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°C（熱源水 88°C を想定）、凝縮温度 42°C（冷却水 32°C を想定）及び、条件 2：有効発電量 10 kW、蒸発温度 140°C（熱源水または廃ガス 150°C を想定）、凝縮温度 42°C（冷却水 32°C 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°C を想定、凝縮温度は、冷却水 32°C 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°C を想定、凝縮温度は、冷却水 32°C 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。

【0140】

(F) 蒸発器出口の作動媒体は飽和蒸気とする。

【0141】

(G) 凝縮器出口の作動媒体は飽和液とする。

【0142】

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

【0143】

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_{Tth} 及び膨張タービン効率を考慮した発生動力L_T は

【数1】

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

20

【数2】

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

【0144】

と表せる。

【0145】

発電量E_Gは、発電機効率を用い、

30

【数3】

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

【0146】

となる。

【0147】

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】

$$L_{pth} = (P_E - P_C) \cdot G / \rho_3 \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

< 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 - トリフルオロプロパン : H F E - 1 3 6 3 m 10
 z z (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、トラン
 ス - 1 - メトキシ - 3 , 3 , 3 - トリフルオロ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 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 30
 - 3 3 8 m c f >

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°C、凝縮温度42°C			
作動媒体	相対サイクル効率	膨張機出口温度 [°C]	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	—

10

【表5】

ランキンサイクル計算条件2：蒸発温度120°C、凝縮温度42°C			
作動媒体	相対サイクル効率	膨張機出口温度 [°C]	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	—

30

【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。

40

【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。

40

【0162】

表4及び5の結果より、100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-トリフルオロプロパ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

50

もやや高めの 3 2 とし、蒸発温度は中低温排熱を想定し 8 8 及び 1 3 5 の熱源をおいた。

【 0 1 6 3 】

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 (H F C - 1 3 4 a) または 1 , 1 , 1 , 3 , 3 - ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 4 5 f a) 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 1 1) 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。

【 0 1 6 4 】

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 (H F C - 1 3 4 a) 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 】

【 0 1 6 5 】

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事が分かる。

【 0 1 6 6 】

【 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 : H F E - 3 5 6
m m z >

成績係数 (C O P) 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 C O P _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 C O P _H で表す。

【 0 1 6 7 】

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。

【 0 1 6 8 】

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 2 5 、凝縮温度 8 5 条件 4 : 蒸発温度 7 0 、凝縮温度 1 3 0 、及び条件 5 : 蒸発温度 2 、凝縮温度 4 0 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 (N I S T) の R E F P R O P ver. 8 . 0 を用いるか、または物性推算法により求めた。

【 0 1 6 9 】

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。

10

20

30

40

【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】

20

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]

【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】

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

【0179】
であり、凝縮器における放熱量 Q_C は、
【数 10】

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

【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、
【数 11】

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

【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】

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

【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】

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

【数 14】
COP_H = Q_C / W = (h₂ - h₃) / (h₂ - h₁) \dots (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。

10

20

30

40

50

【0188】

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。

【0189】

[実施例7]

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

【0190】

[実施例8]

<トランス-1 - メトキシ-3, 3, 3 - トリフルオロプロパン: HFE-1363mzz(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, 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

【0191】

[実施例9]

<ヘプタフルオロ-1 - メトキシプロパン: HFE-347mc>
 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

【0192】

[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

- 338mc>

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 - プ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。

10

【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。

20

【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°C 、凝縮温度 85°C			
作動媒体	相対 COP	相対体積能力	圧縮機出口温度 [°C]
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
347mcc	1. 08	0. 14	89
338mcf	1. 06	0. 19	87

30

40

【表10】

蒸気圧縮サイクル計算条件4：蒸発温度70°C、凝縮温度130°C			
作動媒体	相対COP	相対体積能力	圧縮機出口温度[°C]
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°C、凝縮温度40°C			
作動媒体	相対COP	相対体積能力	圧縮機出口温度[°C]
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、T-s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。

【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できる。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】

40

50

[実施例 11]

外径 16 mm、肉厚 1.0 mm、長さ 800 mm のパイプ状の SUS316 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ズヒーター 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、シーズヒーター 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、シーズ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。シーズ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。シーズ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】

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

【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ズ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ズ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ズヒーターの入力熱量で除することにより求めた。

40

【0207】

シーズ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 12]

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 1 1 と同じ条件とした。

【 0 2 0 9 】

【 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 1 1 と同じ条件とした。

【 表 1 2 】

作動媒体	相対熱抵抗値	作動媒体温度 [°C]	作動圧力 [M P a]
1 3 4 a (比較例 5)	1. 0 0	6 9	2. 1 2
3 5 6 m m z	0. 8 0	6 8	0. 1 7
3 4 7 p c - f	0. 9 1	6 7	0. 1 5

10

【 0 2 1 0 】

表 1 2 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。

【 0 2 1 1 】

20

表 1 2 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。

【 0 2 1 2 】

【 実施例 1 3 】

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

J I S - K - 2 2 1 1 「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、 1 7 5 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 1 3 に示す。

30

【 0 2 1 3 】

【 実施例 1 4 】

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 1 1 と同じ条件とした。

【 表 1 3 】

	実施例 1 3	実施例 1 4
外観	無色透明	無色透明
純度	変化なし	変化なし
酸分 (p p m)	< 1	< 1

40

【 0 2 1 4 】

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13に示した結果から明らかなように、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。

【0215】

[実施例15]

作動媒体0.5gと潤滑油0.5g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14に示す。表14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。

【0216】

相溶性試験には、以下の4種類の作動媒体を使用した。

【0217】

1,1,2,2-テトラフルオロ-1-メトキシエタン(HFE-254pc)、
2-メトキシ-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(HFE-356m
mz)、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)、
トランス-1-メトキシ-3,3,3-トリフルオロプロペン(HFE-1363mz
z(E))

相溶性試験には、以下の4種類の潤滑油を使用した。

【0218】

鉱物油(MO1)：タービンオイル(JX日鉱日石エネルギー製)

鉱物油(MO2)：スニソ4GS(日本サン石油製)

アルキルベンゼン油(AB)：アトモス68N(JX日鉱日石エネルギー製)

ポリアルキレングリコール油(PAG)：SUNICE P56(日本サン石油製)

ポリビニルエーテル油(PVE)：ダフニーハーメチックオイルFVC68D(出光興
産製)

ポリオールエステル油(POE)：Zee-GLES RB68(JX日鉱日石エネルギー
製)

【表14】

作動媒体	0℃における相溶性					
	MO1	MO2	AB	PAG	PVE	POE
254pc	×	×	×	○	○	○
356mmz	×	×	×	○	○	○
347pc-f	×	×	×	○	○	○
1363mzz(E)	×	×	×	○	○	○

【0219】

いずれの作動媒体も、合成油であるPAG、PVE及びPOEに対して、良好な相溶性を有した。表14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。

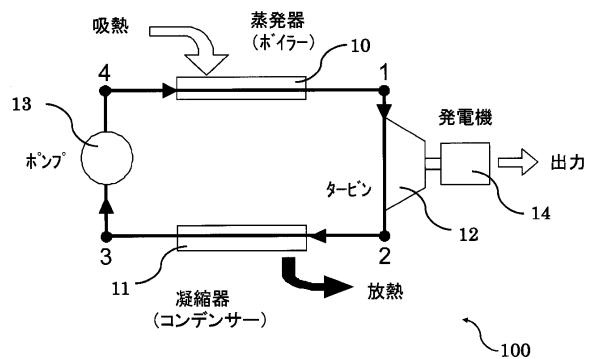
10

20

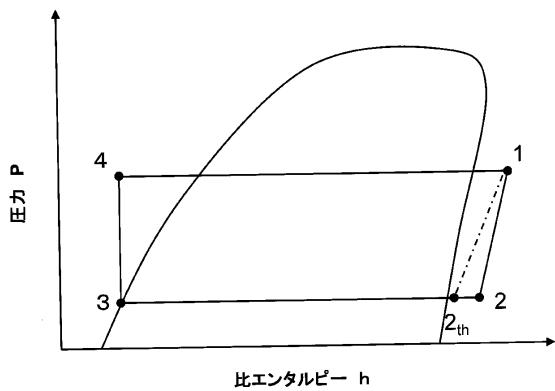
30

40

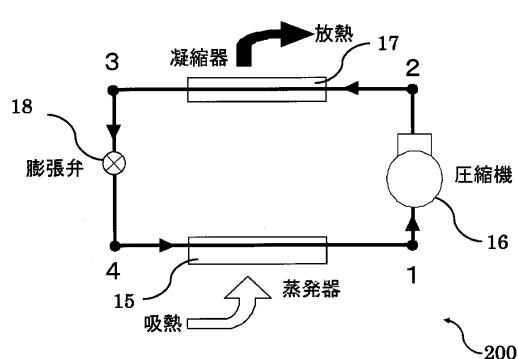
【図1】



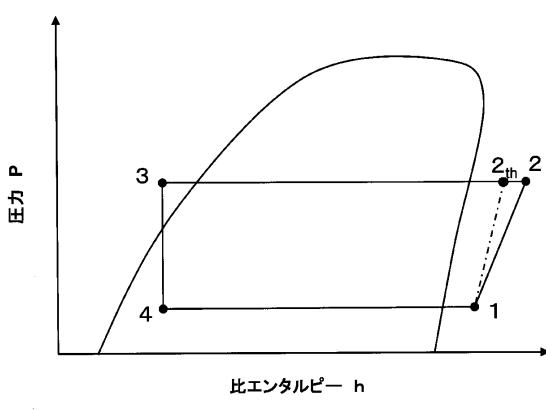
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

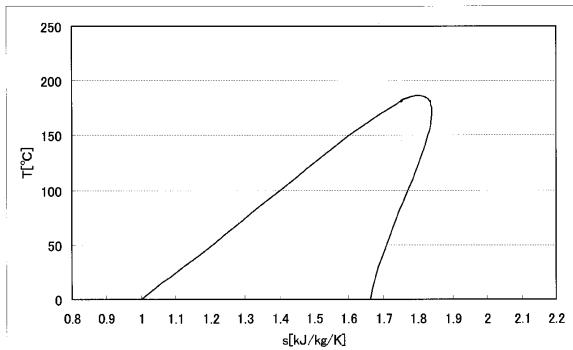


図5. 実施例1-356mzz

【図7】

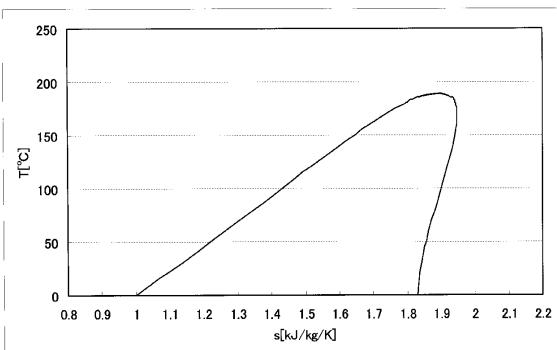


図7. 実施例2-254pc

【図6】

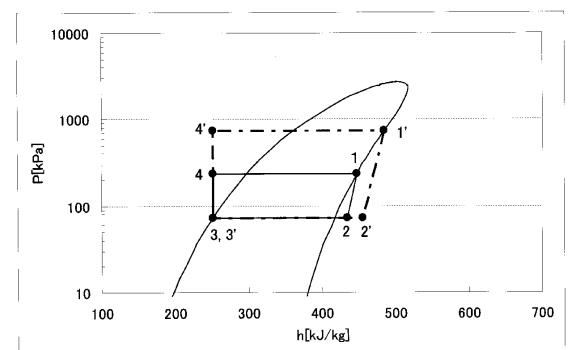


図6. 実施例1-356mzz

【図8】

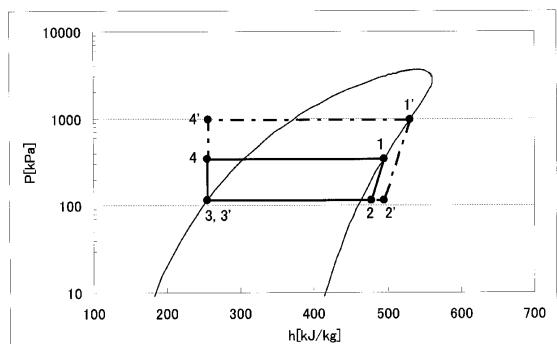


図8. 実施例2-254pc

【図9】

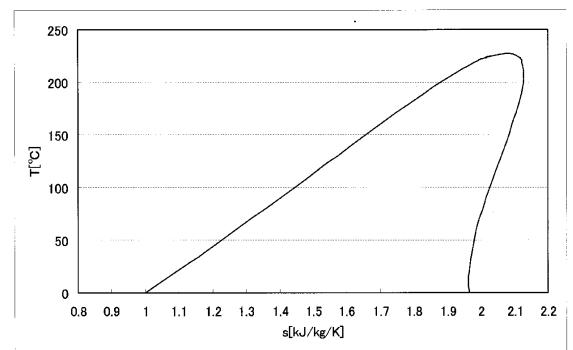


図9. 実施例3-1363mzz(E)

【図11】

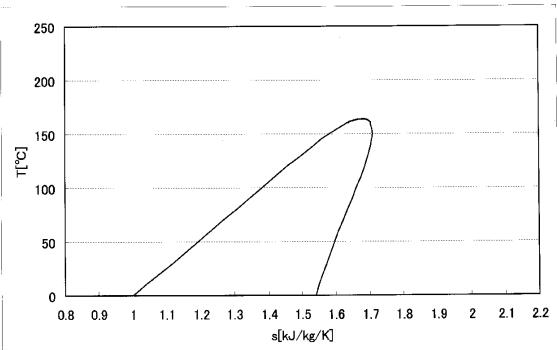


図11. 実施例4-347mcc

【図10】

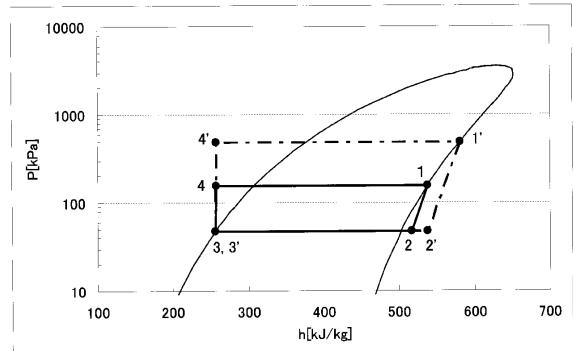


図10. 実施例3-1363mzz(E)

【図12】

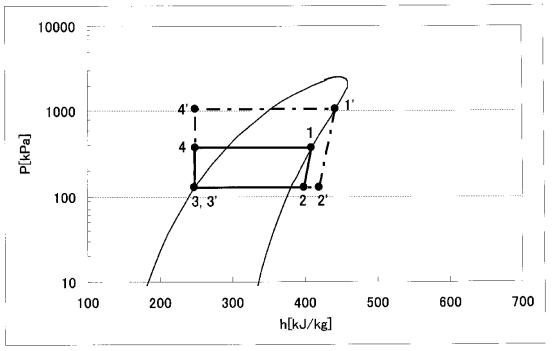


図12. 実施例4-347mcc

【図13】

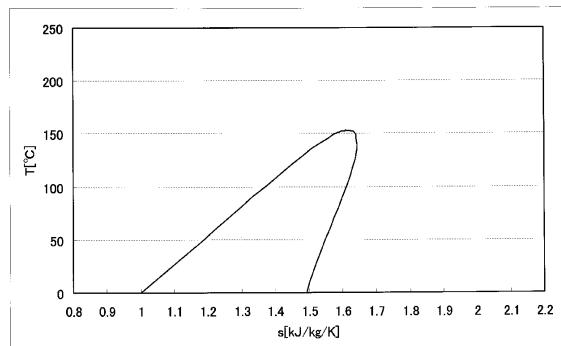


図13. 実施例5-338mcf

【図15】

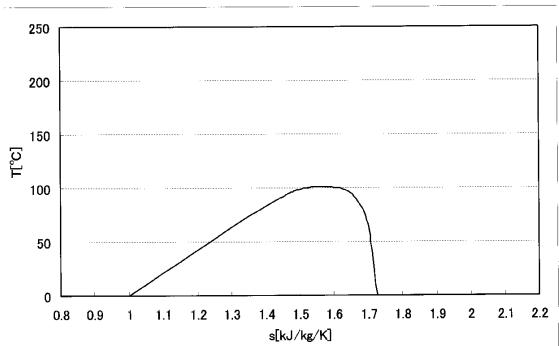


図15. 比較例1-134a

【図14】

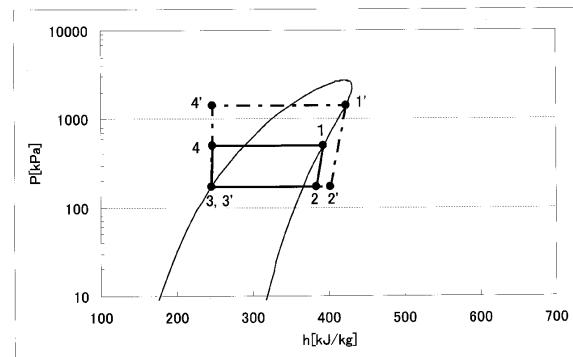


図14. 実施例5-338mcf

【図16】

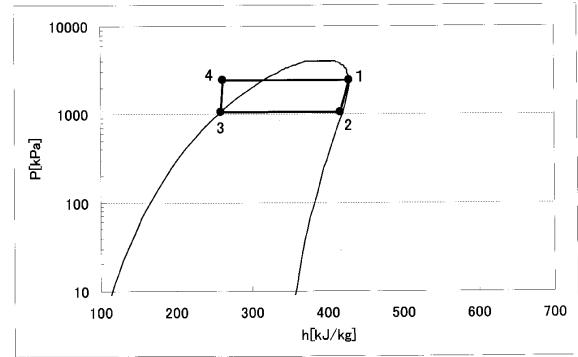


図16. 比較例1-134a

【図17】

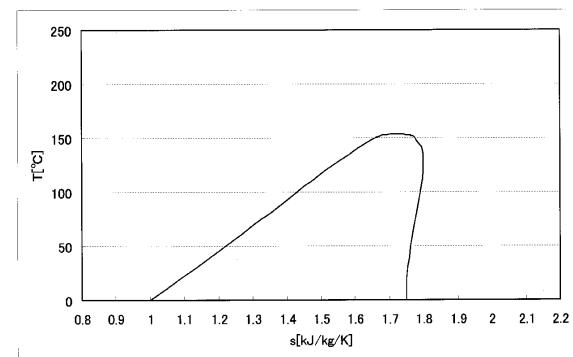


図17. 比較例2-245fa

【図19】

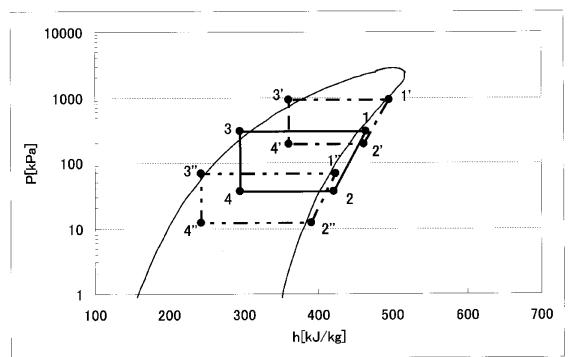


図19. 実施例6-356mmz

【図18】

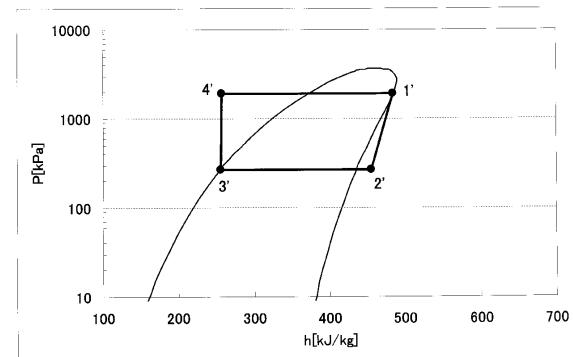


図18. 比較例2-245fa

【図20】

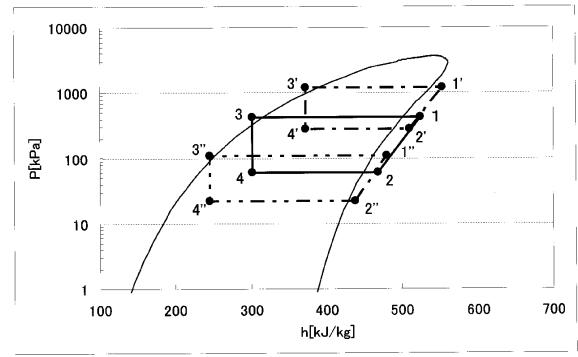


図20. 実施例7-254pc

【図21】

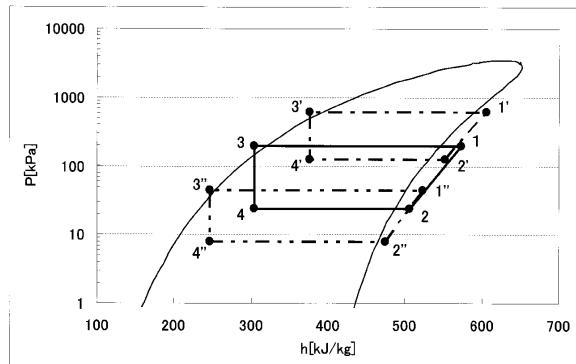


図21. 実施例8-1363mzz(E)

【図23】

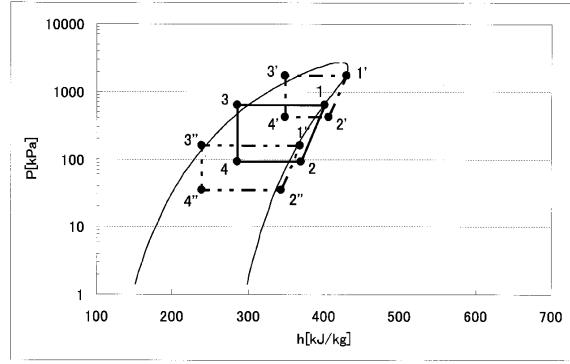


図23. 実施例10-338mcf

【図22】

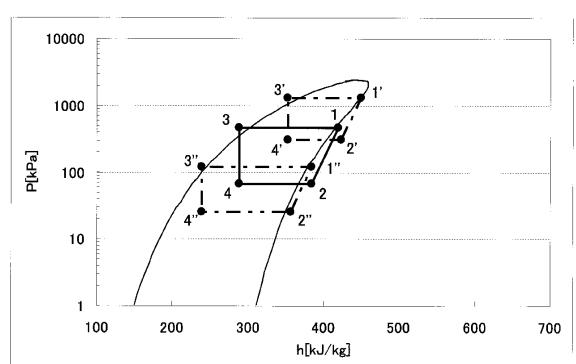


図22. 実施例9-347mcc

【図24】

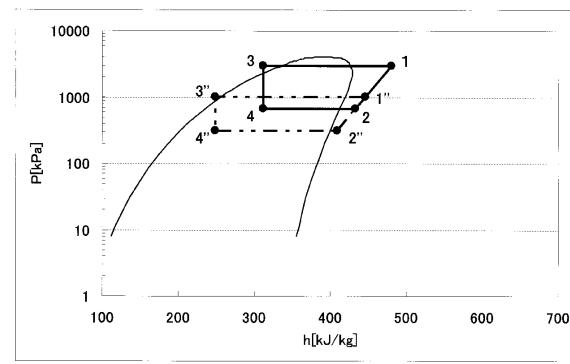


図24. 比較例3-134a

【図25】

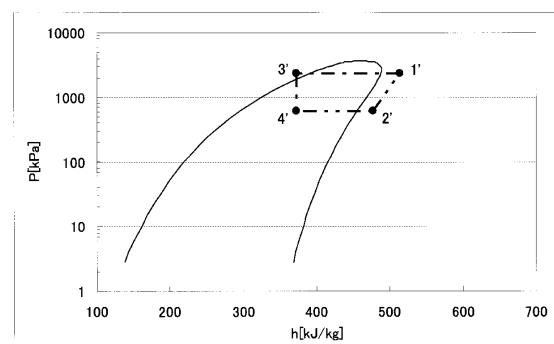


図25. 比較例4-245fa

【図26】

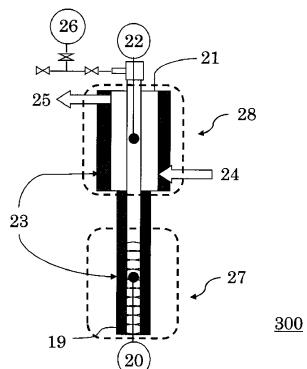


図26. 実施例11～12および比較例5の実験装置図

フロントページの続き

(51) Int.CI.	F I
C 10M 107/24 (2006.01)	C 10M 105/32
C 10M 107/34 (2006.01)	C 10M 107/24
C 10N 40/30 (2006.01)	C 10M 107/34
	C 10N 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.CI., DB名)

C 09K 5 / 04
C 10M 101 / 02
C 10M 105 / 04
C 10M 105 / 06
C 10M 105 / 32
C 10M 107 / 24
C 10M 107 / 34
C 10N 40 / 30