

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-507716

(P2015-507716A)

(43) 公表日 平成27年3月12日(2015.3.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
F01K 25/10 (2006.01)	F01K 25/10	D 3 G 08 1
C09K 5/04 (2006.01)	C09K 5/04	
F01K 7/32 (2006.01)	F01K 7/32	
F25B 1/00 (2006.01)	F25B 1/00	3 9 6 A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2014-548858 (P2014-548858)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成24年12月19日 (2012.12.19)	(74) 代理人	100127926 弁理士 結田 純次
(85) 翻訳文提出日	平成26年6月27日 (2014.6.27)	(74) 代理人	100140132 弁理士 竹林 則幸
(86) 國際出願番号	PCT/US2012/070733	(72) 発明者	コンスタンティノス・コントマリス アメリカ合衆国デラウェア州19808. ウイルミントン、アビーロード702 最終頁に続く
(87) 國際公開番号	W02013/096515		
(87) 國際公開日	平成25年6月27日 (2013.6.27)		
(31) 優先權主張番号	61/578,372		
(32) 優先日	平成23年12月21日 (2011.12.21)		
(33) 優先權主張國	米国(US)		

(54) 【発明の名称】 動力サイクルでのE-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテンおよび任意選択的に、1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパンを含む組成物の使用

(57) 【要約】

熱源からの熱を機械的エネルギーに変換する方法が提供される。本方法は、作動流体E-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-2-ペンテン(E-HFO-1438mzz)および任意選択的に1, 1, 1, 2, 3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245eb)を、熱源から供給される熱を利用して加熱する工程と；加熱された作動流体を膨張させて作動流体の圧力を下げ、そして作動流体の圧力が下がるときに機械的エネルギーを発生させる工程とを含む。さらに、熱を機械的エネルギーに変換するための作動流体を含有する動力サイクル装置が提供される。この装置は、E-HFO-1438mzzおよび任意選択的にHFC-245ebを含む作動流体を含有する。E-HFO-1438mzzとHFC-245ebとを含む作動流体が提供される。この作動流体は、(i)少なくとも約150の温度を有する；(ii)Z-HFO-1438mzzをさらに含む；または(i)および(ii)の両方である。

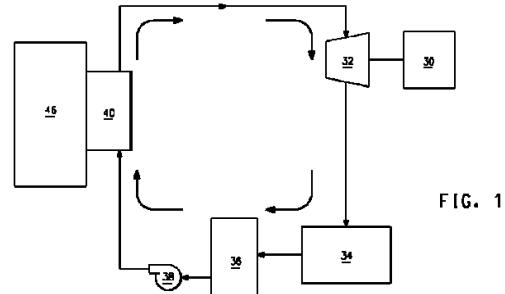


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱源からの熱を機械的エネルギーに変換する方法であって、E - 1 , 1 , 1 , 4 , 4 , 5 , 5 , 5 - オクタフルオロ - 2 - ペンテン (E - H F O - 1 4 3 8 m z z) および任意選択的に 1 , 1 , 1 , 2 , 3 - ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 4 5 e b) を含む作動流体を、前記熱源から供給される熱を利用して加熱する工程と；前記加熱された作動流体を膨張させて前記作動流体の圧力を下げ、そして前記作動流体の圧力が下がるときに機械的エネルギーを発生させる工程とを含む、方法。

【請求項 2】

前記作動流体が加熱前に圧縮され；そして前記膨張した作動流体が繰り返しサイクルのために冷却され、圧縮される、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

前記作動流体が、E - H F O - 1 4 3 8 m z z と H F C - 2 4 5 e b とから本質的になる不燃性組成物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

熱源からの熱が、

(a) 液体作動流体をその臨界圧力よりも下の圧力に圧縮する工程と；

(b) (a) からの圧縮された液体作動流体を、前記熱源によって供給される熱を利用して加熱して蒸気作動流体を形成する工程と；

(c) (b) からの加熱された作動流体を膨張させて前記作動流体の圧力を下げ、そして機械的エネルギーを発生させる工程と； 20

(d) (c) からの膨張した作動流体を冷却して冷却された液体作動流体を形成する工程と；

(e) (d) からの冷却された液体作動流体を圧縮のするために (a) へ循環させる工程と

を含む亜臨界サイクルを用いて機械的エネルギーに変換される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

熱源からの熱が、

(a) 液体作動流体を前記作動流体の臨界圧力よりも上に圧縮する工程と；

(b) (a) からの圧縮された作動流体を、前記熱源によって供給される熱を利用して加熱する工程と； 30

(c) (b) からの加熱された作動流体を膨張させて前記作動流体の圧力をその臨界圧力よりも下に下げ、そして機械的エネルギーを発生させる工程と；

(d) (c) からの膨張した作動流体を冷却して冷却された液体作動流体を形成する工程と；

(e) (d) からの冷却された液体作動流体を圧縮のするために (a) へ循環させる工程と

を含むトランス臨界サイクルを用いて機械的エネルギーに変換される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

熱源からの熱が、

(a) 作動流体をその臨界圧力よりも上の圧力からより高い圧力に圧縮する工程と；

(b) (a) からの圧縮された作動流体を、前記熱源によって供給される熱を利用して加熱する工程と；

(c) (b) からの加熱された作動流体を膨張させて前記作動流体の圧力をその臨界圧力よりも上の圧力に下げ、そして機械的エネルギーを発生させる工程と；

(d) (c) からの膨張した作動流体を冷却してその臨界圧力よりも上の冷却された作動流体を形成する工程と；

(e) (d) からの冷却された液体作動流体を圧縮のするために (a) へ循環させる工程と

40

50

を含む超臨界サイクルを用いて機械的エネルギーに変換される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 7】

前記作動流体が、5 ~ 約 95 質量パーセントの E - H F O - 1 4 3 8 m z z と 5 ~ 95 質量パーセントの H F C - 2 4 5 e b とを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

E - H F O - 1 4 3 8 m z z および任意選択的に H F C - 2 4 5 e b を含む作動流体を含有する動力サイクル装置。

【請求項 9】

(a) 熱交換構成単位と；(b) 前記熱交換構成単位と流体連通する膨張機と；(c) 前記膨張機と流体連通する作動流体冷却構成単位と；(d) 前記作動流体冷却器と流体連通する圧縮機であって、前記作動流体が繰り返しサイクルで構成要素(a)、(b)、(c) および(d)の通過を繰り返すように前記熱交換構成単位とさらに流体連通している圧縮機とを含む、請求項 8 に記載の動力サイクル装置。

10

【請求項 10】

前記作動流体が、5 ~ 95 質量パーセントの E - H F O - 1 4 3 8 m z z と 5 ~ 95 質量パーセントの H F C - 2 4 5 e b とを含む、請求項 8 に記載の動力サイクル装置。

【請求項 11】

(i) 少なくとも約 150 の温度を有する、(i i) Z - H F O - 1 4 3 8 m z z をさらに含む、または(i) および(i i) の両方である E - H F O - 1 4 3 8 m z z と H F C - 2 4 5 e b とを含む作動流体。

20

【請求項 12】

約 150 ~ 約 400 の範囲内の温度および約 2.2 M P a ~ 約 15 M P a の範囲内の圧力を有する、請求項 11 に記載の作動流体。

【請求項 13】

その臨界温度および圧力よりも上の E - H F O - 1 4 3 8 m z z から本質的になる、請求項 11 に記載の作動流体。

【請求項 14】

Z - H F O - 1 4 3 8 m z z を含む、請求項 11 に記載の作動流体。

【請求項 15】

請求項 11 に記載の作動流体と安定剤、相溶化剤およびトレーサーからなる群から選択される少なくとも 1 つの他の成分とを含む、有機ランキン装置用に好適な組成物。

30

【請求項 16】

請求項 11 に記載の作動流体と潤滑油とを含む、有機ランキン装置用に好適な組成物。

【請求項 17】

前記組成物の作動流体成分が E - H F O - 1 4 3 8 m z z から本質的になる、請求項 16 に記載の組成物。

【請求項 18】

前記組成物が約 150 ~ 約 400 の範囲内の温度を有し、前記潤滑油が前記温度での使用に好適である、請求項 17 に記載の組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2011年12月21日出願の米国仮特許出願第 61/578,372 号明細書の優先権を主張するものである。

【0002】

本発明は、多数の用途で、特に、有機ランキンサイクル((R a n k i n e c y c l e) などの、動力サイクルで実用性を有する方法およびシステムに関する。

【背景技術】

【0003】

50

低地球温暖化係数流体が有機ランキンサイクルなどの動力サイクルのために必要とされている。かかる材料は、低地球温暖化係数および低またはゼロオゾン層破壊係数によって測定されるように、低い環境影響を持たなければならない。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、単独でまたは本明細書で詳細に記載されるような1つまたは複数の他の化合物と組み合わせてのいずれかで、化合物E-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ口-2-ペンテン(すなわち、E-HFO-1438mzz)を含む。

【0005】

本発明に従って、熱源からの熱を機械的エネルギーに変換する方法が提供される。本方法は、E-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ口-2-ペンテン(E-HFO-1438mzz)および任意選択的に1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245eb)を含む作動流体を、熱源から供給される熱を利用して加熱する工程と；加熱された作動流体を膨張させて作動流体の圧力を下げ、そして作動流体の圧力が下がるときに機械的エネルギーを発生させる工程とを含む。

【0006】

本発明に従って、熱を機械的エネルギーに変換するための作動流体を含有する動力サイクル装置が提供される。本装置は、E-HFO-1438mzzおよび任意選択的にHFC-245ebを含む作動流体を含有する。

【0007】

本発明に従って、E-HFO-1438mzzとHFC-245ebとを含む作動流体が提供される。本作動流体は、(i)少なくとも約150の温度を有する；(ii)Z-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ口-2-ペンテン(Z-HFO-1438mzz)をさらに含む；または(i)および(ii)の両方である。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明による直接熱交換での熱源および有機ランキンサイクルシステムのブロック図である。

【図2】本発明による機械的エネルギーへの変換のために熱源からの熱を熱交換器へ提供するための二次ループ構成を用いる熱源および有機ランキンサイクルシステムのブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下に説明される実施形態の詳細を述べる前に、幾つかの用語が定義されるかまたは明確にされる。

【0010】

地球温暖化係数(GWP)は、二酸化炭素の1キログラムの排出と比較して特定の温室効果ガスの1キログラムの大気排出による相対的な地球温暖化寄与を推定するための指標である。GWPは、所与のガスに関する大気寿命の影響を示して異なる対象期間について計算することができる。100年対象期間についてのGWPは一般に参考値である。

【0011】

正味サイクル出力は、圧縮機(たとえば、液体ポンプ)によって消費される機械的仕事率抜きの膨張機(たとえば、タービン)での機械的仕事発生率である。

【0012】

発電についての容積能力は、動力サイクル(たとえば、有機ランキンサイクル)を通して循環する作動流体の単位体積当たりの正味サイクル出力である(膨張機出口での条件で測定されるような)。

【0013】

サイクル効率(熱効率とも言われる)は、動力サイクル(たとえば、有機ランキンサイ

10

20

30

40

50

クル)の加熱段階中に熱が作動流体によって受け取られる割合で割られた正味サイクル出力である。

【0014】

サブクーリングは、所与の圧力についてその液体の飽和点よりも下への液体の温度の低下である。飽和点は、蒸気組成物が完全に凝縮して液体になる温度である(バブルポイントとも言われる)。しかしサブクーリングは、所与の圧力で液体をより低い温度の液体へ冷却し続ける。サブクーリングはそれによって、システムの冷凍能力およびエネルギー効率を向上させる。サブクール量は、飽和温度よりも下への冷却の量(度単位での)であるか、または液体組成物がその飽和温度よりもどれくらい下に冷却されているかである。

【0015】

過熱は、その飽和蒸気温度よりもどれくらい上に蒸気組成物が加熱されているかを定義する用語である。飽和蒸気温度は、組成物が冷却される場合に、液体の第1滴が形成される温度であり、「露点」とも言われる。

【0016】

温度グライド(簡単に「グライド」と言われることもある)は、あらゆるサブクーリングまたは過熱を除いて、冷媒システムの構成要素中の冷媒による相変化プロセスの出発温度と終了温度との差の絶対値である。この用語は、近共沸混合物または非共沸組成物の凝縮または蒸発を記載するために用いられてもよい。平均グライドは、所与のセットの条件下に動作する具体的な冷却装置システムのエバポレーターでのグライドと凝縮器でのグライドとの平均を意味する。

【0017】

共沸組成物は、所与の圧力下に液体形態にあるときに、その温度が個々の成分の沸騰温度よりも高くては低くてもよい、実質的に一定の温度で沸騰し、そして沸騰を受けている全体液体組成物と本質的に同一の蒸気組成を提供するであろう2つ以上の異なる成分の混合物である(例えば、M. F. Doherty and M. F. Malone, *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill (New York), 2001, 185-186, 351-359を参照されたい)。

【0018】

従って、共沸組成物の本質的な特徴は、所与の圧力で、液体組成物の沸点が固定されること、および沸騰している組成物の上方の蒸気の組成が本質的に沸騰している全体液体組成物のそれである(すなわち、液体組成物の成分の分別が全く起こらない)ことである。共沸組成物の各成分の沸点および重量百分率は両方とも、共沸組成物が異なる圧力で沸騰にさらされるときに変化する可能性があることも当該技術分野において認められている。このように、共沸組成物は、成分の間に存在する、または成分の組成範囲の観点からもしくは指定圧力での一定の沸点で特徴づけられる組成物の各成分の厳密な重量百分率の観点から存在する独特の関係の観点から定義されてもよい。

【0019】

本発明の目的のためには、共沸混合物様組成物は、共沸組成物のように実質的に挙動する(すなわち、一定の沸騰特性または沸騰もしくは蒸発時に分別しない傾向を有する)組成物を意味する。それ故に、沸騰もしくは蒸発時に、蒸気および液体組成は、たとえそれらが変化するとしても、最小限のまたは無視できる程度に変化するにすぎない。これは、沸騰もしくは蒸発中に、蒸気および液体組成がかなりの程度に変化する非共沸混合物様組成物と対比されるべきである。

【0020】

本明細書で用いるところでは、用語「含む(comprises)」、「含む(comprising)」、「含む(includes)」、「を含む(including)」、「有する(has)」、「有する(having)」またはそれらの任意の他の変形は、非排他的な包含を網羅することが意図される。例えば、要素のリストを含む組成物、プロセス、方法、物品、もしくは装置は、それらの要素のみに必ずしも限定されず、明確

10

20

30

40

50

にリストされないか、またはかかる組成物、プロセス、方法、物品、もしくは装置に固有である他の要素を含んでもよい。さらに、相反する記載がない限り、「または」は、包含的なまたはを意味し、排他的なまたはを意味しない。例えば、条件 A または B は、次のいずれか 1 つで満たされる：A は真であり（または存在し）かつ B は偽である（または存在しない）、A は偽であり（または存在せず）かつ B は真である（または存在する）、ならびに A および B の両方とも真である（または存在する）。

【0021】

移行句「からなる」は、明記されないあらゆる要素、工程、または原料を除外する。特許請求の範囲内の場合、かかるものは特許請求の範囲から、通常それに関連した不純物を除き列挙されるもの以外の材料の包含を閉め出すであろう。語句「からなる」が序文の直後よりもむしろ、特許請求の範囲の本文の節に現れるとき、それは、その節に述べられる要素のみを限定し；他の要素は全体として特許請求の範囲から除外されない。

10

【0022】

移行句「から本質的になる」は、文字通り開示されるものに加えて、材料、工程、特徴、成分、または要素を含む組成物、方法または装置を明示するために用いられ、ただし、これらの追加の包含される材料、工程、特徴、成分、または要素は特許請求される発明の基本的なおよび新規な特性に実質的に影響を及ぼさない。用語「から本質的になる」は、「を含む」と「からなる」との中間領域を占める。

【0023】

出願人が「含む（comprising）」などのオープンエンド用語で発明または発明の一部を明示している場合、（特に明記しない限り）その記載は用語「から本質的になる」または「からなる」を用いてかかる発明をまた記載していると解釈されるべきであることが容易に理解されるべきである。

20

【0024】

同様に、「a」または「an」の使用は、本明細書に記載される要素および成分を記載するために用いられる。これは、便宜上および本発明の範囲の一般的な意味を与えるために行われるにすぎない。この記載は、1つまたは少なくとも1つを包含すると読まれるべきであり、そして単数はまた、それが複数ではないことを意味することが明確でない限り複数を包含する。

【0025】

特に明確にされない限り、本明細書に用いられるすべての技術的および科学的用語は、本発明が属する技術の当業者によって一般に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書に記載されるものに類似のまたは均等の方法および材料を本発明の実施形態の実施または試験に用いることができるが、好適な方法および材料は以下に記載される。本明細書に言及されるすべての刊行物、特許出願、特許、および他の参考文献は、特に節が言及されない限り、全体が参照により援用される。矛盾が生じた場合には、定義をはじめとして、本明細書が優先される。加えて、材料、方法、および実施例は例示的であるにすぎず、限定的であることを意図されない。

30

【0026】

E - HFO - 1438mzz としても知られる、E - 1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5 - オクタフルオロ - 2 - ペンテンは、CF₃CF₂CCl₂CF₂CF₃ (CFC - 41 - 10mca) を脱ハロゲン化触媒の存在下で水素と反応させて CF₃CF₂CCl = CFCF₃ (CFC - 1419myx) を生成する工程と；CFC - 1419myx を脱ハロゲン化触媒の存在下で水素と反応させて CF₃CF₂C = CCF₃ (オクタフルオロ - 2 - ペンチン) を生成する工程と；オクタフルオロ - 2 - ペンチンを、圧力容器中で、水素化触媒と反応させて CF₃CF₂CH = CHCF₃ (1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5 - オクタフルオロ - 2 - ペンテン) を生成する工程とによって国際公開第2009/079525号パンフレットに記載されるなどの、当該技術分野で公知の方法によって製造されてもよい。

40

【0027】

50

HFC-245eb、すなわち1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン(CF₃CHFC₂F)は、その全体を本明細書に援用される、米国特許出願公開第2009-0264690 A1号明細書に開示されているようにパラジウム/炭素触媒上での1,1,1,2,3-ペンタフルオロ-2,3,3-トリクロロプロパン(CF₃CC₁FC₂FすなわちCF₃-215bb)の水素化によって、または参照により本明細書に援用される、米国特許第5,396,000号明細書に開示されているように1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン(CF₃CF=CFHすなわちHFO-1225ye)の水素化によって製造することができる。

【0028】

動力サイクル方法

10

亜臨界有機ランキンサイクル(ORC)は、サイクルに使用される有機作動流体が有機作動流体の臨界圧力よりも低い圧力で熱を受け取り、そして作動流体が全体サイクルの初めから終わりまでその臨界圧力よりも下のままであるランキンサイクルと定義される。

【0029】

トランス臨界ORCは、サイクルに使用される有機作動流体が有機作動流体の臨界圧力よりも高い圧力で熱を受け取るランキンサイクルと定義される。トランス臨界サイクルでは、作動流体は、全体サイクルの初めから終わりまでその臨界圧力よりも高い圧力であるわけではない。

【0030】

超臨界動力サイクルは、サイクルに使用される有機作動流体の臨界圧力よりも高い圧力で動作する動力サイクルと定義され、次の工程：圧縮；加熱；膨張；冷却を含む。

20

【0031】

本発明に従って、熱源からの熱を機械的エネルギーに変換する方法が提供される。本方法は、作動流体を、熱源から供給される熱を利用して加熱する工程と；加熱された作動流体を膨張させて作動流体の圧力を下げ、そして作動流体の圧力が下がるときに機械的エネルギーを発生させる工程とを含む。本方法は、E-HFO-1438mzzおよび任意選択的に1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245eb)を含む作動流体を使用することで特徴づけられる。

【0032】

本発明の方法は典型的には、有機ランキン動力サイクルで用いられる。スチーム(無機)動力サイクルと比べて比較的低い温度で入手可能な熱は、E-HFO-1438mzzおよび任意選択的にHFC-245ebを含む作動流体を使用するランキンサイクルによって機械力を発生させるために利用することができる。本発明の方法では、E-HFO-1438mzzおよび任意選択的にHFC-245ebを含む作動流体は、加熱される前に圧縮される。圧縮は、熱源からの熱が作動流体を加熱するために利用される伝熱構成単位(たとえば、熱交換器またはエバポレーター)に作動流体をポンプ送液するポンプによって提供されてもよい。加熱された作動流体は次に膨張させられて、その圧力を下げる。機械的エネルギーは、膨張機を用いる作動流体膨張中に発生する。膨張機の例には、タービンなどの、ターボまたはダイナミック膨張機、ならびにスクリュー膨張機、スクロール膨張機、およびピストン膨張機などの、容積式膨張機が挙げられる。膨張機の例にはまた、回転翼膨張機が挙げられる(Musthafah b. Mohd. Tahir, Noboru Yamada, and Tetsuya Hoshino, International Journal of Civil and Environmental Engineering 2:1 2010)。

30

【0033】

機械力は、(たとえば圧縮機を駆動させるために)直接利用することができるかまたは発電機の使用によって電力に変換することができる。作動流体が再使用される動力サイクルでは、膨張した作動流体は冷却される。冷却は、作動流体冷却構成単位(たとえば熱交換器または凝縮器)で成し遂げられてもよい。冷却された作動流体は次に、繰り返しサイクル(すなわち、圧縮、過熱、膨張など)のために使用することができる。圧縮のために

40

50

用いられる同じポンプが、作動流体を冷却段階から移動させるために用いられてもよい。

【0034】

一実施形態では、熱を機械的エネルギーに変換する方法は、E - HFO - 1438mz
z および任意選択的にHFC - 245e b を含む作動流体を使用する。E - HFO - 14
38mz z および任意選択的にHFC - 245e b から本質的になる作動流体であって、
E - HFO - 1438mz z の量が少なくとも約1重量パーセントである作動流体が注目
すべきである。E - HFO - 1438mz z から本質的になる作動流体組成物もまた注目
すべきである。E - HFO - 1438mz z とHFC - 245e b とから本質的になる作
動流体が特に注目すべきである。約1重量パーセント～約99重量パーセントのE - H
FO - 1438mz z と約99重量パーセント～約1重量パーセントのHFC - 245e b
とを含む作動流体もまた特に注目すべきである。 10

【0035】

熱を機械的エネルギーに変換する方法で用いるために、不燃性である、E - HFO - 1
438mz z とHFC - 245e b とを含む作動流体が注目すべきである。E - HFO -
1438mz z とHFC - 245e b とを含むある種の組成物は標準試験ASTM 68
1で不燃性であることが予期される。少なくとも35重量パーセントのE - HFO - 14
38mz z でE - HFO - 1438mz z とHFC - 245e b とを含有する組成物が特
に注目すべきである。少なくとも36重量パーセントのE - HFO - 1438mz z でE
- HFO - 1438mz z とHFC - 245e b とを含有する組成物もまた特に注目すべき
である。少なくとも37重量パーセントのE - HFO - 1438mz z でE - HFO -
1438mz z とHFC - 245e b とを含有する組成物もまた特に注目すべきである。
少なくとも38重量パーセントのE - HFO - 1438mz z でE - HFO - 1438m
z z とHFC - 245e b とを含有する組成物もまた特に注目すべきである。E - HFO
- 1438mz z およびHFC - 245e b 少なくとも39重量パーセントのE - HFO
- 1438mz z を含有する組成物もまた特に注目すべきである。E - HFO - 1438
mz z およびHFC - 245e b 少なくとも40重量パーセントのE - HFO - 1438
mz z を含有する組成物もまた特に注目すべきである。約35～約95重量パーセントの
E - HFO - 1438mz z と約5～約65重量パーセントのHFC - 245e b とを含
有する組成物もまた特に注目すべきである。約5～約95重量パーセントのE - HFO
- 1438mz z と約5～約95重量パーセントのHFC - 245e b とを含有する共沸も
しくは共沸混合物様組成物もまた特に注目すべきである。約5～約60重量パーセントの
E - HFO - 1438mz z と約40～約95重量パーセントのHFC - 245e b とを含
有する共沸もしくは共沸混合物様組成物もまた特に注目すべきである。約35～約60
重量パーセントのE - HFO - 1438mz z と約40～約65重量パーセントのHFC
- 245e b とを含有する共沸もしくは共沸混合物様組成物もまた特に注目すべきである
。 20

【0036】

作動流体がE - HFO - 1438mz z および任意選択的にHFC - 245e b から本
質的になるそれらの実施形態が、熱を機械的エネルギーに変換する方法で特に有用である
。作動流体が共沸もしくは共沸混合物様であるそれらの実施形態もまた特に有用である。 40

【0037】

作動流体が低GWPを有するそれらの実施形態が、熱を機械的エネルギーに変換する方
法で特にまた有用である。熱を產生する方法で用いるための組成物は、E - HFO - 14
38mz z の量が少なくとも54重量パーセントであるときには150未満のGWPを有
するであろう。

【0038】

一実施形態では、本発明は、亜臨界サイクルを用いて熱源からの熱を機械的エネルギー
に変換する方法に関する。本方法は、次の工程：

(a) 液体作動流体をその臨界圧力よりも下の圧力に圧縮する工程と；

(b) (a)からの圧縮された液体作動流体を、熱源によって供給される熱を利用して

50

加熱して蒸気作動流体を形成する工程と；

(c) (b) からの加熱された作動流体を膨張させて作動流体の圧力を下げ、そして機械的エネルギーを発生させる工程と；

(d) (c) からの膨張した作動流体を冷却して冷却された液体作動流体を形成する工程と；

(e) (d) からの冷却された液体作動流体を圧縮のするために (a) へ循環させる工程と

を含む。

【0039】

1つまたは複数の内部熱交換器（たとえば、復熱装置）の使用、および／またはカスクードシステムでの2つ以上のサイクルの使用を含む実施形態は、本発明の亜臨界ORC動力サイクルの範囲内に入ることを意図される。 10

【0040】

一実施形態では、本発明は、トランス臨界サイクルを用いて熱源からの熱を機械的エネルギーに変換する方法に関する。本方法は、次の工程：

(a) 液体作動流体を前記作動流体の臨界圧力よりも上に圧縮する工程と；

(b) (a) からの圧縮された作動流体を、熱源によって供給される熱を利用して加熱する工程と；

(c) (b) からの加熱された作動流体を膨張させて作動流体の圧力をその臨界圧力よりも下に下げ、そして機械的エネルギーを発生させる工程と； 20

(d) (c) からの膨張した作動流体を冷却して冷却された液体作動流体を形成する工程と；

(e) (d) からの冷却された液体作動流体を圧縮のするために (a) へ循環させる工程と

を含む。

【0041】

上に記載された、トランス臨界有機ランキンサイクル（Organic Rankine Cycle）（ORC）システムの第1工程では、E-HFO-1438mzz および任意選択的にHFC-245ebを含む液相での作動流体がその臨界圧力よりも上に圧縮される。第2工程では、前記作動流体は熱交換器に通されてより高い温度に加熱され、その後流体は膨張機に入り、ここで、前記熱交換器は前記熱源と熱連通している。熱交換器は、伝熱の任意の公知手段によって熱エネルギーを熱源から受け取る。ORCシステム作動流体は、熱供給熱交換器を通って循環し、熱交換器でそれは熱を獲得する。 30

【0042】

次工程で、加熱された作動流体の少なくとも一部は前記熱交換器から取り出され、膨張機に送られ、膨張機で膨張プロセスは、作動流体の熱エネルギー含量の少なくとも一部の機械的軸エネルギーへの転換をもたらす。軸エネルギーは、所望の速度および必要とされるトルクに依存してベルト、ブーリー、ギア、変速機または類似のデバイスの従来型配置を用いることによって任意の機械的仕事を行うために用いることができる。一実施形態では、軸はまた、誘導発電機などの発電デバイスに接続することができる。生成した電気は、局所的に使用するかまたはグリッドに配達することができる。作動流体の圧力は、前記作動流体の臨界圧力よりも下に下げられ、それによって気相作動流体を生成する。 40

【0043】

次工程で、作動流体は、膨張機から凝縮器に通され、ここで、気相作動流体は凝縮して液相作動流体を生成する。上の工程は、ループシステムを形成し、何度も繰り返すことができる。

【0044】

1つまたは複数の内部熱交換器（たとえば、復熱装置）の使用、および／またはカスクードシステムでの2つ以上のサイクルの使用を含む実施形態は、本発明のトランス臨界ORC動力サイクルの範囲内に入ることを意図される。 50

【0045】

さらに、トランス臨界有機ランキンサイクルについては、幾つかの異なる運転モードが存在する。

【0046】

1つの運転モードでは、トランス臨界有機ランキンサイクルの第1工程で、作動流体は、実質的に等エントロピー的に作動流体の臨界圧力よりも上に圧縮される。次工程で、作動流体は、その臨界温度よりも上に一定圧力（等圧）条件下に加熱される。次工程で、作動流体は、作動流体を気相に維持する温度で実質的に等エントロピー的に膨張させられる。膨張の終わりに作動流体は、その臨界温度よりも下の温度で過熱蒸気である。このサイクルの最後の工程で、作動流体は冷却され、熱が冷却媒体へ放出されながら凝縮する。この工程中に作動流体は凝縮して液体になった。作動流体は、この冷却工程の終わりにサブクールすることができよう。

10

【0047】

トランス臨界ORC動力サイクルの別の運転モードでは、第1工程で、作動流体は、実質的に等エントロピー的に、作動流体の臨界圧力よりも上に圧縮される。次工程で作動流体は、その臨界温度よりも上に、しかしこれで、作動流体が実質的に等エントロピー的に膨張させられ、そしてその温度が下げるときに、作動流体が、作動流体の部分凝縮またはミスチングが起こってもよい飽和蒸気のための条件に十分に近い程度にだけ一定圧力条件下に次に加熱される。しかし、この工程の終わりに、作動流体は依然としてわずかに過熱された蒸気である。最後の工程で、作動流体は冷却され、熱が冷却媒体へ放出されながら凝縮する。この工程中に作動流体は凝縮して液体になった。作動流体は、この冷却／凝縮工程の終わりにサブクールすることができよう。

20

【0048】

トランス臨界ORC動力サイクルの別の運転モードでは、第1工程で、作動流体は、実質的に等エントロピー的に、作動流体の臨界圧力よりも上に圧縮される。次工程で、作動流体は、その臨界温度よりも下か、ほんのわずかに上かのいずれかの温度へ一定圧力条件下に加熱される。この段階で、作動流体温度は、作動流体が次工程で実質的に等エントロピー的に膨張させられるときに、作動流体が部分的に凝縮するようなものである。最後の工程で、作動流体は冷却され、完全に凝縮し、熱が冷却媒体へ放出される。作動流体は、この工程の終わりにサブクールすることができよう。

30

【0049】

トランス臨界ORCサイクルについての上の実施形態は、実質的に等エントロピー的な膨張および圧縮、ならびに等圧の加熱または冷却を示すが、かかる等エントロピーまたは等圧条件が維持されないがサイクルがそれにもかかわらず成し遂げられる他のサイクルは、本発明の範囲内である。

【0050】

一実施形態では、本発明は、超臨界サイクルを用いて熱源からの熱を機械的エネルギーに変換する方法に関する。本方法は、次の工程：

(a) 作動流体をその臨界圧力よりも上の圧力からより高い圧力に圧縮する工程と；

(b) (a)からの圧縮された作動流体を、熱源によって供給される熱を利用して加熱する工程と；

(c) (b)からの加熱された作動流体を膨張させて作動流体の圧力をその臨界圧力よりも上の圧力に下げ、そして機械的エネルギーを発生させる工程と；

(d) (c)からの膨張した作動流体を冷却してその臨界圧力よりも上の冷却された作動流体を形成する工程と；

(e) (d)からの冷却された液体作動流体を圧縮のするため (a) へ循環させる工程と

を含む。

【0051】

1つまたは複数の内部熱交換器（たとえば、復熱装置）の使用、および／またはカスケ

40

50

ードシステムでの2つ以上のサイクルの使用を含む実施形態は、本発明の超臨界O R C動力サイクルの範囲内に入ることを意図される。

【0052】

典型的には、亜臨界ランキンサイクル運転の場合には、作動流体に供給される熱のほとんどは、作動流体の蒸発中に供給される。結果として作動流体温度は、熱源からの熱の作動流体への移動の間ずっと本質的に一定である。対照的に、作動流体温度は、流体がその臨界圧力よりも上の圧力で相変化なしに等圧的に加熱されるときには変わり得る。したがって、熱源温度が変わると、熱源から熱を抽出するためにその臨界圧力よりも上の流体の使用は、亜臨界熱抽出の場合と比べて熱源温度と作動流体温度との間のより良好なマッチングを可能にする。結果として、超臨界サイクルまたはトランス臨界サイクルでの熱交換プロセスの効率は多くの場合、亜臨界サイクルの効率よりも高い(Chenら, Engry, 36, (2011) 549-555およびその中の参考文献を参照されたい)。

10

【0053】

E-HFO-1438mzzの臨界温度および圧力は、それぞれ、149.81および2.17MPaである。HFC-245ebの臨界温度および圧力は、それぞれ、165.6および3.06MPaである。作動流体としてのE-HFO-1438mzzまたはそれとHFC-245ebとの混合物の使用は、超臨界サイクルまたはトランス臨界サイクルでそれらの臨界温度よりも高い温度の熱源から熱を受け取るランキンサイクルを可能にし得る。より高温の熱源は、(より低温の熱源と比べて)より高いサイクルエネルギー効率および容積能力を発電についてもたらす。熱が、その臨界温度よりも上の作動流体を使用して受け取られるとき、特定の圧力および出口温度(本質的に膨張機入口温度に等しい)を有する流体ヒーターが、従来型亜臨界ランキンサイクルに用いられるエバボレーター(もしくはボイラー)の代わりに用いられる。

20

【0054】

作動流体E-HFO-1438mzzおよび任意選択的にHFC-245ebを含むまたはそれらから本質的になる、熱源からの熱を機械的エネルギーに変換する方法が注目すべきである。

30

【0055】

作動流体がE-HFO-1438mzzから本質的になる、熱源からの熱を機械的エネルギーに変換する方法もまた注目すべきである。

【0056】

150未満のGWPのE-HFO-1438mzzとHFC-245ebとの混合物および不燃性のE-HFO-1438mzzとHFC-245ebとの混合物を含む作動流体が動力サイクル用に望ましい。

30

【0057】

上の方法の一実施形態では、熱を機械的エネルギーに変換する効率(サイクル効率)は少なくとも約2%である。好適な実施形態では、この効率は、下記から選択することができる:

約2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5、10、10.5、11、11.5、12、12.5、13、13.5、14、14.5、15、15.5、16、16.5、17、17.5、18、18.5、19、19.5、20、20.5、21、21.5、22、22.5、23、23.5、24、24.5、および約25%。

40

【0058】

別の実施形態では、効率は、上記の任意の2つの効率数のような終点(両端を含む)を有する範囲から選択される。

【0059】

典型的には亜臨界サイクルについて、作動流体が熱源からの熱を利用して加熱される温度は、約50～作動流体の臨界温度未満、好ましくは約80～作動流体の臨界温度未満、より好ましくは約125～作動流体の臨界温度未満の範囲にある。典型的にはトラン

50

ンス臨界および超臨界サイクルについて、作動流体が熱源からの熱を利用して加熱される温度は、作動流体の臨界温度よりも上～約400、好ましくは作動流体の臨界温度よりも上～約300、より好ましくは作動流体の臨界温度よりも上～250の範囲にある。

【0060】

好適な実施形態では、膨張機入口での運転の温度は、次の温度のどれか一つまたは下の任意の2つの数によって画定される範囲内(両端を含めて)であり得る:

約50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、102、103、104、105、106、107、108、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119、120、121、122、123、124、125、126、127、128、129、130、131、132、133、134、135、136、137、138、139、140、141、142、143、144、145、146、147、148、149、150、151、152、153、154、155、156、157、158、159、160、161、162、および約163、164、165、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、178、179、180、181、182、183、184、185、186、187、188、189、190、191、192、193、194、195、196、197、198、199、200、201、202、203、204、205、206、207、208、209、210、211、212、213、214、215、216、217、218、219、220、221、222、223、224、225、226、227、228、229、230、231、232、233、234、235、236、237、238、239、240、241、242、243、244、245、246、247、248、249、250、251、252、253、254、255、256、257、258、259、260、261、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276、277、278、279、280、281、282、283、284、285、286、287、288、289、290、291、292、293、294、295、296、297、298、299、300、301、302、303、304、305、306、307、308、309、310、311、312、313、314、315、316、317、318、319、320、321、323、323、324、325、326、327、328、329、330、331、323、333、334、335、336、337、338、339、340、341、342、343、344、345、346、347、348、349、350、351、352、353、354、355、356、357、358、359、360、361、362、363、364、365、366、367、368、369、370、371、372、373、374、375、376、377、378、379、380、381、382、383、384、385、386、387、388、389、390、391、392、393、394、395、396、397、398、399、400。

。

【0061】

膨張機での作動流体の圧力は、膨張機入口圧力から膨張機出口圧力へ下げられる。超臨界サイクルについての典型的な膨張機入口圧力は、約5MPa～約15MPa、好ましくは約5MPa～約10MPa、より好ましくは約5MPa～約8MPaの範囲内である。超臨界サイクルについての典型的な膨張機出口圧力は、臨界圧力よりも1MPa以内上である。

【0062】

トランス臨界サイクルについての典型的な膨張機入口圧力は、ほぼ臨界圧力～約15M

Pa、好ましくはほぼ臨界圧力～約10 MPa、より好ましくはほぼ臨界圧力～約5 MPaの範囲内である。トランス臨界サイクルについての典型的な膨張機出口圧力は、約0.025 MPa～約1.60 MPa、より典型的には約0.05 MPa～約1.10 MPa、より典型的には約0.10 MPa～約0.60 MPaの範囲内である。

【0063】

亜臨界サイクルについての典型的な膨張機入口圧力は、約0.25 MPa～臨界圧力よりも約0.1 MPa下、好ましくは約0.5 MPa～臨界圧力よりも約0.1 MPa下、より好ましくは約1 MPa～臨界圧力よりも約0.1 MPa下の範囲内である。亜臨界サイクルについての典型的な膨張機出口圧力は、約0.025 MPa～約1.60 MPa、より典型的には約0.05 MPa～約1.10 MPa、より典型的には約0.10 MPa～約0.60 MPaの範囲内である。10

【0064】

動力サイクル装置のコストは、より高い圧力のための設計が必要とされるときには増加し得る。したがって、最高サイクル運転圧力を制限することの初期コスト利点が少なくとも一般に存在する。最高運転圧力（典型的には、作動流体ヒーターまたはエバポレーターおよび膨張機入口に存在する）が2.2 MPaを超えないサイクルが注目すべきである。

【0065】

本発明の作動流体は、低圧スチーム、工業廃熱、太陽エネルギー、地熱熱水、低圧地熱スチーム（一次もしくは二次配列）、あるいは燃料電池またはタービン、マイクロタービン、もしくは内燃エンジンなどの原動機を利用する分散型発電設備などの比較的低い温度の熱源から抽出されるかまたは受け取られる熱から機械的エネルギーを発生させるためのORCシステムに使用されてもよい。1つの低圧スチーム源は、バイナリー地熱ランキンサイクルとして知られるプロセスであり得よう。大量の低圧スチームは、化石燃料を動力源とする発電プラントにおけるなどの、多くの場所で見いだすことができる。20

【0066】

移動性内燃エンジン（たとえばトラックもしくは鉄道ディーゼルエンジン）から排出されるガスから回収される廃熱、固定内燃エンジン（たとえば固定ディーゼルエンジン発電機）からの排ガスからの廃熱、燃料電池からの廃熱、複合加熱、冷却ならびに電力または地域暖房および冷却プラントで入手可能な熱、バイオマスを燃料とするエンジンからの廃熱、バイオガス、埋立地ガスおよび炭層メタンなどの様々な源からのメタンで運転される、天然ガスもしくはメタンガスバーナーまたはメタン焚きボイラーやまたはメタン燃料電池（たとえば分散型発電施設での）からの熱、製紙／パルプ工場での樹皮およびリグニンの燃焼からの熱、焼却炉からの熱、従来型スチーム発電所での低圧スチームからの熱（「ボトミング」ランキンサイクルを駆動させるための）、ならびに地熱などの熱源が注目すべきである。30

【0067】

パラボラソーラーパネルアレイなどのソーラーパネルアレイからの太陽熱、集光型太陽熱発電プラントからの太陽熱、光起電力（PV）ソーラーシステムから、PVシステムを冷却して高いPVシステム効率を維持するために除去される熱などの熱源もまた注目すべきである。40

【0068】

石油精製所、石油化学プラント、石油およびガスパイプライン、化学工業、商業ビル、ホテル、ショッピングモール、スーパーマーケット、製パン所、食品加工工業、レストラン、塗料硬化オーブン、家具製造、プラスチック成形機、セメントキルン、材木キルン、か焼操作、製鉄業、ガラス工業、鋳造、製鍊、エアコン、冷凍、およびセントラルヒーティングからなる群から選択される少なくとも1つの産業に関連した少なくとも1つの運転などの熱源もまた注目すべきである。

【0069】

本発明のランキンサイクルの一実施形態では、地熱が、地上を循環する作動流体（たとえばバイナリーサイクル地熱動力装置）に供給される。本発明のランキンサイクルの別の50

実施形態では、作動流体は、ランキンサイクル作動流体としておよびフローが、「熱サイフォン効果」として知られる、温度誘発流体粘度変化によって大部分はまたは専ら駆動される状態で、深坑井で地下を循環する地熱キャリアとしての両方で使用される（たとえば Davis, A. P. and E. E. Michaelides: 「Geothermal power production from abandoned oil wells」, Energy, 34 (2009) 866-872; Matthews, H. B. 米国特許第4,142,108号明細書 - 1979年2月27日を参照されたい）。

【0070】

他の実施形態では、本発明はまた、他のタイプのORCシステム、たとえば、マイクロタービンまたは小サイズの容積式膨張機を用いる小規模（たとえば1~500kW、好ましくは5~250kW）ランキンサイクルシステム（たとえばTahir, Yamada and Hoshino: 「Efficiency of compact organic Rankine cycle system with rotary-vane-type expander for low-temperature waste heat recovery」, Int'l. J. of Civil and Environ. Eng. 2:1 2010）、複合、多段階、およびカスケードランキンサイクル、ならびに膨張機を出していく蒸気から熱を回収するための復熱装置付きランキンサイクルシステムを用いる。

【0071】

他の熱源には、石油精製所、石油化学プラント、石油およびガスパイプライン、化学工業、商業ビル、ホテル、ショッピングモール、スーパーマーケット、製パン所、食品加工工業、レストラン、塗料硬化オーブン、家具製造、プラスチック成形機、セメントキルン、材木キルン、か焼操作、製鉄業、ガラス工業、鋳造、製鍊、エアコン、冷凍、およびセントラルヒーティングからなる群から選択される少なくとも1つの産業に関連した少なくとも1つの運転が含まれる。

【0072】

動力サイクル装置

本発明に従って、熱を機械的エネルギーに変換するための動力サイクル装置が提供される。本装置は、E-HFO-1438mzzおよび任意選択的にHFC-245ebを含む作動流体を含有する。典型的には、本発明の装置は、作動流体を加熱することができる熱交換構成単位と、その圧力を下げるにより加熱された作動流体を膨張させることによって機械的エネルギーを発生させることができる膨張機とを含む。膨張機には、タービンなどの、ターボまたはダイナミック膨張機、ならびにスクリュー膨張機、スクロール膨張機、ピストン膨張機および回転翼膨張機などの、容積式膨張機が含まれる。機械力は、（たとえば圧縮機を駆動させるために）直接用いることができるか、または発電機の使用によって電力に変換することができる。典型的には本装置はまた、膨張した作動流体を冷却するための作動流体冷却構成単位（たとえば、凝縮器または熱交換器）と、冷却された作動流体を圧縮するための圧縮機とを含む。

【0073】

一実施形態では、本発明の動力サイクル装置は、(a)熱交換構成単位と；(b)熱交換構成単位と流体連通する膨張機と；(c)膨張機と流体連通する作動流体冷却構成単位と；(d)作動流体冷却器と流体連通する圧縮機であって、作動流体が繰り返しサイクルで構成要素(a)、(b)、(c)および(d)の通過を繰り返すように熱交換構成単位とさらに流体連通している圧縮機とを含み、ここで、作動流体はE-HFO-1438mzzおよび任意選択的にHFC-245ebを含む。

【0074】

一実施形態では、動力サイクル装置は、E-HFO-1438mzzおよび任意選択的にHFC-245ebを含む作動流体を使用する。E-HFO-1438mzzおよび任意選択的にHFC-245ebから本質的になる作動流体であって、E-HFO-1438mzzの量が少なくとも約1重量パーセントである作動流体が注目すべきである。E-

10

20

30

40

50

HFO-1438mzzから本質的になる作動流体組成物もまた注目すべきである。E-HFO-1438mzzとHFC-245ebとから本質的になる作動流体が特に注目すべきである。約1重量パーセント～約99重量パーセントのE-HFO-1438mzzと約99重量パーセント～約1重量パーセントのHFC-245ebとを含む作動流体もまた特に注目すべきである。

【0075】

不燃性である、E-HFO-1438mzzとHFC-245ebとを含む組成物が動力サイクル装置用に注目すべきである。E-HFO-1438mzzとHFC-245ebとを含むある種の組成物は、標準試験ASTM 681で不燃性である。少なくとも35重量パーセントのE-HFO-1438mzzでE-HFO-1438mzzとHFC-245ebとを含有する組成物が特に注目すべきである。少なくとも36重量パーセントのE-HFO-1438mzzでE-HFO-1438mzzとHFC-245ebとを含有する組成物もまた特に注目すべきである。少なくとも37重量パーセントのE-HFO-1438mzzでE-HFO-1438mzzとHFC-245ebとを含有する組成物もまた特に注目すべきである。少なくとも38重量パーセントのE-HFO-1438mzzでE-HFO-1438mzzとHFC-245ebとを含有する組成物もまた特に注目すべきである。E-HFO-1438mzzおよびHFC-245eb少なくとも39重量パーセントのE-HFO-1438mzzを含有する組成物もまた特に注目すべきである。E-HFO-1438mzzおよびHFC-245eb少なくとも40重量パーセントのE-HFO-1438mzzを含有する組成物もまた特に注目すべきである。

【0076】

動力サイクル装置用に、約35～約95重量パーセントのE-HFO-1438mzzと約5～約65重量パーセントのHFC-245ebとを含有する組成物が特に注目すべきである。動力サイクル装置用に、約5～約95重量パーセントのE-HFO-1438mzzと約5～約95重量パーセントのHFC-245ebとを含有する共沸もしくは共沸混合物様組成物もまた特に注目すべきである。動力サイクル装置用に、約5～約60重量パーセントのE-HFO-1438mzzと約40～約95重量パーセントのHFC-245ebとを含有する共沸もしくは共沸混合物様組成物もまた特に注目すべきである。動力サイクル装置用に、約35～約60重量パーセントのE-HFO-1438mzzと約40～約65重量パーセントのHFC-245ebとを含有する共沸もしくは共沸混合物様組成物もまた特に注目すべきである。

【0077】

作動流体がE-HFO-1438mzzおよび任意選択的にHFC-245ebから本質的になるそれらの実施形態が動力サイクル装置で特に有用である。冷媒が共沸もしくは共沸混合物様であるそれらの実施形態もまた特に有用である。

【0078】

作動流体が低GWPを有するそれらの実施形態もまた動力サイクル装置で特に有用である。熱を产生する方法で用いるための組成物は、E-HFO-1438mzzの量が少なくとも54重量パーセントであるときには150未満のGWPを有するであろう。

【0079】

図1は、熱源からの熱を利用するためのORCシステムの一実施形態の略図を示す。熱供給熱交換器40は、熱源46から供給される熱を、液相で熱供給熱交換器40に入る作動流体に伝える。熱供給熱交換器40は、熱源と熱連通している（この連通は、直接接触によっても別の手段によってもよい）。言い換えれば、熱供給熱交換器40は、伝熱の任意の公知手段によって熱源46から熱エネルギーを受け取る。ORCシステム作動流体は、熱供給熱交換器40を通って循環し、熱供給熱交換器40で流体は熱を獲得する。液体作動流体の少なくとも一部は、熱供給熱交換器（ある場合には、エバポレーター）40で蒸気に変わる。

【0080】

10

20

30

40

50

ここで蒸気形態の作動流体は、膨張機32に送られ、膨張機で膨張プロセスは、熱源から供給された熱エネルギーの少なくとも一部の機械的軸動力への変換をもたらす。軸動力は、所望の速度および必要とされるトルクに依存してベルト、ブーリー、ギア、変速機または類似のデバイスの従来型配置を用いることによって任意の機械的仕事を行うために用いることができる。一実施形態では、軸はまた、誘導発電機などの発電デバイス30に接続することができる。生成した電気は、局所的に使用するかまたはグリッドに配送することができる。

【0081】

膨張機32を出る依然として蒸気形態の作動流体は、凝縮器34へと進み続け、凝縮器34で十分な熱放出は流体を凝縮させて液体する。

10

【0082】

液体形態の作動流体のポンプ吸引への十分な供給が常にあることを確実にするために液体サージタンク36が凝縮器34とポンプ38との間に配置されることもまた望ましい。液体形態の作動流体はポンプ38へと流れ、ポンプ38は、作動流体を熱供給熱交換器40へ導入して戻し、こうしてランキンサイクルループを完成させることができるように流体の圧力を高める。

【0083】

代わりの実施形態では、熱源とORCシステムとの間で動作する二次熱交換ループをまた用いることができる。図2に、有機ランキンサイクルシステムが、特に二次熱交換ループを用いるシステムについて示される。主な有機ランキンサイクルは、図1について上に記載されたように動作する。二次熱交換ループは、次の通り図2に示される：熱源46'からの熱は、伝熱媒体（すなわち、二次熱交換ループ流体）を使用して熱供給熱交換器40'へ運ばれる。伝熱媒体は、熱供給熱交換器40'からポンプ42'へ流れ、ポンプは伝熱媒体を熱源46'にポンプ送液して戻す。この配置は、熱源から熱を除去し、そしてそれをORCシステムに配送する別の手段を提供する。この配置は、理にかなった伝熱のための様々な流体の使用を容易にすることによって柔軟性を提供する。

20

【0084】

実際に、本発明の作動流体は、ループの圧力がループ中の流体の温度で流体飽和圧力にまたはそれよりも上に維持されるという条件で二次熱交換ループ流体として使用することができる。あるいはまた、本発明の作動流体は、作動流体が熱交換プロセス中に蒸発し、それによって流体フローを持続するのに十分な大きい流体密度差（熱サイフォン効果）を発生させることを可能にする運転モードで熱を熱源から抽出するための二次熱交換ループ流体または熱キャリア流体として使用することができる。さらに、グリコール、ブライン、シリコーンなどの高沸点流体、または他の本質的に非揮発性の流体が、記載される二次ループ配置で理にかなった伝熱のために使用されてもよい。二次熱交換ループは、2つのシステムがより容易に隔離され得るまたは分離され得るので、熱源またはORCシステムのいずれかの使用をより容易にすることができます。このアプローチは、高い質量流量／低い熱流束部分に高い熱流束／低い質量部分が続く状態の熱交換器を有する場合と比べて熱交換器設計を簡単にすることができる。

30

【0085】

有機化合物は多くの場合、それよりも上で熱分解が起こるであろう温度上限を有する。熱分解の開始は、化学物質の特定の構造に関係し、したがって異なる化合物について変わる。作動流体との直接熱交換を用いて高温源にアクセスするために、上述のような、熱流束および質量流量についての設計配慮を、作動流体をその熱分解開始温度よりも下に維持しながら熱交換を容易にするために用いることができる。かかる状況での直接熱交換は典型的には、コストを押し上げる追加のエンジニアリングおよび機械的特徴を必要とする。かかる状況では、二次ループ設計は、直接熱交換ケースについて列挙される懸念を避けながら温度を管理することによって高温熱源へのアクセスを容易にし得る。

40

【0086】

二次熱交換ループ実施形態のための他のORCシステム構成要素は、図1について記載

50

されるのと本質的に同じものである。液体ポンプ42は、二次流体（たとえば、伝熱媒体）を、それが熱源46でのループ部分に入り、ループ部分でそれが熱を獲得するように二次ループを通して循環させる。流体は次に、熱交換器40に移動し、熱交換器40で二次流体は熱をORC作動流体に引き渡す。

【0087】

上のプロセスの一実施形態では、エバポレーター温度（熱が作動流体によって抽出される温度）は、作動流体の臨界温度未満である。運転の温度が次の温度のどれか一つまたは下の任意の2つの数によって画定される範囲内（両端を含めて）である実施形態が含まれられる：

約40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52
 、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、
 66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、7
 9、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92
 、93、94、95、96、97、98、99、100、101、102、103、10
 4、105、106、107、108、109、110、111、112、113、11
 4、115、116、117、118、119、120、121、122、123、12
 4、125、126、127、128、129、130、131、132、133、13
 4、135、136、137、138、139、140、141、142、143、14
 4、145、146、147、148、149、150、151、152、153、15
 4、155、156、157、158、159、160、161、162、163、16
 4、および約165。 10

【0088】

上のプロセスの一実施形態では、エバポレーター運転圧力は、約2.17 MPa未満である[この限界は何であるはずか？245ebについては3.06であり、1336m
 zzについては任意選択であった]。運転の圧力が次の圧力のどれか一つまたは下の任意の2つの数によって画定される範囲内（両端を含めて）である実施形態が含まれられる：

約0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.
 55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95、1
 .00、1.05、1.10、1.15、1.20、1.25、1.30、1.35、1
 .40、1.45、1.50、1.55、1.60、1.65、1.70、1.75、1
 .80、1.85、1.90、1.95、2.00、2.05、2.10、2.15、2
 .20、2.25、2.30、2.35、2.40、2.45、2.50、2.55、2
 .60、2.65、2.70、2.75、2.80、2.85、2.90、2.95、3
 .00、3.05および約3.06 MPa。 30

【0089】

低コスト設備構成要素の使用は、有機ランキンサイクルの実際の実現可能性を実質的に拡大する（Joost J. Brasz, Bruce P. BiedermanおよびGwen Holdmann:「Power Production from a Moderate-Temperature Geothermal Resource」, GRC Annual Meeting, September 25-28th, 2005; Reno, NV, USAを参照されたい）。たとえば、最高蒸発圧力を約2.2 MPaに制限すると、HVAC業界で広く用いられているタイプの低コスト設備構成要素の使用を可能にするであろう。 40

【0090】

E-HFO-1438mzzおよび任意選択的にHFC-245ebを含むまたはそれらから本質的になる作動流体を含有する動力サイクル装置が特に注目すべきである。

【0091】

E-HFO-1438mzzを含むまたはそれから本質的になる作動流体を含有する動力サイクル装置もまた特に注目すべきである。

【0092】

E - H F O - 1 4 3 8 m z z と H F C - 2 4 5 e b とを含むまたはそれらから本質的になる作動流体を含有する動力サイクル装置もまた特に注目すべきである。

【 0 0 9 3 】

150未満のGWPのE - H F O - 1 4 3 8 m z z と H F C - 2 4 5 e b との混合物を含む作動流体が特に有用であり、E - H F O - 1 4 3 8 m z z と H F C - 2 4 5 e b との不燃性混合物が動力サイクル装置用に望ましい。

【 0 0 9 4 】

装置は、湿気の除去に役立つためのモレキュラーシーブを含んでもよい。乾燥剤は、活性アルミナ、シリカゲル、またはゼオライトベースのモレキュラーシーブからなってよい。幾つかの実施形態では、およそ3オングストローム、4オングストローム、または5オングストロームの細孔径のモレキュラーシーブが最も有用である。代表的なモレキュラーシーブには、M O L S I V X H - 7、X H - 6、X H - 9およびX H - 1 1 (U O P L L C , D e s P l a i n e s , I L) が含まれる。

10

【 0 0 9 5 】

動力サイクル組成物

有機ランキンサイクルなどの動力サイクルで特に有用であるE - H F O - 1 4 3 8 m z z および任意選択的にH F C - 2 4 5 e b を含む組成物は、共沸もしくは共沸混合物様である。

20

【 0 0 9 6 】

E - H F O - 1 4 3 8 m z z と H F C - 2 4 5 e b とは、2011年2月4日出願の米国仮特許出願第61/439,389号明細書(2012年8月9日に公開された、国際公開第2012/106656号パンフレットとして今公開された)に共沸もしくは共沸混合物様組成物を形成することが開示されている。

30

【 0 0 9 7 】

共沸組成物は、動力サイクル装置の、熱交換器、たとえば、エバポレーターおよび凝縮器でゼログライドを有するであろう。

【 0 0 9 8 】

本発明に従って、E - H F O - 1 4 3 8 m z z と H F C - 2 4 5 e b とを含む作動流体が提供される。作動流体は、(i)少なくとも約150 の温度を有する；(ii)Z - H F O - 1 4 3 8 m z z をさらに含む；または(i)および(ii)の両方である。約150 ~ 約400 の範囲の温度を有する、E - H F O - 1 4 3 8 m z z および任意選択的にH F C - 2 4 5 e b を含む作動流体が含まれる。

30

【 0 0 9 9 】

約150 ~ 約300 の範囲の温度を有する、E - H F O - 1 4 3 8 m z z および任意選択的にH F C - 2 4 5 e b を含む作動流体；ならびに約175 ~ 約250 の範囲の温度を有する、E - H F O - 1 4 3 8 m z z および任意選択的にH F C - 2 4 5 e b を含む作動流体もまた含まれる。幾つかの実施形態では約2.2 MPa ~ 約15 MPaの範囲内の圧力を有する作動流体はこの温度範囲内である。これらの作動流体は、上に記載されたように機械的エネルギーを発生させるために有用である。E - H F O - 1 4 3 8 m z z および任意選択的にH F C - 2 4 5 e b から本質的になる、これらの温度および圧力範囲内の作動流体が注目すべきである。作動流体の臨界圧力よりも上のE - H F O - 1 4 3 8 m z z および任意選択的にH F C - 2 4 5 e b から本質的になる作動流体が特に注目すべきである。これらは、上に記載された超臨界動力サイクルおよびトランス臨界動力サイクルで発電するために有用である。

40

【 0 1 0 0 】

本発明に従って、E - H F O - 1 4 3 8 m z z および任意選択的にH F C - 2 4 5 e b を含み、そしてZ - H F O - 1 4 3 8 m z z をさらに含む作動流体が提供される。前記Z - H F O - 1 4 3 8 m z z の量がゼロ超(たとえば、百万当たり10部以上) ~ 約8重量パーセントである組成物が注目すべきである。

【 0 1 0 1 】

50

Z - HFO - 1438mzz (たとえば、10 ppm ~ 8重量パーセントのZ - HFO - 1438mzz) を含む作動流体が注目すべきである。

【0102】

作動流体が150未満のGWPを有する実施形態もまた注目すべきである。

【0103】

Z - HFO - 1438mzz のGWPは、似ている分子について測定されたGWP値に基づいて32と推定される。HFC - 245ebのGWPは286であると測定されている (Rajakumar, B., R. W. Portmannら、「Rate Coefficients for the Reactions of OH with CF₃CH₂CH₃ (HFC - 263fb)、CF₃CHFC₂F (HFC - 245eb)、and CHF₂CHFC₂F (HFC - 245ea) between 238 and 375 K」, The Journal of Physical Chemistry A, 110 (21) : 6724 - 6731, (2006) を参照されたい)。

【0104】

したがって、150未満のGWPを有すると推定される少なくとも約54重量パーセントのE - HFO - 1438mzzと46重量%以下のHFC - 245ebとから本質的になる組成物が注目すべきである。

【0105】

不燃性である、E - HFO - 1438mzz と HFC - 245eb とを含む組成物が、動力サイクルでの作動流体としての使用について注目すべきである。E - HFO - 1438mzz と HFC - 245eb とを含むある種の組成物は標準試験ASTM 681で不燃性であることが予期される。少なくとも35重量パーセントのE - HFO - 1438mzz で E - HFO - 1438mzz と HFC - 245eb とを含有する組成物が特に注目すべきである。少なくとも36重量パーセントのE - HFO - 1438mzz で E - HFO - 1438mzz と HFC - 245eb とを含有する組成物もまた特に注目すべきである。少なくとも37重量パーセントのE - HFO - 1438mzz で E - HFO - 1438mzz と HFC - 245eb とを含有する組成物もまた特に注目すべきである。少なくとも38重量パーセントのE - HFO - 1438mzz で E - HFO - 1438mzz と HFC - 245eb とを含有する組成物もまた特に注目すべきである。E - HFO - 1438mzz および HFC - 245eb 少なくとも39重量パーセントのE - HFO - 1438mzz および HFC - 245eb 少なくとも40重量パーセントのE - HFO - 1438mzz を含有する組成物もまた特に注目すべきである。

【0106】

作動流体がE - HFO - 1438mzz および任意選択的にHFC - 245eb から本質的になるそれらの実施形態が動力サイクルでの作動流体として特に有用である。冷媒が共沸もしくは共沸混合物様であるそれらの実施形態もまた特に有用である。

【0107】

作動流体が低GWPを有するそれらの実施形態がまた動力サイクルでの作動流体として特に有用である。熱を產生する方法で用いるための組成物は、E - HFO - 1438mzz の量が少なくとも54重量パーセントであるときには150未満のGWPを有するであろう。

【0108】

さらに、不燃性作動流体は、熱源からの熱を機械的エネルギーに変換する方法のための作動流体として望ましい場合もある。

【0109】

熱を機械的エネルギーに変換するランキンサイクル用の組成物が提供される。この組成物は、上に記載されたようにE - HFO - 1438mzz および任意選択的にHFC - 245eb を含む作動流体を含む。組成物は、上に記載されたようにトランス臨界または超臨界ランキンサイクル内で発電するために使用されるときには特に、約150 ~ 約40

0 の範囲の温度にあってもよい。

【0110】

組成物のどれもまた、少なくとも約50 の温度での使用に好適な少なくとも1つの潤滑油を含んでもよい。約150 ~ 約400 の範囲内の温度での使用に好適な少なくとも1つの潤滑油を含む組成物が注目すべきである。約150 ~ 約300 の範囲内の温度での使用に好適な少なくとも1つの潤滑油を含む組成物；および約175 ~ 約250

の範囲内の温度での使用に好適な少なくとも1つの潤滑油を含む組成物が含まれる。作動流体がE - HFO - 1438mzz から本質的になる、上に記載された潤滑油含有組成物が特に注目すべきである。本発明の組成物はまた、安定剤、相溶化剤およびトレーサーなどの他の成分を含んでもよい。

10

【実施例】

【0111】

本明細書に記載される概念は、特許請求の範囲に記載される本発明の範囲を限定しない、以下の実施例でさらに説明される。

【0112】

実施例1

作動流体としてのニートE - HFO - 1438mzz で動作する亜臨界ランキンサイクルによる熱からの発電

比較的低い温度で入手可能な熱を利用してE - HFO - 1438mzz を作動流体として使用するランキンサイクルによって機械力を発生させることができる。機械力は、（たとえば圧縮機を駆動させるために）直接利用することができるかまたは発電機の使用によって電力に変換することができる。表1は、次の条件下に、130 で動作するエバボレーターに供給される、入手可能な熱を変換するためにE - HFO - 1438mzz を作動流体として使用するランキンサイクルの予想性能をまとめた：

20

エバボレーター温度 = 130

凝縮器温度 = 40 . 0

ポンプ効率 = 0 . 85

膨張機効率 = 0 . 85

過熱 = 0 . 0

サブクーリング = 0 . 0 .

30

【0113】

【表1】

表1

エバボレーター圧力	1,546 kPa
凝縮器圧力	150 kPa
熱効率	0.124
発電についての容積能力	257 kJ/m ³

40

【0114】

E - HFO - 1438mzz は、不燃性および魅力的な環境特性（すなわち、ゼロODP および低GWP ）を提供しながら良好な性能を可能にする。

【0115】

実施例2

作動流体としてのニートE - HFO - 1438mzz で動作するトランス臨界ランキンサイクルによる熱からの発電

E - HFO - 1438mzz の使用は、超臨界サイクルまたはトランス臨界サイクルでE - HFO - 1438mzz を作動流体として使用する約150 よりも高い温度の熱源から集熱するランキンサイクルを可能にすることができる。より高い温度熱源は、（より

50

低い温度熱源と比べて)より高いサイクルエネルギー効率および容積能力を発電についてもたらす。集熱をその臨界温度よりも上の作動流体を使用して実施するときには、規定の圧力および出口温度(膨張機入口温度に本質的に等しい)を有する流体ヒーターを、従来の亜臨界ランキンサイクルに用いられるエバポレーター(またはボイラー)の代わりに用いる。

【0116】

表2は、先ずE-HFO-1438mzzを3MPaで180に加熱し、次に加熱されたE-HFO-1438mzzをT_{cond}=40での凝縮器の動作圧力まで膨張させるランキンサイクルについての性能を示す。

超臨界流体ヒーター圧力 = 3 MPa

10

エバポレーター温度 = 130

凝縮器温度 = 40.0

ポンプ効率 = 0.85

膨張機効率 = 0.85

過熱 = 0.0

サブクーリング = 0.0。

【0117】

【表2】

表2

20

サイクル効率	0.139
発電についての容積能力	313 kJ/m ³

【0118】

実施例3

作動流体としてのE-HFO-1438mzz/HFC-245eb(35/65重量%)ブレンドでのランキンサイクルによる発電

表3は、次の条件下に、135で動作するエバポレーターに供給される、HFC-245faと比べて入手可能な熱を変換するためにE-HFO-1438mzz/HFC-245eb(35/65重量%)ブレンド(ブレンドB)を作動流体として使用するランキンサイクルの予想性能をまとめます:

30

エバポレーター温度 = 135

凝縮器温度 = 40.0

ポンプ効率 = 0.70

膨張機効率 = 0.80

過熱(エバポレーター) = 0.0

サブクーリング(凝縮器) = 0.0。

【0119】

【表3】

40

表3

	ブレンド B	HFC-245fa
GWP	197	1030
エバポレーター圧力 (kPa)	2,163	2,576
凝縮器圧力 (kPa)	199	250
熱効率	0.130	0.130
発電についての容積能力(kJ/m ³)	327	395

50

【0120】

表3は、E-HFO-1438mzz/HFC-245eb(35/65重量%)ブレンド(ブレンドB)がHFC-245faの性能に匹敵する性能のランキンサイクルを可能にし得るであろうことを示す。E-HFO-1438mzz/HFC-245eb(35/65重量%)ブレンドは、HFC-245faのGWPよりも実質的に低いGWPを有するであろうし、おそらく不燃性であろう。エバボレーター過熱は、乾式膨張を確実にするためにE-HFO-1438mzz/HFC-245eb(35/65重量%)ブレンドではまったく必要とされない。

【0121】

選択される実施形態 10

実施形態A1。E-1,1,1,4,4,5,5,5-オクタフルオロ-2-ペンテン(E-HFO-1438mzz)および任意選択的に1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン(HFC-245eb)を含む作動流体を、熱源から供給される熱を利用して加熱する工程と；加熱された作動流体を膨張させて作動流体の圧力を下げ、そして作動流体の圧力が下がるときに機械的エネルギーを発生させる工程とを含む、熱源からの熱を機械的エネルギーに変換する方法。

【0122】

実施形態A2。作動流体が加熱前に圧縮され；そして膨張した作動流体が繰り返しサイクルのために冷却され、圧縮される、実施形態A1の方法。

【0123】

実施形態A3。作動流体が、E-HFO-1438mzzとHFC-245ebとから本質的になる不燃性組成物である、実施形態A1～A2のいずれか一つの方法。 20

【0124】

実施形態A4。熱源からの熱が、

(a) 液体作動流体をその臨界圧力よりも下の圧力に圧縮する工程と；

(b) (a)からの圧縮された液体作動流体を、熱源によって供給される熱を利用して加熱して蒸気作動流体を形成する工程と；

(c) (b)からの加熱された作動流体を膨張させて作動流体の圧力を下げ、そして機械的エネルギーを発生させる工程と；

(d) (c)からの膨張した作動流体を冷却して冷却された液体作動流体を形成する工程と； 30

(e) (d)からの冷却された液体作動流体を圧縮のするために(a)へ循環させる工程と

を含む亜臨界サイクルを用いて機械的エネルギーに変換される、実施形態A1～A3のいずれか一つの方法。

【0125】

実施形態A5。熱源からの熱が、

(a) 液体作動流体を前記作動流体の臨界圧力よりも上に圧縮する工程と；

(b) (a)からの圧縮された作動流体を、熱源によって供給される熱を利用して加熱する工程と； 40

(c) (b)からの加熱された作動流体を膨張させて作動流体の圧力をその臨界圧力よりも下に下げ、そして機械的エネルギーを発生させる工程と；

(d) (c)からの膨張した作動流体を冷却して冷却された液体作動流体を形成する工程と；

(e) (d)からの冷却された液体作動流体を圧縮のするために(a)へ循環させる工程と

を含むトランスクライクルを用いて機械的エネルギーに変換される、A1～A3のいずれか一つの方法。

【0126】

実施形態A6。熱源からの熱が、

10

20

30

40

50

(a) 作動流体をその臨界圧力よりも上の圧力からより高い圧力に圧縮する工程と；
 (b) (a) からの圧縮された作動流体を、熱源によって供給される熱を利用して加熱する工程と；

(c) (b) からの加熱された作動流体を膨張させて作動流体の圧力をその臨界圧力よりも上の圧力に下げ、そして機械的エネルギーを発生させる工程と；

(d) (c) からの膨張した作動流体を冷却してその臨界圧力よりも上の冷却された作動流体を形成する工程と；

(e) (d) からの冷却された液体作動流体を圧縮のするために (a) へ循環させる工程と

を含む超臨界サイクルを用いて機械的エネルギーに変換される、実施形態 A 1 ~ A 3 のいずれか一つの方法。 10

【 0 1 2 7 】

実施形態 A 7。作動流体が、5 ~ 9 5 重量パーセントの E - H F O - 1 4 3 8 m z z と 5 ~ 9 5 重量パーセントの H F C - 2 4 5 e b とを含む、実施形態 A 1 ~ A 6 のいずれか一つの方法。

【 0 1 2 8 】

実施形態 B 1。E - H F O - 1 4 3 8 m z z および任意選択的に H F C - 2 4 5 e b を含む作動流体を含有する動力サイクル装置。

【 0 1 2 9 】

実施形態 B 2。(a) 熱交換構成単位と；(b) 熱交換構成単位と流体連通する膨張機と；(c) 膨張機と流体連通する作動流体冷却構成単位と；(d) 作動流体冷却器と流体連通する圧縮機であって、作動流体が繰り返しサイクルで構成要素 (a) 、(b) 、(c) および (d) の通過を繰り返すように熱交換構成単位とさらに流体連通している圧縮機とを含む実施形態 B 1 の動力サイクル装置。 20

【 0 1 3 0 】

実施形態 B 3。作動流体が、5 ~ 9 5 重量パーセントの E - H F O - 1 4 3 8 m z z と 5 ~ 9 5 重量パーセントの H F C - 2 4 5 e b とを含む、実施形態 B 1 ~ B 2 のいずれか一つの動力サイクル装置。

【 0 1 3 1 】

実施形態 C 1。(i) 少なくとも約 1 5 0 の温度を有する、(i i) Z - H F O - 1 4 3 8 m z z をさらに含む、または (i) および (i i) の両方である E - H F O - 1 4 3 8 m z z と H F C - 2 4 5 e b とを含む作動流体。 30

【 0 1 3 2 】

実施形態 C 2。約 1 5 0 ~ 約 4 0 0 の範囲内の温度および約 2 . 2 M P a ~ 約 1 5 M P a の範囲内の圧力を有する実施形態 C 1 の作動流体。

【 0 1 3 3 】

実施形態 C 3。その臨界温度および圧力よりも上の E - H F O - 1 4 3 8 m z z から本質的になる実施形態 C 1 ~ C 2 のいずれか一つの作動流体。

【 0 1 3 4 】

実施形態 C 4。Z - H F O - 1 4 3 8 m z z を含む実施形態 C 1 ~ C 3 のいずれか一つの作動流体。 40

【 0 1 3 5 】

実施形態 C 5。実施形態 C 1 ~ C 4 のいずれか一つの作動流体と安定剤、相溶化剤およびトレーサーからなる群から選択される少なくとも 1 つの他の成分とを含む、有機ランキン装置用に好適な組成物。

【 0 1 3 6 】

実施形態 C 6。実施形態 C 1 ~ C 5 のいずれか一つの作動流体と潤滑油とを含む、有機ランキン装置用に好適な組成物。

【 0 1 3 7 】

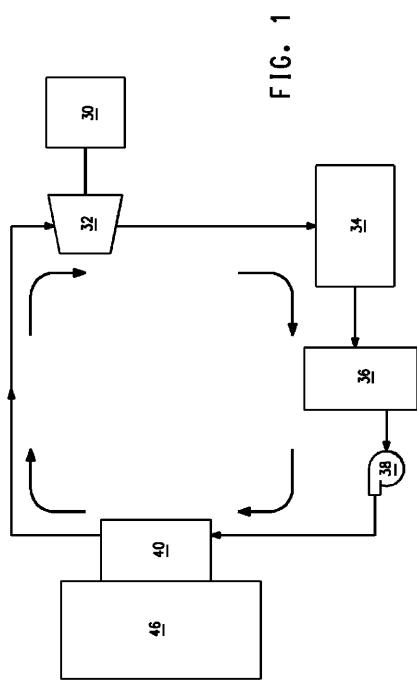
実施形態 C 7。組成物の作動流体成分が E - H F O - 1 4 3 8 m z z から本質的になる、 50

実施形態 C 1 ~ C 3 のいずれか一つの組成物。

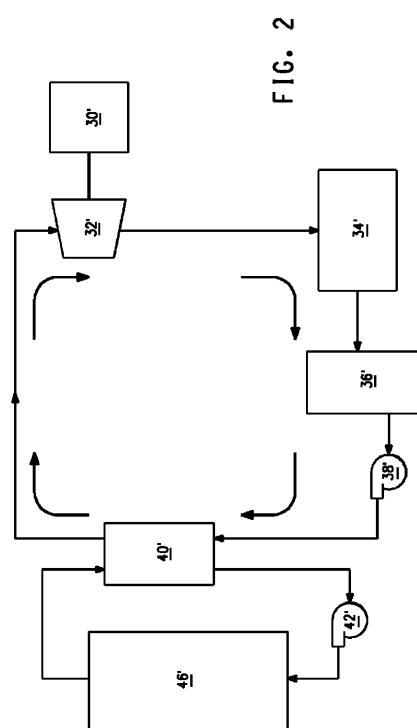
【 0 1 3 8 】

実施形態 C 8。組成物が約 150 ~ 約 400 の範囲内の温度を有し、潤滑油が前記温度での使用に好適である、実施形態 C 1 ~ C 7 のいずれか一つの組成物。

【 図 1 】



【 図 2 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2012/070733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K5/04 F01K25/06 F01K25/08
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/015738 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; RACHED WISSAM [FR]) 10 February 2011 (2011-02-10) page 1, lines 17-21; page 2, lines 14-22; page 3, lines 1-7, 19-21 -----	1,2,4,8,9
X	US 2010/154419 A1 (KONTOMARIS KONSTANTINOS [US]) 24 June 2010 (2010-06-24) paragraphs [0006], [0014], [0016], [0076], [0078]; figure 1 -----	1,8
A	WO 2009/032983 A1 (DU PONT [US]; ROBIN MARK L [US]) 12 March 2009 (2009-03-12) page 20 - page 21; figure 6; tables 16,17 -----	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

8 March 2013

14/03/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kappen, Sascha

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2012/070733

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2011015738	A1	10-02-2011	CN	102471671 A	23-05-2012	
			EP	2459668 A1	06-06-2012	
			FR	2948679 A1	04-02-2011	
			JP	2013500374 A	07-01-2013	
			US	2012117991 A1	17-05-2012	
			WO	2011015738 A1	10-02-2011	
<hr/>						
US 2010154419	A1	24-06-2010	AU	2009335807 A1	07-07-2011	
			CN	102257334 A	23-11-2011	
			EP	2359076 A2	24-08-2011	
			JP	2012512991 A	07-06-2012	
			KR	20110111413 A	11-10-2011	
			US	2010154419 A1	24-06-2010	
			WO	2010080467 A2	15-07-2010	
<hr/>						
WO 2009032983	A1	12-03-2009	AR	068235 A1	11-11-2009	
			AU	2008296223 A1	12-03-2009	
			CA	2695229 A1	12-03-2009	
			CN	101815773 A	25-08-2010	
			EP	2188348 A1	26-05-2010	
			JP	2010538151 A	09-12-2010	
			KR	20100065358 A	16-06-2010	
			US	2010243943 A1	30-09-2010	
			WO	2009032983 A1	12-03-2009	
<hr/>						

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

F ターム(参考) 3G081 BA01 BB04 BC30 DA01 DA03