



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월09일
 (11) 등록번호 10-1404833
 (24) 등록일자 2014년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 5/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7014601
 (22) 출원일자(국제) 2013년11월04일
 심사청구일자 2013년07월30일
 (85) 번역문제출일자 2013년06월07일
 (65) 공개번호 10-2013-0100349
 (43) 공개일자 2013년09월10일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/069402
 (87) 국제공개번호 WO 2012/062656
 국제공개일자 2012년05월18일
 (30) 우선권주장
 10190356.5 2010년11월08일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20070144186 A1
 US3276217 A
 EP2087930 A
 전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자
에보닉 데구사 게엠베하
 독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎬 1-11
 (72) 발명자
자일에르, 마티아스
 독일 64347 그리에샤임 베토벤스트라쎬 6
쉬나이데르, 룰프
 독일 63584 그뤼나우-로텐베르겐 존-베슬리-스트
 라쎬 2
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영, 양영준

심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 **흡수식 열 펌프용 작업 매체**

(57) 요약

본 발명은 적어도 하나의 냉매, 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 1가 지방족 알콜, 및 적어도 하나의 유기 양이온 및 적어도 하나의 음이온으로 이루어진 적어도 하나의 이온성 액체를 포함하는 작업 매체에 관한 것으로서, 상기 작업 매체는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 어떠한 알콜도 포함하지 않은 작업 매체와 비교해서 흡수식 열 펌프에서 개선된 효율 COP를 나타낸다.

(72) 발명자

제나케르, 올리비어

독일 44263 도르트문트 안톤-카이제어-스트라쎄 22

쉬나이테르, 마르크-크리스토프

독일 64285 다름스타트 프래라트-딜-스트라쎄 30

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 하나의 냉매, 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 1가 지방족 알콜, 및 적어도 하나의 유기 양이온 및 적어도 하나의 음이온으로 이루어진 적어도 하나의 이온성 액체를 포함하는, 흡수식 열 펌프용 작업 매체.

청구항 2

제1항에 있어서, 4 내지 67 중량%의 냉매, 0.0001 내지 10 중량%의 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알콜 및 30 내지 95 중량%의 이온성 액체를 포함하는 것을 특징으로 하는 작업 매체.

청구항 3

제1항에 있어서, 알콜이 1급 알콜인 것을 특징으로 하는 작업 매체.

청구항 4

제1항에 있어서, 알콜이 분지형 알킬 라디칼인 것을 특징으로 하는 작업 매체.

청구항 5

제1항에 있어서, 냉매가 물, 메탄올, 에탄올 및 이들 냉매의 혼합물로부터 선택된 것을 특징으로 하는 작업 매체.

청구항 6

제5항에 있어서, 냉매가 메탄올, 에탄올, 메탄올과 에탄올의 혼합물, 에탄올과 물의 혼합물 및 메탄올과 물의 혼합물로부터 선택된 것을 특징으로 하는 작업 매체.

청구항 7

제1항에 있어서, 이온성 액체의 음이온 또는 음이온들이 260 g/mol 이하의 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 작업 매체.

청구항 8

제1항에 있어서, 이온성 액체의 음이온 또는 음이온들이 음이온 히드록시드, 할라이드, 니트레이트, 니트라이드, 카르복실레이트, 포스페이트, 알킬포스페이트, 디알킬포스페이트, 티오시아네이트, 시아네이트, 디시아나미드, 술페이트, 알킬술페이트, 알킬술포네이트, 테트라플루오로보레이트 및 헥사플루오로포스페이트로부터 선택된 것을 특징으로 하는 작업 매체.

청구항 9

제1항에 있어서, 이온성 액체의 유기 양이온 또는 양이온들이 260 g/mol 이하의 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 작업 매체.

청구항 10

제1항에 있어서, 이온성 액체의 유기 양이온 또는 양이온들이 1-알킬이미다졸륨 이온, 1,3-디알킬이미다졸륨 이온, 1,3-디알킬이미다졸리늄 이온, N-알킬피리디늄 이온, N,N-디알킬피롤리디늄 이온 및 구조 $R^1R^2R^3R^4N^+$ (여기서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 히드록시에틸이고, R^4 는 알킬 라디칼임)를 갖는 암모늄 이온으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 작업 매체.

청구항 11

제1항에 있어서, 냉매가 물이고, 이온성 액체가 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 아세테이트, 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 클로라이드, 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 글리콜레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트, 1-

에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸포스페이트, 1,3-디에틸이미다졸륨 디에틸포스페이트, 1,3-디메틸이미다졸륨 아세테이트, 1,3-디메틸이미다졸륨 프로피오네이트, N-부틸알킬피리디늄 클로라이드, N-부틸-알킬피리디늄 아세테이트, N-메틸알킬피리디늄 클로라이드, N-메틸-알킬피리디늄 아세테이트, N-부틸피리디늄 클로라이드, N-부틸피리디늄 아세테이트, N-메틸피리디늄 클로라이드, N-메틸피리디늄 아세테이트, 테트라메틸암모늄 포르메이트, 테트라메틸암모늄 아세테이트, 1-부틸트리메틸암모늄 아세테이트, 1-부틸트리메틸암모늄 클로라이드, 1-부틸트리메틸암모늄 포르메이트, 1-부틸-4-메틸피페리디늄 아세테이트, N-부틸-N-메틸피롤리디늄 아세테이트 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것을 특징으로 하는 작업 매체.

청구항 12

제1항에 있어서, 냉매가 메탄올 또는 에탄올이고, 이온성 액체가 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 아세테이트, 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 글리콜레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 디메틸포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 디에틸포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 히드로젠술페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸술페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸술페이트, 1,3-디메틸이미다졸륨 메틸술페이트, 1,3-디에틸이미다졸륨 디에틸포스페이트, 1,3-디에틸이미다졸륨 디메틸포스페이트, N-부틸알킬피리디늄 아세테이트, N-메틸-알킬피리디늄 아세테이트, N-부틸피리디늄 아세테이트, N-메틸피리디늄 아세테이트, 1-부틸트리메틸암모늄 아세테이트, 1-부틸트리메틸암모늄 포르메이트, 1-부틸-4-메틸피페리디늄 아세테이트, N-부틸-N-메틸피롤리디늄 아세테이트, N,N-디메틸피롤리디늄 아세테이트 및 이들의 혼합물로부터 선택된 것을 특징으로 하는 작업 매체.

청구항 13

제1항에 있어서, 알콜이 2-에틸-1-헥산올인 것을 특징으로 하는 작업 매체.

청구항 14

제1항에 있어서, 이온성 액체의 유기 양이온 또는 양이온들이 1-메틸이미다졸륨, 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 및 2-히드록시에틸트리메틸암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 작업 매체.

청구항 15

흡수기, 탈착기, 응축기, 증발기 및 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 작업 매체를 포함하는 흡수식 열 펌프.

청구항 16

제15항에 있어서, 흡수식 냉동기이며, 증발기에서 냉각시키고자 하는 매체로부터 열을 흡수하는 것을 특징으로 하는 흡수식 열 펌프.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 냉매, 흡수 매체로서의 이온성 액체, 및 물질 전달 및 열 전달 개선용 첨가제를 포함하는, 흡수식 열 펌프용 작업 매체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전형적인 열 펌프는 증발기 및 응축기를 통한 냉매의 순환에 근거한다. 증발기에서, 냉매가 기화되고 냉매에 의해 흡수된 기화열이 제1 매체로부터 배출된다. 그런 다음, 기화된 냉매는 압축기에 의해 더 높은 압력에 도달하고 기화에서의 온도보다 더 높은 온도에서 응축기에서 응축되어, 기화열이 다시 방출되고 열은 더 높은 온도 수준으로 제2 매체로 이동한다. 액화된 냉매는 후속적으로 증발기 압력으로 다시 감압된다.

[0003] 전형적인 열 펌프는 이들 펌프가 기체 냉매의 압축을 위해 다량의 기계적 에너지를 소모하는 단점을 갖는다. 그에 반해서, 흡수식 열 펌프는 감소된 기계적 에너지 소모량을 갖는다. 흡수식 열 펌프는 냉매 이외에 흡수 매체, 흡수기(absorber) 및 탈착기(desorber), 전형적인 열 펌프의 증발기 및 응축기를 갖는다. 기화된 냉매는

증발 압력에서 흡수기 내 흡수 매체에 흡수되고, 후속적으로 응축 압력보다 더 높은 압력에서 열의 공급에 의해 탈착기에서 흡수 매체로부터 다시 탈착된다. 냉매 및 흡수 매체로 이루어진 액체 작업 매체의 압축은, 전형적인 열 펌프에서 냉매 증기의 압축에서보다 더 적은 기계적 에너지를 요하며; 냉매 탈착을 위해 사용된 열 에너지는 기계적 에너지의 소모량을 대신한다. 흡수식 열 펌프의 효율은 냉각 또는 가열을 위해 이용되는 열 흐름 대 흡수식 열 펌프의 작동을 위해 탈착기에 공급되는 열 흐름의 비로 계산되고 "성능 계수" (약어: COP)로 지칭된다.

[0004] 산업계에서 사용되는 흡수식 열 펌프의 대부분은 냉매로서 물을 그리고 흡수 매체로서 브로민화리튬을 포함하는 작업 매체를 사용한다. 이 작업 매체의 경우, 예를 들어 US 3,276,217, US 3,580,759 및 US 3,609,087로부터 알려진 바와 같이, 흡수기 내 물질 전달 및 열 전달은 소량의 C6-12 알코올의 첨가에 의해 개선될 수 있고 더 높은 효율 COP는 이 방식으로 달성될 수 있다. 산업계에서는, 이러한 목적을 위해 2-에틸-1-헥산올을 주로 약 100 ppm의 양으로 첨가한다. 흡수기 내 2-에틸-1-헥산올의 효과는, 문헌 [X. Zhou, K. E. Herold, Proc. of the Int. Sorption Heat Pump Conf. 2002 (ISHPC' 02), pages 341-346]으로부터 알려진 바와 같이, 표면 장력의 국부적 감소를 초래하는 액체 표면 상의 증기상으로부터의 알코올의 흡착에 근거하고 이렇게 하여 개선된 물질 전달 및 열 전달을 야기하는 마란고니(Marangoni) 대류를 촉발시킨다. 2-에틸-1-헥산올은 계면활성제 작용을 갖고 물의 표면 장력을 20°C에서 76 mN/m에서 약 50 mN/m까지 감소시킨다. 물에 비해, 흡수식 열 펌프에서 사용되는 물 및 브로민화리튬의 혼합물은 57 중량%의 LiBr에서 96 mN/m의 증가된 표면 장력을 갖고, 이는 2-에틸-1-헥산올의 첨가에 의해 약 40 mN/m의 값까지 감소할 수 있다.

[0005] 냉매로서 물을 그리고 흡수 매체로서 브로민화리튬을 포함하는 작업 매체는 작업 매체 중 물 농도가 35 내지 40 중량% 아래로 내려가서는 안 되는 단점을 갖는데, 그렇지 않으면 브로민화리튬의 결정화 및 그 결과 작업 매체의 고체화에 이르는 문제가 일어날 수 있기 때문이다. 냉매로서 물을 그리고 흡수 매체로서 브로민화리튬을 포함한 작업 매체를 사용하는 흡수식 냉동기인 경우, 열은 그에 따라 더운 나라에서 습식 냉각탑을 통해 냉각을 필요로 하는 온도 수준에서 흡수기에서 제거되어야 한다.

[0006] WO 2005/113702 및 WO 2006/134015에서는 흡수 매체의 결정화에 의해 야기되는 문제를 피하기 위해 흡수 매체로서 유기 양이온을 갖는 이온성 액체를 포함한 작업 매체의 사용을 제안한다.

[0007] WO 2009/097930에서는 작업 매체에 의한 표면 습윤화를 개선하기 위해 흡수 매체로서 유기 양이온을 갖는 이온성 액체를 포함한 작업 매체에 계면활성 첨가제를 첨가하는 것을 서술한다. EP 2 093 278 A1에서는 이온성 액체를 위한 습윤화-촉진 첨가제로서 이소스테아릴 알코올 및 올레일 알코올과 같은 지방 알코올을 개시한다.

[0008] 그러나, 선행 기술분야에서는 흡수 매체로서 유기 양이온을 갖는 이온성 액체를 포함한 작업 매체의 경우에 흡수식 열 펌프의 흡수시 물질 전달 또는 열 전달을 개선할 수 있는 첨가제에 관한 어떠한 기법도 포함하고 있지 않다.

[0009] 이온성 액체는 냉매인 물과의 혼합물에서 흡수 매체인 브로민화리튬과 완전히 다른 거동을 나타내는데, 예를 들어, 문헌 [W. Liu et. al., J. Mol. Liquids 140 (2008) 68-72]으로부터 알려진 바와 같이, 이들은, LiBr과는 대조적으로, 물과 비교해서 표면 장력을 증가시키는 것이 아니라 표면 장력을 상당히 감소시키기 때문이다. 이온성 액체는 2-에틸-1-헥산올과 유사한 계면활성제 거동을 나타내고 물과의 혼합물에서 액체 표면에 축적된다. 따라서 당업자는 이온성 액체와 물의 혼합물로의 2-에틸-1-헥산올의 첨가가 브로민화리튬과 물의 혼합물에 대해서와 같은 방식으로 표면 장력의 큰 감소를 초래하지 않을 것이고 브로민화리튬과 물의 혼합물의 경우에 관측되었던 물질 전달 및 열 전달의 개선이 2-에틸-1-헥산올이 이온성 액체와 물의 혼합물에 첨가된 경우 일어나지 않을 것이라는 가정에 따라 진행시켜야 했다.

발명의 내용

[0010] 이제 놀랍게도 본 발명의 발명자들은, 이 예상과는 반대로, 흡수식 열 펌프에서 냉매로서의 물 및 흡수 매체로서의 이온성 액체를 포함하는 작업 매체에 단지 소량의 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 1가 지방족 알코올, 예컨대 2-에틸-1-헥산올을 첨가하는 것이 흡수시 물질 전달 및 열 전달의 상당한 개선 및 더 높은 효율 COP를 초래한다는 것을 발견했다. 흡수시 물질 전달 및 열 전달의 상당한 개선 및 더 높은 효율 COP가 심지어 메탄올 또는 에탄올을 냉매로서 사용한 경우에도 그러한 알코올의 첨가에 의해 달성될 수 있다는 점이 마찬가지로 놀라웠다.

[0011] 따라서 본 발명은 적어도 하나의 냉매, 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 1가 지방족 알코올, 및 적어도 하나의 유기 양이온 및 적어도 하나의 음이온으로 이루어진 적어도 하나의 이온성 액체를 포함하는 흡수식

열 펌프용 작업 매체를 제공한다.

[0012] 본 발명은 흡수기, 탈착기, 응축기, 증발기 및 본 발명에 따른 작업 매체를 포함하는 흡수식 열 펌프를 추가로 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 목적을 위해, 흡수식 열 펌프란 용어는, 열이 낮은 온도 수준에서 흡수되며 더 높은 온도 수준에서 다시 방출되고 탈착기로의 열 공급에 의해 구동되는 모든 장치를 포함한다. 따라서 본 발명의 흡수식 열 펌프는, 흡수기 및 증발기가 탈착기 및 응축기보다 더 낮은 작동 압력에서 작동되는 더 좁은 의미에서의 흡수식 냉동기 및 흡수식 열 펌프 둘 다, 및 또한 흡수기 및 증발기가 탈착기 및 응축기보다 더 높은 작동 압력에서 작동되는 흡수식 열 변형기를 포함한다. 흡수식 냉동기에서, 증발기에서의 증발 열의 흡수는 매체의 냉각을 위해 사용된다. 더 좁은 의미의 흡수식 열 펌프에서, 응축기 및/또는 흡수기에서 방출된 열은 매체의 가열을 위해 사용된다. 흡수식 열 변형기에서, 흡수기에서 방출된 흡수 열은 매체의 가열을 위해 사용되는데, 이때 흡수 열은 탈착기로의 열 공급에서의 온도보다 더 높은 온도 수준에서 얻어진다.

[0014] 본 발명의 작업 매체는 적어도 하나의 냉매, 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 1가 지방족 알콜, 및 적어도 하나의 유기 양이온 및 적어도 하나의 음이온으로 이루어진 적어도 하나의 이온성 액체를 포함한다. 작업 매체는 바람직하게는 4 내지 67 중량%의 냉매, 0.0001 내지 10 중량%의 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알콜 및 30 내지 95 중량%의 이온성 액체를 포함한다.

[0015] 본 발명의 작업 매체는 휘발성인 적어도 하나의 냉매를 포함하는데, 냉매의 일부분은 작업 매체가 흡수식 열 펌프에서 사용되는 경우 탈착기에서 작업 매체로부터의 열 공급에 의해 기화될 수 있다. 냉매로서, 본 발명의 작업 매체는 바람직하게는 물, 메탄올, 에탄올 또는 이들 냉매의 혼합물을 포함한다. 냉매는 특히 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 메탄올과 에탄올의 혼합물, 에탄올과 물의 혼합물 또는 메탄올과 물의 혼합물이다. 냉매는 가장 바람직하게는 에탄올이다. 냉매로서 메탄올, 에탄올 또는 물과 메탄올 또는 에탄올의 혼합물을 포함하는 본 발명에 따른 작업 매체는 0℃ 미만의 온도로 냉각하기 위해 흡수식 냉동기에서 사용될 수 있다. 냉매로서 물을 포함하는 본 발명에 따른 작업 매체는 작업 매체가 흡수식 열 펌프에서 사용되는 경우 어떠한 가연성 증기도 형성하지 않는다.

[0016] 본 발명의 작업 매체는 작업 매체가 흡수식 열 펌프에서 사용되는 경우 흡수기에서 냉매의 흡수시 물질 전달 및 열 전달을 개선하는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 적어도 하나의 1가 지방족 알콜을 추가로 포함한다. 상기 알콜은 바람직하게는 1차 알콜이고 바람직하게는 분지형 알킬 라디칼을 갖는다. 적합한 알콜은 이론상 모든 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올 및 그의 혼합물이고, 알콜 2-메틸-1-헥산올, 2-에틸-1-헥산올 및 3,5,5-트리메틸-1-헥산올이 바람직하고 2-에틸-1-헥산올이 특히 바람직하다. 본 발명의 작업 매체는 바람직하게는 0.0001 중량% 이상, 특히 바람직하게는 0.001 중량% 이상 및 특히 0.0015 중량% 이상의 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알콜을 포함한다. 본 발명의 작업 매체는 바람직하게는 10 중량% 이하, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 이하 및 특히 0.05 중량% 이하의 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알콜을 포함한다. 이러한 범위 내에서, 작업 매체 중 알콜의 비율은 사용된 냉매 및 사용된 이온성 액체에 따라 바람직하게 선택되는데, 흡수기에서 물질 전달 및 열 전달의 충분한 증가는 가능한 가장 소량의 알콜에서 달성된다.

[0017] 본 발명의 작업 매체는 적어도 하나의 유기 양이온 및 적어도 하나의 음이온으로 이루어진 적어도 하나의 이온성 액체를 추가로 포함하고, 작업 매체가 흡수식 열 펌프에서 사용되는 경우 냉매용 흡수 매체로서 역할을 한다. 본원에서, 이온성 액체란 용어는, 음이온 및 양이온으로 이루어지며 100℃ 미만의 융점을 갖는 염 또는 염의 혼합물을 지칭한다. 이온성 액체란 용어는 비이온성 물질 또는 첨가제가 없는 염 또는 염의 혼합물을 지칭한다. 이온성 액체는 바람직하게는 유기 또는 무기 음이온과 유기 양이온의 하나 이상의 염으로 이루어진다. 이온성 액체는 작업 매체가 흡수식 열 펌프에서 사용되는 경우 흡수 매체 순환에서 이온성 액체의 고체화를 피하기 위해 바람직하게는 20℃ 미만의 융점을 갖는다.

[0018] 이온성 액체의 음이온 또는 음이온들은 하나, 둘 또는 그보다 많은 음전하를 가질 수 있고 바람직하게는 하나의 음전하를 갖고 특히 바람직하게는 1가 산의 음이온이다. 이온성 액체의 음이온 또는 음이온들은 바람직하게는 260 g/mol 이하, 특히 바람직하게는 220 g/mol 이하, 특히 180 g/mol 이하, 가장 바람직하게는 160 g/mol 이하의 분자량을 갖는다. 음이온의 물 질량의 제한은 흡수식 열 펌프의 작동시 작업 매체의 탈기 범위를 개선한다.

[0019] 적합한 음이온은 1가 무기산의 음이온, 바람직하게는 할라이드, 니트레이트, 니트라이트 및 시아네이트, 및 또한 1가 유기산, 바람직하게는 카르복실산의 음이온, 예컨대 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 벤조에이

트 및 글리콜레이트이다. 2가 무기산의 일음이온 및 이음이온, 바람직하게는 술페이트, 히드로젠술페이트, 카르보네이트 및 히드로젠 카르보네이트, 및 또한 2가 유기산의 일음이온 및 이음이온, 바람직하게는 옥살레이트, 숙시네이트 및 말로네이트가 마찬가지로 적합하다. 3가 무기산의 일음이온, 이음이온 및 삼음이온, 바람직하게는 포스페이트, 히드로젠포스페이트 및 디히드로젠포스페이트가 또한 적합하다. 추가로 적합한 무기 음이온은 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 히드록시드, 보레이트, 할로안티모네이트, 할로쿠프레이트, 할로진케이트 및 할로알루미늄네이트이다. 추가로 적합한 유기 음이온은 화학식 $R^aOSO_3^-$, $R^aSO_3^-$, $R^aOPO_3^{2-}$, $(R^aO)_2PO_2^-$, $R^aPO_3^{2-}$, $R^aOCO_2^-$, R^aCOO^- , $(R^aCO)_2N^-$, $(R^aSO_2)_2N^-$, $N(CN)_2^-$ 및 $C(CN)_3^-$ (여기서 R^a 는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소 라디칼, 5 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족 탄화수소 라디칼, 6 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 방향족 탄화수소 라디칼, 7 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 알킬아릴 라디칼 또는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 퍼플루오로알킬 라디칼임)의 음이온, 및 또한 사카리네이트 및 화학식 $R^aOSO_3^-$ 및 $R^aSO_3^-$ (여기서 R^a 는 폴리에테르 라디칼임)의 음이온이다.

[0020] 이온성 액체의 음이온 또는 음이온들은 바람직하게는 히드록시드, 할라이드, 니트레이트, 니트라이드, 카르복실레이트, 포스페이트, 알킬포스페이트, 디알킬포스페이트, 티오시아네이트, 시아네이트, 디시안아מיד, 술페이트, 알킬술페이트, 알킬술포네이트, 테트라플루오로보레이트 및 헥사플루오로포스페이트로부터 선택되고 특히 바람직하게는 히드록시드, 클로라이드, 브로마이드, 니트레이트, 니트라이드, 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 글리콜레이트, 디메틸포스페이트, 디에틸포스페이트, 메틸술페이트 및 에틸술페이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0021] 바람직한 실시양태에서, 작업 매체는 냉매로서 메탄올 또는 에탄올과의 조합으로, 포스페이트 또는 포스포네이트 이온, 특히 디메틸포스페이트 또는 디에틸포스페이트를 갖는 이온성 액체를 포함한다. 이 조합은 흡수기에서 높은 물질 전달 및 열 전달과 낮은 부식을 동시에 달성할 수 있게 하고 작업 매체가 흡수식 열 펌프에서 사용되는 경우 흡수 매체 순환에서 이온성 액체의 고체화를 피할 수 있게 한다.

[0022] 이온성 액체의 유기 양이온 또는 양이온들은 하나, 둘 또는 그보다 많은 양전하를 가질 수 있고 바람직하게는 하나의 양전하를 갖는다. 이온성 액체의 유기 양이온 또는 양이온들은 바람직하게는 260 g/mol 이하, 특히 바람직하게는 220 g/mol 이하, 특히 195 g/mol 이하, 가장 바람직하게는 170 g/mol 이하의 분자량을 갖는다. 양이온의 몰 질량의 제한은 흡수식 열 펌프의 작동시 작업 매체의 탈기 범위를 개선한다.

[0023] 적합한 유기 양이온은, 특히 하기 화학식 I 내지 V의 양이온이다:

[0024] <화학식 I>



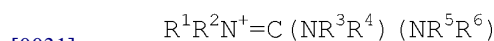
[0026] <화학식 II>



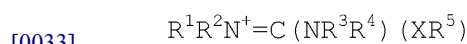
[0028] <화학식 III>



[0030] <화학식 IV>



[0032] <화학식 V>



[0034] 상기 식에서,

[0035] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 은 동일 또는 상이하며, 각각 수소, 선형 또는 분지형 지방족 또는 올레핀계 탄화수소 라디칼, 시클로지방족 또는 시클로올레핀계 탄화수소 라디칼, 방향족 탄화수소 라디칼, 알킬아릴 라디칼, OH,

OR', NH₂, N(H)R' 또는 N(R')₂로 말단 관능화된 선형 또는 분지형 지방족 또는 올레핀계 탄화수소 라디칼 또는 화학식 -(R⁷-O)_n-R⁸의 폴리에테르 라디칼이며, 여기서 R⁵는 상기 화학식 V의 양이온의 경우에 수소가 아니며,

- [0036] R'는 지방족 또는 올레핀계 탄화수소 라디칼이고,
- [0037] R⁷은 2 또는 3개의 탄소 원자를 포함하는 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼이고,
- [0038] n은 1 내지 3이며,
- [0039] R⁸은 수소, 또는 선형 또는 분지형 지방족 또는 올레핀계 탄화수소 라디칼이고,
- [0040] X는 산소 원자 또는 황 원자이고,
- [0041] 여기서 라디칼 R¹, R², R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶ 중 적어도 하나 및 바람직하게는 각각 수소가 아니다.
- [0042] 라디칼 R¹ 및 R³이 함께 4- 내지 10-원, 바람직하게는 5- 또는 6-원 고리를 형성하는 화학식 I 내지 V의 양이온 도 마찬가지로 적합하다.
- [0043] 고리에 상기 정의한 바와 같은 라디칼 R¹을 갖는 하나 이상의 4급 질소 원자를 갖는 헤테로방향족 양이온, 바람직하게는 질소 원자 상에 치환된 피롤, 피라졸, 이미다졸, 옥사졸, 이속사졸, 티아졸, 이소티아졸, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 신놀린, 퀴녹살린 또는 프탈라진의 유도체도 마찬가지로 적합하다.
- [0044] 유기 양이온은 바람직하게는 4급 질소 원자를 포함한다. 유기 양이온은 바람직하게는 1-알킬이미다졸륨 이온, 1,3-디알킬이미다졸륨 이온, 1,3-디알킬이미다졸리늄 이온, N-알킬피리디늄 이온, N,N-디알킬피롤리디늄 이온 또는 R¹R²R³R⁴N⁺ (여기서 R¹, R² 및 R³은 각각 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 히드록시에틸이고, R⁴는 알킬 라디칼임) 구조를 갖는 암모늄 이온이다.
- [0045] 바람직한 실시양태에서, 유기 양이온은 1,3-디알킬이미다졸륨 이온 (여기서 알킬 기는 메틸, 에틸, n-프로필 및 n-부틸 중에서 독립적으로 선택됨)이다.
- [0046] 더 바람직한 실시양태에서, 유기 양이온은 N-알킬화 알킬피리디늄 이온 (이후부터는 N-알킬알킬피리디늄 이온으로 지칭되고, 이는 질소 원자 상에 치환되지 않은 알킬피리딘의 혼합물의 알킬화에 의해 수득될 수 있음), 바람직하게는 N-메틸알킬피리디늄 이온 및 N-부틸알킬피리디늄 이온이다. 피롤린, 디메틸피리딘 및 에틸피리딘의 혼합물의 알킬화에 의해 수득될 수 있는 N-알킬알킬피리디늄 이온이 특히 바람직하다.
- [0047] 바람직한 유기 양이온은 1-메틸이미다졸륨, 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 및 2-히드록시에틸트리메틸-암모늄이다.
- [0048] 본 발명의 작업 매체의 바람직한 실시양태에서, 냉매는 물이고, 이온성 액체는 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 아세테이트, 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 클로라이드, 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 글리콜레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸포스페이트, 1,3-디에틸이미다졸륨 디에틸포스페이트, 1,3-디메틸이미다졸륨 아세테이트, 1,3-디메틸이미다졸륨 프로피오네이트, N-부틸알킬피리디늄 클로라이드, N-부틸-알킬피리디늄 아세테이트, N-메틸알킬피리디늄 클로라이드, N-메틸알킬피리디늄 아세테이트, N-부틸피리디늄 클로라이드, N-부틸피리디늄 아세테이트, N-메틸피리디늄 클로라이드, N-메틸피리디늄 아세테이트, 테트라메틸암모늄 포르메이트, 테트라메틸암모늄 아세테이트, 1-부틸트리메틸암모늄 아세테이트, 1-부틸트리메틸암모늄 클로라이드, 1-부틸트리메틸암모늄 포르메이트, 1-부틸-4-메틸피페리디늄 아세테이트, N-부틸-N-메틸피롤리디늄 아세테이트 또는 둘 이상의 언급한 이온성 액체의 혼합물이다. 흡수식 열 펌프에서 이들 작업 매체에 의해 특히 높은 탈기 범위 및 특히 높은 효율 COP가 동시에 달성된다.
- [0049] 본 발명의 작업 매체의 더 바람직한 실시양태에서, 냉매는 메탄올 또는 에탄올이고, 이온성 액체는 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 아세테이트, 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 글리콜레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 디메틸포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 디에틸포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 히드로젠술페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸술페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸술페이트, 1,3-디메틸이미다졸륨 메틸술페이트, 1,3-디에틸이미다졸륨 디에틸포스페이트, 1,3-디에틸이미다졸륨 디메틸포스페이트, N-부틸-알킬피리디늄 아세테이트, N-메틸알킬피리디늄 아

세테이트, N-부틸피리디늄 아세테이트, N-메틸피리디늄 아세테이트, 1-부틸트리메틸암모늄 아세테이트, 1-부틸트리메틸암모늄 포르메이트, 1-부틸-4-메틸피페리디늄 아세테이트, N-부틸-N-메틸피롤리디늄 아세테이트, N,N-디메틸피롤리디늄 아세테이트 또는 둘 이상의 언급한 이온성 액체의 혼합물이다. 이러한 작업 매체는 0°C 미만의 온도로의 냉각이 수행되게 하고 장치 면에서 적은 경비로 흡수식 냉동기에서의 높은 효율 COP가 달성되게 한다.

- [0050] 이온성 액체는, 예를 들어 문헌 [P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic Liquids in Synthesis, 2nd edition, Wiley-VCH (2007), ISBN 3-527-31239-0] 또는 [Angew. Chemie 112 (2000) pages 3926-3945]에 기재된 바와 같이, 선행 기술분야로부터 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0051] 이온성 액체는 바람직하게는 20°C에서 액체이고 이 온도에서 DIN 53 019에 따른 점도가 1 내지 15,000 mPa·s, 특히 바람직하게는 2 내지 10,000 mPa·s, 특히 5 내지 5000 mPa·s, 가장 바람직하게는 10 내지 3000 mPa·s 이다. 50°C의 온도에서, 이온성 액체는 바람직하게는 3000 mPa·s 미만, 특히 바람직하게는 2000 mPa·s 미만 및 특히 1000 mPa·s 미만의 점도를 갖는다.
- [0052] 물과의 혼화성이 비제한적이고, 가수분해에 대해 안정적이고 100°C의 온도까지 열 안정적인 이온성 액체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0053] 가수분해-안정적인 이온성 액체는 80°C에서 8000 시간 동안의 저장시 50 중량%의 물과의 혼합물에서 5% 미만의 가수분해에 의한 분해를 나타낸다.
- [0054] 100°C의 온도까지 열 안정적인 이온성 액체는 10°C/분의 가열 속도로 25°C에서 100°C까지의 가열시 질소 분위기 하의 열중량 분석에서 20% 미만의 중량 감소를 나타낸다. 분석시 10% 미만 및 특히 5% 미만의 중량 감소를 나타내는 이온성 액체가 특히 바람직하다.
- [0055] 냉매 이외에, 이온성 액체 및 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 1가 지방족 알콜, 본 발명의 작업 매체는 추가 첨가제, 바람직하게는 부식 억제제를 포함할 수 있다. 부식 억제제의 비율은 이온성 액체의 질량을 기준으로 바람직하게는 10 내지 50,000 ppm, 특히 바람직하게는 100 내지 10,000 ppm이다. 바람직한 무기 부식 억제제는 Li₂CrO₄, Li₂MoO₄, Li₃VO, LiVO₃, NiBr₂, Li₃PO₄, CoBr₂ 및 LiOH이다. 적합한 유기 부식 억제제는 아민 및 알칸올 아민, 바람직하게는 2-아미노에탄올, 2-아미노프로판올 및 3-아미노프로판올, 및 지방산 알칸올아미드로 지칭되는, 알칸올아민과 지방산의 아미드, 및 이들의 알콕실레이트이다. 예를 들어, 적합한 유기 부식 억제제는 에보닉 골드슈미트 게엠베하(Evonik Goldschmidt GmbH)로부터의 상품명 류오코로스(REWOCOROS)[®] AC 101 하에 입수될 수 있는 2-아미노에탄올 및 올레이아미도에탄올 폴리에톡실레이트의 혼합물이다. 더 적합한 부식 억제제는 유기 인산 에스테르, 특히 에톡실화 지방 알콜의 인산 에스테르, 및 지방산/알칸올아민 혼합물이다. 바람직한 유기 부식 억제제는 벤조이미다졸 및 특히 벤조트리아졸이다.
- [0056] ASTM D1384에 따른 부식 시험에서, 본 발명의 작업 매체는 모든 시험 물질에 대해 바람직하게는 5 g/m² 미만, 특히 바람직하게는 3 g/m² 미만 및 특히 2 g/m² 미만의 물질 손실을 제공한다. 이 시험에서, 구멍이 있는 정확하게 칭량된 구리, 연납, 황동, 강철, 회주철 및 캐스트 알루미늄의 금속판을 랙(rack) 내 절연 로드 상에 순차적으로 뒤이어 배열한다. 구리, 연납 및 황동은 각각의 경우 황동 스페이서에 의해 전기 전도성 방식으로 연결되고, 강철, 회주철 및 캐스트 알루미늄은 각각의 경우 강철 스페이서에 의해 전기 전도성 방식으로 연결되지만, 연납 "패킷"은 서로 절연된다. 공기를 매체에 통과시키면서 시험 견본을 매체에 침수시키고 88°C에서 14일간 가열한다. 상기 판을 후속적으로 세정하고, 다시 칭량하여 물질 손실을 측정한다.
- [0057] 35°C에서의 90 중량%의 이온성 액체와 10 중량%의 냉매의 혼합물의 증기압이 35°C에서의 순수 냉매의 증기압의 60% 미만, 특히 바람직하게는 30% 미만, 특히 20% 미만, 가장 바람직하게는 15% 미만인 냉매와 이온성 액체의 조합을 갖는 작업 매체가 바람직하다. 냉매와 이온성 액체의 이러한 조합은 폭넓은 탈기 범위를 달성할 수 있게 하고 흡수식 열 펌프의 순환시 작업 매체의 양을 감소시킬 수 있다.
- [0058] 본 발명의 흡수식 열 펌프는 흡수기, 탈착기, 응축기, 증발기 및 상기 서술된 바와 같은 본 발명에 따른 작업 매체를 포함한다.
- [0059] 본 발명의 흡수식 열 펌프의 작동시, 기체 냉매는 흡수기에서 저-냉매 작업 매체 중에 흡수되어 흡수 열의 방출과 함께 냉매-풍부 작업 매체를 제공한다. 냉매는 열의 공급과 함께 탈착기에서 생성된 냉매-풍부 작업 매체로부터 증기 형태로 탈착되어 흡수기로 재순환되는 저-냉매 작업 매체를 제공한다. 탈착기에서 수득된 기체 냉매는 응축 열을 방출하면서 응축기에서 응축되고, 수득된 액체 냉매는 기화 열을 흡수하면서 증발기에서 기화되고

생성된 기체 냉매는 흡수기로 재순환된다.

[0060] 본 발명의 흡수식 열 펌프는 복수의 작업 매체의 결합 순환을 갖는 하나의 단계 또는 복수의 단계를 가질 수 있다.

[0061] 바람직한 실시양태에서, 흡수식 열 펌프는 흡수식 냉동기이고 증발기에서 냉각시키고자 하는 매체로부터 열이 흡수된다.

[0062] 본 발명의 흡수식 열 펌프는 흡수 매체로서 이온성 매체를 갖는 WO 2005/113702 및 WO 2006/134015로부터 공지된 흡수식 열 펌프에 비해 더 높은 효율을 갖는다.

[0063] **실시예**

[0064] 야자키(YAZAKI)로부터의 흡수식 냉동기 모델 CH-MG 150을 85℃의 구동 온도 및 30℃의 냉각수 온도에서 그리고 약 527 kW의 냉각 전력에서 80 중량%의 이온성 액체 및 20 중량%의 냉매로 이루어진 작업 매체를 사용하여 작동시켰고 효율 COP는 문헌 [F. Ziegler, Int. J. Therm. Sci. 38 (1999) pages 191-208]에 기재된 방법에 의해 측정하였다. 첨가제의 첨가 없이 그리고 0.01 중량%의 2-에틸-1-헥산을 (2EHL)의 첨가 없이 각각의 경우에 작업 매체를 시험했다.

[0065] 표 1은 냉매로서 물을 갖는 작업 매체에 대한 결과를 보여주고 표 2는 냉매로서 에탄올을 갖는 작업 매체에 대한 결과를 보여준다. 표에서, 약어는 다음의 이온성 액체를 의미한다:

- [0066] EMIM Cl 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드
- [0067] EMIM OAc 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트
- [0068] EMIM DMP 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 디메틸포스페이트
- [0069] EMIM DEP 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 디에틸포스페이트
- [0070] Choline OAc 2-히드록시에틸트리메틸암모늄 아세테이트
- [0071] BAP Cl N-부틸알킬피리디늄 클로라이드
- [0072] BMIM Cl 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드
- [0073] MMIM OAc 1,3-디메틸이미다졸륨 아세테이트
- [0074] MMIM OPr 1,3-디메틸이미다졸륨 프로피오네이트

[0075] <표 1> 냉매로서 물을 갖는 작업 매체

이온성 액체	첨가제 미포함 효율 COP	0.01 중량% 2EHL 포함 효율 COP
EMIM Cl	0.62	0.70
EMIM OAc	0.69	0.75
MMIM OAc	0.61	0.73
MMIM OPr	0.64	0.78
Choline OAc	0.68	0.75
BAP Cl	0.65	0.72

[0076]

[0077] <표 2> 냉매로서 에탄올을 갖는 작업 매체

이온성 액체	첨가제 미포함 효율 COP	0.01 중량% 2EHL 포함 효율 COP
BMIM Cl	0.41	0.44
EMIM DMP	0.54	0.58
EMIM DEP	0.57	0.60

[0078]

[0079] 실시예는 음이온 또는 유기 양이온에 관계없이 조사된 모든 이온성 액체에 대해 냉매로서 물을 갖는 경우 그리고 에탄올을 갖는 경우 둘 다의 작업 매체로의 2-에틸-1-헥산올의 첨가시 효율 COP의 개선이 발견되었음을 보여 준다.