

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 18 年 2 月 16 日 (2006.2.16)

【公表番号】特表 2003-517490 (P2003-517490A)

【公表日】平成 15 年 5 月 27 日 (2003.5.27)

【出願番号】特願 2000-532485 (P2000-532485)

【国際特許分類】

C 0 9 K 5/04 (2006.01)

F 2 5 B 15/00 (2006.01)

C 0 9 K 5/08 (2006.01)

C 0 7 F 13/00 (2006.01)

C 0 7 F 15/02 (2006.01)

C 0 7 F 17/00 (2006.01)

【F I】

C 0 9 K 5/04

F 2 5 B 15/00 B

C 0 9 K 5/00 F

C 0 7 F 13/00 A

C 0 7 F 15/02

C 0 7 F 17/00

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 11 月 14 日 (2005.11.14)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 大量の水素を可逆的に吸収および脱着し、
 $(^5 - C_5H_5)FeH(H_2)\{P(CH_3)_3\}$ のタイプの式の液体有機金属の金属錯体
 を含む物質であって：

それにより、水素が吸収される時には吸収熱が発生し、そして、水素が脱着されるときに
 は、脱着熱を吸収する、
 前記の物質。

【請求項 2】 大量の窒素を可逆的に吸収および脱着し、
 $\{^5 - C_5H_4(CH_3)\}Mn(CO)_2(N_2)$ のタイプの式の液体有機金属の金属錯体
 を含む物質であって：

それにより、窒素が吸収される時には吸収熱が発生し、そして、窒素が脱着されるときに
 は、脱着熱を吸収する、
 前記の物質。

【請求項 3】 $(^5 - C_5H_5)FeH(H_2)\{P(CH_3)_3\}$ の製造方法であって
 、以下の工程：

出発物質として $(C_6H_6)Fe(PMe_3)_2$ を供給し；

前記出発物質を C_5H_6 で処理して、第一中間体物質として $(^5 - C_5H_5)FeH\{P(CH_3)_2\}$ を製造し；

前記第一中間体物質を CH_2Cl_2 で処理して、第二中間体物質として $(^5 - C_5H_5)FeCl\{P(CH_3)_2\}$ を製造し；

前記第二中間体物質を $MgCl(CH_2Cl_3)$ で処理して、第三中間体物質として $(^5$

- C_5H_5) $Fe(C_2H_5)\{P(CH_3)_2\}$ を製造し；

前記第三中間体物質を H_2 ガスに曝し、光反応器内で前記第三中間体物質に照射して {⁵

- C_5H_5) $FeH(H_2)\{P(CH_3)_3\}$ を製造する；

ことを包含する、前記の方法。

【請求項 4】 以下の工程：

出発物質として $(C_6H_6)Fe(PMe_3)_2$ を供給し；

前記出発物質を C_5H_6 で処理して、第一中間体物質として (⁵- C_5H_5) $FeH\{P(CH_3)_2\}$ を製造し；

前記第一中間体物質を CH_2Cl_2 で処理して、第二中間体物質として (⁵- C_5H_5) $FeCl\{P(CH_3)_2\}$ を製造し；

前記第二中間体物質を $MgCl(CH_2Cl_3)$ で処理して、第三中間体物質として (⁵- C_5H_5) $Fe(C_2H_5)\{P(CH_3)_2\}$ を製造し；

前記第三中間体物質を H_2 ガスに曝し、光反応器内で前記第三中間体物質に照射して {⁵

- C_5H_5) $FeH(H_2)\{P(CH_3)_3\}$ を製造する；

ことを包含する方法により作られた、有機金属液体。

【請求項 5】 出発物質として {⁵- $C_5H_4(CH_3)\}Mn(CO)_3$ を供給し；

テトラヒドロフラン、THF、の溶液中でカルボニル配位子を二窒素(dinitrogen)で光置換して THF 付加物、{⁵- $C_5H_4(CH_3)\}Mn(CO)_2(THF)$

、を生成し、前記 THF 付加物の THF 配位子の置換が、前記溶液を窒素ガス流で押し流し(sweep：一掃)その後粗生成物を減圧下にトラップ・トウ・トラップ蒸留することにより達成されて、{⁵- $C_5H_4(CH_3)\}Mn(CO)_2(N_2)$ を生成する；

ことを包含する、{⁵- $C_5H_4(CH_3)\}Mn(CO)_2(N_2)$ の製造方法。

【請求項 6】 出発物質として {⁵- $C_5H_4(CH_3)\}Mn(CO)_3$ を供給し；

テトラヒドロフラン、THF、の溶液中でカルボニル配位子を二窒素で光置換して THF 付加物、{⁵- $C_5H_4(CH_3)\}Mn(CO)_2(THF)$ 、を生成し、前記 THF 付加物の THF 配位子の置換が、前記溶液を窒素ガス流で押し流しその後粗生成物を減圧下にトラップ・トウ・トラップ蒸留することにより達成されて、{⁵- $C_5H_4(CH_3)\}Mn(CO)_2(N_2)$ を生成する；

ことを包含する方法により製造された有機金属液体。

【請求項 7】 第一の吸収体チャンバ(absorber chamber)；

第一の脱着体(desorber)チャンバ；

液-液熱交換器(liquid to liquid heat exchanger)；

前記第一の吸収体及び第一の脱着体チャンバの中に含まれる、(⁵- C_5H_5) $FeH(H_2)\{P(CH_3)_3\}$ 及び {⁵- $C_5H_4(CH_3)\}Mn(CO)_2(N_2)$ から成る群から選択される有機金属液体吸収剤；

減圧器(pressure reducer)；

前記有機金属液体を、前記第一の脱着体チャンバから前記熱交換器及び前記第一の吸収体チャンバにポンプで送り、前記熱交換器及び前記減圧器を通して戻し、そして第二の脱着体チャンバにポンプで戻すための液体ポンプ；

前記有機金属液体により吸収及び脱着されるのに相容性があり(compatible)、前記第一の吸収体及び第一の脱着体チャンバ内にある冷媒ガス(refrigerant gas)；及び

前記ガスを前記脱着体チャンバ内の有機金属液体から脱着し吸収体チャンバの中にガスを圧縮するためのガスコンプレッサーであって、そこでそれは前記有機金属液体により吸収される、ガスコンプレッサー；

を含む、吸収ヒートポンプ(absorption heat pump)。

【請求項 8】 コントロールバルブ、

ジュール・トムソン(Joule-Thompson)エキスパンダー、

少なくとも一つの気-気熱交換器(gas to gas heat exchange

r)、及び

極低温冷却器空間(cryocooler space)、

を含むガスエキスパンダー(gas expander)；

有機金属液体を含む加熱された吸収ガスコンプレッサーであって、最初の低圧で前記ガスエキスパンダーの出口からガスを吸収し、周囲温度付近で周囲へ熱を退け(reject)、そして前記ガスエキスパンダーの入口へ第二のより高圧でガスを移動させるためのガスコンプレッサー；

を含む極低温冷却器(cryocooler)であって、

前記吸収ガスコンプレッサーと前記ガスエキスパンダーは接続されており、それにより；

前記吸収コンプレッサーからの圧縮ガスは前記コントロールバルブを通り、しかもそこでそれは第一及び第二の流れのフラクションに分離され、

前記第一の流れのフラクションは、冷却のために前記の少なくとも一つの気-気熱交換器を通り、第一のエキスパンダーを通り、そして前記極低温空間内を通り、そこで前記第一の流れのフラクションは極低温を達成し、

前記第二のガスの流れのフラクションは前記コントロールバルブから前記の少なくとも一つの気-気熱交換器を通り、前記第一のガスの流れのフラクションが前記冷却器空間を出た後、前記第一のガスの流れのフラクションを再結合(rejoin)する前に前記第一のガスの流れのフラクションのための予備冷却を与え、そして、

前記再結合された(rejoined)ガス流は、ガスエキスパンダーを出て吸収ガスコンプレッサーに入る、

前記の極低温冷却器。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0087】

本発明の特定の有機金属液体吸収剤およびこれらの液体を製造するための特定な方法を用いて本発明を提示した。さらに、特定の好ましい熱ポンプおよびそれらのクリオクーラーシステムの態様に関連して本発明を説明した。しかし、前記液体の化学構造、それらの製造方法および吸収熱ポンプおよびクリオクーラーの配置およびその他の詳細についての種々の変更を、本発明の精神および範囲から逸脱することなしに、実施することができることは、当業者によって理解できるであろう。

本発明に関して、更に以下の内容を開示する。

(1) 有機金属液体を含む、大量のガスを可逆的に吸収および脱着する物質であって：

ガスが吸収される時には吸収熱が発生し、そして、

ガスが脱着されるときには、脱着熱を吸収する、

前記の物質。

(2) 前記ガスが水素であり、前記有機金属液体がH i S o r b液体である、(1)に記載の液体。

(3) 前記H i S o r b液体が(⁵-C₅H₅)FeH(H₂){P(CH₃)₃}である、(2)に記載の液体。

(4) 前記有機金属液体がN i S o r b液体である、(1)に記載の液体。

(5) 前記N i S o r b液体が{⁵-C₅H₄(CH₃)}Mn(CO)₂(N₂)であり、それは、大量の窒素ガスを可逆的に脱着しそして交換液体(exchange liquid)と組合せて使用されて特定の熱力学的性質を得る、(4)に記載の液体。

(6) 前記交換液体が、エーテル、ケトン、アルコール、ラクトン、エステル又はいかなる他の配位性有機化合物を含む群から選択される、(5)に記載の液体。

(7) 前記交換液体がテトラヒドロフラン(THF)である、(5)に記載の液体。

(8) 前記交換液体がアセトンである、(5)に記載の液体。

(9) 前記交換液体がジエチレングリコールである、(5)に記載の液体。

(1 0) 前記交換液体がガンマ - ブチロラクトンである、(5)に記載の液体。

(1 1) 前記 Ni S o r b 液体の混和性及び熱力学的性質が、有機金属錯体の化学構造の変更により変わることができ、しかも、Ni S o r b 液体のメチルシクロペンタジエニル配位子が、他のシクロペンタジエニル, C p , 配位子により置き換えられている、(5)に記載の液体。

(1 2) 前記他のシクロペンタジエニル, C p , 配位子が、非置換 C p 又は官能化されたアルキル基を含有する C p 配位子を含む群から選択される、(5)に記載の液体。

(1 3) 前記他のアルキル C p が、エチル、プロピル及びブチルを含む群から選択される、(1 2)に記載の液体。

(1 4) 前記官能化されたアルキル基が、C (O) O H、N H₂、O R、N O₂、S R , P R₂及びS O₃を含む群から選択される、(1 2)に記載の液体。

(1 5) 前記液体が、ガス分離プロセスでガスを吸収するのに使用される、(1)に記載の液体。

(1 6) (⁵ - C₅H₅) F e H (H₂) { P (C H₃)₃ } を作る方法であって、以下の工程：

出発物質として (C₆H₆) F e (P M e₃)₂ を供給し；

前記出発物質を C₅H₆ で処理して、第一中間体物質として (C₆H₆) F e (P M e₃)₂ を製造し；

前記第一中間体物質を C H₂ C l₂ で処理して、第二中間体物質として (C₆H₆) F e (P M e₃)₂ を製造し；

前記第二中間体物質を M g C l (C H₂ C l₃) で処理して、第三中間体物質として (C₆H₆) F e (P M e₃)₂ を製造し；

前記第三中間体物質を H₂ ガスに曝し、光反応器内で前記第三中間体物質に照射して { ⁵ - C₅H₅) F e H (H₂) { P (C H₃)₃ } を製造する；

ことを包含する、前記の方法。

(1 7) 以下の工程：

出発物質として (C₆H₆) F e (P M e₃)₂ を供給し；

前記出発物質を C₅H₆ で処理して、第一中間体物質として (C₆H₆) F e (P M e₃)₂ を製造し；

前記第一中間体物質を C H₂ C l₂ で処理して、第二中間体物質として (C₆H₆) F e (P M e₃)₂ を製造し；

前記第二中間体物質を M g C l (C H₂ C l₃) で処理して、第三中間体物質として (C₆H₆) F e (P M e₃)₂ を製造し；

前記第三中間体物質を H₂ ガスに曝し、光反応器内で前記第三中間体物質に照射して { ⁵ - C₅H₅) F e H (H₂) { P (C H₃)₃ } を製造する；

ことを包含する方法により作られた、有機金属液体。

(1 8) 出発物質として { ⁵ - C₅H₄ (C H₃) } M n (C O)₃ を供給し；

テトラヒドロフラン、T H F、の溶液中でカルボニル配位子を二窒素で光置換して T H F 付加物、{ ⁵ - C₅H₄ (C H₃) } M n (C O)₂ (T H F)、を生成し、前記 T H F 付加物の T H F 配位子の置換が、前記溶液を窒素ガス流で押し流し (s w e e p : 一掃し) その後粗生成物を減圧下にトラップ・トウ・トラップ蒸留することにより達成されて、{ ⁵ - C₅H₄ (C H₃) } M n (C O)₂ (N₂) を生成する；

ことを包含する、{ ⁵ - C₅H₄ (C H₃) } M n (C O)₂ (N₂) の製造方法。

(1 9) 出発物質として { ⁵ - C₅H₄ (C H₃) } M n (C O)₃ を供給し；

テトラヒドロフラン、T H F、の溶液中でカルボニル配位子を二窒素で光置換して T H F 付加物、{ ⁵ - C₅H₄ (C H₃) } M n (C O)₂ (T H F)、を生成し、前記 T H F 付加物の T H F 配位子の置換が、前記溶液を窒素ガス流で押し流しその後粗生成物を減圧下にトラップ・トウ・トラップ蒸留することにより達成されて、{ ⁵ - C₅H₄ (C H₃) }

$Mn(CO)_2(N_2)$ を生成する；

ことを包含する方法により製造された有機金属液体。

(20) 液体吸収剤の吸収熱から由来する熱を与える吸収体 (absorber)；

前記吸収体の脱着熱から由来する冷却を与える脱着体 (desorber)；

前記吸収体と脱着体は適切な熱交換手段を有し熱を周囲へ移し；

外部電源により稼動されて前記液体吸収剤を前記脱着体から前記熱交換器の一方の側を通して前記吸収体にポンプで送り、前記熱交換器の他方の側を通して戻し、減圧器を通して前記脱着体にポンプで戻すように適合された液体ポンプ；

前記吸収体を出る前記液体から内部熱回収を与え、前記脱着体を出る液体へ前記熱を移すための液 - 液熱交換器；

減圧器；

有機金属液体吸収剤；

前記液体吸収剤により吸収及び脱着されるのに相容性のある冷媒ガス；

ガスを前記脱着体から脱着し、吸収される吸収体の中にガスを圧縮するためのガスコンプレッサー；及び

接続液体配管及び接続ガス配管；

を含む、吸収ヒートポンプ。

(21) 前記周囲が、屋内の空間への伝熱のための屋内空気である、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(22) 前記吸収ヒートポンプが、その操作を効率的にコントロールする適切な制御装置を有する、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(23) 前記ガスコンプレッサーが、外部電源により稼動されるように適合されたメカニカルガスコンプレッサーを含む、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(24) 前記吸収体及び脱着体が、ひれ付き (finned: フィン付き) の表面を含み、更に、周囲へ空気強制対流により熱を移動させるファンを含む、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(25) 前記吸収体及び脱着体が、適切な伝熱液体へ熱を移動させる液 - 液熱交換器を含む、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(26) 前記ガスコンプレッサーが、再生器ループ (regenerator loop) から成る熱稼動吸収ガスコンプレッサー (heat driven sorption gas compressor) である、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(27) 前記再生器ループが、吸収体、脱着体、液 - 液熱交換器、液体ポンプ、減圧器、液体吸収剤、冷媒ガス、接続液体配管及び接続ガス配管を含み、しかも、前記液体吸収剤が、熱稼動吸収ガスコンプレッサーのために適切な熱力学的性質を有するように選ばれた有機金属液体であり、

前記冷媒ガスが、前記連結された吸収ヒートポンプにおけるものと同じであり、

前記再生器ループの脱着体が加熱されて前記冷媒ガスを脱着して前記連結された吸収ヒートポンプのためのガスコンプレッサーを与え、

前記液体ポンプが、外部電源により、前記液体吸収剤を、吸収体から熱交換器の一方の側を通り、脱着体を通り、熱交換器の他方の側を通して戻し、減圧器を通して吸収体へ戻してポンプで送るように稼動されるように適合されており、

前記液 - 液熱交換器が、前記吸収体を出る前記液体から内部熱回収を与え、前記吸収体を出る前記液体へこの熱を移動させ、

前記吸収体が低圧で操作されて前記連結された吸収ヒートポンプの脱着体からガスを吸収し、そして、周囲温度付近で外部へ熱を退け (reject)、

前記脱着体が加熱されてより高圧で冷媒ガスを脱着しそしてこの圧縮されたガスを前記吸収ヒートポンプの吸収体へ移動させ、

前記吸収体が、周囲へ熱を移動させる適切な熱交換手段を有し、

前記周囲が、周囲温度付近での外気との伝熱のための周囲の外気であってもよく、そして

、

前記脱着体が、適切な熱交換手段、ヒーター、及びより高圧で冷媒ガスを加熱および脱着するための制御装置を有する、

(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(28) 前記脱着体が、ガス燃焼ヒーター(gas-fired heater)により加熱されるように適合されている、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(29) 前記脱着体が、ソーラヒーター(solar heater)により加熱されるように適合されている、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(30) 前記脱着体が、プロセス加熱(process heat)により加熱されるように適合されている、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(31) 前記脱着体が、電子ヒーターにより加熱されるように適合されている、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(32) 前記ヒートポンプが、空調を与えるように適合されている、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(33) 前記ヒートポンプが、加熱を与えるように適合されている、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(34) 前記ヒートポンプが、冷蔵(refrigeration)を与えるように適合されている、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(35) 前記ヒートポンプが、製氷を与えるように適合されている、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(36) 前記ヒートポンプが、除湿を与えるように適合されている、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(37) 前記ヒートポンプが、電子冷却を与えるように適合されている、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(38) 前記ヒートポンプが、プロセス冷却及び加熱を与えるように適合されている、(20)に記載の吸収ヒートポンプ。

(39) 低圧でガスエキスパンダー(gas expander)出口からガスを吸収し、周囲温度付近で周囲へ熱を退けるための吸収(sorption)ガスコンプレッサーを含む極低温冷却器(cryocooler)であって：

前記吸収ガスコンプレッサーは、加熱され、吸収し、極低温に冷却されるべきガスエキスパンダーの入口により高圧のガスを移動させ；

前記ガスエキスパンダーは、コントロールバルブ、少なくとも一つの気-気熱交換器、ジュール・トムソン(Joule-Thompson)エキスパンダー、場合によりターボ-エキスパンダー、極低温冷却空間及び接続ガス配管を含み、しかも、

前記接続ガス配管は前記吸収コンプレッサーから圧縮ガスを受け、前記ガスは場合により予備冷却器熱交換器及びコントロールバルブを通り、しかもそこでそれは2つの流れに分離され、第一の流れのフラクションは、更なる冷却のために少なくとも一つの気-気熱交換器を通りそしてジュール・トムソンエキスパンダーを通り、そこでそれは前記極低温空間の中で極低温を達成し、前記コントロールバルブを出る残りのガスフラクションは、少なくとも一つの気-気熱交換器を通りターボエキスパンダー及び少なくとも一つの追加の熱交換器を通して冷却されて、主要なガス流を再結合(rejoin)する前に前記主要なガス流のための予備冷却を与え、前記結合されたガス流は、ガス配管及び場合により熱交換器を通してガス予備冷却を与え、前記結合ガス配管を通して出て、そして、前記吸収ガスコンプレッサーの吸収体に入る、

前記の極低温冷却器。

(40) 前記極低温冷却器空間に入る前記の冷たいガスが液化してもよい、(39)に記載の極低温冷却器。

(41) 前記ガスが水素であり、前記吸収ガスコンプレッサー中の前記有機金属液体がHySor液体である、(39)に記載の極低温冷却器。

(42) 前記ガスが窒素であり、前記吸収ガスコンプレッサー中の前記有機金属液体がNiSor液体である、(39)に記載の極低温冷却器。