

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5270335号
(P5270335)

(45) 発行日 平成25年8月21日(2013.8.21)

(24) 登録日 平成25年5月17日(2013.5.17)

(51) Int.Cl. F I
F 2 5 B 15/00 (2006.01)
 F 2 5 B 15/00 A
 F 2 5 B 15/00 B

請求項の数 10 (全 103 頁)

(21) 出願番号	特願2008-512405 (P2008-512405)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成18年5月16日(2006.5.16)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2008-541006 (P2008-541006A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成20年11月20日(2008.11.20)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/018733		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02006/124776		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成18年11月23日(2006.11.23)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成21年3月17日(2009.3.17)		7
(31) 優先権主張番号	60/682, 191	(74) 代理人	110001243
(32) 優先日	平成17年5月18日(2005.5.18)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 復代理人	100133721
前置審査			弁理士 主代 静義
		(74) 復代理人	100103458
			弁理士 田村 正

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 冷媒と吸収剤との混合物を形成する吸収器と、
 (b) 前記吸収器からの前記混合物を受け入れ、前記混合物を加熱して、前記吸収剤から蒸気形態で冷媒を分離すると共に前記冷媒蒸気の圧力を高める発生器と、
 (c) 前記発生器からの前記蒸気を受け入れると共に、前記蒸気を加圧下で液体に凝縮する凝縮器と、
 (d) 前記凝縮器から出る前記液体冷媒を通過させて前記液体の圧力を低下させ、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を形成する減圧装置と、
 (e) 前記減圧装置を通過する液体冷媒と蒸気冷媒との前記混合物を受け入れて、残りの液体を気化させ、もって冷媒蒸気の第1および第2の部分形成する蒸発器と、
 (f) 前記冷媒蒸気の前記第1の部分を受け入れて、その圧力を高めると共に、前記冷媒蒸気の前記第1の部分を前記凝縮器に送る圧縮器と、
 (g) 前記蒸発器から出る前記冷媒蒸気の前記第2の部分を、前記吸収器に送る流管路と、

を含み、

前記吸収剤が、1種又は複数種のイオン性液体を含み、

該イオン性液体は、100以下で流体である有機塩であり、

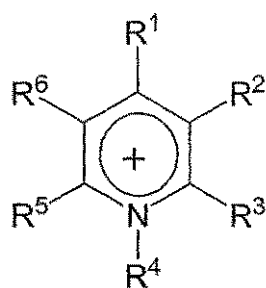
該イオン性液体は、カチオン及びフッ素化アニオンを含み、

該カチオンは、

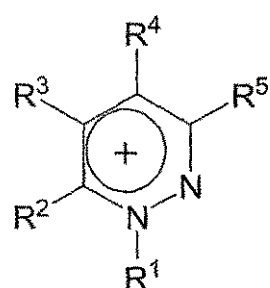
10

20

【化 1】

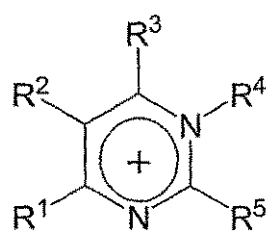


ピリジニウム

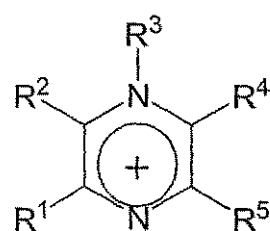


ピリダジニウム

10

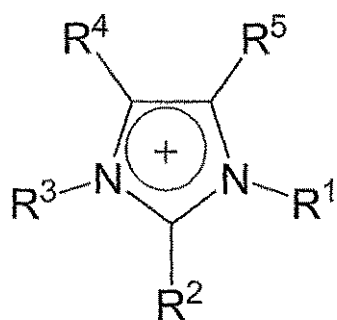


ピリミジニウム

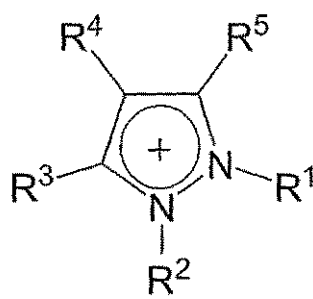


ピラジニウム

20



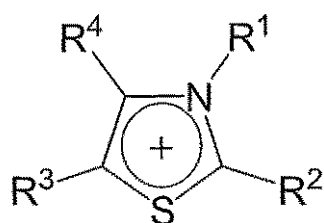
イミダゾリウム



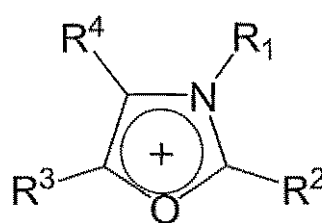
ピラゾリウム

30

【化 2】

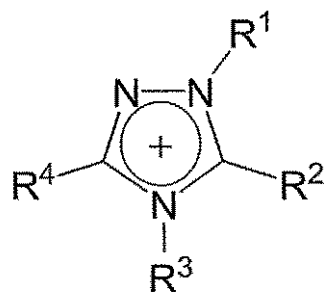


チアゾリウム



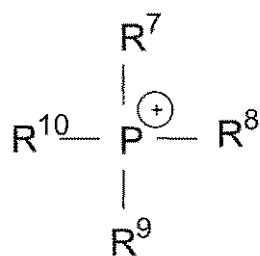
オキサゾリウム

10



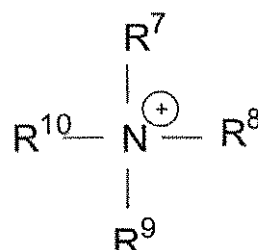
トリアゾリウム

20



ホスホニウム

および



アンモニウム

30

からなる群から選択され、

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に：

(i) H；

(ii) ハロゲン；

(iii) 任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；

(iv) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよく、O、N、Si および S からなる群から選択される 1～3 個のヘテロ原子を含む、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；

(v) $C_6 \sim C_{20}$ 非置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立に選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 非置換ヘテロアリール；および

(vi) $C_6 \sim C_{25}$ 置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立に選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは、

1. 任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン

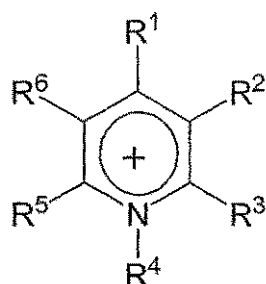
40

50

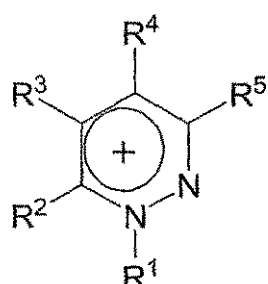
<div>2 . O H</div> <div>3 . N H ₂、および</div> <div>4 . S H</div>	
<div>からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個の置換基を有するものである前記置換アリールまたは置換ヘテロアリール；</div>	
<div>からなる群から選択され、</div> <div>および</div>	
<div>式中、R ⁷、R ⁸、R ⁹、および R ¹⁰ は、各々独立に：</div>	
<div>(v i i) 任意選択的に C l、B r、F、I、O H、N H ₂ および S H からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されてもよい、- C H ₃、- C ₂ H ₅、または C ₃ ~ C ₂₅ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；</div>	10
<div>(v i i i) 任意選択的に C l、B r、F、I、O H、N H ₂ および S H からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてよく、O、N、S i および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含む、- C H ₃、- C ₂ H ₅、または C ₃ ~ C ₂₅ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；</div>	
<div>(i x) C ₆ ~ C ₂₅ 非置換アリール、または O、N、S i および S からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C ₃ ~ C ₂₅ 非置換ヘテロアリール；</div>	
<div>および</div>	
<div>(x) C ₆ ~ C ₂₅ 置換アリール、または O、N、S i および S からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C ₃ ~ C ₂₅ 置換ヘテロアリールであって；前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは、</div>	20
<div>(1) 任意選択的に C l、B r、F、I、O H、N H ₂ および S H からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてよく、- C H ₃、- C ₂ H ₅、または C ₃ ~ C ₂₅ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン</div>	
<div>(2) O H</div>	
<div>(3) N H ₂、および</div>	
<div>(4) S H</div>	
<div>からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個の置換基を有するものである前記置換アリールまたは置換ヘテロアリール；</div>	
<div>からなる群から選択され、</div>	30
<div>式中、任意選択的に、R ¹、R ²、R ³、R ⁴、R ⁵、R ⁶、R ⁷、R ⁸、R ⁹、および R ¹⁰ の少なくとも 2 個は一緒になって、環状または二環式アルカニル若しくはアルケニル基を形成してもよく、</div>	
<div>前記冷媒が、ヒドロフルオロカーボン、窒素 (N ₂)、酸素 (O ₂)、アルゴン (A r)、水素 (H ₂) 及び非フッ素化炭化水素からなる群から選択される 1 種又は複数種であり、前記非フッ素化炭化水素が、C 1 ~ C 4 直鎖、分岐鎖又は環状アルカン及び C 1 ~ C 4 直鎖、分岐鎖又は環状アルケンからなる群から選択される 1 種又は複数種である、</div>	
<div>ことを特徴とする温度調節装置。</div>	
<div>【請求項 2】</div>	
<div>(a) 冷媒と吸収剤との混合物を形成する吸収器と、</div>	40
<div>(b) 前記吸収器からの前記混合物を受け入れ、前記混合物を加熱して、前記吸収剤から蒸気形態で冷媒を分離すると共に前記冷媒蒸気の圧力を高める発生器と、</div>	
<div>(c) 前記発生器からの前記蒸気を受け入れ、その圧力をさらに高める圧縮器と、</div>	
<div>(d) 前記圧縮器からの前記蒸気を受け入れると共に、前記蒸気を加圧下で液体に凝縮する凝縮器と、</div>	
<div>(e) 前記凝縮器から出る前記液体冷媒を通過させて、前記液体の圧力を低下させ、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を形成する減圧装置と、</div>	
<div>(f) 前記減圧装置を通過する前記液体冷媒と蒸気冷媒との前記混合物を受け入れて、残りの液体を気化させて冷媒蒸気を形成する蒸発器と、</div>	
<div>(g) 前記蒸発器から出る前記冷媒蒸気を前記吸収器に送る流管路と、</div>	50

を含み、
 前記吸収剤が、１種又は複数種のイオン性液体を含み、
該イオン性液体は、１００以下で流体である有機塩であり、
該イオン性液体は、カチオン及びフッ素化アニオンを含み、
該カチオンは、

【化１】

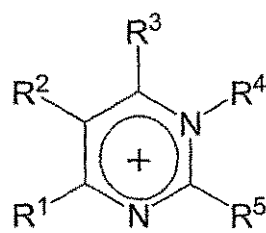


ピリジニウム

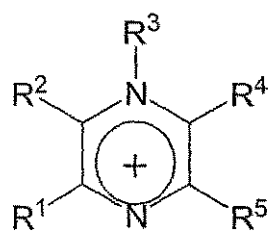


ピリダジニウム

10

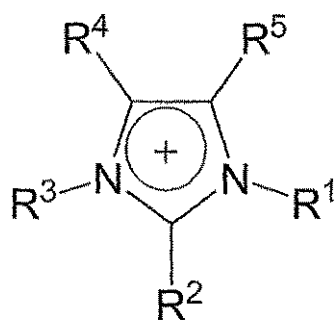


ピリミジニウム

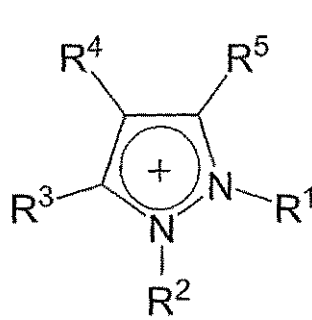


ピラジニウム

20



イミダゾリウム

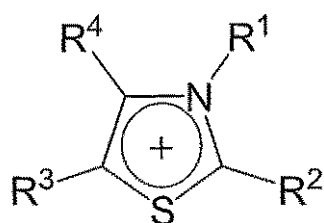


ピラゾリウム

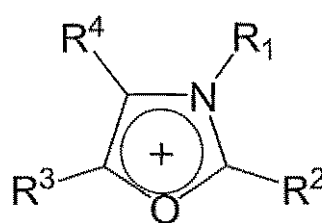
30

40

【化 2】

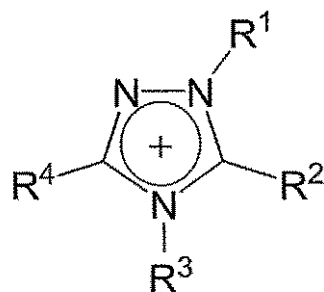


チアゾリウム



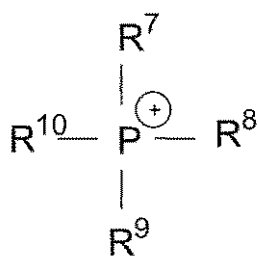
オキサゾリウム

10



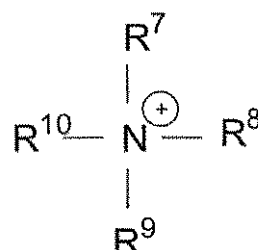
トリアゾリウム

20



ホスホニウム

および



アンモニウム

30

からなる群から選択され、

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に：

(i) H；

(ii) ハロゲン；

(iii) 任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；

(iv) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよく、O、N、Si および S からなる群から選択される 1～3 個のヘテロ原子を含む、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；

(v) $C_6 \sim C_{20}$ 非置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立に選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 非置換ヘテロアリール；および

(vi) $C_6 \sim C_{25}$ 置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立に選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは、

1. 任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン

40

50

<div>2 . O H</div> <div>3 . N H ₂、および</div> <div>4 . S H</div>	
<div>からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個の置換基を有するものである前記置換アリールまたは置換ヘテロアリール；</div>	
<div>からなる群から選択され、</div> <div>および</div>	
<div>式中、R ⁷、R ⁸、R ⁹、および R ¹⁰ は、各々独立に：</div>	
<div>(v i i) 任意選択的に C l、B r、F、I、O H、N H ₂ および S H からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されてもよい、- C H ₃、- C ₂ H ₅、または C ₃ ~ C ₂₅ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；</div>	10
<div>(v i i i) 任意選択的に C l、B r、F、I、O H、N H ₂ および S H からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてよく、O、N、S i および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含む、- C H ₃、- C ₂ H ₅、または C ₃ ~ C ₂₅ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；</div>	
<div>(i x) C ₆ ~ C ₂₅ 非置換アリール、または O、N、S i および S からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C ₃ ~ C ₂₅ 非置換ヘテロアリール；</div>	
<div>および</div>	
<div>(x) C ₆ ~ C ₂₅ 置換アリール、または O、N、S i および S からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C ₃ ~ C ₂₅ 置換ヘテロアリールであって；前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは、</div>	20
<div>(1) 任意選択的に C l、B r、F、I、O H、N H ₂ および S H からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてよく、- C H ₃、- C ₂ H ₅、または C ₃ ~ C ₂₅ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン</div>	
<div>(2) O H</div>	
<div>(3) N H ₂、および</div>	
<div>(4) S H</div>	
<div>からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個の置換基を有するものである前記置換アリールまたは置換ヘテロアリール；</div>	
<div>からなる群から選択され、</div>	30
<div>式中、任意選択的に、R ¹、R ²、R ³、R ⁴、R ⁵、R ⁶、R ⁷、R ⁸、R ⁹、および R ¹⁰ の少なくとも 2 個は一緒になって、環状または二環式アルカニル若しくはアルケニル基を形成してもよく、</div>	
<div>前記冷媒が、ヒドロフルオロカーボン、窒素 (N ₂)、酸素 (O ₂)、アルゴン (A r)、水素 (H ₂) 及び非フッ素化炭化水素からなる群から選択される 1 種又は複数種であり、前記非フッ素化炭化水素が、C 1 ~ C 4 直鎖、分岐鎖又は環状アルカン及び C 1 ~ C 4 直鎖、分岐鎖又は環状アルケンからなる群から選択される 1 種又は複数種である、</div>	
<div>ことを特徴とする温度調節装置。</div>	
<div>【請求項 3】</div>	
<div>前記凝縮器が、加熱されるべき物体、媒体若しくは空間に近接して配置されていること、または前記蒸発器が、冷却されるべき物体、媒体若しくは空間に近接して配置されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の装置。</div>	40
<div>【請求項 4】</div>	
<div>前記ヒドロフルオロカーボンが：ジフルオロメタン (H F C - 3 2)、ペンタフルオロエタン (H F C - 1 2 5)、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタン (H F C - 1 3 4)、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン (H F C - 1 3 4 a)、1, 1, 1 - トリフルオロエタン (H F C - 1 4 3 a)、1, 1 - ジフルオロエタン (H F C - 1 5 2 a)、フルオロエタン (H F C - 1 6 1)、クロロジフルオロメタン (H C F C - 2 2)、ジクロロジフルオロメタン (C F C - 1 2)、パーフルオロメタン (F C - 1 4)、およびパーフルオロエタン (F C - 1 1 6) からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ま</div>	50

たは 2 に記載の装置。

【請求項 5】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のいずれか 1 つが、または 2 つ以上からなる任意の群が、F⁻ を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 6】

前記フッ素化アニオンが、 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3HFCF_2SO_3]^-$ 、 $[HCClFCF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_3C]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2HCF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2HOCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$ 、 $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$ 、および F^- からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の装置。

10

【請求項 7】

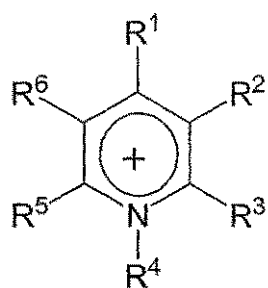
(a) 冷媒蒸気を吸収剤で吸収して混合物を形成する工程と、
 (b) 前記混合物を加熱して、冷媒を蒸気形態で前記吸収剤から分離すると共に、前記冷媒蒸気の圧力を高める工程と、
 (c) 前記冷媒蒸気を圧力下で液体に凝縮する工程と、
 (d) 前記液体冷媒の圧力を低下させると共に、前記冷媒を気化させて冷媒蒸気の第 1 および第 2 の部分を形成する工程と、
 (e - 1) 冷媒蒸気の前記第 1 の部分の圧力を機械的に高め、次いで、工程 (c) を繰り返して冷媒蒸気の前記第 1 の部分を凝縮して液体にする工程と、
 (e - 2) 工程 (a) を繰り返して、前記吸収剤で冷媒蒸気の前記第 2 の部分を再吸収する工程と、
 を含み、

20

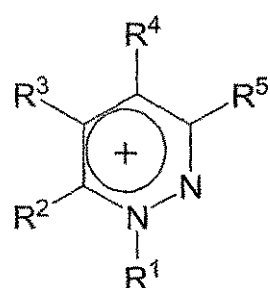
前記吸収剤が、1 種又は複数種のイオン性液体を含み、
 該イオン性液体は、100 以下で流体である有機塩であり、
 該イオン性液体は、カチオン及びフッ素化アニオンを含み、
 該カチオンは、

30

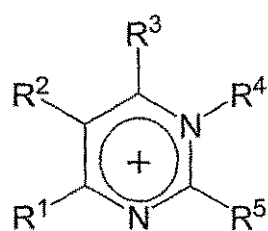
【化 1】



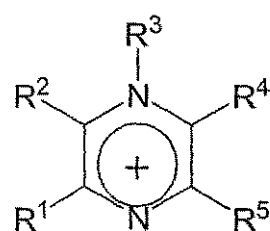
ピリジニウム



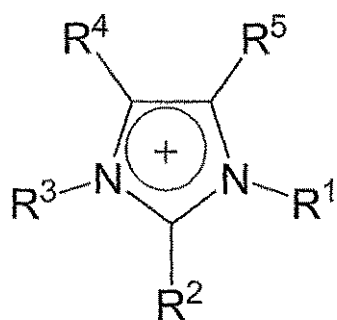
ピリダジニウム



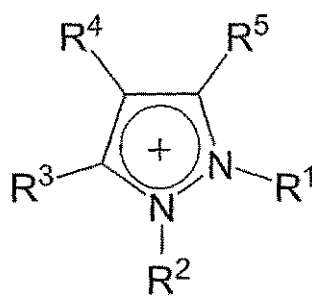
ピリミジニウム



ピラジニウム



イミダゾリウム



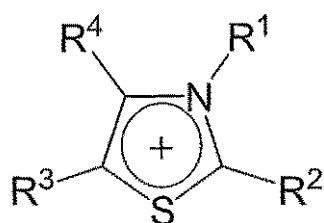
ピラゾリウム

10

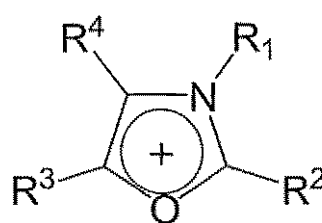
20

30

【化 2】

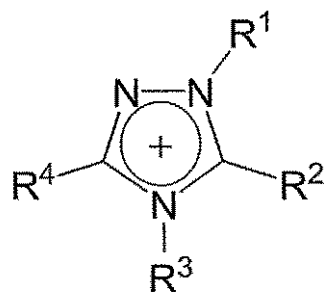


チアゾリウム



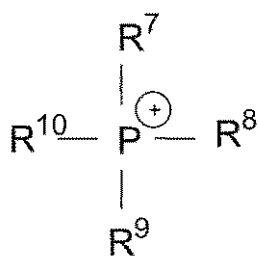
オキサゾリウム

10



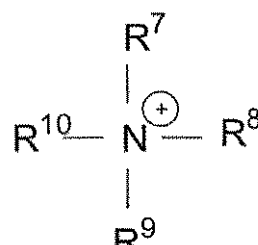
トリアゾリウム

20



ホスホニウム

および



アンモニウム

30

からなる群から選択され、

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に：

(i) H；

(ii) ハロゲン；

(iii) 任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；

(iv) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよく、O、N、Si および S からなる群から選択される 1～3 個のヘテロ原子を含む、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；

40

(v) $C_6 \sim C_{20}$ 非置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立に選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 非置換ヘテロアリール；および

(vi) $C_6 \sim C_{25}$ 置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立に選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは、

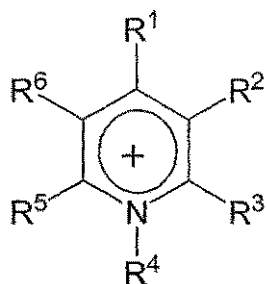
1. 任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン

50

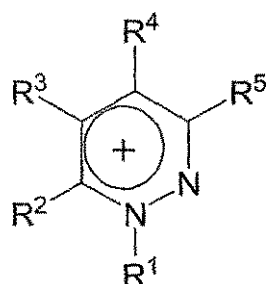
<div>2 . O H</div> <div>3 . N H ₂、および</div> <div>4 . S H</div>	
<div>からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個の置換基を有するものである前記置換アリールまたは置換ヘテロアリール；</div>	
<div>からなる群から選択され、</div> <div>および</div>	
<div>式中、R ⁷、R ⁸、R ⁹、および R ¹⁰ は、各々独立に：</div>	
<div>(v i i) 任意選択的に C l、B r、F、I、O H、N H ₂ および S H からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されてもよい、- C H ₃、- C ₂ H ₅、または C ₃ ~ C ₂₅ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；</div>	10
<div>(v i i i) 任意選択的に C l、B r、F、I、O H、N H ₂ および S H からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてよく、O、N、S i および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含む、- C H ₃、- C ₂ H ₅、または C ₃ ~ C ₂₅ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；</div>	
<div>(i x) C ₆ ~ C ₂₅ 非置換アリール、または O、N、S i および S からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C ₃ ~ C ₂₅ 非置換ヘテロアリール；</div>	
<div>および</div>	
<div>(x) C ₆ ~ C ₂₅ 置換アリール、または O、N、S i および S からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C ₃ ~ C ₂₅ 置換ヘテロアリールであって；前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは、</div>	20
<div>(1) 任意選択的に C l、B r、F、I、O H、N H ₂ および S H からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてよく、- C H ₃、- C ₂ H ₅、または C ₃ ~ C ₂₅ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン</div>	
<div>(2) O H</div>	
<div>(3) N H ₂、および</div>	
<div>(4) S H</div>	
<div>からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個の置換基を有するものである前記置換アリールまたは置換ヘテロアリール；</div>	
<div>からなる群から選択され、</div>	30
<div>式中、任意選択的に、R ¹、R ²、R ³、R ⁴、R ⁵、R ⁶、R ⁷、R ⁸、R ⁹、および R ¹⁰ の少なくとも 2 個は一緒になって、環状または二環式アルカニル若しくはアルケニル基を形成してもよく、</div>	
<div>前記冷媒が、ヒドロフルオロカーボン、窒素 (N ₂)、酸素 (O ₂)、アルゴン (A r)、水素 (H ₂) 及び非フッ素化炭化水素からなる群から選択される 1 種又は複数種であり、前記非フッ素化炭化水素が、C 1 ~ C 4 直鎖、分岐鎖又は環状アルカン及び C 1 ~ C 4 直鎖、分岐鎖又は環状アルケンからなる群から選択される 1 種又は複数種である、</div>	
<div>ことを特徴とする物体、媒体または空間の温度を調節するための方法。</div>	
<div>【請求項 8】</div>	
<div>(a) 冷媒蒸気を吸収剤で吸収して混合物を形成する工程と、</div>	40
<div>(b) 前記混合物を加熱して、冷媒を蒸気形態で前記吸収剤から分離すると共に、前記冷媒蒸気の圧力を高める工程と、</div>	
<div>(c) 前記冷媒蒸気の圧力を機械的にさらに高める工程と、</div>	
<div>(d) 前記冷媒蒸気を圧力下で液体に凝縮する工程と、</div>	
<div>(e) 前記液体冷媒の圧力を低下させると共に、前記冷媒を気化させて冷媒蒸気を形成する工程と、</div>	
<div>(f) 工程 (a) を繰り返して、前記冷媒蒸気を前記吸収剤で再吸収する工程と、 を含み、</div>	
<div>前記吸収剤が、1 種又は複数種のイオン性液体を含み、</div>	50

該イオン性液体は、100以下で流体である有機塩であり、
 該イオン性液体は、カチオン及びフッ素化アニオンを含み、
 該カチオンは、

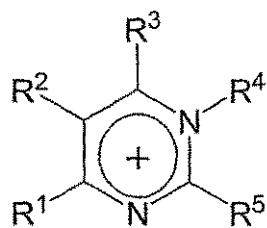
【化1】



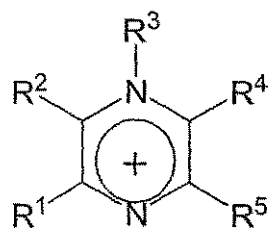
ピリジニウム



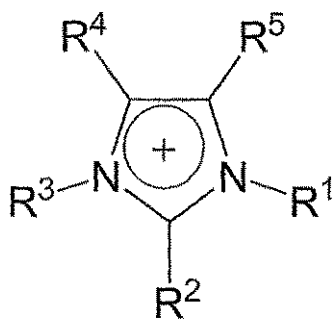
ピリダジニウム



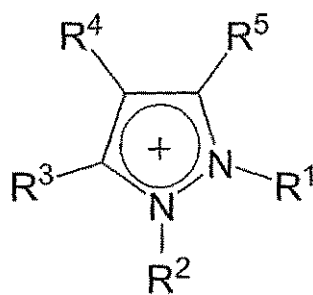
ピリミジニウム



ピラジニウム



イミダゾリウム



ピラゾリウム

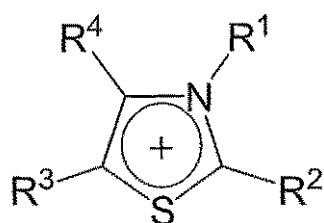
10

20

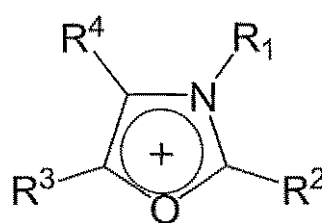
30

40

【化 2】

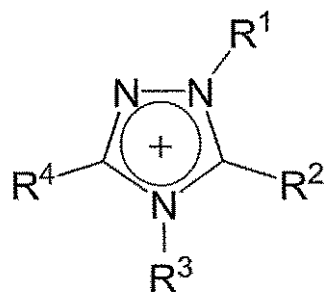


チアゾリウム



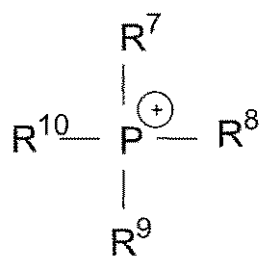
オキサゾリウム

10



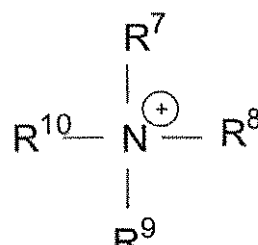
トリアゾリウム

20



ホスホニウム

および



アンモニウム

30

からなる群から選択され、

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に：

(i) H；

(ii) ハロゲン；

(iii) 任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；

(iv) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよく、O、N、Si および S からなる群から選択される 1～3 個のヘテロ原子を含む、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；

40

(v) $C_6 \sim C_{20}$ 非置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立に選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 非置換ヘテロアリール；および

(vi) $C_6 \sim C_{25}$ 置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立に選択される 1～3 個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 置換ヘテロアリールであって、前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは、

1. 任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン

50

<div>2 . O H</div> <div>3 . N H ₂、および</div> <div>4 . S H</div>	
<div>からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個の置換基を有するものである前記置換アリールまたは置換ヘテロアリール；</div>	
<div>からなる群から選択され、</div> <div>および</div>	
<div>式中、R ⁷、R ⁸、R ⁹、および R ¹⁰ は、各々独立に：</div>	
<div>(v i i) 任意選択的に C l、B r、F、I、O H、N H ₂ および S H からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されてもよい、- C H ₃、- C ₂ H ₅、または C ₃ ~ C ₂₅ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；</div>	10
<div>(v i i i) 任意選択的に C l、B r、F、I、O H、N H ₂ および S H からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよく、O、N、S i および S からなる群から選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を含む、- C H ₃、- C ₂ H ₅、または C ₃ ~ C ₂₅ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン；</div>	
<div>(i x) C ₆ ~ C ₂₅ 非置換アリール、または O、N、S i および S からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C ₃ ~ C ₂₅ 非置換ヘテロアリール；</div>	
<div>および</div>	
<div>(x) C ₆ ~ C ₂₅ 置換アリール、または O、N、S i および S からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個のヘテロ原子を有する C ₃ ~ C ₂₅ 置換ヘテロアリールであって；前記置換アリールまたは置換ヘテロアリールは、</div>	20
<div>(1) 任意選択的に C l、B r、F、I、O H、N H ₂ および S H からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、- C H ₃、- C ₂ H ₅、または C ₃ ~ C ₂₅ 直鎖、分枝鎖または環状アルカン若しくはアルケン</div>	
<div>(2) O H</div>	
<div>(3) N H ₂、および</div>	
<div>(4) S H</div>	
<div>からなる群から独立に選択される 1 ~ 3 個の置換基を有するものである前記置換アリールまたは置換ヘテロアリール；</div>	
<div>からなる群から選択され、</div>	30
<div>式中、任意選択的に、R ¹、R ²、R ³、R ⁴、R ⁵、R ⁶、R ⁷、R ⁸、R ⁹、および R ¹⁰ の少なくとも 2 個は一緒になって、環状または二環式アルカニル若しくはアルケニル基を形成してもよく、</div>	
<div>前記冷媒が、ヒドロフルオロカーボン、窒素 (N ₂)、酸素 (O ₂)、アルゴン (A r)、水素 (H ₂) 及び非フッ素化炭化水素からなる群から選択される 1 種又は複数種であり、前記非フッ素化炭化水素が、C 1 ~ C 4 直鎖、分岐鎖又は環状アルカン及び C 1 ~ C 4 直鎖、分岐鎖又は環状アルケンからなる群から選択される 1 種又は複数種である、</div>	
<div>ことを特徴とする物体、媒体または空間の温度を調節するための方法。</div>	
<div>【請求項 9】</div>	
<div>工程 (d) において、前記冷媒蒸気が前記物体、媒体または空間に近接して液体に凝縮され、もって前記物体、媒体または空間が加熱される、または工程 (e) において、液体冷媒が前記物体、媒体または空間に近接して気化されて冷媒蒸気が形成され、もって前記物体、媒体または空間が冷却されることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の方法。</div>	40
<div>【請求項 10】</div>	
<div>工程 (b) において冷媒から分離された前記吸収剤が、その後の工程において使用するために再循環されることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の方法。</div>	
<div>【発明の詳細な説明】</div>	
<div>【技術分野】</div>	
<div>【0001】</div>	
<div>本発明は、少なくとも 1 種の冷媒および少なくとも 1 種の吸収剤を含む冷媒ペアを用い</div>	50

るハイブリッド蒸気圧縮吸収冷却または加熱システムに関し、ここで、好ましい実施形態における吸収剤は、少なくとも１種のイオン性液体であり得る。

【０００２】

（関連出願の相互参照）

本出願は、すべての目的について、その全体が本明細書の一部として援用される、２００５年５月１８日に米国仮特許出願第６０／６８２，１９１号明細書の利益を主張する。

【背景技術】

【０００３】

計測不可能な蒸気圧を有する新しいタイプの溶剤として、室温イオン性液体が、化学的分離および固有の反応媒体に用いられている。溶剤相挙動は、これらの用途ならびに吸収冷却または加熱などの新たな用途におけるイオン性液体の使用の魅力における重要な要因である。

【０００４】

蒸気圧縮および吸収冷凍サイクルは、冷却の周知の方法であると共に、（非特許文献１）において、ハーフ（H a a f），S．およびヘンリチ（H e n r i c i），H．によって記載されている。基本的な冷却サイクルは、吸収および蒸気圧縮システムについて同一である。両方のシステムが、冷却される水、空気またはいずれかの媒体から熱を吸収すると共に（蒸発器セクションにおいて）気相に転化される低温液体冷媒を用いる。冷媒蒸気は、次いで、より高い圧力に（圧縮器または発生器によって）圧縮され、（凝縮器セクションにおいて）外部環境に熱を放出することにより転化されて液体に戻され、次いで、（膨張器セクションにおいて）液体および蒸気の低圧混合物に膨張され、これが蒸発器セクションに戻されて、サイクルが繰り返される。蒸気圧縮システムおよび吸収システム間の基本的な違いは、蒸気圧縮システムは冷媒蒸気の圧力を昇圧させるために用いられる圧縮器の作動に電動機を用い、吸収システムは、冷媒蒸気を高圧に圧縮するために熱を用いることである。

【０００５】

「ハイブリッド」中央プラントにおいては、最低エネルギー費で冷却を提供するために、吸収冷凍機が蒸気圧縮冷凍機と組み合わせられてきており、例えば、吸収冷凍機が、供給量が高い場合に高電気最大負荷中に作動されることとなり、その一方で、蒸気圧縮冷凍機が、供給量が低い場合に低電気最大負荷中に作動されることとなり、より経済的なシステムをもたらしている。蒸気圧縮および吸収サイクルの両方の構成要素を一体化する１つのシステムを有することが望ましいであろう。

【０００６】

蒸気圧縮システムは、一般に、アンモニアまたはフルオロカーボン誘導体を冷媒として用い、その一方で、吸収サイクルは、一般に、アンモニア／水または臭化リチウム／水を用いる。２つのシステムは、フルオロカーボン誘導体はあまり水に可溶性ではなく、適合性ではない。アンモニアを両方のシステムについて用いることは可能であるが、アンモニアに関連する毒性および引火性がこの選択肢を望ましさに欠けるものとする。

【０００７】

すべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される米国特許公報（特許文献１）が少なくとも１種の冷媒および少なくとも１種のイオン性液体を含む冷媒ペアを用いる吸収サイクルを開示しているが、少なくとも１種の冷媒および少なくとも１種のイオン性液体を含む冷媒ペアを用いるハイブリッド蒸気圧縮 - 吸収サイクルを実行するためのシステムについての要求が未だ存在する。

【０００８】

【特許文献１】米国特許出願第１１／３４６，０２８号明細書

【特許文献２】米国特許第５，７０９，０９２号明細書

【特許文献３】国際公開第０５／１１３，７０２号パンフレット

【非特許文献１】「冷凍テクノロジー（Refrigeration Technology）」

10

20

30

40

50

gy) (ウルマン産業化学百科事典 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry))」、第6版、独国ヴァインハイムのヴィレイ-VCHフェルラグ (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany)、第31巻、269~312ページ

【非特許文献2】「回収熱を用いる吸収冷却/冷凍のアプリケーションガイド (Application Guide for Absorption Cooling/Refrigeration Using Recovered Heat)」[ドルガン (Dorgan) ら (米国暖房冷凍空調学会 (American Society of Heating, Refrigeration and Air Conditioning Engineers, Inc.))、1995年、ジョージア州アトランタ (Atlanta, GA)、チャプター5]

10

【非特許文献3】レモン (Lemmon) ら、[NIST文献: 流体熱力学および輸送特性 - REFPROPバージョン7.0ユーザズガイド (米商務省技術庁国家標準技術局、標準参照データプログラム、メリーランド州ゲイサースバーグ (Gaithersburg, Maryland)、2002年)]

【非特許文献4】ネズ (Nezu) ら (「自然作動流体 (Natural Working Fluids)」)、2002年、第5回IIRグスタフロレンツェン会議 (Gustav Lorentzen Conf.)、中国、2002年9月17~20日、446~453ページ

【非特許文献5】ファトー (Fatouh) ら、(「再生可能エネルギー (Renewable Energy)」)、1993年、3、31~37ページ

20

【非特許文献6】バット (Bhatt) ら、(「熱回収システム&CHP (Heat Recovery System & CHP)」)、1992年、12、225~233ページ

【非特許文献7】ネス (Ness) ら、(「相平衡への適用での非電解質溶液の古典熱力学」 (Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria))、1982年、マグローヒル (McGraw-Hill)、ニューヨーク (New York)

【非特許文献8】ヨコゼキ (Yokozeki)、「Int. J. Refrigeration」、2004年4月

30

【非特許文献9】ヨコゼキ (Yokozeki)、「パデューでの国際圧縮機工学会議予稿集 (Proc. Int. Compressor Eng. Conf. at Purdue)」、1994年、1、335~340ページ

【非特許文献10】ヨコゼキ (Yokozeki)、「Int. J. Thermophys.」、2001年、22、1057~1071ページ

【非特許文献11】ヨコゼキ (Yokozeki)、「アプライドエネルギー (Applied Energy)」、2005年、80、383~399ページ

【非特許文献12】チルナー-ロス (Tillner-Roth)、「J. Phys. Chem. Ref. Data」、1998年、27、63~96ページ

40

【非特許文献13】シフレット (Shiflett) ら、「Ind. Eng. Chem. Res.」、2004年

【非特許文献14】「気体&液体の特性 (The Properties of Gases & Liquids)」、第4版、(マグローヒル (McGraw-Hill)、ニューヨーク (New York) 1987年)

【非特許文献15】ヨコゼキ (Yokozeki) A [国際冷凍会議予稿集 (Proc. Int. Congress of Refrigeration)、ワシントンD.C. (Washington, D.C.)、2003年]

【非特許文献16】エコリブリウム (EcoLibrium) (商標) [2004年3月20~24日]

50

【非特許文献17】ストッカー (Stoecker) ら、「冷凍および空調 (Refrigeration and Air Conditioning)」[マグローヒル (McGraw-Hill)、ニューヨーク (New York)、1982年、328~350ページ]

【非特許文献18】L. スー (Xu) ら、「有機金属化学ジャーナル (Journal of Organometallic Chemistry)」、2000年、598、409~416ページ

【非特許文献19】ピンカートン (Pinkerton) E. P. ら、「蒸気 - 成長炭素ナノファイバーおよび関連材料における水素容量の高圧重量計測 (High-pressure gravimetric measurement of hydrogen capacity in vapor-grown carbon nanofibers and related materials)」[第11回カナダ水素会議の予稿集 (Proceedings of the 11th Canadian Hydrogen Conference)、ブリティッシュコロンビア州ビクトリア (Victoria, BC)、2001年、633~642ページ]

【非特許文献20】ヨコゼキ (Yokozeki) A、(「Int. J. Refrigeration」、2002年、22、695~704ページ)

【非特許文献21】ヨコゼキ (Yokozeki) A、「潤滑油中へのガス吸収の時間依存挙動 (Time-dependent behavior of gas absorption in lubricant oil)」[Int. J. Refrigeration、2002年、22、695~704ページ]

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、サイクルの反復に際して廃棄および吸収される熱の点に関して加熱または冷却を達成するのに好適である、システムまたは他の器具または装置を作動または実行することによるハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルの実施または遂行を提供する。

【0010】

本発明の一実施形態は、(a) 冷媒と吸収剤との混合物の混合物を形成する吸収器と、(b) 吸収器からの混合物を受け入れ、混合物を加熱して、吸収剤から蒸気形態で冷媒を分離すると共に冷媒蒸気の圧力を高める発生器と、(c) 発生器からの蒸気を受け入れると共に、蒸気を加圧下で液体に凝縮する凝縮器と、(d) 凝縮器から出る液体冷媒を通過させて液体の圧力を低下させ、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を形成する減圧装置と、(e) 減圧装置を通過する液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を受け入れて、残りの液体を気化させ、もって冷媒蒸気の第1および第2の部分形成する蒸発器と、(f) 冷媒蒸気の第1の部分を受け入れて、その圧力を高めると共に、冷媒蒸気の第1部分を凝縮器に送る圧縮器と、(g) 蒸発器から出る冷媒蒸気の第2部分を、吸収器に送る流管路と、を含む温度調節装置を提供する。

【0011】

本発明の他の実施形態は、(a) 冷媒と吸収剤との混合物の混合物を形成する吸収器と、(b) 吸収器からの混合物を受け入れ、混合物を加熱して、吸収剤から蒸気形態で冷媒を分離すると共に冷媒蒸気の圧力を高める発生器と、(c) 発生器からの蒸気を受け入れ、およびその圧力をさらに高める圧縮器と、(d) 圧縮器からの蒸気を受け入れると共に、蒸気を加圧下で液体に凝縮する凝縮器と、(e) 凝縮器から出る液体冷媒を通過させて液体の圧力を低下させ、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を形成する減圧装置と、(f) 減圧装置を通過する液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を受け入れて、残りの液体を気化させて冷媒蒸気を形成する蒸発器と、(g) 蒸発器から出る冷媒蒸気を吸収器に送る流管路と、を含む温度調節装置を提供する。

【0012】

これらの実施形態の一方において、装置は、凝縮器を加熱されるべき物体、媒体または

10

20

30

40

50

空間に近接して配置することにより加熱のために用いられ得、または装置は、蒸発器を冷却されるべき物体、媒体または空間に近接して配置することにより冷却のために用いられ得る。

【 0 0 1 3 】

さらなる実施形態において、本発明は、(a) 冷媒蒸気を吸収剤で吸収して混合物を形成する工程と、(b) 混合物を加熱して、冷媒を蒸気形態で吸収剤から分離すると共に、冷媒蒸気の圧力を高める工程と、(c) 冷媒蒸気を圧力下で液体に凝縮する工程と、(d) 液体冷媒の圧力を低下させると共に、冷媒を気化させて冷媒蒸気の第 1 および第 2 の部分を形成する工程と、(e - 1) 冷媒蒸気の第 1 の部分の圧力を機械的に高め、次いで、工程 (c) を繰り返して冷媒蒸気の第 1 の部分を凝縮して液体にする工程と、(e - 2) 工程 (a) を繰り返して、吸収剤で冷媒蒸気の第 2 の部分を再吸収する工程と、による物体、媒体または空間の温度を調節するための方法を提供する。

10

【 0 0 1 4 】

さらに他の実施形態において、本発明は、(a) 冷媒蒸気を吸収剤で吸収して混合物を形成する工程と、(b) 混合物を加熱して、冷媒を蒸気形態で吸収剤から分離すると共に、冷媒蒸気の圧力を高める工程と、(c) 冷媒蒸気の圧力を機械的にさらに高める工程と、(d) 冷媒蒸気を圧力下で液体に凝縮する工程と、(e) 液体冷媒の圧力を低下させると共に、冷媒を気化させて冷媒蒸気を形成する工程と、(f) 工程 (a) を繰り返して、冷媒蒸気を吸収剤で再吸収する工程と、を含む物体、媒体または空間の温度を調節するための方法を提供する。

20

【 0 0 1 5 】

これらの方法実施形態のいずれにおいても、方法によって行われる温度調節は温度の上昇であり得、この目的については、冷媒蒸気は、加熱されるべき物体、媒体または空間に近接して液体に凝縮され；または方法によって行われる温度調節は温度の低下であり得、この目的については、液体冷媒が、冷却されるべき物体、媒体または空間に近接して気化される。

【 0 0 1 6 】

上記実施形態のいずれかにおいて、冷媒は、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、フルオロカーボン、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 NH_3 、Ar、 H_2 、 H_2O 、および非フッ素化炭化水素からなる群の 1 種または複数種の構成要素から選択され得、ここで、非フッ素化炭化水素は、 $C_1 \sim C_4$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンおよび $C_1 \sim C_4$ 直鎖、分枝鎖または環状アルケンからなる群から選択され；および / または吸収剤は 1 種または複数種のイオン性液体であり得る。

30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 7 】

本開示において、以下のリストおよび以下の他の箇所に規定されているとおり、種々の用語について定義が提供されている。

【 0 0 1 8 】

用語「イオン性液体」は、約 100 以下で流体である有機塩として定義される。

【 0 0 1 9 】

用語「フッ素化イオン性液体」は、少なくとも 1 つのフッ素をカチオンまたはアニオンのいずれかに有するイオン性液体として定義される。「フッ素化カチオン」または「フッ素化アニオン」は、それぞれ、少なくとも 1 つのフッ素を含むカチオンまたはアニオンである。

40

【 0 0 2 0 】

用語「冷媒ペア」および「冷媒 / イオン性液体ペア」は同義的に用いられると共に、冷媒およびイオン性液体の両方を含むペアまたは混合物を指す。「冷媒ペア組成物」は、冷媒ペアを含む組成物である。「混合冷媒」は、少なくとも 2 種の冷媒を含む冷媒組成物である。

【 0 0 2 1 】

50

「冷媒」は、熱エネルギー移送担体として用いられ得る、フルオロカーボン（ＦＣ）、ヒドロフルオロカーボン（ＨＦＣ）、クロロフルオロカーボン（ＣＦＣ）、ヒドロクロロフルオロカーボン（ＨＣＦＣ）、またはアンモニア、アルカン、アルケン、芳香族化合物、二酸化炭素、または水素、酸素、窒素、およびアルゴンなどの他のガスなどの流動性物質である。冷媒は、液体から蒸気（気化）に相が変化するとき周囲から熱を除去する共に、蒸気から液体（凝縮）に相が変化するとき周囲に熱を追加する。用語冷媒は、冷却のみに用いられる物質の含意があり得るが、用語は、本願明細書においては、加熱または冷却に用いられ得るシステムまたは装置における使用に適用可能である熱エネルギー移送担体または物質の包括的な意義で用いられている。

【００２２】

10

用語「フッ素化冷媒」または「フッ素含有冷媒」は、フルオロカーボン、ヒドロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、またはヒドロクロロフルオロカーボンを指す。

【００２３】

用語「真空」は、吸収サイクルにおいて実用される、約１パール未満であるが約 10^{-4} パールを超える圧力を指す。

【００２４】

用語「アルカン」は、一般式 C_nH_{2n+2} を有する、直鎖、分枝鎖または環状であり得る飽和炭化水素を指す。環状化合物は最低で３個の炭素を必要とする。

【００２５】

用語「アルケン」は、１つまたは複数の $C=C$ 二重結合を含有すると共に直鎖、分枝鎖または環状であり得る不飽和炭化水素を指す。アルケンは最低で２個の炭素を必要とする。環状化合物は最低で３個の炭素を必要とする。

20

【００２６】

用語「芳香族」は、ベンゼンおよび、化学的挙動がベンゼンに似ている化合物を指す。

【００２７】

「ヘテロ原子」は、アルカニル、アルケニル、環状または芳香族化合物の構造における炭素以外の原子である。

【００２８】

「ヘテロアリール」は、ヘテロ原子を有するアルキル基を指す。

【００２９】

30

２つ以上の冷媒の「共沸」または「定沸」混合物は、蒸気および液体相の組成が、冷却または加熱サイクルにおいて遭遇する温度および圧力で実質的に同一である混合物である。定沸混合物の定義には、米国特許公報（特許文献２）に記載のとおり、気化損失の後においても実質的に一定の蒸気圧を維持し、これにより定沸挙動を示す「擬共沸」混合物も含まれる。

【００３０】

ハイブリッド蒸気圧縮 - 吸収サイクル

本発明は、少なくとも１種の冷媒および少なくとも１種の吸収剤を含む冷媒ペアを用いるハイブリッド蒸気圧縮吸収冷却および加熱システムに関する。好ましい実施形態において、吸収剤は、１種または複数種のイオン性液体であり得る。本発明はまた、冷媒／吸収剤ペアをハイブリッド蒸気圧縮吸収冷却または加熱システムにおいて用いる、冷却または加熱の一方の温度調節のための方法を提供する。

40

【００３１】

蒸気圧縮および吸収サイクル、およびこれらが実行されるシステムが、（非特許文献２）に記載されている。単純な蒸気圧縮サイクルが実行されるシステムについての概略図が図１に示されている。システムは、膨張弁を含む蒸凝縮器および発器ユニット、ならびに冷媒蒸気の圧力を機械的に高めることが可能である蒸気圧縮器から構成される。単純な吸収サイクルについての概略図が図２に示されている。システムは、図１に示されている通常の蒸気圧縮サイクルに類似しているが吸収器 - 発器溶液回路が圧縮器を置き換えている、膨張弁を含む凝縮器および蒸発器ユニットから構成されている。回路は、吸収器、発

50

生器、熱交換器、圧力制御装置（Ａ）および溶液を循環させるためのポンプから構成され得る。いくつかの実施形態において、吸収剤による冷媒の吸収の際に吸収器によって放出される熱が、発生器中の冷媒と吸収剤との混合物を加熱して、冷媒を蒸気形態で吸収剤から分離させるために用いられ得る。

【００３２】

単純なハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルを並列構成で実行するシステムについての概略図が図３に示されている。システムは、図１に示されている通常の蒸気圧縮サイクルと類似の膨張弁を含む凝縮器ユニットおよび蒸発器ユニットと、圧縮器と、蒸気吸収器、ガス発生器、熱交換器、圧力制御（減圧）弁（Ａ）、溶液液体ポンプ、および冷媒流路（Ｂ - Ｅ）を方向付ける単離弁を有する吸収器 - 発生器溶液回路とから構成されている。

10

【００３３】

並列構成は、３つのモードで作動することができる。モード１は、単離弁ＤおよびＥが閉止されている共に単離弁ＢおよびＣが開放されて、図２に示されているものと同一の流路に似ており、従来の吸収サイクルのように作動する。モード２は、単離弁ＤおよびＥが開放されていると共に単離弁ＢおよびＣが閉止されて、図１に示されているものと同一の流路に似ており、従来の蒸気圧縮サイクルのように作動する。モード３は、図３に示されているとおり単離弁Ｂ、Ｃ、Ｄ、およびＥはすべて開放されて、蒸気圧縮および吸収サイクルの両方の使用を組み合わせている。器具および／または装置の同一の構成が圧縮器の関与ありまたはなしで実行されることができ、システムは、「ハイブリッド」システムとして称される。

20

【００３４】

単純なハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルを直列構成で実行するシステムについての概略図が図４に示されている。システムは、膨張弁を含む凝縮器ユニットおよび蒸発器ユニット（図１に示されている通常の蒸気圧縮サイクルと類似の）と、圧縮器と、蒸気吸収器、ガス発生器、熱交換器、圧力制御（減圧）弁（Ａ）、溶液液体ポンプ、および冷媒流路（Ｂ - Ｅ）を方向付ける単離弁を有する吸収器 - 発生器溶液回路とから構成されている。

【００３５】

直列構成もまた、３つのモードで作動することができる。モード１は、単離弁ＤおよびＥが閉止されている共に単離弁ＢおよびＣが開放されて、図２に示されているものと同一の流路に似ており、従来の吸収サイクルのように作動する。モード２は、単離弁Ｅが開放されると共に、単離弁Ｂ、ＣおよびＤが閉止されて、図１に示されているものと同一の流路に似ており、従来の蒸気圧縮サイクルのように作動する。この場合、結果は、並列構成モード２についての前述の場合に記載のものと等しい。モード３は、図４に示されているとおり単離弁ＣおよびＤが開放されると共に単離弁ＢおよびＥが閉止されて、蒸気圧縮および吸収サイクルの両方の使用を組み合わせている。器具および／または装置（モード３）の１つの構成において、冷媒蒸気の圧力は発生器および圧縮器の両方によって高められることができるため、システムは、「ハイブリッド」システムとして称される。

30

【００３６】

イオン性液体が吸収剤として用いられる場合、２つのサイクル（吸収および蒸気圧縮）は、同一の冷媒ガスを両方のサイクルに用いることができ、および、これが、第２の熱交換器の必要性を排除すると共に全サイクル効率を高めるため、直接的にリンクされ得る。

40

【００３７】

本発明はまた、物体（例えば流管路またはコンテナ）、媒体（例えば空気または水などの流体）または空間を冷却し、または加熱するための、本願明細書に記載のハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルを実施する、温度を調節するための装置を提供する。装置は、吸収器 - 発生器溶液回路（熱の流出および流入によって冷媒蒸気の圧力を、圧縮器が機械的に行うように高める）などのコンポーネントを含み得、ここで、回路は、吸収器、発生器、熱交換器、圧力制御装置および溶液を循環させるためのポンプから構成され得る。装置はまた、通常の蒸気圧縮サイクルにおいて用いられる器具に類似の膨張弁を含む凝縮器および蒸発器ユニットから構成される。これはハイブリッドシステムであるため、従来の圧縮

50

器が、平行または直列構成において、上述の吸収冷凍サイクルのエLEMENTと共に用いられる。本明細書の装置は、本願明細書に記載の冷媒のいずれか1種または複数種および/または、本願明細書に記載の、例えばイオン性液体のいずれかを含む吸収剤のいずれか1種または複数種を用いる、ハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルを実施することが可能である。本明細書の装置は、本願明細書に記載の方法のいずれか1つまたは複数を実施することが可能である。さらに、本発明の他の実施形態は、図3および4の一方に、実質的に表されるまたは記載される装置である。

【0038】

本発明の装置は、冷蔵庫、冷凍庫、製氷機、エアコンディショナ、産業冷却システム、ヒータまたはヒートポンプにおいて用いられるために開発され、またはとして製作されまたは作動され得る。これらの機器の各々は、住居用、商業用または産業用環境に設置され得、または車、トラック、バス、列車、飛行機、または他の輸送用装置などの可動装置に組み込まれ得、または医学機器などの器具の一部品に組み込まれ得る。

10

【0039】

本発明はまた、(a)冷媒と吸収剤との混合物の混合物を形成する吸収器と、(b)吸収器からの混合物を受け入れ、混合物を加熱して、吸収剤から蒸気形態で冷媒を分離すると共に冷媒蒸気の圧力を高める発生器と、(c)加熱されるべき物体、媒体または空間に近接して配置される、発生器からの蒸気を受け入れると共に、蒸気を加圧下で液体に凝縮する凝縮器と、(d)凝縮器から出る液体冷媒を通過させて液体の圧力を低下させ、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を形成する減圧装置と、(e)減圧装置を通過する液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を受け入れて、残りの液体を気化させ、もって冷媒蒸気の第1および第2の部分形成する蒸発器と、(f)冷媒蒸気の第1の部分を受け入れて、その圧力を高めると共に、冷媒蒸気の第1部分を凝縮器に送る圧縮器と、(g)蒸発器から出る冷媒蒸気の第2部分を、吸収器に送る流管路と、を含む物体、媒体または空間を加熱する装置を提供する。

20

【0040】

本発明はまた、(a)冷媒と吸収剤との混合物の混合物を形成する吸収器と、(b)吸収器からの混合物を受け入れ、混合物を加熱して、吸収剤から蒸気形態で冷媒を分離すると共に冷媒蒸気の圧力を高める発生器と、(c)発生器からの蒸気を受け入れると共に、蒸気を加圧下で液体に凝縮する凝縮器と、(d)凝縮器から出る液体冷媒を通過させて液体の圧力を低下させ、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を形成する減圧装置と、(e)冷却されるべき物体、媒体または空間に近接して配置される、装置を通過する液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を受け入れて、残りの液体を気化させ、もって冷媒蒸気の第1および第2の部分形成する蒸発器と、(f)冷媒蒸気の第1の部分を受け入れて、その圧力を高めると共に、冷媒蒸気の第1部分を凝縮器に送る圧縮器と、(g)蒸発器から出る冷媒蒸気の第2部分を、吸収器に送る流管路とを含む、物体、媒体または空間を冷却する装置を提供する。

30

【0041】

本発明はまた、(a)冷媒と吸収剤との混合物の混合物を形成する吸収器と、(b)吸収器からの混合物を受け入れ、混合物を加熱して、吸収剤から蒸気形態で冷媒を分離すると共に冷媒蒸気の圧力を高める発生器と、(c)発生器からの蒸気を受け入れ、およびその圧力をさらに高める圧縮器と、(d)加熱されるべき物体、媒体または空間に近接して配置される、圧縮器からの蒸気を受け入れると共に、蒸気を加圧下に液体に凝縮させる凝縮器と、(e)凝縮器から出る液体冷媒を通過させて液体の圧力を低下させ、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を形成する減圧装置と、(f)減圧装置を通過する液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を受け入れて、残りの液体を気化させて冷媒蒸気を形成する蒸発器と、(g)蒸発器から出る冷媒蒸気を吸収器に送る流管路と、を含む物体、媒体または空間を加熱する装置を提供する。

40

【0042】

本発明はまた、(a)冷媒と吸収剤との混合物の混合物を形成する吸収器と、(b)吸

50

収器からの混合物を受け入れ、混合物を加熱して、吸収剤から蒸気形態で冷媒を分離すると共に冷媒蒸気の圧力を高める発生器と、(c)発生器からの蒸気を受け入れ、およびその圧力をさらに高める圧縮器と、(d)圧縮器からの蒸気を受け入れると共に、蒸気を加圧下で液体に凝縮する凝縮器と、(e)凝縮器から出る液体冷媒を通過させて液体の圧力を低下させ、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を形成する減圧装置と、(f)冷却されるべき物体、媒体または空間に近接して配置される、減圧装置を通過する液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を受け入れて、残りの液体を気化させて冷媒蒸気を形成する蒸発器と、(g)蒸発器から出る冷媒蒸気を吸収器に送る流管路と、物体、媒体または空間を冷却する装置を提供する。

【0043】

10

本発明はまた、(a)冷媒蒸気を吸収剤で吸収して混合物を形成する工程と、(b)混合物を加熱して、冷媒を蒸気形態で吸収剤から分離すると共に、冷媒蒸気の圧力を高める工程と、(c)加熱されるべき物体、媒体または空間に近接して冷媒蒸気を圧力下で液体に凝縮する工程と、(d)液体冷媒の圧力を低下させると共に、冷媒を気化させて、もって冷媒蒸気の第1および第2の部分形成する工程と、(e-1)冷媒蒸気の第1の部分の圧力を機械的に高め、次いで、工程(c)を繰り返して冷媒蒸気の第1部分を凝縮して液体にする工程と、(e-2)工程(a)を繰り返して、吸収剤で冷媒蒸気の第2部分を再吸収する工程と、を含む物体、媒体または空間を加熱する方法を提供する。

【0044】

20

本発明はまた、(a)冷媒蒸気を吸収剤で吸収して混合物を形成する工程と、(b)混合物を加熱して、冷媒を蒸気形態で吸収剤から分離すると共に、冷媒蒸気の圧力を高める工程と、(c)冷媒蒸気を圧力下で液体に凝縮する工程と、(d)冷却されるべき物体、媒体または空間に近接して液体冷媒の圧力を低下させると共に、冷媒を気化させてもって冷媒蒸気の第1および第2の部分形成する工程と、(e-1)冷媒蒸気の第1の部分の圧力を機械的に高め、次いで、工程(c)を繰り返して冷媒蒸気の第1部分を凝縮して液体にする工程と、(e-2)工程(a)を繰り返して、吸収剤で冷媒蒸気の第2部分を再吸収する工程と、を含む物体、媒体または空間を加熱する方法を提供する。

【0045】

30

本発明はまた、(a)冷媒蒸気を吸収剤で吸収して混合物を形成する工程と、(b)混合物を加熱して、冷媒を蒸気形態で吸収剤から分離すると共に、冷媒蒸気の圧力を高める工程と、(c)冷媒蒸気の圧力を機械的にさらに高める工程と、(d)加熱されるべき物体、媒体または空間に近接して冷媒蒸気を圧力下で液体に凝縮する工程と、(e)液体冷媒の圧力を低下させると共に、冷媒を気化させて冷媒蒸気を形成する工程と、(f)工程(a)を繰り返して、冷媒蒸気を吸収剤で再または空間を加熱する方法を提供する。

【0046】

40

本発明はまた、(a)冷媒蒸気を吸収剤で吸収して混合物を形成する工程と、(b)混合物を加熱して、冷媒を蒸気形態で吸収剤から分離すると共に、冷媒蒸気の圧力を高める工程と、(c)冷媒蒸気の圧力を機械的にさらに高める工程と、(d)冷媒蒸気を圧力下で液体に凝縮する工程と、(e)冷却されるべき物体、媒体または空間に近接して、液体冷媒の圧力を低下させると共に、冷媒を気化させて冷媒蒸気を形成する工程と、(f)工程(a)を繰り返して、冷媒蒸気を吸収剤で再吸収する工程と、を含む物体、媒体または空間を加熱する方法を提供する。

【0047】

本発明はまた、(a)吸収器中において冷媒と吸収剤との混合物を形成する工程と、(b)混合物が加熱されて、冷媒が蒸気形態で吸収剤から分離されると共に、冷媒蒸気の圧力が高められる発生器に混合物を通過させる工程と、(c)加熱されるべき物体、媒体または空間に近接して蒸気が圧力下で液体に凝縮される凝縮器に冷媒蒸気を通過させる工程と、(d)液体冷媒の圧力が低下され、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物が形成される膨張装置に液体冷媒を通過させる工程と、(e)残りの液体が気化され、もって冷媒蒸気の第1および第2の部分形成される蒸発器に液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を通過さ

50

せる工程と、(f - 1) その圧力を高めるために圧縮器に冷媒蒸気の第 1 の部分を通過させると共に、次いで、工程 (c) を繰り返すことにより、蒸気が圧力下で液体に凝縮される凝縮器に冷媒蒸気の第 1 の部分を通過させる工程と、(f - 2) 工程 (a) を繰り返すために、吸収器に冷媒蒸気の第 2 の部分を通過させると共に冷媒蒸気の第 2 の部分と吸収剤との混合物を形成する工程と、

によってハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルを実施する装置において物体、媒体または空間を加熱する方法を提供する。

【 0 0 4 8 】

本発明はまた、(a) 吸収器中において冷媒と吸収剤との混合物を形成する工程と、(b) 混合物が加熱されて、冷媒が蒸気形態で吸収剤から分離されると共に、冷媒蒸気の圧力が高められる発生器に混合物を通過させる工程と、(c) 蒸気が圧力下で液体に凝縮される凝縮器に冷媒蒸気を通過させる工程と、(d) 液体冷媒の圧力が低下され、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物が形成される膨張装置に液体冷媒を通過させる工程と、(e) 冷却されるべき物体、媒体または空間に近接して、残りの液体が気化され、もって冷媒蒸気の第 1 および第 2 の部分が形成される蒸発器に液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を通過させる工程と、(f - 1) その圧力を高めるために圧縮器に冷媒蒸気の第 1 の部分を通過させると共に、次いで、工程 (c) を繰り返すことにより、蒸気が圧力下で液体に凝縮される凝縮器に冷媒蒸気の第 1 の部分を通過させる工程と、(f - 2) 工程 (a) を繰り返すために、吸収器に冷媒蒸気の第 2 の部分を通過させると共に冷媒蒸気の第 2 の部分と吸収剤との混合物を形成する工程と、によってハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルを実施する装置において物体、媒体または空間を冷却する方法を提供する。

【 0 0 4 9 】

本発明はまた、(a) 吸収器中において冷媒と吸収剤との混合物を形成する工程と、(b) 混合物が加熱されて、冷媒が蒸気形態で吸収剤から分離されると共に、冷媒蒸気の圧力が高められる発生器に混合物を通過させる工程と、(c) その圧力をさらに高めるために圧縮器に冷媒蒸気を通過させる工程と、(d) 加熱されるべき物体、媒体または空間に近接して、蒸気が圧力下で液体に凝縮される凝縮器に冷媒蒸気を通過させる工程と、(e) 液体冷媒の圧力が低下され、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物が形成される膨張装置に液体冷媒を通過させる工程と、(f) 残りの液体が気化されて冷媒蒸気を形成する蒸発器に液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を通過させる工程と、(g) 蒸発器から出る冷媒蒸気を吸収器に通過させて、工程 (a) を繰り返すと共に、冷媒蒸気と吸収剤との混合物を再形成する工程と、によってハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルを実施する装置において物体、媒体または空間を加熱する方法を提供する。

【 0 0 5 0 】

本発明はまた、(a) 吸収器中において冷媒と吸収剤との混合物を形成する工程と、(b) 混合物が加熱されて、冷媒が蒸気形態で吸収剤から分離されると共に、冷媒蒸気の圧力が高められる発生器に混合物を通過させる工程と、(c) その圧力をさらに高めるために圧縮器に冷媒蒸気を通過させる工程と、(d) 蒸気が圧力下で液体に凝縮される凝縮器に冷媒蒸気を通過させる工程と、(e) 液体冷媒の圧力が低下され、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物が形成される膨張装置に液体冷媒を通過させる工程と、(f) 冷却されるべき物体、媒体または空間に近接して、残りの液体が気化されて冷媒蒸気が形成される蒸発器に液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を通過させる工程と、(g) 蒸発器から出る冷媒蒸気を吸収器に通過させて、工程 (a) を繰り返すと共に、冷媒蒸気と吸収剤との混合物を再形成する工程と、によってハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルを実施する装置において物体、媒体または空間を冷却する方法を提供する。

【 0 0 5 1 】

上記の方法のいずれかにおいて、工程 (b) において冷媒から分離された吸収剤は、後続の工程において用いられるために再循環され得る。

【 0 0 5 2 】

(冷媒 / 吸収剤ペア)

(冷媒)

本発明は、ハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルにおける使用のための冷媒ペア組成物を提供する。ハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルは、用途に応じて、冷却のために、または熱を発生させるために用いられることができる。冷媒ペアの一構成要素は、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、フルオロカーボン、窒素 (N_2)、酸素 (O_2)、二酸化炭素 (CO_2)、アンモニア (NH_3)、アルゴン (Ar)、水素 (H_2)、水 (H_2O)、および非フッ素化炭化水素からなる群から選択される少なくとも1種の冷媒を含み、ここで、非フッ素化炭化水素は、 $C_1 \sim C_4$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンおよび $C_1 \sim C_4$ 直鎖、分枝鎖または環状アルケンからなる群から選択される。冷媒ペアの第2の構成要素は、少なくとも1種のイオン性液体を含む。

10

【0053】

ヒドロフルオロカーボン冷媒は、水素およびフッ素と炭素とのいずれかの組み合わせを有する化合物を含み得ると共に、炭素-炭素二重結合を含む、0 未満の標準沸点を有する化合物を含む。本発明について有用であるヒドロフルオロカーボン冷媒の例としては、ジフルオロメタン ($HFC-32$)、ペンタフルオロエタン ($HFC-125$)、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 ($HFC-143a$)、1, 1-ジフルオロエタン ($HFC-152a$) およびフルオロエタン ($HFC-161$) が挙げられる。本発明の一実施形態において、ヒドロフルオロカーボン冷媒は、ジフル

20

【0054】

クロロフルオロカーボン冷媒は、水素およびフッ素と炭素とのいずれかの組み合わせを有する化合物を含み得ると共に、炭素-炭素二重結合を含む、0 未満の標準沸点を有する化合物を含む。本発明について有用であるクロロフルオロカーボン冷媒の例は、ジクロロジフルオロメタン (CF_2Cl_2) である。

【0055】

ヒドロクロロフルオロカーボン冷媒は、水素、塩素およびフッ素と炭素とのいずれかの組み合わせを含む化合物を含み得ると共に、炭素-炭素二重結合を含む、0 未満の標準沸点を有する化合物を含む。本発明について有用であるヒドロクロロフルオロカーボン冷媒の例としては、クロロジフルオロメタン ($HCFC-22$) が挙げられる。

30

【0056】

フルオロカーボン冷媒は、フッ素と炭素とのいずれかの組み合わせを含む化合物を含み得ると共に、炭素-炭素二重結合を含む、0 未満の標準沸点を有する化合物を含む。本発明について有用であるフルオロカーボン冷媒の例としては、パーフルオロメタン (CF_4) およびパーフルオロエタン (C_2F_6) が挙げられる。

【0057】

本発明について有用である非フッ素化炭化水素冷媒としては、メタン、エタン、エチレン、プロパン、シクロプロパン、プロピレン、ブタン、ブテンおよびイソブタンが挙げられ得る。

40

【0058】

本願明細書において用いられる冷媒はまた、 $HFC-32$ 、 $HFC-125$ 、 $HFC-134$ 、 $HFC-134a$ 、 $HFC-143a$ 、 $HFC-152a$ 、 $HFC-161$ 、 $HCFC-22$ 、 $FC-14$ 、 $FC-116$ 、 CF_4 、 NH_3 、 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 Ar 、 H_2O 、メタン、エタン、プロパン、シクロプロパン、プロピレン、ブタン、ブテン、およびイソブタンからなる群から選択され得る。

【0059】

50

冷媒の混合物もまた、吸収器具について適切である適当な沸点または圧力を達成するために有用である。冷媒が吸収冷却システムから漏洩しても混合物の分別が最低限で生じることがまったく生じないこととなるため、特に、共沸物または定沸混合物を形成する混合物が好ましい。米国特許公報（特許文献2）は、例えば、ジフルオロメタン（HFC-32）、ペンタフルオロエタン（HFC-125）、および1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）の、冷媒として用いられる共沸または定沸組成物を開示している。

【0060】

（吸収剤）

好ましい実施形態において、本発明において用いられる吸収剤はイオン性液体である。本発明について有用であるイオン性液体は、原理上は、冷媒ガスを吸収するいずれのイオン性液体であることもできる。最低限の冷媒ガスの吸収を有するイオン性液体は、吸収サイクル作動流体として有効性に劣るであろう。理想的には、高吸収および拡散性が、高エネルギー効率吸収サイクルを達成するために必要とされる。米国特許公報（特許文献3）（およびこれに引用されている文献）に記載のイオン性液体は、酸-塩基中和反応または選択された窒素含有化合物の第4級化による塩メタセシスによって合成され得、またはこれらは、メルック（Merck）（独国、ダルムシュタット（Darmstadt, Germany））またはBASF（ニュージャージー州マウントオリブ（Mount Olive, NJ））などの数々の会社から商業的に入手し得る。本発明のイオン性液体のカチオンまたはアニオンは、原理上は、カチオンおよびアニオンが、共に、約100以下で液体である有機塩を形成するような、いずれかのカチオンまたはアニオンであることができる。

【0061】

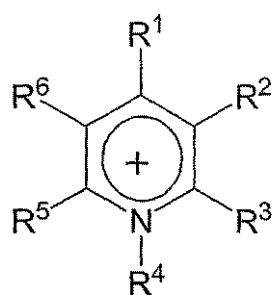
本発明の一実施形態において、イオン性液体は、以下の式から選択されるカチオンを有し得る。

【0062】

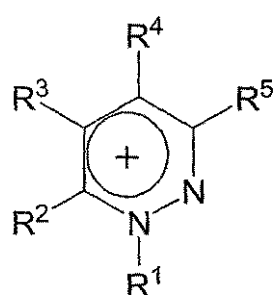
10

20

【化 1】

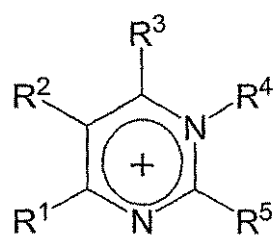


ピリジニウム

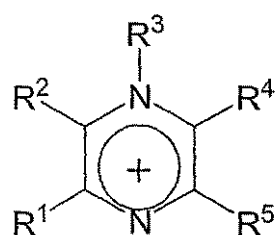


ピリダジニウム

10

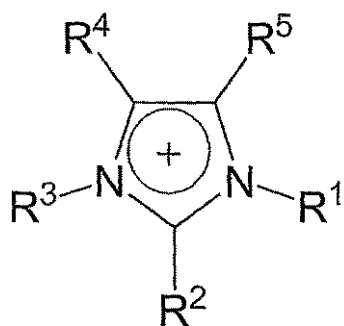


ピリミジニウム

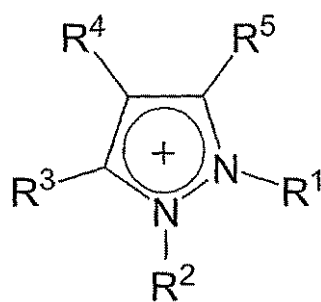


ピラジニウム

20



イミダゾリウム

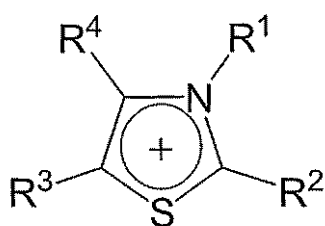


ピラゾリウム

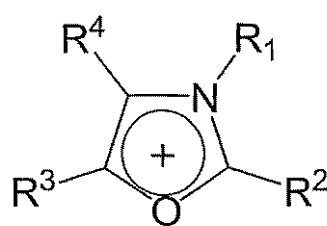
30

【 0 0 6 3 】

【化 2】

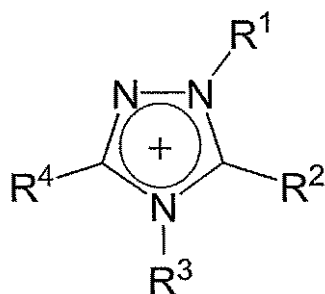


チアゾリウム



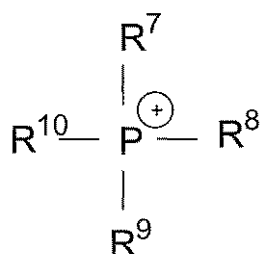
オキサゾリウム

10



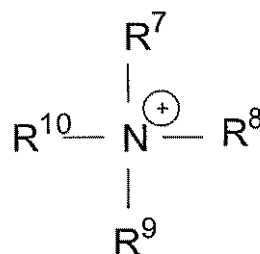
トリアゾリウム

20



ホスホニウム

および



アンモニウム

30

【0064】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に：

(i) H；

(ii) ハロゲン；

(iii) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(iv) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよく、O、N、Si および S からなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含む、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(v) $C_6 \sim C_{20}$ 非置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立に選択される1～3個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 非置換ヘテロアリール；および

(vi) $C_6 \sim C_{25}$ 置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立に選択される1～3個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 置換ヘテロアリールであって；

(1) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンまたはアルケン

(2) OH

40

50

(3) NH_2 (4) SH

からなる群から独立に選択される1～3個の置換基を有する置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から選択され、および

式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、および R^{10} は、各々独立に：

(vii) 任意選択的に、 Cl 、 Br 、 F 、 I 、 OH 、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、または $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(viii) 任意選択的に、 Cl 、 Br 、 F 、 I 、 OH 、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよく、 O 、 N 、 Si および S からなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含む、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、または $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(ix) $\text{C}_6 \sim \text{C}_{25}$ 非置換アリール、または O 、 N 、 Si および S からなる群から独立に選択される1～3個のヘテロ原子を有する $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ 非置換ヘテロアリール；および

(x) $\text{C}_6 \sim \text{C}_{25}$ 置換アリール、または O 、 N 、 Si および S からなる群から独立に選択される1～3個のヘテロ原子を有する $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ 置換ヘテロアリールであって；

(1) 任意選択的に、 Cl 、 Br 、 F 、 I 、 OH 、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、または $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンまたはアルケン

(2) OH (3) NH_2 (4) SH

からなる群から独立に選択される1～3個の置換基を有する置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から選択され、

式中、任意選択的に、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、および R^{10} の少なくとも2個は一緒になって、環状または二環式アルカニルまたはアルケニル基を形成することができる。

【0065】

他の実施形態において、本発明について有用であるイオン性液体は、フッ素化カチオンを含み得、ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のいずれか1つが、または2つ以上からなる任意の群が、 F^- を含む。

【0066】

さらなる実施形態において、イオン性液体は、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{HCO}_3]^-$ 、 $[\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- からなる群から選択されるアニオン；およびいずれかのフッ素化アニオンを有し得る。本願明細書において有用であるフッ素化アニオンとしては、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ；および F^- が挙げられ得る。

【0067】

10

20

30

40

50

さらなる実施形態において、イオン性液体は、ピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウム、トリアゾリウム、ホスホニウム塩、およびアンモニウムカチオンからなる群から選択されるカチオン；および $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{HCO}_3]^-$ 、 $[\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- からなる群から選択されるアニオン；およびいずれかのフッ素化アニオンを含み得る。さらに他の実施形態において、イオン性液体は、ピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウム、トリアゾリウム、ホスホニウム塩、およびアンモニウムカチオンからなる群から選択されるカチオン；および $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および F^- からなる群から選択されるアニオンを含み得る。

【0068】

さらなる実施形態において、イオン性液体は、上述のとおり、ピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウム、トリアゾリウム、ホスホニウム塩、およびアンモニウムカチオンからなる群から選択されるカチオン（ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のいずれか1つが、または2つ以上からなる任意の群が F^- を含む）；および $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{HCO}_3]^-$ 、 $[\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- からなる群から選択されるアニオン；およびいずれかのフッ素化アニオンを含み得る。さらに他の実施形態において、イオン性液体は、上述のとおり、ピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウム、トリアゾリウム、ホスホニウム塩、およびアンモニウムカチオンからなる群から選択されるカチオン（ここで R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のいずれか1つが、または2つ以上からなる任意の群が F^- を含む）；および $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および F^- からなる群から選択されるアニオンを含み得る。

【0069】

さらなる実施形態において、イオン性液体は、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウム、3 - メチル - 1 - プロピルピリジニウム、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - プロピル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウム、1 - プロピル - 3 - メチルピリジニウム、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - ブチル - 3 - メチルピリジニウム、1 - ヘプチル - 3 - メチルイミダゾリウム、1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウ

10

20

30

40

50

ム、1, 3 - ジオクチルイミダゾリウム、1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウム、テトラデシル (トリヘキシル) ホスホニウム塩、およびトリブチル (テトラデシル) ホスホニウム塩カチオンから選択されるカチオン；および $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{HCO}_3]^-$ 、 $[\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ からなる群から選択されるアニオンを含み得る。

【0070】

さらなる実施形態において、本願明細書における使用について好適であるイオン性液体は、

- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 、
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 、
- 1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムトリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチド $[\text{dmpim}][\text{TMeM}]$ 、
- ヨウ化 1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム $[\text{omim}][\text{I}]$ 、
- ヨウ化 1, 3 - ジオクチルイミダゾリウム $[\text{doim}][\text{I}]$ 、
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド $[\text{emim}][\text{BEI}]$ 、
- 1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド $[\text{dmpim}][\text{BMeI}]$ 、
- 3 - メチル - 1 - プロピルピリジニウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド $[\text{pmpy}][\text{BMeI}]$ 、
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸 $[\text{emim}][\text{PF}_6]$ 、
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス (トリフルオロエチルスルホニル) イミド $[\text{emim}][\text{BMeI}]$ 、
- 1 - ブチル - 3 - メチルピリジニウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド $[\text{bmpy}][\text{BMeI}]$ 、
- 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート $[\text{emim}][\text{TSES}]$ 、
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート $[\text{bmim}][\text{TSES}]$ 、
- 1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート $[\text{dmim}][\text{TSES}]$ 、
- 1 - ヘブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート $[\text{hmim}][\text{TSES}]$ 、
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムアセテート $[\text{bmim}][\text{Ac}]$ 、
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 2 - (1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエトキシ) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート $[\text{bmim}][\text{FS}]$ 、
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート $[\text{bmim}][\text{HFPS}]$ 、
- 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムメチルスルホネート $[\text{bmim}][\text{MeSO}_4]$

、
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムチオシアネート [bmim][SCN]、
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1、1、2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロ
 エトキシ)エタンスルホネート [bmim][TPES]、
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1、1、2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロ
 メトキシ)エタンスルホネート [bmim][TTES]、
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロ
 メトキシ)エタンスルホネート [bmim][TTES]、
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロ
 エトキシ)エタンスルホネート [bmim][TPES]、
 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド
 [emim][BEI]、
 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンス
 ルホネート [bmim][HFPS]、
 テトラデシル(トリヘキシル)ホスホニウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフル
 オロエトキシ)エタンスルホネート [6, 6, 6, 14 - P][TPES]、および
 トリブチル(テトラデシル)ホスホニウム 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロ
 パンスルホネート [4, 4, 4, 14 - P][HFPS]
 からなる群から選択され得る。

10

【0071】

20

(冷媒/イオン性液体ペア)

本発明のハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルは、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロクロ
 ロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、フルオロカーボン、 NH_3 、 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 Ar 、 H_2O ；および $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンおよ
 び $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 直鎖、分枝鎖または環状アルケンからなる群から選択される非フッ素化炭化
 水素；および少なくとも1種のイオン性液体からなる群から選択される少なくとも1種の
 冷媒から構成される冷媒ペアを含む。他の実施形態において、冷媒ペアは、HFC - 32
 、HFC - 125、HFC - 134、HFC - 134a、HFC - 143a、HFC - 152a、HFC - 161、HCFC - 22、FC - 14、FC - 116、CFC - 12、
 NH_3 、 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 Ar 、 H_2O 、メタン、エタン、プロパン、シクロ
 プロパン、プロピレン、ブタン、ブテン、およびイソブタン；および少なくとも1種のイ
 オン性液体からなる群から選択される少なくとも1種の冷媒から構成される。

30

【0072】

さらなる実施形態において、冷媒ペアは、HFC - 32、HFC - 125、HFC - 134、HFC - 134a、HFC - 143a、HFC - 152a、HFC - 161、HCFC - 22、FC - 14、FC - 116、CFC - 12、 NH_3 、 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 Ar 、 H_2O 、メタン、エタン、プロパン、シクロプロパン、プロピレン、ブタン、ブテン、およびイソブタンからなる群から選択される少なくとも1種の冷媒と；ビリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウムおよびトリアゾリウムカチオンからなる群から選択されるカチオンを有する少なくとも1種のイオン性液体とを含み得る。さらなる実施形態において、冷媒ペアは、HFC - 32、HFC - 125、HFC - 134、HFC - 134a、HFC - 143a、HFC - 152a、HFC - 161、HCFC - 22、FC - 14、FC - 116、CFC - 12、 NH_3 、 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 Ar 、 H_2O 、メタン、エタン、プロパン、シクロプロパン、プロピレン、ブタン、ブテン、およびイソブタンからなる群から選択される少なくとも1種の冷媒と； $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{HCO}_3]^-$ 、 $[\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- ； $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3$

40

50

SO_3^- 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CFHOCFCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、および F^- からなる群から選択されるアニオンを有する少なくとも1種のイオン性液体を含み得る。

【0073】

本願明細書において有用である冷媒ペアは、 $\text{HFC}-32$ 、 $\text{HFC}-125$ 、 $\text{HFC}-134$ 、 $\text{HFC}-134\text{a}$ 、 $\text{HFC}-143\text{a}$ 、 $\text{HFC}-152\text{a}$ 、 $\text{HFC}-161$ 、 $\text{CFC}-22$ 、 $\text{FC}-14$ 、 $\text{FC}-116$ 、 $\text{CFC}-12$ 、 NH_3 、 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2 、 Ar 、 H_2O 、メタン、エタン、プロパン、シクロプロパン、プロピレン、ブタン、ブテン、およびイソブタンからなる群から選択される少なくとも1種の冷媒と；

a) ピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウムおよびトリアゾリウムカチオンからなる群から選択されるカチオンを有するイオン性液体；

b) 上記のピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウムおよびトリアゾリウムカチオン(ここで、 R^1 から R^6 の少なくとも1つがフッ素を含む)からなる群から選択されるカチオンを有するイオン性液体；

c) ピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウムおよびトリアゾリウムカチオンからなる群から選択されるカチオンを有すると共に、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{HCO}_3]^-$ 、 $[\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、およびいずれかのフッ素化アニオンからなる群から選択されるアニオンを有するイオン性液体；

d) ピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウムおよびトリアゾリウムカチオンからなる群から選択されるカチオンを有すると共に、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、および F^- からなる群から選択されるアニオンを有するイオン性液体；

e) 上記のピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウムおよびトリアゾリウムカチオン(ここで、 R^1 から R^6 の少なくとも1つがフッ素を含む)からなる群から選択されるカチオンを有すると共に、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{HCO}_3]^-$ 、 $[\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、およびいずれかのフッ素化アニオンからなる群から選択されるアニオンを有するイオン性液体；および

f) 上記のピリジニウム、ピリダジニウム、ピリミジニウム、ピラジニウム、イミダゾリウム、ピラゾリウム、チアゾリウム、オキサゾリウムおよびトリアゾリウムカチオン(ここで、 R^1 から R^6 の少なくとも1つがフッ素を含む)からなる群から選択されるカチオンを有すると共に、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、および F^- からなる群から選択されるアニオンを有するイオン性液体；

10

20

30

40

50

$\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、および F^- からなる群から選択されるアニオンを有するイオン性液体

からなる群から選択される少なくとも1種のイオン性液体とを含み得る。

【0074】

有用な冷媒ペアの追加の例は、HFC-32、HFC-125、HFC-134、HFC-134a、HFC-143a、HFC-152a、HFC-161、HCFC-22、FC-14、FC-116、CFC-12、 NH_3 、 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2 、Ar、 H_2O 、メタン、エタン、プロパン、シクロプロパン、プロピレン、ブタン、ブテン、およびイソブタンからなる群から選択される少なくとも1種の冷媒と；

g) イミダゾリウムカチオンまたはフッ素化イミダゾリウムカチオンを有すると共に、
 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、および $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ からなる群から選択されるアニオンを有するイオン性液体；

h) 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンとして有すると共に、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ をアニオンとして有するイオン性液体；

i) 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンまたはフッ素化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンを有すると共に、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、および $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ からなる群から選択されるアニオンを有するイオン性液体；

j) 1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムカチオンまたはフッ素化1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムカチオンを有すると共に、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、および $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ からなる群から選択されるアニオンであって、好ましくは $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ および $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ からなる群から選択されるアニオンを有するイオン性液体；

k) 1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムカチオンまたはフッ素化1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムカチオンを有すると共に、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、および $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ からなる群から選択されるアニオンであって、好ましくは $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ をアニオンとして有するイオン性液体；および

l) 1,3-ジオクチルイミダゾリウム、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウム、フッ素化1,3-ジオクチルイミダゾリウム、またはフッ素化1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムからなる群から選択されるカチオンを有すると共に、 $[\text{I}]^-$ をアニオンとして有するイオン性液体

からなる群から選択される少なくとも1種のイオン性液体とを有するものを含む。

【0075】

本発明について有用である冷媒ペアは、少なくとも1種の冷媒および少なくとも1種のイオン性液体を含み、約0.05～約99.95モルパーセントの冷媒を蒸発器温度から発生器温度までの温度範囲にわたって、真空から臨界圧までの圧力で含有する組成物から構成され得る。吸収サイクルを実行するシステムは異なる蒸発器温度で作動し、および、加熱温度は用途に応じる。典型的な吸収サイクルを実行するシステムは、水を冷やす場合は5～10の蒸発器温度で、または塩水またはエチレングリコールを冷やす場合にはさらに低温（すなわち0～-40）で作動され得、および発生器は、用いられる熱源

10

20

30

40

50

および段階の数に応じて75～240 の温度範囲にわたって作動されることができる。ハイブリッド蒸気圧縮 - 吸収サイクルを実行するシステムは、作動温度の同一範囲下で運用されることが可能である。

【0076】

他の実施形態において、しかしながら、冷媒およびイオン性液体を含む組成物は、約0.1～約99.9モルパーセントの冷媒を、蒸発器温度（例えば、水を冷やすために用いられた5～10 ）から発生器温度〔例えば、半効用については75～90 、単効用については75～90 、二重効用については150～180 、および三重効用については200～240 である（ここで、半効用、単効用、および二重効用は（非特許文献2）に記載されている）〕の温度範囲にわたって、真空から臨界圧の圧力で含有し得る。例えば、

10

HFC - 32およびイオン性液体を含む組成物は、約0.1～約99.9モルパーセントのHFC - 32を、-40～240 の温度範囲にわたって、真空から57.8バールの圧力で含み、

HFC - 125およびイオン性液体を含む組成物は、約0.1～約99.9モルパーセントのHFC - 125を、-40～240 の温度範囲にわたって、真空から36.2バールの圧力で含み、

HFC - 134aおよびイオン性液体を含む組成物は、約0.1～約99.9モルパーセントのHFC - 134aを、-40～240 の温度範囲にわたって、真空から40.6バールの圧力で含み、

20

HFC - 143aおよびイオン性液体を含む組成物は、約0.1～約99.9モルパーセントのHFC - 143aを、-40～240 の温度範囲にわたって、真空から37.6バールの圧力で含み、および

HFC - 152aおよびイオン性液体を含む組成物は、約0.1～約99.9モルパーセントのHFC - 152aを、-40～240 の温度範囲にわたって、真空から45.2バールの圧力で含む。

【0077】

ハイブリッド蒸気圧縮 - 吸収冷却または加熱システムを実行するシステムにおいて、本願明細書において用いられる冷媒ペアとして好適である他の組成物の例は、以下であるものを含む。

30

イオン性液体は[bmim][PF₆]であると共に、冷媒ペアは、約0.3～約81.2モルパーセントのHFC - 32を、約10～約75 の温度範囲にわたって、約0.1～約10バールの圧力で含有する。

イオン性液体は[bmim][PF₆]であると共に、冷媒ペアは、約0.1～約65.1モルパーセントのHFC - 125を、約10～約75 の温度範囲にわたって、約0.1～約10バールの圧力で含有する。

一つのイオン性液体は[bmim][PF₆]であると共に、冷媒ペアは、約0.1～約72.1モルパーセントのHFC - 134aを、約10～約75 の温度範囲にわたって、約0.1～約3.5バールの圧力で含有する。

イオン性液体は[bmim][PF₆]であると共に、冷媒ペアは、約0.1～約23.5モルパーセントのHFC - 143aを、約10～約75 の温度範囲にわたって、約0.1～約10バールの圧力で含有する。

40

イオン性液体は[bmim][PF₆]であると共に、冷媒ペアは、約0.5～約79.7モルパーセントのHFC - 152aを、約10～約75 の温度範囲にわたって、約0.1～約4.5バールの圧力で含有する。

イオン性液体は[bmim][BF₄]であると共に、冷媒ペアは、約0.1～約76.5モルパーセントのHFC - 32を、約10～約75 の温度範囲にわたって、約0.1～約10バールの圧力で含有する。

イオン性液体は[dmpim][tTFMSメチド]であると共に、冷媒ペアは、約0.4～約80.2モルパーセントのHFC - 32を、約10～約75 の温度範囲にわた

50

って、約 0.1 ~ 約 10 バールの圧力で含有する。

イオン性液体は [omim][I] であると共に、冷媒ペアは、約 0.4 ~ 約 41.6 モルパーセントの HFC-32 を、約 25 の温度および約 0.1 ~ 約 10 バールの圧力で含有する。

イオン性液体は [doim][I] であると共に、冷媒ペアは、約 0.7 ~ 約 46.8 モルパーセントの HFC-32 を、約 25 の温度および約 0.1 ~ 約 10 バールの圧力で含有する。

イオン性液体は [emim][bPFESイミド] であると共に、冷媒ペアは、約 1.0 ~ 約 66.6 モルパーセントの HFC-32 を、約 25 の温度および約 0.1 ~ 約 10 バールの圧力で含有する。

10

イオン性液体は [dmpim][bTFMSイミド] であると共に、冷媒ペアは、約 0.8 ~ 約 64.5 モルパーセントの HFC-32 を、約 25 の温度および約 0.1 ~ 約 10 バールの圧力で含有する。

イオン性液体は [pmpy][bTFMSイミド] であると共に、冷媒ペアは、約 1.0 ~ 約 63.9 モルパーセントの HFC-32 を、約 25 の温度および約 0.1 ~ 約 10 バールの圧力で含有する。

イオン性液体は [bmim][PF₆] であると共に、冷媒ペアは、約 0.1 ~ 63 モルパーセントの HFC-32 を、約 10 および約 0.1 ~ 約 0.63 の P/P₀ で含有する。

イオン性液体は [bmim][PF₆] であると共に、冷媒ペアは、約 0.1 ~ 約 65 モルパーセントの HFC-125 を、約 10 および約 0.1 ~ 約 0.88 の P/P₀ で含有する。

20

イオン性液体は [bmim][PF₆] であると共に、冷媒ペアは、約 0.1 ~ 約 72 モルパーセントの HFC-134a を、約 10 および約 0.1 ~ 約 0.84 の P/P₀ で含有する。

イオン性液体は [bmim][PF₆] であると共に、冷媒ペアは、約 0.1 ~ 約 25 モルパーセントの HFC-143a を、約 10 および約 0.1 ~ 約 0.90 の P/P₀ で含有する。

イオン性液体は [bmim][PF₆] であると共に、冷媒ペアは、約 0.1 ~ 約 80 モルパーセントの HFC-152a を、約 10 および約 0.1 ~ 約 0.86 の P/P₀ で含有する。

30

【0078】

イオン性液体と共に組成物において有用である冷媒（ここで、冷媒は組成物の約 0.1 ~ 99 モルパーセントを構成する）の追加の例が、各冷媒の標準沸点、臨界点温度および臨界点圧力と共に以下の表 1 に示されている。表 1 中のデータは、前述のレイド (Reid) から；および REFPROP バージョン 7、（非特許文献 3）から得た。

【0079】

【表 1】

表 1

冷媒	沸点温度 (℃)	臨界点温度 (℃)	臨界点圧力 (バール)
パーフルオロメタン(FC-14)	-128.1	-45.6	37.5
パーフルオロエタン(FC-116)	-78.2	19.9	30.5
パーフルオロプロパン(FC-218)	-36.8	72.0	26.7
ジクロロジフルオロメタン(CFC-12)	-29.8	112.0	41.4
ヒドロクロジフルオロメタン(HCFC-22)	-40.8	96.1	49.9
フロロメタン(HFC-41)	-78.1	44.1	59.0
1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(HFC-236fa)	-1.4	124.9	32.0
1,1,1,2,3,3, 3-ヘプタフルオロプロパン(HFC-227ea)	-16.5	101.7	29.3
二酸化炭素	-78.4	30.9	73.7
アンモニア	-33.3	132.3	113.3
窒素	-195.8	-147.0	33.9
酸素	-183	-118.6	50.4
水素	-252.8	-240.0	13.2
アルゴン	-185.9	-122.5	46.0
メタン	-161.5	-82.6	46.0
エタン	-88.6	32.2	48.7
エチレン	-103.9	9.3	50.4
プロパン	-42.1	96.7	42.4
プロピレン	-47.7	92.4	46.6
シクロプロパン	-32.9	124.7	54.9
ブタン	-0.6	152.0	37.9
イソブタン	-11.7	134.7	36.4
H ₂ O	100	374	220

【 0 0 8 0 】

冷媒ペア組成物は、所望の量の少なくとも 1 種の冷媒および少なくとも 1 種のイオン性液体を適切なコンテナ中に混合または組み合わせることを含むいずれかの簡便な方法により調製され得る。

【 0 0 8 1 】

10

20

30

40

50

それらの意図される用途について、添加剤が組成物に悪影響を有さない限りにおいて、潤滑剤、腐食防止剤、安定化剤、染料、および他の適切な材料などの添加剤が、多様な目的のために冷媒ペア組成物に添加され得る。

【 0 0 8 2 】

吸収サイクルの性能を評価するために、温度 - 圧力 - 濃度 (T P X) およびエンタルピー - 温度 (H T) 図などの熱力学的特性チャートが有用である。これらのチャートは、蒸気圧縮サイクル分析における、見慣れた P H (圧力 - エンタルピー) または T S (温度 - エントロピー) 図に対応する。しかしながら、これらのチャートは、圧縮プロセスが理論的には単一の等エントロピー経路である圧縮器での蒸気圧縮に対するものであり、一方で、吸収サイクルは、いわゆる発生器 - 吸収器溶液回路を利用すると共に、数々の熱力学的

10

【 0 0 8 3 】

蒸気圧縮サイクルにおける P H または T S 図は状態方程式 (E O S) を用いて構成されると共に、サイクル性能およびすべての熱力学的特性を算出することができる。吸収サイクルについての熱力学的チャートは、通常は、気相特性を冷媒 E O S で算出する一方で、溶液特性に対する実験溶解度および熱容量データに適合される経験的相関式によって作られる。度々、溶解度データが、(非特許文献 4) ; (非特許文献 5) ; (非特許文献 6) ; および (非特許文献 7) に開示されているものなどの理論的ソリューション (度々「活動度」と称される) モデルを用いて相関される。しかしながら、このようなモデルは、臨

20

【 0 0 8 4 】

冷媒混合物の E O S でのモデルは知られているが、冷媒および不揮発性化合物混合物は、伝統的に、エアコンおよび冷凍技術者によって、例えば冷媒 - 潤滑油溶解度に関して、経験的相関モデルで処理されている。このような混合物に対する E O S の使用における困難な問題の 1 つは、臨界パラメータおよび蒸気圧データについての多くの情報無しで、不揮発性化合物について E O S パラメータを設定することであろう。しかしながら、(非特許文献 9) ; (非特許文献 1 0) ; および (非特許文献 1 1) に開示されているとおり、E O S モデルは、成功裏に冷媒 - 潤滑油溶解度データに適用されてきた。これらに類似すると共に (非特許文献 1 2) にも記載されている E O S モデルは、従って、一貫して熱力学的特性を算出するために、および冷媒およびイオン性液体が本発明において吸収サイクル冷媒ペアとして有用であることを実証するために用いられることができる。

30

【 0 0 8 5 】

冷媒 / イオン性液体組成物のモデルについて、(非特許文献 1 3) (提出済) において検討されているとおり、一般的なレドリッヒクォン (R e d l i c h - K w o n g) (R K) タイプの 3 次状態方程式 (E O S) を用いた。

40

【 0 0 8 6 】

【数 1】

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a(T)}{\tilde{V}(\tilde{V} + b)}$$

(1)

$$a(T) = 0.427480 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$$

(2)

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

(3)

10

【0087】

純粋な化合物についてのEOSにおけるパラメータの温度 - 依存部分は、（非特許文献10）；（非特許文献11）；および（非特許文献13）（提出済）において検討されているとおり、以下の経験的形態によってモデリングされる。

20

【0088】

【数 2】

$$\alpha(T) = \sum_{k=0}^{\leq 3} \beta_k \left(\frac{T_c}{T} - \frac{T}{T_c} \right)^k$$

(4)

【0089】

係数 β_k は、各純粋な化合物の蒸気圧を再現するよう決定される。

30

【0090】

吸収剤については、しかしながら、通常は、蒸気圧データは入手可能ではなく、または蒸気圧は、実際的には、適用温度ではゼロであり、しかも、臨界パラメータ（ T_c および P_c ）についてのデータも存在しない。吸収剤の臨界パラメータは、レイド（Reid）らによる（非特許文献14）において検討されているとおり種々の方法において推定されることができる。（非特許文献10）によって検討されているとおり、高沸点化合物についての臨界パラメータの推定値は、溶解度（ PTx ）データを相関するためには十分である。一方で、冷媒 - 吸収剤混合物の PTx データが相関される場合、吸収剤についての a パラメータの温度 - 依存部分は重要であるが、の蒸気圧は対象の温度では基本的にゼロである。ここで、吸収剤についての（ T ）は、冷媒 - 潤滑油混合物の場合に適用されたとおり、式4における2つの項のみによってモデリングされる。

40

【0091】

【数 3】

$$k_{ij} = \frac{l_{ij}l_{ji}(x_i + x_j)}{l_{ji}x_i + l_{ij}x_j} \quad \text{式中、} k_{ii} = 0$$

(5)

$$\alpha(T) = 1 + \beta_1 \left(\frac{T_c}{T} - \frac{T}{T_c} \right)$$

(6)

10

【0092】

式 6 中の係数 β_1 は、調節可能なフィッティングパラメータとして処理されることとなる。

【0093】

次いで、一般的な N - コンポーネント混合物についての a および b パラメータが、変形ファンデルワールス - ベルトロー混合式としてみなされ得るバイナリー相互作用パラメータ（（非特許文献 11）；および前述のシフレッツ（Shiflett）MB およびヨコゼキ（Yokozeki）A において検討されているとおり）の観点でモデリングされる。

20

【0094】

【数 4】

$$a(T) = \sum_{i,j=1}^N \sqrt{a_i a_j} (1 - f(T) k_{ij}) x_i x_j, \quad a_i = 0.427480 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \alpha_i(T)$$

(7)

$$f(T) = 1 + \tau_{ij} / T, \quad \text{式中} \quad \tau_{ij} = \tau_{ji}, \text{および} \tau_{ii} = 0$$

(8)

30

$$b = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (b_i + b_j) (1 - m_{ij}) x_i x_j, \quad b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}, \quad \text{式中} \quad m_{ij} = m_{ji}, m_{ii} = 0$$

(9)

T_{ci} : i 番目の種の臨界温度

P_{ci} : i 番目の種の臨界圧

x_i : i 番目の種のモル分率

40

【0095】

本モデルにおいて、各バイナリーペアについて、4つのバイナリー相互作用パラメータ： l_{ij} 、 l_{ji} 、 m_{ij} 、および τ_{ij} がある。式 5 において $l_{ij} = l_{ji}$ および式 8 において $\tau_{ij} = 0$ であるとき、式 7 は、a パラメータについての通常の 2 次混合則になることに留意すべきである。本 EOS モデルは、種々の冷媒 / 油混合物（例えば、ヨコゼキ（Yokozeki）A、2001、前述のを参照のこと）；およびアンモニア / ブタン混合物（例えば、（非特許文献 15）；および（非特許文献 16）を参照のこと）などの極性およびサイズに関して高度に非対称である混合物に、成功裏に適用されてきた。

【0096】

50

相平衡（溶解度）計算については、各化合物についての散逸能係数 ϵ_i が必要であり、および本混合則のために、この方策で導かれる。

【 0 0 9 7 】

【 数 5 】

$$\ln \phi_i = -\ln \frac{PV}{RT} \left(1 - \frac{b}{V} \right) + \frac{b'_i}{V-b} - \frac{ab'_i}{bRT(V+b)} + \frac{a}{bRT} \left(\frac{a'_i}{a} - \frac{b'_i}{b} + 1 \right) \ln \frac{V}{V+b},$$

(10)

式中、 b'_i および a'_i は：

10

$$b'_i = \sum_{j=1}^N (b_i + b_j) (1 - m_{ij}) x_j - b$$

(11)

$$a'_i = 2 \sum_{j=1}^N \sqrt{a_i a_j} x_j \left\{ 1 - k_{ij} - \frac{x_i x_j (l_{ji} - l_{ij}) (1 + \tau_{ij}/T)}{(l_{ji} x_i + l_{ij} x_j)^2} \right\}.$$

(12)

20

【 0 0 9 8 】

本研究に関連する熱力学的に導かれた関数はエンタルピー（H）であり、これは、以下の一般的形態で得られる。

【 0 0 9 9 】

【 数 6 】

$$H = \sum_{i=1}^N C_{pi}^0 x_i dT + \left(\frac{a}{b} - \frac{T}{b} \frac{da}{dT} \right) \ln \frac{V}{V+b} + RT \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) - \frac{RT^2}{V-b} \frac{db}{dT} + \frac{a}{b} \frac{db}{dT} \left[\frac{1}{V+b} - \frac{1}{b} \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \right] + C,$$

(13)

30

【 0 1 0 0 】

式中、C は任意定数であり、これはいずれかの選択された値であることができるが、式におけるシステム中のいずれのコンポーネント混合物についても同一の定数でなければならない。式 13 における各化合物についての理想気体熱容量

【 0 1 0 1 】

40

【 数 7 】

$$C_{pi}^0$$

【 0 1 0 2 】

は、多項式形態

【 0 1 0 3 】

【数 8】

$$C_p^0 = C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + C_3 T^3.$$

(14)

【0 1 0 4】

でモデリングされる。

【0 1 0 5】

図 2 に示されている吸収冷凍サイクルを実行するシステムについての理論的サイクル性能は、以下のとおりモデリングされる。全エネルギーバランスは

10

$$Q_g + Q_e + W_p = Q_c + Q_a$$

(15)

を与える。

【0 1 0 6】

吸収器または発生器における材料バランスから：

$$m_s \times a = (m_s - m_r) \times g$$

(16)

であり、これは、以下によって定義される質量流量比 f を提供する。

【0 1 0 7】

20

【数 9】

$$f \equiv \frac{m_s}{m_r} = \frac{x_g}{x_g - x_a},$$

(17)

【0 1 0 8】

式中、 x は溶液中における吸収剤の質量分率であり、それぞれ、下付き文字 a および g は吸収器および発生器溶液を表し、および m_r および m_s は気体冷媒の質量流量および吸収器 - 排出溶液の質量流量（または溶液ポンプ量）である。

30

【0 1 0 9】

熱交換器ユニットにおける伝熱効率が 1 であると仮定された場合、エネルギーバランス方程式は

$$Q_h = (H_2 - H_3)(m_s - m_r) = (H_1 - H_4)m_s - W_p$$

(18)

となり、

式中、 H はエンタルピーであり、および下付き数字 (1、2、3、および 4) は、図 2 に示されている位置に対応している。式 18 から、発生器 - 入力エンタルピー H_1 は、

$$H_1 = H_4 + (H_2 - H_3)(1 - 1/f) + W_p / m_r$$

40

(19)

で得ることができる。

【0 1 1 0】

発生器周囲におけるエネルギーバランスから、発生器熱入力 Q_g は、

$$Q_g = H_5 m_r + H_2 (m_s - m_r) - H_1 m_s$$

(20)

から得られる。

【0 1 1 1】

 H_1 を排除することにより、この式と式 19 から、式 20 は、

$$Q_g / m_r = H_5 - H_4 f + H_3 (f - 1) - W_p / m_r$$

50

(2 1)

として記載することができる。

【 0 1 1 2 】

同様に、吸収器における熱放出 Q_a は、

$$Q_a / m_r = H_3 (f - 1) + H_7 - H_4 f$$

(2 2)

によって得られる。

【 0 1 1 3 】

単位質量流当たりの、それぞれの凝縮器および蒸発器熱は、

$$Q_c / m_r = H_5 - H_6$$

10

(2 3)

$$Q_e / m_r = H_7 - H_6$$

(2 4)

である。

【 0 1 1 4 】

次いで、システム性能は、以下の熱比（入力で除された出力）によって定義される。

【 0 1 1 5 】

【 数 1 0 】

$$\eta = \frac{Q_e}{Q_g + W_p}$$

20

【 0 1 1 6 】

しかしながら、溶液ポンプ能力 W_p は、通常は、 Q_g よりかなり小さくおよび、以下のとおり定義される COP（性能の係数）を用いることが慣習である。

【 0 1 1 7 】

【 数 1 1 】

$$COP = \frac{Q_e}{Q_g}$$

30

(25)

【 0 1 1 8 】

これは、 H および f の関数で表記することができる。

【 0 1 1 9 】

【 数 1 2 】

$$COP = \frac{H_7 - H_6}{H_5 + H_3(f - 1) - H_4 f}$$

40

(26)

【 0 1 2 0 】

すべての位置でのエンタルピーならびに吸収器および発生器ユニットにおける溶解度は、上述の EOS モデルの使用による熱力学的に一貫した方法で算出される。

【 0 1 2 1 】

冷媒についての純粋なコンポーネント EOS 定数は、ヨコゼキ (Yokozeki) A (2001 年、前述のもの)、(非特許文献 15)、および (非特許文献 16) から採用

50

し、および実施例 1、表 2 にリストされている。本研究において選択した吸収剤について、臨界パラメータは、原子団寄与法から推定し（前述のレイド（Reid）RCらにおいて検討されているとおり）、これらがまた実施例 1、表 2 に示されている。これらの高沸点材料についての臨界パラメータにおける精度は、比較的、溶解度データ（例えば前述のヨコゼキ（Yokozeki）A、2001 年を参照のこと）の相関については重要性に劣るが、 γ_1 パラメータ（既述のとおり式 6 における）は重要であり、バイナリー溶解度データの分析において調節可能なパラメータとして処理されることとなる。

【0122】

EOS で熱特性を算出するために、各純粋な化合物についての理想気体熱容量が温度の関数（式 14 を参照）として必要である。式 14 についての係数が実施例 1、表 3 にリストされており、ここで、吸収剤についてのものは、すべて原子団寄与法（前述のレイド（Reid）RCらにおいて検討されているとおり）から推測された。次いで、フルオロカーボン/イオン性液体バイナリー混合物の溶解度（VLE：蒸気 - 液体平衡）データが、混合物についての EOS パラメータを決定するために分析される。4 つのバイナリー相互作用パラメータ l_{ij} 、 l_{ji} 、 m_{ij} および i_j ならびに、各バイナリーペアについての吸収剤 γ_1 パラメータが、相対的圧力差の目的関数と共に非線形最小二乗分析法によって判定される。選択されたバイナリー混合物についての結果が実施例 1、表 4 に示されている。

【0123】

吸収冷凍サイクルの性能は、図 2 に示されている、単純な理想サイクルを実行するシステムに基づいており、理論的モデルを表す。ここで、ポンプ能力 W_p は、通常は、他の熱的出力に対しては重要でないため無視される。さらに、数々の仮定がなされる：

- （1）接続ラインにおいて圧力低下はない。
- （2）凝縮器から蒸発器への冷媒膨張プロセスは、通常は、蒸気圧縮サイクル計算においてなされるとおり等エンタルピーである。図 2 における地点 7（蒸発器の出口）での状態は、 $T = T_{ev,a}$ での純粋な冷媒露点である。
- （3）地点 6 での状態は、冷媒泡立ち点であると共に、サブクール液体はない。地点 5（凝縮器への入口）での状態は、 $P = P_{c,o,n}$ および $T = T_g$ での純粋な冷媒の過熱状態である。
- （4）凝縮器および発生器における圧力（ $P_{c,o,n}$ および P_g ）は同一であり、同様に、蒸発器および吸収器圧力（ $P_{ev,a}$ および P_a ）も等しい。
- （5）地点 3（吸収器への溶液入口）での状態は、吸収器圧力（ P_a ）および発生器（ x_g ）の溶液濃度で規定される溶液の泡立ち点である。
- （6）発生器（ T_g ）、吸収器（ T_a ）、凝縮器（ $T_{c,o,n}$ ）、および蒸発器（ $T_{ev,a}$ ）における温度は、所与のサイクル条件として規定される。
- （7）冷媒ガス流量（ m_r ）は、一般性を損失することなく $1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ に設定されると共に、吸収剤蒸気は無視される。

【0124】

サイクル計算の第 1 の工程は、 $P_{ev,a}$ および $P_{c,o,n}$ を、所与の温度での純粋な冷媒の飽和蒸気圧として、例えば発泡地点 P ルーチン（前述のネス（Ness），HCVらにおいて検討されているとおり）を用いて得ることである。次いで、通常の TP（温度 - 圧力）フラッシュルーチン（前述のネス（Ness），HCVらにおいて検討されているとおり）を用いて、発生器および吸収器ユニットにおける吸収剤組成 x_g および x_a が算出される。これは、式 17 における f （流量比）を提供する。地点 3 での熱力学的特性は、仮定（5）、発泡地点 T ルーチンから判定される（前述のネス（Ness），HCVらにおいて検討されているとおり）。地点 1 でのエンタルピーは、式 19 から得られる。すべての他の地点でのエンタルピーは、既知の T 、 P 、および組成で容易に算出される。従って、性能評価について必要な数量は、リストされた数量を用いて得ることができる。本バイナリーシステムについてのサイクル性能が、実施例 1、表 5 に選択された熱力学的数量でまとめられており、ここで、サイクル条件についての規定の温度は： $T_g / T_{c,o,n} /$

10

20

30

40

50

$T_a / T_{e v a} = 100 / 40 / 30 / 10$ 、および $m_r = 1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ である。

【0125】

周知の冷媒 - 吸収剤ペア $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$ および $\text{H}_2\text{O} / \text{LiBr}$ についての特性もまた算出され、および実施例 1、表 5 に比較のために示されている。 $\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{O}$ の場合には、吸収剤 H_2O は無視できない蒸気圧を発生器出口で有し、実際の適用においては、冷媒を吸収剤水から分離するために精留（蒸留）ユニットが必要である。精留器による蒸気圧および余剰な電力要求の影響は無視され、従って、算出した COP は、本性能比較について過剰評価である。 $\text{H}_2\text{O} / \text{LiBr}$ については、熱力学的特性についての経験的相関図（（非特許文献 17）における温度 - 圧力 - 濃度図およびエンタルピー - 温度図において提示された方策において）を、EOS モデルの代わりに用いた。

10

【0126】

吸収冷凍サイクルについてのサイクル計算は本願明細書に規定の方策において得られ得るが、結果の評価は通常の蒸気圧縮サイクルの場合とは異なる。後者の場合において、高圧 / 温度冷媒ガスが蒸気圧縮器によって生成され、ここで、熱力学的プロセスは理論的には単一等エントロピー工程であり、圧縮器の入口および出口エンタルピーは圧縮器仕事を記載するには十分である。吸収サイクルにおいては、しかしながら、関連する高圧 / 温度ガスを発生させるプロセスは、式 17、21 および 22 において見られるとおり、数々の異なる位置で複数のエンタルピー、ならびに、吸収器および発生器ユニットで冷媒 - 吸収剤溶解度差（ f 値に関連している）を含む。

【0127】

20

凝縮器および蒸発器の性能は、両方のサイクルについて、所与の温度においては同一であり、および気化（または凝縮）潜熱の関数で適当に見られ得る。一般には、冷凍効果は蒸発器での潜熱であり、これは、 T_c および $T_{e v a}$ 間の温度差が大きくなるに伴って増加する。従って、所与の $T_{e v a}$ において、潜熱は、より高い T_c を有する冷媒について大きい。さらに、モル潜熱（ J / mol ）は、一般に、冷媒間では、それらの沸点（または T_c から大きく離れて）ではそんなに異ならないが、一方で、特定の潜熱（ J / kg ）は、モル質量における大きな差により著しく異なることができる。これらの要因は、実施例 1、表 5 に示されるとおり、冷媒間における、算出される冷凍能 Q_e における差に影響する。

【0128】

30

吸収剤は、望ましくは、冷媒に対する高い溶解度を有すると共に、また、冷媒に比してきわめて高い沸点を有する化合物である。例えば系 $\text{HFC} - 32 + [\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 、 $\text{HFC} - 32 + [\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $\text{HFC} - 134a + [\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 、 $\text{HFC} - 152a + [\text{bmim}][\text{PF}_6]$ および $\text{HFC} - 125 + [\text{bmim}][\text{PF}_6]$ は、それぞれ、 $0.385 / 7.35$ 、 $0.330 / 6.41$ 、 $0.254 / 10.66$ 、 $0.300 / 13.27$ 、および $0.128 / 16.49$ の COP / f 値を有する（実施例 1、表 5 を参照のこと）。

【0129】

単純なハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルを並列構成で実行するシステムについての概略図が図 3 に示されている。システムは、図 1 に示されている通常の蒸気圧縮サイクルと類似の膨張弁を含む凝縮器ユニットおよび蒸発器ユニットと、圧縮器と、蒸気吸収器、ガス発生器、熱交換器、圧力制御（減圧）弁（A）、溶液液体ポンプ、および冷媒流路（B - E）を方向付ける単離弁を有する吸収器 - 発生器溶液回路とから構成されている。このような複合サイクルの利点は、加熱または冷却能力要求が高い場合、蒸気圧縮器が高能力需要を補助することができることである。フルオロカーボンについて高ガス溶解度を有するイオン性液体を用いることによる利点は、同一の冷媒ガスを両方のサイクルにおいて用いることができ、およびこれが第 2 の熱交換器の必要性を排除すると共に全サイクル効率を高めるため、2 つのサイクル（吸収および蒸気圧縮）が、直接的にリンクされることを許容する。さらに、イオン性液体が計測可能なゼロ蒸気圧を有するため、発生器からのイオン性液体の冷媒への交錯はほとんど、またはまったく予期されない。これは、吸収サイ

40

50

クルの全エネルギー効率を低減させることができる精留器などの第2の分離器具にたいする必要性を低減させる。

【0130】

並列構成は、3つのモードで作動することができる。モード1は、単離弁DおよびEが閉止されている共に単離弁BおよびCが開放されて、図2に示されているものと同一の流路に似ており、従来の吸収サイクルのように作動すると共に、実施例1、表5に示される性能特徴を有する。モード2は、単離弁DおよびEが開放されていると共に単離弁BおよびCが閉止されて、図1に示されているものと同一の流路に似ており、従来の蒸気圧縮サイクルのように作動すると共に、実施例2、表6に示される性能特徴を有する。モード3は、図3に示されているとおり単離弁B、C、D、およびEはすべて開放されて、蒸気圧縮および吸収サイクルの両方の使用を組み合わせると共に、実施例2、表6に示される性能特徴を有する。

10

【0131】

単純なハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルを直列構成で実行するシステムについての概略図が図4に示されている。システムは、膨張弁を含む凝縮器ユニットおよび蒸発器ユニット（図1に示されている通常の蒸気圧縮サイクルと類似の）と、圧縮器と、蒸気吸収器、ガス発生器、熱交換器、圧力制御（減圧）弁（A）、溶液液体ポンプ、および冷媒流路（B-E）を方向付ける単離弁を有する吸収器-発生器溶液回路とから構成されている。上述したとおり、このような複合サイクルの利点は、加熱または冷却要求が高い場合、蒸気圧縮器が高い能力需要を補助することができることである。フルオロカーボンに対する高いガス溶解度を有するイオン性液体を用いることで、同一の冷媒ガスが両方のサイクルにおいて用いられることができ、これが第2の熱交換器に対する必要性を排除すると共に、全サイクル効率が高められるため、2つのサイクル（吸収および蒸気圧縮）を直接的にリンクさせられる。さらに、イオン性液体が計測可能なゼロ蒸気圧を有するため、発生器からのイオン性液体の冷媒への交錯はほとんど、またはまったく予期されない。これは、吸収サイクルの全エネルギー効率を低減させることができる精留器などの第2の分離器具にたいする必要性を低減させる。

20

【0132】

直列構成もまた、3つのモードで作動することができる。モード1は、単離弁DおよびEが閉止されている共に単離弁BおよびCが開放されて、図2に示されているものと同一の流路に似ており、従来の吸収サイクルのように作動すると共に、実施例1、表5に示される性能特徴を有する。モード2は、単離弁Eが開放されると共に、単離弁B、CおよびDが閉止されて、図1に示されているものと同一の流路に似ており、従来の蒸気圧縮サイクルのように作動する、および実施例2、表6に示される性能特徴を有する。この場合、結果は、並列構成モード2についての前述の場合に記載のものと等しい。モード3は、図4に示されているとおり単離弁CおよびDが開放されると共に単離弁BおよびEが閉止されて、蒸気圧縮および吸収サイクルの両方の使用を組み合わせると共に、および実施例2、表6に示される性能特徴を有する。

30

【0133】

並列および直列構成の両方においてテストした各冷媒/イオン性液体ペアについて、ハイブリッド蒸気圧縮-吸収サイクル（実施例2、表6に示されるとおり）を実行するシステムについての結果は、吸収サイクル（実施例1、表5に示されるとおり）を単独で実行するシステムについての結果より高いCOPを有する。これらの冷媒ペアについての溶解度曲線が、10、25、50、および75の一定のTで図5~10に示されている。実際において、上向きの凹形または近直線蒸気圧で示される富吸収剤側での良好な溶解度は、良好な性能に関連する。

40

【0134】

本発明の装置または方法が、一定の機構、コンポーネントまたは工程を、含む（comprising）、含む（including）、含有する、有する、から構成される、またはによってなる、として規定されるまたは記載される場合、規定または記載が明らか

50

に反意を提供していない限りにおいて、明確に規定されたまたは記載されたものに追加して、1つまたは複数の機構、コンポーネントまたは工程が装置または方法中に存在し得ることが理解される。代替的な実施形態において、しかしながら、本発明の装置または方法は一定の機構、コンポーネントまたは工程から基本的になるとして規定または記載され得、この実施形態機構において、作動原理または装置または方法の際立った特徴を材料的に変化させるであろうコンポーネントまたは工程は、その中に存在しない。さらなる代替的な実施形態において、本発明の装置または方法は、一定の機構、コンポーネントまたは工程からなるとして規定または記載され得、この実施形態機構において、列挙されたもの以外のコンポーネントまたは工程はその中に存在しない。

【0135】

本発明の種々の実施形態において、不定冠詞「a」または「an」が、本発明の装置または方法における特徴、コンポーネントまたは工程の存在の規定または記載に関して用いられている場合、規定または記載が明らかに反意を提供していない限りにおいて、このような不定冠詞の使用は、装置または方法における特徴、コンポーネントまたは工程の存在が数で1であることに制限しないことが理解されるべきである。

【0136】

本発明の代替的な実施形態において、冷媒は、本願明細書に開示の冷媒の全グループの構成要素のすべてのいずれか1種または複数種であり得る。しかしながら、これらの実施形態において、冷媒はまた、本願明細書に開示の冷媒の全グループのサブグループのこれらの構成要素のいずれか1種または複数種であり得、ここで、サブグループは、いずれか1種または複数種の他の構成要素を全グループから排除することにより形成される。その結果、これらの実施形態における冷媒は、全グループの個別の構成要素の種々の異なる組み合わせのすべてにおける冷媒の全グループから選択され得るいずれかのサイズのいずれかのサブグループにおけるいずれか1種または複数種の冷媒ではあり得ず、いずれかのサブグループにおける構成要素は、従って、サブグループから排除された全グループの構成要素の1種または複数種の不存在下で用いられ得る。しかも、冷媒の全グループから種々の構成要素を排除することにより形成されたサブグループは全グループの個別の構成要素であり得、これにより、冷媒は、選択された個別の構成要素を除く全グループの他の構成要素のすべての不存在下で用いられる。

【0137】

これに対応して、本発明のさらなる代替的な実施形態において、イオン性液体は、本願明細書に開示のイオン性液体の全グループのすべての構成要素のいずれか1種または複数種であり得る。これらの実施形態においては、しかしながら、液体はまた、本願明細書に開示のイオン性液体の全グループのサブグループのこれらの構成要素のいずれか1種または複数種であり得、ここで、サブグループは、いずれか1種または複数種の他の構成要素を全グループから排除することにより形成される。その結果、これらの実施形態におけるイオン性液体は、全グループの個別の構成要素の種々の異なる組み合わせのすべてにおけるイオン性液体の全グループから選択され得るいずれかのサイズのいずれかのサブグループにおけるいずれか1種または複数種のイオン性液体ではあり得ず、いずれかのサブグループにおける構成要素は、従って、サブグループから排除された全グループの構成要素の1種または複数種の不存在下で用いられ得る。しかも、イオン性液体の全グループから種々の構成要素を排除することにより形成されたサブグループは全グループの個別の構成要素であり得、これにより、イオン性液体は、選択された個別の構成要素を除く全グループの他の構成要素のすべての不存在下で用いられる。

【0138】

その結果、本発明のさらなる他の代替的な実施形態において、冷媒ペアは、(i)単一構成要素またはいずれかのサイズのいずれかのサブグループとして、その全グループの個別の構成要素の種々の異なる組み合わせのすべてにおける冷媒の全グループから上記で選択された、本願明細書に開示の冷媒の全グループのすべての構成要素のいずれか1種または複数種と共に、(ii)単一構成要素またはいずれかのサイズのいずれかのサブグループ

プとして、その全グループの個別の構成要素の種々の異なる組み合わせのすべてにおけるイオン性液体の全グループから上記で選択された、本願明細書に開示のイオン性液体の全グループのすべての構成要素のいずれか1種または複数種とから形成され得る。

【0139】

以下の実施例は、本発明の利点を例示すると共に、これの形成および使用において当業者を補助するために提示されている。これらの実施例は、開示の範囲をいずれの方法で、そうでなくても制限することを意図しない。

【実施例】

【0140】

(一般的方法および材料)

1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸 ($[bmim][PF_6]$ 、 $C_8H_{15}N_2F_6P$ 、 284 g mol^{-1})、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート ($[bmim][BF_4]$ 、 $C_8H_{15}N_2F_4B$ 、 226 g mol^{-1})、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムトリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド ($[dmpim][tTFMS\text{メチド}]$ 、 $C_{12}H_{15}N_2F_9O_6S_3$ 、 550 g mol^{-1})、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ($[dmpim][bTFMS\text{イミド}]$ 、 $C_{10}H_{15}N_3F_6O_4S_2$ 、 419 g mol^{-1})、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)イミド ($[emim][bPFES\text{イミド}]$ 、 $C_{10}H_{11}N_3F_{10}O_4S_2$ 、 491.33 g mol^{-1})、および1 - プロピル - 3 - メチルピリジニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ($[pmpy][bTFMS\text{イミド}]$ 、 $C_{11}H_{14}N_2F_6O_4S_2$ 、 416.36 g mol^{-1}) は、各々フルカケミカ (Fluka Chemika) (ミズーリ州セントポールのシグマアルドリッチ (Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri) から入手し得る) から、それぞれ $> 96 \sim 97\%$ の純度で入手した。

【0141】

ジフルオロメタン ($HFC - 32$ 、 CH_2F_2 、 52.02 g mol^{-1})、ペンタフルオロエタン ($HFC - 125$ 、 C_2HF_5 、 120.02 g mol^{-1})、1, 1, 1, 2 - テトラフルオロエタン ($HFC - 134a$ 、 $C_2H_2F_4$ 、 102.03 g mol^{-1})、1, 1, 1 - トリフルオロエタン ($HFC - 143a$ 、 $C_2H_3F_3$ 、 82.04 g mol^{-1})、および1, 1 - ジフルオロエタン ($HFC - 152a$ 、 $C_2H_4F_2$ 、 66.05 g mol^{-1}) は、デュポンフルオロケミカルズ (DuPont Fluorochemicals) (デラウェア州ウィルミントン (Wilmington, Delaware)) から 99.99% の最低純度で入手した。モレキュラーシーブトラップを微量の水をガスから除去するために設けると共に、テストしたイオン性液体の各々は溶解度計測の前に脱気した。

【0142】

以下の記載において、(A) ~ (D) は、本発明について有用であるイオン性液体のアニオンについての合成を提供すると共に、(E) ~ (W) は、本発明について有用であるイオン性液体についての合成を提供する。

【0143】

(一般に商業的に入手可能ではないアニオンの調製)

((A) カリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート ($TFES - K$) ($[HCF_2CF_2SO_3]^-$) の合成:

1 - ガロンハステロイ (Hastelloy) (登録商標) C276 反応容器を、亜硫酸カリウム水和物 (176 g 、 1.0 mol)、メタ重亜硫酸カリウム (610 g 、 2.8 mol) および脱イオン水 (2000 ml) の溶液で充填した。この溶液の pH は 5.8 であった。容器を 18°C に冷却し、 0.10 MPa に排気し、窒素でパージした。排気/パージサイクルをさらに 2 回繰り返した。次いで、この容器に、テトラフルオロエチレン (TFE 、 66 g) を添加すると共に、これを 100°C に加熱したところ、その時

点において内部圧力は1.14 MPaであった。反応温度を125度Cに昇温させると共に、そこに3時間維持した。反応によりTFE圧力が低下するに伴って、さらなるTFEを少量のアリコート(各々20~30g)で添加して、操作圧力をおよそ1.14および1.48 MPaの間に維持した。初期の66gの事前充填後に一旦500g(5.0 mol)のTFEを供給したら、容器を通気し、およそ25度Cに冷却した。清透な明るい黄色の反応溶液のpHは10~11であった。この溶液を、メタ重亜硫酸カリウム(16g)を添加を介してpH7に緩衝した。

【0144】

減圧中にロータリー蒸発器で水を除去して濡れた固体を生成した。次いで、固体を凍結乾燥器(パーティスフリーズモバイル(Virtis Freezemobile)35x1; ニューヨーク州のガーディナー(Gardiner, NY))中に72時間置いて、含水量をおよそ1.5重量%(1387g粗材料)に低減させた。総固形分の理論的質量は1351gであった。質量バランスは理想にきわめて近く、単離した固体は水分によりわずかに高い質量を有していた。この追加した凍結乾燥工程は易流動性の白色の粉末を生成するという利点を有し、一方で、真空オープン中での処理はとりだすのがきわめて困難である石鹸状の固体ケーキをもたらし、フラスコから出すために削りおよび破碎しなければならなかった。

【0145】

粗TFES-Kは、試薬グレードアセトンでの抽出、ろ過および乾燥によって、さらに精製および単離されることができる。

【0146】

^{19}F NMR(D_2O)。-122.0(dt, $J_{\text{FH}} = 6\text{ Hz}$, $J_{\text{FF}} = 6\text{ Hz}$, 2F); -136.1(dt, $J_{\text{FH}} = 53\text{ Hz}$, 2F)。

【0147】

^1H NMR(D_2O)。6.4(tt, $J_{\text{FH}} = 53\text{ Hz}$, $J_{\text{FH}} = 6\text{ Hz}$, 1H)。

【0148】

カールフィッシャー滴定による%水: 580 ppm。

【0149】

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{F}_4\text{SK}$ についての分析的計算値: C, 10.9; H, 0.5; N, 0.0
実験結果: C, 11.1; H, 0.7; N, 0.2。

【0150】

$\text{Mp}(\text{DSC})$: 242度C。

【0151】

TGA(空気): 367度Cで10%wt. 損失、375度Cで50%wt. 損失。

【0152】

TGA(N_2): 363度Cで10%wt. 損失、375度Cで50%wt. 損失。

【0153】

((B)カリウム-1, 1, 2-トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ)エタン
スルホネート(TPES-K)の合成:)

1-ガロンハステロイ(Hastelloy)(登録商標)C276反応容器を、亜硫酸カリウム水和物(88g、0.56 mol)、メタ重亜硫酸カリウム(340g、1.53 mol)および脱イオン水(2000 ml)の溶液で充填した。容器を7度Cに冷却し、0.05 MPaに排気し、窒素でパージした。排気/パージサイクルをさらに2回繰り返した。次いで、この容器に、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE、600g、2.78 mol)を添加し、これを125度Cに加熱したところ、この時点で内部圧力は2.31 MPaであった。反応温度を125度Cで10時間維持した。圧力を0.26 MPaに低下させ、この時点で、容器を通気し、25度Cに冷却した。粗反応生成物はその上に無色の水性層(pH=7)を伴う白色の結晶性沈殿物であった。

【0154】

白色の固体の ^{19}F NMR スペクトルは純粋な所望の生成物を示したが、一方で、水性層のスペクトルは、少量ではあるが検知可能な量のフッ素化不純物を示した。所望の異性体は、水中への溶解性に劣るため異性体的に純粋な形態で沈殿していた。

【0155】

生成物スラリーをフリットガラス漏斗を通して吸引ろ過し、濡れたケーキを真空オーブン（60 度C、0.01 MPa）中に48時間乾燥させた。生成物を、オフホワイトの結晶（904 g、97%収率）として得た。

【0156】

^{19}F NMR (D_2O) - 86.5 (s, 3 F); - 89.2、- 91.3 (サブスプリット ABq, $J_{\text{FF}} = 147 \text{ Hz}$, 2 F); - 119.3、- 121.2 (サブスプリット ABq, $J_{\text{FF}} = 258 \text{ Hz}$, 2 F); - 144.3 (dm, $J_{\text{FH}} = 53 \text{ Hz}$, 1 F)。

10

【0157】

^1H NMR (D_2O) 6.7 (dm, $J_{\text{FH}} = 53 \text{ Hz}$, 1 H)。

【0158】

Mp (DSC) 263 度C。

【0159】

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{F}_8\text{SK}$ についての分析的計算値：C, 14.3 : H, 0.3 実験結果：C, 14.1 : H, 0.3。

【0160】

TGA (空気) : 359 度Cで10%wt. 損失、367 度Cで50%wt. 損失。

20

【0161】

TGA (N_2) : 362 度Cで10%wt. 損失、374 度Cで50%wt. 損失。

【0162】

((C) カリウム - 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタン スルホネート (TTES - K) の合成)

1 - ガロンハステロイ (Hastelloy) (登録商標) C276 反応容器を、亜硫酸カリウム水和物 (114 g、0.72 mol)、メタ重亜硫酸カリウム (440 g、1.98 mol) および脱イオン水 (2000 ml) の溶液で充填した。この溶液の pH は 5.8 であった。容器を - 35 度Cに冷却し、0.08 MPa に排気し、窒素でパージした。排気 / パージサイクルをさらに2回繰り返した。次いで、この容器に、パーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE、600 g、3.61 mol) を添加し、これを 125 度Cに加熱したところ、この時点で内部圧力は 3.29 MPa であった。反応温度を 125 度Cで6時間維持した。圧力を 0.27 MPa に低下させ、この時点で容器を通気し、25 度Cに冷却した。冷却したところ、無色の清透水溶液 (pH = 7) をその上に残留させて所望の生成物の白色の結晶性沈殿物が形成された。

30

【0163】

白色の固体の ^{19}F NMR スペクトルは純粋な所望の生成物を示したが、一方で、水性層のスペクトルは、少量ではあるが検知可能な量のフッ素化不純物を示した。

【0164】

溶液をフリットガラス漏斗を通して6時間吸引ろ過して、ほとんどの水を除去した。濡れたケーキを、次いで、真空オーブン中に0.01 MPa および50 度Cで48時間乾燥させた。これは、854 g (83%収率) の白色の粉末をもたらした。所望されない異性体はろ過中に水中に残留していたため、最終生成物は異性体的に純粋 (^{19}F および ^1H NMR により) であった。

40

【0165】

^{19}F NMR (D_2O) - 59.9 (d, $J_{\text{FH}} = 4 \text{ Hz}$, 3 F); - 119.6、- 120.2 (サブスプリット ABq, $J = 260 \text{ Hz}$, 2 F); - 144.9 (dm, $J_{\text{FH}} = 53 \text{ Hz}$, 1 F)。

【0166】

50

^1H NMR (D_2O) 6.6 (dm, $J_{\text{FH}} = 53\text{ Hz}$, 1H)。

【0167】

カールフィッシャー滴定による%水：71 ppm。

【0168】

$\text{C}_3\text{HF}_6\text{SO}_4\text{K}$ についての分析的計算値：C, 12.6 : H, 0.4 : N, 0.0
実験結果：C, 12.6 : H, 0.0 : N, 0.1。

【0169】

Mp (DSC) 257度C。

【0170】

TGA (空気) : 343度Cで10%wt. 損失、358度Cで50%wt. 損失。

10

【0171】

TGA (N_2) : 341度Cで10%wt. 損失、357度Cで50%wt. 損失。

【0172】

((D)ナトリウム1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート (HFPS-Na) の合成)

1-ガロンハステロイ (Hastelloy) (登録商標) C反応容器を、無水亜硫酸ナトリウム (25 g、0.20 mol)、亜硫酸水素ナトリウム73 g、(0.70 mol) および脱イオン水 (400 ml) の溶液で充填した。この溶液のpHは5.7であった。容器を4度Cに冷却し、0.08 MPaに排気し、次いで、ヘキサフルオロプロペン (HFP、120 g、0.8 mol、0.43 MPa) で充填した。容器を掻き混ぜながら120度Cに加熱すると共に、そこに3時間維持した。圧力を最大で1.83 MPaに昇圧し、次いで0.27 MPaに30分間内に低下させた。最後に、容器を冷却し、残留しているHFPを通気し、反応器を窒素でパージした。最終溶液は7.3のpHを有していた。

20

【0173】

減圧中にロータリー蒸発器で水を除去して濡れた固体を生成した。次いで、固体を真空オーブン (0.02 MPa、140度C、48時間) 中において、およそ1重量%の水を含有する、219 gの白色の固体を生成した。総固形分の理論的質量は217 gであった。

【0174】

30

粗HFPS-Naは、試薬グレードアセトンでの抽出、ろ過および乾燥によって、さらに精製および単離されることができる。

【0175】

^{19}F NMR (D_2O) -74.5 (m, 3F) ; -113.1、-120.4 (ABq, $J = 264\text{ Hz}$, 2F) ; -211.6 (dm, 1F)。

【0176】

^1H NMR (D_2O) 5.8 (dm, $J_{\text{FH}} = 43\text{ Hz}$, 1H)。

【0177】

Mp (DSC) 126度C。

【0178】

40

TGA (空気) : 326度Cで10%wt. 損失、446度Cで50%wt. 損失。

【0179】

TGA (N_2) : 322度Cで10%wt. 損失、449度Cで50%wt. 損失。

【0180】

(イオン性液体の調製)

(E) 1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネートの合成)

塩化1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム (22.8 g、0.121 mol) を、試薬-グレードアセトン (250 ml) と大型丸底フラスコ中に混合すると共に激しく攪拌した。カリウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート (TFES-K

50

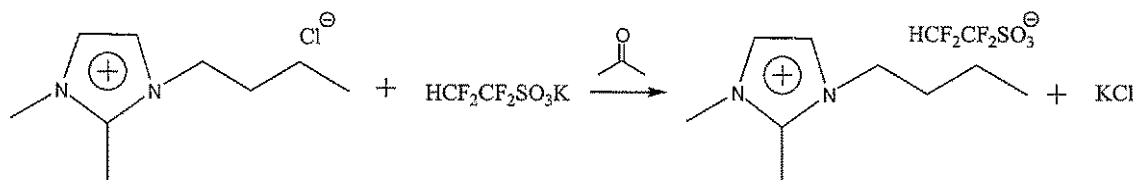
、26.6 g、0.121モル)を、別の丸底フラスコ中の試薬グレードアセトン(250 ml)に添加し、この溶液を注意深く塩化1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム溶液に添加した。大型フラスコを油浴中に下げ、60度Cで還流下に10時間加熱した。反応混合物を、次いで、大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色のKCl沈殿物を除去し、濾液をロータリー蒸発器に4時間かけてアセトンを除去した。

【0181】

反応体系が以下に示されている。

【0182】

【化3】



10

【0183】

(F) 1-ブチル-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートの合成)

塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム(60.0 g)および高純度の乾燥アセトン(>99.5%、アルドリッチ(Aldrich)、300 ml)を1 l フラスコ中に組み合わせ、固体が完全に溶解するまで還流で、磁気攪拌しながら温めた。室温で、個別の1 l フラスコで、カリウム-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(TFES-K、75.6 g)を高純度乾燥アセトン(500 ml)中に溶解した。これらの2つの溶液を室温で組み合わせ、2時間、正室素圧力下で磁氣的に攪拌させた。攪拌を止め、およびKCl沈殿物を沈殿させ、次いで、セライトパッドを備えたフリットガラス漏斗を通して吸引ろ過することにより除去した。アセトンを減圧中で除去して黄色の油を得た。油を、高純度アセトン(100 ml)での希釈および脱色炭(5 g)との攪拌によりさらに精製した。混合物を再度吸引ろ過し、アセトンを減圧中で除去して無色の油を得た。これを、さらに4 Paおよび25度Cで6時間乾燥させて、83.6 gの生成物を得た。

20

30

【0184】

^{19}F NMR(DMSO- d_6) -124.7 (dt, $J = 6\text{ Hz}$, $J = 8\text{ Hz}$, 2F); -136.8 (dt, $J = 53\text{ Hz}$, 2F)。

【0185】

^1H NMR(DMSO- d_6) 0.9 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 3H); 1.3 (m, 2H); 1.8 (m, 2H); 3.9 (s, 3H); 4.2 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 2H); 6.3 (dt, $J = 53\text{ Hz}$, $J = 6\text{ Hz}$, 1H); 7.4 (s, 1H); 7.5 (s, 1H); 8.7 (s, 1H)。

【0186】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.14%。

40

【0187】

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ についての分析的計算値: C, 37.6; H, 4.7; N, 8.8。実験結果: C, 37.6; H, 4.6; N, 8.7。

【0188】

TGA(空気): 380度Cで10% wt. 損失、420度Cで50% wt. 損失。

【0189】

TGA(N_2): 375度Cで10% wt. 損失、422度Cで50% wt. 損失。

【0190】

(G) 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタ

50

ンスルホネートの合成)

500 mL 丸底フラスコに、塩化 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム (Emim - Cl、98%、61.0 g) および試薬グレードアセトン (500 mL) を添加した。混合物を、Emim - Cl のほとんどすべてが溶解するまで穏やかに温めた (50 度 C)。個別の 500 mL フラスコに、カリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (TFES - K、90.2 g) を、試薬グレードアセトン (350 mL) と共に添加した。この 2 番目の混合物を 24 度 C で、TFES - K のすべてが溶解するまで磁氣的に攪拌した。

【0191】

これらの溶液を 1 l フラスコ中で組み合わせて乳白色の懸濁液を生成した。混合物を 24 度 C で 24 時間攪拌した。次いで、KCl 沈殿物を沈殿させて、清透な緑色の溶液をその上に残留させた。

10

【0192】

反応混合物を、セライト / アセトンパッドを通して一回ろ過し、フリットガラス漏斗を通して再度ろ過して KCl を除去した。アセトンを、先ず、ロトバップで減圧中で、次いで高真空ライン (4 Pa、25 度 C) で 2 時間除去した。生成物は、粘性の明るい黄色の油 (76.0 g、64% 収率) であった。

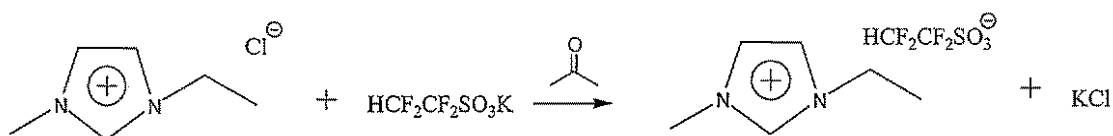
【0193】

反応体系が以下に示されている。

【0194】

20

【化 4】



【0195】

^{19}F NMR (DMSO - d_6) - 124.7 (dt, $J_{\text{FH}} = 6 \text{ Hz}$, $J_{\text{FF}} = 6 \text{ Hz}$, 2F); -138.4 (dt, $J_{\text{FH}} = 53 \text{ Hz}$, 2F)。

30

【0196】

^1H NMR (DMSO - d_6) 1.3 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3H); 3.7 (s, 3H); 4.0 (q, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H); 6.1 (tt, $J_{\text{FH}} = 53 \text{ Hz}$, $J_{\text{FH}} = 6 \text{ Hz}$, 1H); 7.2 (s, 1H); 7.3 (s, 1H); 8.5 (s, 1H)。

【0197】

カールフィッシャー滴定による % 水 : 0.18%。

【0198】

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{F}_4\text{S}$ についての分析的計算値 : C, 32.9 : H, 4.1 : N, 9.6 実測値 : C, 33.3 : H, 3.7 : N, 9.6。

40

【0199】

Mp 45 ~ 46 度 C。

【0200】

TGA (空気) : 379 度 C で 10% wt. 損失、420 度 C で 50% wt. 損失。

【0201】

TGA (N_2) : 378 度 C で 10% wt. 損失、418 度 C で 50% wt. 損失。

【0202】

(H) 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネートの合成)

1 l 丸底フラスコに、塩化 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム (Emim - Cl、

50

98%、50.5g)および試薬グレードアセトン(400ml)を添加した。混合物を、Emim-Clのほとんどすべてが溶解するまで穏やかに温めた(50度C)。個別の500mLフラスコに、カリウム1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート(HFPS-K、92.2g)を、試薬グレードアセトン(300ml)と共に添加した。この2番目の混合物を、すべてのHFPS-Kが溶解するまで室温で磁氣的に攪拌した。

【0203】

これらの溶液を組み合わせ、正N₂圧下に、26度Cで12時間攪拌して乳白色の懸濁液を生成した。KCl沈殿物を一晚沈殿させて、その上に清透な黄色の溶液を残留させた。

【0204】

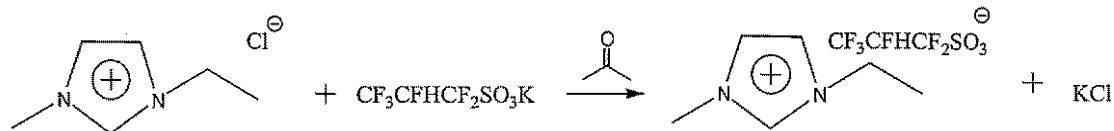
反応混合物を、セライト/アセトンパッドを通して1回ろ過し、フリットガラス漏斗を通して再度ろ過した。アセトンを、先ず、ロトバップで減圧中で、次いで高真空ライン(4Pa、25度C)で2時間除去した。生成物は、粘性の明るい黄色の油(103.8g、89%収率)であった。

【0205】

反応体系が以下に示されている。

【0206】

【化5】



【0207】

¹⁹F NMR(DMSO-d₆) -73.8(s, 3F); -114.5、-121.0(ABq, J=258Hz, 2F); -210.6(m, 1F, J_{HF}=41.5Hz)。

【0208】

¹H NMR(DMSO-d₆) 1.4(t, J=7.3Hz, 3H); 3.9(s, 3H); 4.2(q, J=7.3Hz, 2H); 5.8(m, J_{HF}=41.5Hz, 1H); 7.7(s, 1H); 7.8(s, 1H); 9.1(s, 1H)。

【0209】

カールフィッシャー滴定による%水:0.12%。

【0210】

C₉H₁₂N₂O₃F₆Sについての分析的計算値:C, 31.5; H, 3.5; N, 8.2。実験結果:C, 30.9; H, 3.3; N, 7.8。

【0211】

TGA(空気):342度Cで10%wt.損失、373度Cで50%wt.損失。

【0212】

TGA(N₂):341度Cで10%wt.損失、374度Cで50%wt.損失。

【0213】

(I)1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートの合成)

塩化1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム(10g、0.0493mol)を、試薬グレードアセトン(100ml)と、大型丸底フラスコ中で混合すると共に、窒素雰囲気下で激しく攪拌した。カリウム1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート(TFES-K、10g、0.0455mol)を、個別の丸底フラスコ中で試薬グレードア

10

20

30

40

50

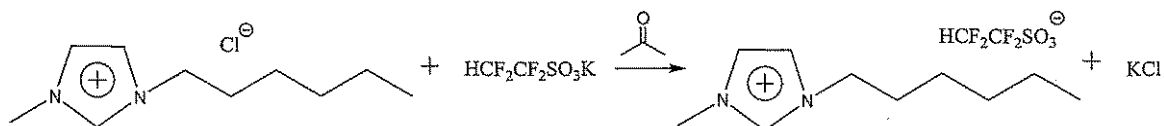
セトン (100 ml) に添加し、この溶液を注意深く塩化 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウム / アセトン混合物に添加した。混合物を一晩攪拌下に放置した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色の KCl 沈殿物を除去し、濾液をロータリー蒸発器に 4 時間かけてアセトンを除去した。

【0214】

反応体系が以下に示されている。

【0215】

【化 6】



10

【0216】

(J) 1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネートの合成)

塩化 1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウム (34.16 g、0.119 モル) を、大型丸底フラスコ中で試薬 - グレードアセトン (400 ml) 中に部分的に溶解し、激しく攪拌した。カリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (TFES - K、26.24 g、0.119 モル) を、個別の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン (400 ml) に添加し、およびこの溶液を注意深く塩化 1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウム溶液に添加した。反応混合物を、60 度 C で還流下におよそ 16 時間加熱した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色の KCl 沈殿物を除去し、濾液をロータリー蒸発器に 4 時間かけてアセトンを除去した。

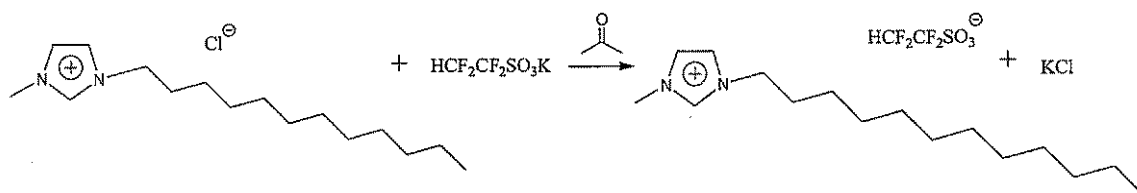
20

【0217】

反応体系が以下に示されている。

【0218】

【化 7】



30

【0219】

(K) 1 - ヘキサデシル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネートの合成)

塩化 1 - ヘキサデシル - 3 - メチルイミダゾリウム (17.0 g、0.0496 モル) を、大型丸底フラスコ中で試薬 - グレードアセトン (100 ml) 中に部分的に溶解し、激しく攪拌した。カリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (TFES - K、10.9 g、0.0495 モル) を、個別の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン (100 ml) に添加した、およびこの溶液を注意深く塩化 1 - ヘキサデシル - 3 - メチルイミダゾリウム溶液に添加した。反応混合物を、60 度 C で還流下におよそ 16 時間加熱した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色の KCl 沈殿物を除去し、濾液をロータリー蒸発器に 4 時間かけてアセトンを除去した。

40

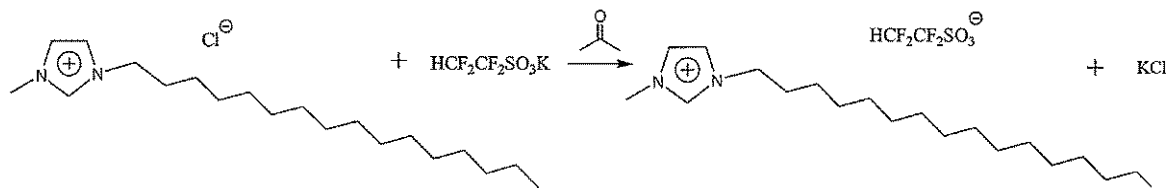
【0220】

50

反応体系が以下に示されている。

【 0 2 2 1 】

【 化 8 】



10

【 0 2 2 2 】

(L) 1 - オクタデシル - 3 - メチルイミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネートの合成)

塩化 1 - オクタデシル - 3 - メチルイミダゾリウム (1 7 . 0 g 、 0 . 0 4 5 8 モル) を、大型丸底フラスコ中で試薬 - グレードアセトン (2 0 0 m l) 中に部分的に溶解し、激しく攪拌した。カリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート (T F E S - K 、 1 0 . 1 g 、 0 . 0 4 5 9 モル) を、個別の丸底フラスコ中で試薬グレードアセトン (2 0 0 m l) に添加し、この溶液を注意深く塩化 1 - オクタデシル - 3 - メチルイミダゾリウム溶液に添加した。反応混合物を、60 度 C で還流下におよそ 1 6 時間加熱した。次いで、反応混合物を大型フリットガラス漏斗を用いてろ過して、形成された白色の K C l 沈殿物を除去し、濾液をロータリー蒸発器に 4 時間かけてアセトンを除去した。

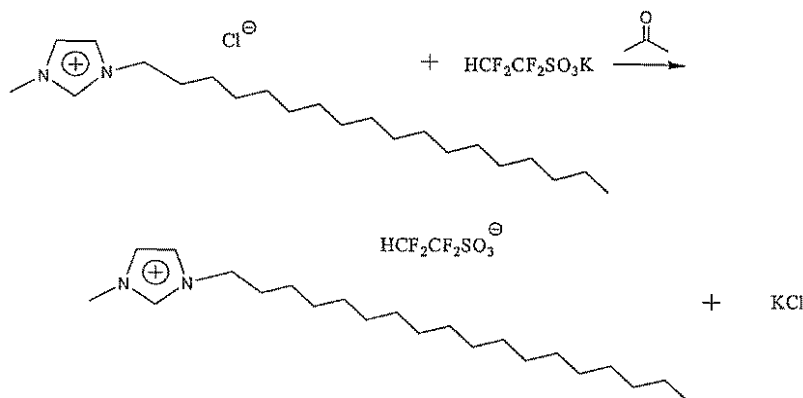
20

【 0 2 2 3 】

反応体系が以下に示されている。

【 0 2 2 4 】

【 化 9 】



30

【 0 2 2 5 】

(M) 1 - プロピル - 3 - (1 , 1 , 2 , 2 - T F E S) イミダゾリウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネートの合成)

イミダゾール (1 9 . 2 g) を、テトラヒドロフラン (8 0 m l) に添加した。ガラス振盪機チューブ反応容器を、T H F 含有イミダゾール溶液で充填した。容器を 1 8 に冷却し、0 . 0 8 M P a に排気し、窒素でパージした。排気 / パージサイクルをさらに 2 回繰り返した。テトラフルオロエチレン (T F E 、 5 g) を、次いで容器に添加し、これを 1 0 0 度 C に加熱したところ、この時点で内部圧力は約 0 . 7 2 M P a であった。反応により T F E 圧力が低下するに伴って、さらなる T F E を少量のアリコート (各々 5 g) で添加して、操作圧力をおよそ 0 . 3 4 M P a および 0 . 8 6 M P a の間に維持した。一旦 4 0 g の T F E を供給したら、容器を通気し、2 5 度 C に冷却した。次いで、T H F を真空下に除去し、生成物を 4 0 度 C で真空蒸留して、¹ H および ¹⁹ F N M R (収率 4 4

40

50

g) によって示されるとおり純粋な生成物を得た。ヨードプロパン (16.99 g) を、1-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)イミダゾール (16.8 g) と乾燥アセトニトリル (100 ml) 中であり混合し、混合物を3日間還流した。溶剤を減圧中で除去して、黄色のワックス状の固体 (収率29 g) を得た。生成物、ヨウ化1-プロピル-3-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル)イミダゾリウムを、 ^1H NMR (CD_3CN 中に) [0.96 (t, 3H); 1.99 (m, 2H); 4.27 (t, 2H); 6.75 (t, 1H); 7.72 (d, 2H); 9.95 (s, 1H)] で確認した。

【0226】

次いで、ヨウ素 (24 g) を60 mLの乾燥アセトンに添加し、続いて75 mLの乾燥アセトン中の15.4 gのカリウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネートを添加した。混合物を60度Cで一晩加熱し、濃度の濃い白色の沈殿物を形成した (ヨウ化カリウム)。混合物を冷却し、ろ過し、濾液からの溶剤をロータリー蒸発器を用いて除去した。いくらかのさらなるヨウ化カリウムをろ過で除去した。生成物を、50 gのアセトン、1 gのチャコール、1 gのセライトおよび1 gのシリカゲルを添加することによりさらに精製した。混合物を2時間攪拌し、ろ過し、溶剤を除去した。これは、NMRによって所望の生成物であることが示されている15 gの液体をもたらした。

【0227】

(N) 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート (Bmim-HFPs) の合成)

塩化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (Bmim-Cl、50.0 g) および高純度乾燥アセトン (>99.5%、500 ml) を1 l フラスコ中で組み合わせ、および固体がすべて溶解するまで、磁気攪拌しながら還流に温めた。室温で、個別の1 l フラスコ中に、カリウム-1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンスルホネート (HFPs-K) を高純度乾燥アセトン (550 ml) に溶解した。これらの2つの溶液を室温で組み合わせ、12時間、正室素圧下で磁氣的に攪拌させた。攪拌を止め、KCl沈殿物を沈殿させた。この固体を、セライトパッドを備えたフリットガラス漏斗を通して吸引ろ過することにより除去した。アセトンを減圧中で除去して黄色の油を得た。油を、高純度アセトン (100 ml) で希釈し、脱色炭 (5 g) と共に攪拌することによりさらに精製した。混合物を吸引ろ過し、アセトンを減圧中で除去して無色の油を得た。これを、4 Pa および25度Cで2時間さらに乾燥させて、68.6 gの生成物を得た。

【0228】

^{19}F NMR ($\text{DMSO}-d_6$) -73.8 (s, 3F); -114.5、-121.0 (ABq, $J = 258\text{ Hz}$, 2F); -210.6 (m, $J = 42\text{ Hz}$, 1F)。

【0229】

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) 0.9 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 3H); 1.3 (m, 2H); 1.8 (m, 2H); 3.9 (s, 3H); 4.2 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 2H); 5.8 (dm, $J = 42\text{ Hz}$, 1H); 7.7 (s, 1H); 7.8 (s, 1H); 9.1 (s, 1H)。

【0230】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.12%。

【0231】

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ についての分析的計算値: C, 35.7; H, 4.4; N, 7.6。実験結果: C, 34.7; H, 3.8; N, 7.2。

【0232】

TGA (空気): 340度Cで10% wt. 損失、367度Cで50% wt. 損失。

【0233】

TGA (N_2): 335度Cで10% wt. 損失、361度Cで50% wt. 損失。

【0234】

イオンクロマトグラフィによって抽出可能な塩素: 27 ppm。

【0235】

(O) 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート (Bmim - TTES) の合成)

塩化 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム (Bmim - Cl、10.0 g) および脱イオン水 (15 ml) を、200 mL フラスコ中で室温で組み合わせた。室温で、個別の 200 mL フラスコ中に、カリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (トリフルオロメトキシ) エタンスルホネート (TTES - K、16.4 g) を脱イオン水 (90 ml) 中に溶解した。これらの 2 つの溶液を室温で組み合わせ、30 分間、正室素圧下に磁氣的に攪拌させて、底相として所望のイオン性液体を有する 2 相性混合物を得た。層を分離し、水性相を 2 × 50 mL 分量の塩化メチレンで抽出した。組み合わせた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させ、減圧中に濃縮した。無色の油生成物を 4 時間、5 Pa および 25 度 C で乾燥させて 15.0 g の生成物を得た。

10

【0236】

^{19}F NMR (DMSO - d_6) - 56.8 (d, $J_{\text{FH}} = 4 \text{ Hz}$, 3 F); - 119.5、- 119.9 (サブスプリット ABq, $J = 260 \text{ Hz}$, 2 F); - 142.2 (dm, $J_{\text{FH}} = 53 \text{ Hz}$, 1 F)。

【0237】

^1H NMR (DMSO - d_6) 0.9 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H); 1.3 (m, 2 H); 1.8 (m, 2 H); 3.9 (s, 3 H); 4.2 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2 H); 6.5 (dt, $J = 53 \text{ Hz}$, $J = 7 \text{ Hz}$, 1 H); 7.7 (s, 1 H); 7.8 (s, 1 H); 9.1 (s, 1 H)。

20

【0238】

カールフィッシャー滴定による % 水: 613 ppm。

【0239】

C11H16F6N2O4S についての分析的計算値: C, 34.2: H, 4.2: N, 7.3。実験結果: C, 34.0: H, 4.0: N, 7.1。

【0240】

TGA (空気): 328 度 C で 10 % wt. 損失、354 度 C で 50 % wt. 損失。

【0241】

TGA (N_2): 324 度 C で 10 % wt. 損失、351 度 C で 50 % wt. 損失。

【0242】

イオンクロマトグラフィによって抽出可能な塩素: < 2 ppm。

30

【0243】

(P) 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート (Bmim - TPES) の合成)

塩化 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム (Bmim - Cl、7.8 g) および乾燥アセトン (150 ml) を室温で、500 mL フラスコ中で組み合わせた。室温で、個別の 200 mL フラスコ中に、カリウム 1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート (TPES - K、15.0 g) を乾燥アセトン (300 ml) 中に溶解した。これらの 2 つの溶液を組み合わせ、12 時間、正室素圧下で磁氣的に攪拌させた。KCl 沈殿物を、次いで、沈殿させてその上に無色の溶液を残留させた。反応混合物をセライト / アセトンパッドを通して 1 回ろ過し、フリットガラス漏斗を通して再度ろ過して KCl を除去した。アセトンを、先ず、ロトバップで減圧中で、次いで高真空ライン (4 Pa、25 度 C) で 2 時間除去した。残存 KCl はまだ溶液から沈殿しており、従って塩化メチレン (50 ml) を粗生成物に添加し、次いで、これを脱イオン水 (2 × 50 ml) で洗浄した。溶液を硫酸マグネシウムで乾燥させ、および溶剤を減圧中で除去して、生成物を粘性の明るい黄色の油 (12.0 g、62 % 収率) として得た。

40

【0244】

^{19}F NMR (CD_3CN) - 85.8 (s, 3 F); - 87.9、- 90.1 (サブスプリット ABq, $J_{\text{FF}} = 147 \text{ Hz}$, 2 F); - 120.6、- 122.4 (サブスプリット ABq, $J_{\text{FF}} = 258 \text{ Hz}$, 2 F); -

50

1 4 2 . 2 (d m , $J_{FH} = 53 \text{ Hz}$, 1 F) 。

【 0 2 4 5 】

^1H NMR (CD_3CN) 1 . 0 (t , $J = 7 . 4 \text{ Hz}$, 3 H) ; 1 . 4 (m , 2 H) ; 1 . 8 (m , 2 H) ; 3 . 9 (s , 3 H) ;
4 . 2 (t , $J = 7 . 0 \text{ Hz}$, 2 H) ; 6 . 5 (d m , $J = 53 \text{ Hz}$, 1 H) ; 7 . 4 (s , 1 H) ; 7 . 5 (s , 1 H) ;
8 . 6 (s , 1 H) 。

【 0 2 4 6 】

カールフィッシャー滴定による%水 : 0 . 4 6 1 。

【 0 2 4 7 】

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ についての分析的計算値 : C , 33 . 0 : H , 3 . 7 。 実験結果 : C , 32 . 0 : H , 3 . 6 。

【 0 2 4 8 】

TGA (空気) : 334 度 C で 10 % w t . 損失、353 度 C で 50 % w t . 損失。

【 0 2 4 9 】

TGA (N_2) : 330 度 C で 10 % w t . 損失、365 度 C で 50 % w t . 損失。

【 0 2 5 0 】

(Q) テトラデシル (トリ - n - ブチル) ホスホニウム 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート ([4 . 4 . 4 . 1 4] P - H F P S) の合成)

4 l 丸底フラスコに、イオン性液体塩化テトラデシル (トリ - n - ブチル) ホスホニウム (サイフォス (C y p h o s) (登録商標) I L 1 6 7 、 3 4 5 g) および脱イオン水 (1 0 0 0 m l) を添加した。混合物を、1 相となるまで磁氣的に攪拌した。個別の 2 l フラスコ中で、カリウム 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロプロパンスルホネート (H F P S - K 、 2 1 4 . 2 g) を脱イオン水 (1 1 0 0 m l) 中に溶解した。これらの溶液を組み合わせ、正 N_2 圧下に 26 度 C で 1 時間攪拌して、乳白色の油を生成した。油を徐々に固化させ (4 3 9 g) 、吸引ろ過によって除去し、次いでクロロホルム (3 0 0 m l) 中に溶解した。残留する水性層 (p H = 2) を、クロロホルム (1 0 0 m l) で 1 回抽出した。クロロホルム層を組み合わせ、水性炭酸ナトリウム溶液 (5 0 m l) で洗浄して、いずれかの酸性不純物を除去した。次いで、これらを硫酸マグネシウムで乾燥させ、吸引ろ過し、先ず、減圧中にロトバップで、次いで高真空ライン (4 P a 、 1 0 0 度 C) で 1 6 時間低減させて、白色の固体として最終生成物 (3 8 0 g 、 7 6 % 収率) を得た。

【 0 2 5 1 】

^{19}F NMR ($\text{DMSO}-d_6$) - 73 . 7 (s , 3 F) ; - 114 . 6 、 - 120 . 9 (A B q , $J = 258 \text{ Hz}$, 2 F) ; - 210 . 5 (m , $J_{HF} = 41 . 5 \text{ Hz}$, 1 F) 。

【 0 2 5 2 】

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) 0 . 8 (t , $J = 7 . 0 \text{ Hz}$, 3 H) ; 0 . 9 (t , $J = 7 . 0 \text{ Hz}$, 9 H) ; 1 . 3 (b r s , 20 H) ; 1 . 4 (m , 16 H) ; 2 . 2 (m , 8 H) ; 5 . 9 (m , $J_{HF} = 42 \text{ Hz}$, 1 H) 。

【 0 2 5 3 】

カールフィッシャー滴定による%水 : 895 p p m 。

【 0 2 5 4 】

$\text{C}_{29}\text{H}_{57}\text{F}_6\text{O}_3\text{PS}$ についての分析的計算値 : C , 55 . 2 : H , 9 . 1 : N , 0 . 0 。 実験結果 : C , 55 . 1 : H , 8 . 8 : N , 0 . 0 。

【 0 2 5 5 】

TGA (空気) : 373 度 C で 10 % w t . 損失、421 度 C で 50 % w t . 損失。

【 0 2 5 6 】

TGA (N_2) : 383 度 C で 10 % w t . 損失、436 度 C で 50 % w t . 損失。

【 0 2 5 7 】

(R)テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ)エタンスルホネート([6.6.6.14]P-TPE S)の合成)

500mL丸底フラスコに、アセトン(分光学的グレード、50mL)およびイオン性液体塩化テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム(サイフォス(Cyphos)(登録商標)IL101、33.7g)を添加した。混合物を、1相となるまで磁気的に攪拌した。個別の1Lフラスコ中で、カリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(パーフルオロエトキシ)エタンスルホネート(TPES-K、21.6g)をアセトン(400mL)中に溶解した。これらの溶液を組み合わせ、正N₂圧下に、26度Cで12時間攪拌してKClの白色の沈殿物を生成した。沈殿物を吸引ろ過によって除去し、アセトン
10
をロトバップで減圧中で除去して、曇った油として粗生成物(48g)を生成した。クロロホルム(100mL)を添加し、溶液を脱イオン水(50mL)で1回洗浄した。次いで、これを硫酸マグネシウムで乾燥させ、先ず、減圧中にロトバップで、次いで高真空ライン(8Pa、24度C)で8時間低減させてわずかに黄色の油として最終生成物(28g、56%収率)を得た。

【0258】

¹⁹F NMR(DMSO-d₆) -86.1(s, 3F); -88.4、-90.3(サブスプリットABq, J_{FF} = 147Hz, 2F); -121.4、-122.4(サブスプリットABq, J_{FF} = 258Hz, 2F); -143.0(dm, J_{FH} = 53Hz, 1F)。
20

【0259】

¹H NMR(DMSO-d₆) 0.9(m, 12H); 1.2(m, 16H); 1.3(m, 16H); 1.4(m, 8H); 1.5(m, 8H); 2.2(m, 8H); 6.3(dm, J_{FH} = 54Hz, 1H)。

【0260】

カールフィッシャー滴定による%水: 0.11。

【0261】

C36H69F8O4PSについての分析的計算値: C, 55.4; H, 8.9; N, 0.0。実験結果: C, 55.2; H, 8.2; N, 0.1。

【0262】

TGA(空気): 311度Cで10%wt.損失、339度Cで50%wt.損失。

【0263】

TGA(N₂): 315度Cで10%wt.損失、343度Cで50%wt.損失。

【0264】

(S)テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート([6.6.6.14]P-TTES)の合成)

100mL丸底フラスコに、アセトン(分光学的グレード、50mL)およびイオン性液体塩化テトラデシル(トリ-n-ヘキシル)ホスホニウム(サイフォス(Cyphos)(登録商標)IL101、20.2g)を添加した。混合物を、1相となるまで磁気的に攪拌した。個別の100mLフラスコ中で、カリウム1,1,2-トリフルオロ-2-(トリフルオロメトキシ)エタンスルホネート(TTES-K、11.2g)をアセトン(100mL)中に溶解した。これらの溶液を組み合わせ、正N₂圧下に、26度Cで12時間攪拌してKClの白色の沈殿物を生成した。
40

【0265】

沈殿物を吸引ろ過によって除去し、アセトンでロトバップで減圧中で除去して、曇った油として粗生成物を生成した。生成物をエチルエーテル(100mL)で希釈し、次いで脱イオン水(50mL)で1回洗浄し、水性炭酸ナトリウム溶液(50mL)で2回洗浄して、いずれかの酸性不純物を除去し、脱イオン水(50mL)でさらに2回洗浄した。次いで、エーテル溶液を硫酸マグネシウムで乾燥させ、先ず、減圧中にロトバップで、次
50

いで高真空ライン（4 Pa、24 度 C）で 8 時間低減させて、油として最終生成物（19.0 g、69 % 収率）を得た。

【0266】

^{19}F NMR (CD_2Cl_2) - 60.2 (d, $J_{\text{FH}} = 4 \text{ Hz}$, 3 F); - 120.8、- 125.1 (サブスプリット ABq, $J = 260 \text{ Hz}$, 2 F); - 143.7 (dm, $J_{\text{FH}} = 53 \text{ Hz}$, 1 F)。

【0267】

^1H NMR (CD_2Cl_2) 0.9 (m, 12 H); 1.2 (m, 16 H); 1.3 (m, 16 H); 1.4 (m, 8 H); 1.5 (m, 8 H); 2.2 (m, 8 H); 6.3 (dm, $J_{\text{FH}} = 54 \text{ Hz}$, 1 H)。

10

【0268】

カールフィッシャー滴定による % 水: 412 ppm。

【0269】

C35H69F6O4PS についての分析的計算値: C, 57.5: H, 9.5: N, 0.0。実験結果: C, 57.8: H, 9.3: N, 0.0。

【0270】

TGA (空気): 331 度 C で 10 % wt. 損失、359 度 C で 50 % wt. 損失。

【0271】

TGA (N_2): 328 度 C で 10 % wt. 損失、360 度 C で 50 % wt. 損失。

【0272】

20

(T) 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ペンタフルオロエトキシ) スルホネート (Emim - TPENTAS) の合成)

500 mL 丸底フラスコに、塩化 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム (Emim - Cl、98 %、18.0 g) および試薬グレードアセトン (150 mL) を添加した。混合物を、すべての Emim - Cl が溶解するまで穏やかに温めた (50 度 C)。個別の 500 mL フラスコ中で、カリウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ペンタフルオロエトキシ) スルホネート (TPENTAS - K、43.7 g) を試薬グレードアセトン (450 mL) に溶解した。

【0273】

これらの溶液を 1 L フラスコ中で組み合わせて、白色の沈殿物 (KCl) を生成した。混合物を 24 度 C で 8 時間攪拌した。次いで、KCl 沈殿物を沈殿させて、清透黄色の溶液をその上に残留させた。KCl をセライト / アセトンパッドを通したる過によって除去した。アセトンを減圧中で除去して黄色の油を得、次いで、これをクロロホルム (100 mL) で希釈した。クロロホルムを、脱イオン水 (50 mL) で 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過し、および先ず、減圧中にロトバップで、次いで高真空ライン (4 Pa、25 度 C) で 8 時間低減させた。生成物は明るい黄色の油 (22.5 g) であった。

30

【0274】

^{19}F NMR ($\text{DMSO}-d_6$) - 82.9 (m, 2 F); - 87.3 (s, 3 F); - 89.0 (m, 2 F); - 118.9 (s, 2 F)。

40

【0275】

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) 1.5 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H); 3.9 (s, 3 H); 4.2 (q, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2 H); 7.7 (s, 1 H); 7.8 (s, 1 H); 9.1 (s, 1 H)。

【0276】

カールフィッシャー滴定による % 水: 0.17 %。

【0277】

C10H11N2O4F9S についての分析的計算値: C, 28.2: H, 2.6: N, 6.6。実験結果: C, 28.1: H, 2.9: N, 6.6。

【0278】

50

TGA (空気) : 351度Cで10%wt. 損失、401度Cで50%wt. 損失。
【0279】

TGA (N₂) : 349度Cで10%wt. 損失、406度Cで50%wt. 損失。
【0280】

(U) テトラブチルホスホニウム1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート (TBP - TPES) の合成)

200 mL 丸底フラスコに、脱イオン水 (100 mL) および臭化テトラ - n - ブチルホスホニウム (サイテックカナダ (Cytec Canada Inc.))、20.2 g) を添加した。混合物を、固体がすべて溶解するまで磁氣的に攪拌した。個別の300 mL フラスコ中で、カリウム1, 1, 2 - トリフルオロ - 2 - (パーフルオロエトキシ) エタンスルホネート (TPES - K、20.0 g) を、脱イオン水 (400 mL) 中に溶解し、70度Cに加熱した。これらの溶液を組み合わせ、正N₂ 圧下に26度Cで2時間攪拌して、低級油状層を生成した。生成物油層を分離し、クロロホルム (30 mL) で希釈し、次いで水性炭酸ナトリウム溶液 (4 mL) で1回洗浄して、いずれかの酸性不純物を除去すると共に、脱イオン水 (20 mL) で3回洗浄した。次いで、これを硫酸マグネシウムで乾燥させ、先ず、減圧中にロトバップで、次いで高真空ライン (8 Pa、24度C) で2時間低減させて、無色の油として最終生成物 (28.1 g、85%収率) を得た。

【0281】

¹⁹F NMR (CD₂Cl₂) - 86.4 (s, 3F) ; - 89.0、- 90.8 (サブスプリットABq, J_{FF} = 147 Hz, 2F) ; - 119.2、- 125.8 (サブスプリットABq, J_{FF} = 254 Hz, 2F) ; - 141.7 (dm, J_{FH} = 53 Hz, 1F)。

【0282】

¹H NMR (CD₂Cl₂) 1.0 (t, J = 7.3 Hz, 12H) ; 1.5 (m, 16H) ; 2.2 (m, 8H) ; 6.3 (dm, J_{FH} = 54 Hz, 1H)。

【0283】

カルフィッシャー滴定による%水 : 0.29。

【0284】

C₂₀H₃₇F₈O₄PS についての分析的計算値 : C, 43.2 : H, 6.7 : N, 0.0。実験結果 : C, 42.0 : H, 6.9 : N, 0.1。

【0285】

イオンクロマトグラフィによって抽出可能な臭素 : 21 ppm。

【0286】

(V) ヨウ化1, 3 - ジオクチルイミダゾリウム [doim] [I] の調製)

ヨウ化1, 3 - ジオクチルイミダゾリウム [o o i m] [I] を、(非特許文献18) に記載のとおり調製した。

【0287】

イミダゾール (2.72 g ; 0.04 mmol) および臭化オクチル (3.1 g ; 0.016 mmol) を、55 mL の酢酸エチル中に溶解した。混合物を窒素雰囲気下に還流した。初期においては、溶液は清透および無色であったが、しかしながらおよそ1時間の還流で、混合物は黄褐色に曇った。混合物を、一晚還流させた。次いで、混合物を室温 (RT) に冷却したところ、白色の沈殿物が形成された。混合物を水 (2 x : 30 mL) で抽出した。溶剤を硫酸マグネシウムで乾燥させた後、溶剤を真空を用いて除去し、黄褐色の油を得た。

【0288】

油状の残渣に、60 mL のトルエン、続いて1 - ヨードオクタン (4.8 g ; 0.02) を添加した。混合物を窒素雰囲気下で一晩還流して、暗い黄色の混合物をもたらした。黄色の油を、分離漏斗をトルエン (2 x : 20 mL) ですすいで回収し、真空下で乾燥させた。

【0289】

10

20

30

40

50

((W) ヨウ化 1 - メチル - 3 - オクチルイミダゾリウム [o m i m] [I] の調製)

ヨウ化 1 - メチル - 3 - オクチルイミダゾリウム [o m i m] [I] を、(非特許文献 1 8) に記載のとおり調製した。

【 0 2 9 0 】

1 - メチルイミダゾール (1 . 6 5 g ; 0 . 0 2 m m o l) および 1 - ヨードオクタン (5 . 3 1 g ; 0 . 0 2 2 m m o l) を、3 0 m L のトルエン中に溶解した。反応を還流し、これで、混合物は直ぐに黄色に変色すると共に、曇った。混合物を一晩還流し、その間に、黄色っぽい油状の沈殿物が形成された。黄色っぽい油を回収すると共に、真空下で乾燥させた。

10

【 0 2 9 1 】

以下の命名および略語が用いられている：

$a_i = i$ 番目の種の一般的な R K E O S パラメータ ($m^6 \cdot MPa \cdot mol^{-2}$)

$b_i = i$ 番目の種の一般的な R K E O S パラメータ ($m^3 \cdot mol^{-1}$)

$C =$ 濃度 ($mol \cdot m^{-3}$)

$C_b =$ 浮力 (N)

$C_f =$ 補正因数 (k g)

【 0 2 9 2 】

【 数 1 3 】

C_{pi}^0

20

【 0 2 9 3 】

$= i$ 番目の種の理想気体熱容量 ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

$C_0 =$ 初期濃度 ($mol \cdot m^{-3}$)

$C_s =$ 飽和濃度 ($mol \cdot m^{-3}$)

$\langle C \rangle =$ 空間平均濃度 ($mol \cdot m^{-3}$)

$COP =$ 性能の係数

$D =$ 拡散定数 ($m^2 \cdot s^{-1}$)

$g =$ 重力加速度 ($9.80665 m \cdot s^{-2}$)

30

$f =$ 質量流量比

$f(T) =$ バイナリー相互作用パラメータ $l + \frac{i_j}{T}$ の温度依存項

$H_i =$ 地点 i でのエンタルピー ($J \cdot kg^{-1}$)

$k_{ij}, k_{ji}, l_{ij}, l_{ji} =$ バイナリー相互作用パラメータ

$L =$ 長さ (m)

$m_a =$ 吸収された質量 (k g)

$m_i =$ 天秤のサンプル側の i 番目の種の質量 (k g)

$m_j =$ 天秤の分銅側の j 番目の種の質量 (k g)

$m_{ij} =$ バイナリー相互作用パラメータ

$m_s =$ 溶液の質量流量 ($kg \cdot sec^{-1}$)

40

$m_r =$ 冷媒の質量流量 ($kg \cdot sec^{-1}$)

$m_{IL} =$ イオン性液体サンプルの質量 (k g)

$MW_i = i$ 番目の種の分子量 ($kg \cdot mol^{-1}$)

$N = n$ 番目のコンポーネント

$P =$ 圧力 (MP a)

$P_{ci} = i$ 番目の種の臨界圧 (MP a)

$P_0 =$ 初期圧力 (MP a)

$Q_i =$ 熱 (kW)

$R =$ 気体定数 ($8.31434 m^3 \cdot Pa \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

$t =$ 時間 (s)

50

$T_{c\ i} = i$ 番目の種の臨界温度 (K)
 $T_i = i$ 番目の種の温度 (K)
 $T_j = j$ 番目の種の温度 (K)
 $T_s =$ サンプルの温度 (K)
 $V_i = i$ 番目の種の体積 (m^3)
 $V_{IL} =$ イオン性液体の体積 (m^3)
 $V_m =$ 液体サンプル体積 (m^3)
【 0 2 9 4 】
【 数 1 4 】

$\tilde{V}_g =$ ガスのモル体積 ($m^3 \cdot mol^{-1}$)

10

$\tilde{V}_i = i$ 番目の種のモル体積 ($m^3 \cdot mol^{-1}$)

$\tilde{V}_{IL} =$ イオン性液体のモル体積 ($m^3 \cdot mol^{-1}$)

$\tilde{V}_m =$ 混合物のモル体積 ($m^3 \cdot mol^{-1}$)

$\tilde{V}_0 =$ 初期モル体積 ($m^3 \cdot mol^{-1}$)

$\Delta \tilde{V} =$ モル体積変化 ($m^3 \cdot mol^{-1}$)

20

【 0 2 9 5 】

$W_i =$ 仕事 (k W)
 $x_i = i$ 番目の種のモル分率
 $z =$ 深さ (m)
 $=$ E O S 温度依存関係パラメータ
 $k =$ 温度依存関係パラメータの係数
 $n =$ 固有値 (m^{-1})
 $g =$ ガスの密度 ($kg \cdot m^{-3}$)
 $i =$ 天秤のサンプル側の i 番目のコンポーネントの密度 ($kg \cdot m^{-3}$)
 $j =$ 天秤の分銅側の j 番目のコンポーネントの密度 ($kg \cdot m^{-3}$)
 $a_{ir} =$ 空気の密度 ($kg \cdot m^{-3}$)
 $s =$ サンプルの密度 ($kg \cdot m^{-3}$)
 $=$ 熱比、入力電力で除された出力電力
 $i_j =$ 温度依存関係用語 $f(T)$ についてのバイナリー相互作用パラメータ (K)

30

【 0 2 9 6 】

(単位)

P a パスカル
 M P a メガパスカル
 m o l モル
 m メートル
 c m センチメートル
 k W キロワット
 K ケルビン
 N ニュートン
 J ジュール
 k J キロジュール
 k g キログラム
 m g ミリグラム

40

50

μg マイクログラム
 T 温度
 P 圧力
 mbar ミリバール
 min 分
 摂氏温度
 sec 秒

【0297】

ガス溶解度および拡散係数計測を、重量微量天秤（英国ウォーリントン（Warrington, UK）のハイデンアイソケマ（Hidden Isochema Ltd）、IGA003）を用いて行った。IGA設計は、重量変化、圧力および温度の正確なコンピュータ制御および計測を統合して、完全な自動および再現可能なガス吸収・脱離等温線および等圧線の測定を可能とする。微量天秤は、図13に示されているとおり、および実施例16、表20に記載のとおりサンプルおよび分銅コンポーネントをステンレス鋼圧力容器中に有する電子天秤からなる。天秤は、0～100mgの重量範囲を0.1 μg の感度限界で有する。20.0バールおよび100 での作動が可能である、強化圧力ステンレス鋼（SS316LN）反応器が設けられている。およそ60mgのイオン性液体サンプルをサンプルコンテナに添加し、反応器をシールした。サンプルを乾燥させると共に、まず、ダイヤフラム・ポンプ（ファイファー（Feiffner）、モデルMVP055-3、独国アッスラー（Asslar, Germany））でサンプルを粗真空に引き、次いで、ターボポンプ（ファイファー（Feiffner）、モデルTSH-071）で反応器を 10^{-8} バールに完全に排気することによって、脱気した。深真空（deep vacuum）下にある間に、遠隔制御された定温浴に接続された外部水ジャケット（フーバーミニスタット（Huber Ministat）、モデルcc-S3、独国オフエンバーグ（Offenburg, Germany））で、サンプルを75 に10時間加熱した。体積での30パーセントエチレングリコールおよび70パーセント水混合物を、5～90 の温度範囲で再循環流体として用いた。サンプル質量は、残存水およびガスが除去されるに伴って徐々に減少した。一旦質量が少なくとも60分間安定したら、サンプル乾燥質量を記録した。テストした種々のイオン性液体についてのパーセント重量損失は1～3%の範囲であった。

【0298】

IGA003は、動的小および静的モードの両方で作動することができる。動的モード作動は、サンプルを通過するガスの連続流（最大500 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ）を提供し、排気弁が設定点圧力を制御する。静的モード作動は、天秤の頂部にサンプルから離間するようガスを導入し、吸気および排気弁の両方が設定点圧力を制御する。すべての吸収計測を静的モードで実施した。サンプル温度を、タイプK熱電対で ± 0.1 の精度で計測した。熱電対は、反応器中においてサンプルコンテナに隣接させて配置させた。水ジャケットが、設定点温度を、自動的に、 ± 0.1 の典型的な管理精度内に維持した。4つの等温線（10、25、50、および75 度）を10 から開始して計測した。一旦所望の温度が達成されて安定したら、吸気および排気弁が自動的に開閉されて、圧力が第1の設定点に調節される。 10^{-9} ～ 10^{-1} バールの圧力は、キャパシタンスマノメータ（ファイファー（Feiffner）、モデルPKR251）を用いて計測し、および 10^{-1} ～20.0バールの圧力はピエゾ抵抗ひずみゲージ（ディラック（Druck）、モデルPDCR4010、コネチカット州ニューフェアフィールド（New Fairfield, CT））を用いて計測した。管理は反応器圧力設定点を $\pm 4\sim 8\text{mbar}$ 内に維持した。圧力ランプ速度を200 mbar min^{-1} に設定し、温度ランプ速度を1 min^{-1} に設定した。ステンレス鋼反応器の圧力上限は20.0バールであり、10バール以下（すなわち、0.1、0.5、1、4、7、10バール）の数々の等圧線を計測した。気体・液体平衡について十分な時間を保障するために、イオン性液体サンプルを設定点で、最短でも3時間維持し、最大で8時間とした。

【 0 2 9 9 】

I G A方法は、圧力および温度変化に続く緩和挙動を利用して、時間依存吸収および漸近的消費を同時に評価する。リアルタイムプロセッサを用いて、各等温線についての終点を測定した。リアルタイム分析についての終点として用いた緩和割合は、99パーセントであった。リアルタイム分析についての最低重量変化は、1 μgに設定し、得られたデータからのモデルの許容可能な平均偏差が7 μgに設定し、および重量取得についての目標間隔は1 μgの典型値で設定した。等温線中の温度変化は、0.1 分⁻¹未満に維持した。

【 0 3 0 0 】

I G A 0 0 3の安全機構は、反応器についての圧力リリーフ弁および過温制御を含む。工場に配置されるリリーフ弁は、本願特許出願人ガイドラインリリーフ弁（サークルシール（Circle-Seal）、設定点圧力24.5バール；デラウェア州ウィルミントン（Wilmington, Delaware）の本願特許出願人）で置き換えた。微量天秤システムを過圧からさらに保護するために、追加的なリリーフ弁を、慣習的なガスマニホールドおよび各ガスシリンダーに設け、これらのリリーフ弁は、圧力が25バールを超えたら開放されるよう設定した。I G A 0 0 3に標準装備される反応器過温連動は、温度が100 を超えたら水浴の電源を切るよう設定した。いくつかのテストしたガスは引火性（すなわちHFC-32、HFC-143a、およびHFC-152a）であるという事実により、I G A 0 0 3は火災の可能性を最低限とする窒素でパージしたカスタムステンレス鋼キャビネット中に配備した。

【 0 3 0 1 】

熱重量計測値は、（非特許文献19）に記載のとおり、高圧で導入される多数の重力平衡力について補正した。これらとしては以下が挙げられる。

- （1）圧力および温度における変化による浮力変化。
- （2）気体の流れによって形成される空力的流体抵抗。
- （3）温度および圧力の変化による天秤感度変化。
- （4）膨張によるサンプルの体積変化。

【 0 3 0 2 】

既述の重力平衡力は、度々、サンプルにおける全重量変化と同程度（0.1～5mg）のものであり、正確に考慮されなければ不正確な結果をもたらすことができる。少量および度々制限されたサンプル量における0.01重量%の精度での質量変化を識別するためには、約5～10 μgまでサンプル重量を知っている必要がある。

【 0 3 0 3 】

浮力補正はアルキメデスの原理に従う：置き換えられた流体の質量に均等である物体に作用される上向きの力がある。浮力による上向きの力（ C_b ）は式27を用いて算出され、ここで、置き換えられたガスの質量は、浸漬された物体の体積（ V_i ）と、所与の（ T, P ）および重力加速度（ g ）でのガスの密度（ ρ_g ）との積と均等である。物体の体積が一定に維持されれば、 V_i は、物体の質量（ m_i ）および密度（ ρ_i ）を知ることにより算出することができる。

【 0 3 0 4 】

【 数 1 5 】

$$C_b = \text{Buoyancy} = gV_i\rho_g(T,P) = g\frac{m_i}{\rho_i}\rho_g(T,P)$$

(27)

【 0 3 0 5 】

ハイデンイソケマ（Hidden Isochema）I G Aソフトウェアに提供されたガス密度を用いる代わりに、各ガスについてのガス密度は、標準技術局（NIST）（非

特許文献 3) によって開発されたコンピュータプログラム (REFPROP v. 7) を用いて算出した。

【0306】

IGA003 システムを用いる浮力補正は、サンプルを計量するために多数の追加の物体を含む。表 20 は、重量、材料、密度、および温度と共に各重要なコンポーネントのリストを提供する。図 13 におけるコンポーネント配置は、式 28 によって示される質量バランスをもたらす。この表記は、すべてのコンポーネントの総和ならびに吸収されたガス質量 (m_a) および T 、 P に対する天秤感度を考慮した補正因数 (C_f) の寄与を考慮している。コンポーネントは初期に空気中において計量したため、周囲温度および圧力での空気の密度 (ρ_{air}) を ρ_i および ρ_j から減じた。

10

【0307】

【数 16】

$$\sum_{i=1} m_i - \sum_{j=1} m_j - \sum_{i=1} \frac{m_i}{\rho_i} \rho_g(T_i, P) + \sum_{j=1} \frac{m_j}{\rho_j} \rho_g(T_j, P) + m_{IL} + m_a - \frac{m_{IL}}{\rho_s(T_s)} \rho_g(T_s, P) - \frac{m_a}{\rho_a(T_s)} \rho_g(T_s, P) - C_f(T_s, P) = \text{読取值}$$

(28)

20

【0308】

式 28 における最大の寄与は、典型的には、サンプルコンテナ、サンプル、および分銅のものであり、表 20 における他の参照した物体の寄与は、それらの大きな密度 (式 28 における分母) のため少ない。イオン性液体の物理的密度は、 $\pm 0.001 \text{ g cm}^{-3}$ の精度を有するマイクロメリティックスアキュピック (Micromeritics Accupyc) 1330 ヘルウムピクノメータ (ジョージア州ノークロスのマイクロメリティックスインスツルメント (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA)) を用いて計測した。初期において、各サンプルの体積 (V_{IL}) は、その比重密度 (ρ_s) および乾燥質量サンプル重量 (m_s) から算出するが、浮力効果をより正確に測定するために、ガス吸収による体積膨張

30

【0309】

【数 17】

$$(\Delta \tilde{V} / \tilde{V}_0)$$

【0310】

を、以下に記載のとおり後に考慮した。

【0311】

システムは、気体流によるいかなる空力的流体抵抗も基本的に排除される静的モードで作動させた。電子天秤は、ビームアームおよび内部電子部における温度および圧力変動に敏感である。この影響を最低限とするために、天秤電子部は、バンドヒータで 45 ± 0.1 の温度に外部的に加熱されている。さらに、表 20 に提供されるコンポーネント温度は、サンプル (T_s) について計測され、他のすべては推測値である。従って、補正因数 (C_f) は、サンプル無しで浮力効果を計測すると共に、天秤の風袋についての最小二乗適合を算出することにより、 T 、 P の関数として測定した。補正因数はおよそ $0.1 \sim 0.3 \text{ mg}$ であり、予期されるとおり、温度の低下および圧力の上昇に伴って大きくなった。

40

【0312】

初期において、イオン性液体サンプル体積は一定であるとみなされ、モル分率溶解度を

50

サンプル膨張による浮力効果を考慮せずに算出した。液体体積変化による適切な浮力補正するために、モル体積についての単純なモル分率平均

【 0 3 1 3 】

【 数 1 8 】

$$\tilde{V}_m$$

【 0 3 1 4 】

を用いた。

【 0 3 1 5 】

【 数 1 9 】

10

$$\tilde{V}_m(T, P) = \tilde{V}_{IL}(1-x) + \tilde{V}_g x,$$

(29)

式中 $\tilde{V}_i = MW_i / \rho_i$ および x は溶液中のガスのモル分率を表す

$$V_m(T, P) = \tilde{V}_m(T, P) \left[\left(\frac{m_{IL}}{MW_{IL}} \right) + \left(\frac{m_g}{MW_g} \right) \right]$$

20

(30)

$$\frac{m_s}{\rho_s(T_s)} \rho_g(T_s, P) + \frac{m_a}{\rho_a(T_s)} \rho_g(T_s, P) = V_m(T, P) \rho_g(T, P)$$

(31)

【 0 3 1 6 】

30

最初の概算として、式 2 9 および 3 0 を用いて液体サンプル体積 V_m の、計測された T 、 P 条件での変化を推定した。サンプル膨張に関連する浮力変化を考慮するために、式 3 1 を式 2 8 に代入することができる。

【 0 3 1 7 】

均衡溶解度に加えて、時間依存吸収データもまた、 T 、 P 設定点の各々についてハイデン (H i d e n) 重量微量天秤を用いて得た。液体に溶解するガスの時間依存挙動を理解するために、単純化した質量拡散プロセスに基づく数学的モデルを適用した。イオン性液体で一定の液体レベル高さ (L) に充填された平底サンプルコンテナを想定する。高さは、サンプルコンテナの円柱形の寸法幾何学的形状、排気および加熱後の乾燥サンプル重量、ならびに適切な温度でのイオン性液体密度を知ることにより測定される。排気後、所与の温度、ガスがパイレックス (登録商標) サンプルコンテナ中に、定圧で導入される。少量のガスがイオン性液体中に溶解し始めることとなり、十分な時間の後、これは、ガスのイオン性液体中への所与の T および P での溶解度限界である熱力学的平衡に達することとなる。この時間との過渡的挙動が、前述のシフレット (S h i f l e t t) M B およびヨコゼキ (Y o k o z e k i) A ; および (非特許文献 2 0) に記載されているとおりモデルされる。

40

【 0 3 1 8 】

液体へ溶解するガスのプロセスは、混合熱の発生の可能性、局所的温度差によるその後の液体対流、ならびに密度差による自然対流、および液体の熱物理特性の変化の可能性のために高度に複雑な現象であり得る。以下の仮定を、ガス溶解のためにした (前述のシフ

50

レット (Shiflett), MB、およびヨコゼキ (Yokozeki), A; および (非特許文献 21)):

- (1) ガスは 1 次元的 (垂直) 拡散プロセスを介して溶解し、液体中に対流はない。
- (2) ガスおよび液体相の間の薄い境界層が存在し、飽和濃度 (C_s) 熱力学的平衡が瞬間的に確立され、ここで、濃度は、所与の温度および圧力において常に一定である。
- (3) 温度および圧力は一定に維持される。
- (4) ガスが溶解した液体は高度に希釈された溶液であり、従って、溶液の関連する熱物性特性は変化しない。

【0319】

次いで、プロセスは、局所的濃度差による 1 次元的質量拡散によって説明される。支配的な微分方程式は:

【0320】

【数 20】

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

(32)

20

【0321】

初期条件: $t = 0$ および $0 < z < L$ のとき $C = C_0$

(33)

境界条件: $t > 0$ および $z = 0$ のとき $C = C_s$

(34)

【0322】

【数 21】

$$z = L \text{ において } \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

(35)

30

【0323】

であり、式中、 C は時間 t および垂直位置 z の関数としてのイオン性液体中の溶解物質の濃度であり、ここで L は、コンテナ中におけるイオン性液体の深さであり、および $z = 0$ は、蒸気 - 液体境界に相当する。 C_0 は溶解ガスの初期均質濃度であり、 $t > 0$ ではゼロ (初期)、または小さい有限量である。 D は、一定であると仮定される拡散係数である。

【0324】

式 32 は、初期および境界条件式 33 ~ 35 について、分離可変要素またはラプラス変換などの標準的な方法によって分析的に解くことができ、以下が得られる。

【0325】

40

【数 2 2】

$$C = C_s \left[1 - 2 \left(1 - \frac{C_0}{C_s} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-\lambda_n^2 D t) \sin \lambda_n z}{L \lambda_n} \right],$$

(36)

$$\text{式中 } \lambda_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{L}.$$

【0 3 2 6】

10

特定の時間での実験的に観察された量は、イオン性液体中の溶解したガスの合計濃度（または質量）であり、 z における濃度プロファイルではない。所与の時間でのこの空間平均濃度 $\langle C \rangle$ は、式 3 7 から算出することができる。

【0 3 2 7】

【数 2 3】

$$\langle C \rangle = \int_0^L C dz / L$$

(37)

20

$$\langle C \rangle = C_s \left[1 - 2 \left(1 - \frac{C_0}{C_s} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp(-\lambda_n^2 D t)}{L^2 \lambda_n^2} \right]$$

(38)

【0 3 2 8】

式 3 8 は無限総和を含むが、実際の適用においては、初期の短時間を除き最初の数項のみで十分である。この研究において、 $\langle C \rangle$ における総和に対する数的な寄与が 10^{-1} 未満になった場合、総和は 10 項後に終結させた。実験データをこの式で分析することにより、 C_0 が既知である場合、所与の T および P での飽和濃度 (C_s) および拡散定数 (D) を得た。

30

【0 3 2 9】

実施例 3 ~ 7 および図 5 ~ 9 は、一つのイオン性液体 [bmim][PF₆] における、数々のヒドロフルオロカーボン (HFC - 32、HFC - 125、HFC - 134a、HFC - 143a、および HFC - 152a) についての、10、25、50、および 75 °C での溶解度および拡散係数結果を示す。HFC - 32 および [bmim][PF₆] からなる組成物を、約 0.3 ~ 約 81.2 モルパーセントの HFC - 32 から約 10 ~ 約 75 °C の温度範囲にわたって、約 0.1 ~ 10 バールの圧力で調製した。HFC - 125 および [bmim][PF₆] からなる組成物を、約 0.1 ~ 約 65.1 モルパーセントの HFC - 125 から約 10 ~ 約 75 °C の温度範囲にわたって、約 0.1 ~ 10 バールの圧力で調製した。HFC - 134a および [bmim][PF₆] からなる組成物を、約 0.1 ~ 約 72.1 モルパーセントの HFC - 134a から約 10 ~ 約 75 °C の温度範囲にわたって、約 0.1 ~ 3.5 バールの圧力で調製した。HFC - 143a および [bmim][PF₆] からなる組成物を、約 0.1 ~ 約 23.5 モルパーセントの HFC - 143a から約 10 ~ 約 75 °C の温度範囲にわたって、約 0.1 ~ 10 バールの圧力で調製した。HFC - 152a および [bmim][PF₆] からなる組成物を、約 0.5 ~ 約 79.7 モルパーセントの HFC - 152a から約 10 ~ 約 75 °C の温度範囲にわたって、約 0.1 ~ 4.5 バールの圧力で調製した。

40

【0 3 3 0】

50

実施例 8 ~ 14 および図 10 および 11 は、数々の追加のイオン性液体（ $[bmim][PF_6]$ 、 $[bmim][BF_4]$ 、 $[dmpim][tTFMSメチド]$ 、 $[omim][I]$ 、 $[doim][I]$ 、 $[emim][bPFESイミド]$ 、 $[dmpim][bTFMSイミド]$ 、および $[pmpy][bTFMSイミド]$ ）における、HFC-32 についての溶解度および拡散係数結果を示す。HFC-32 および $[bmim][BF_4]$ からなる組成物を、約 0.1 ~ 約 76.5 モルパーセントの HFC-32 から約 10 ~ 約 75 の温度範囲にわたって、約 0.1 ~ 10 バールの圧力で調製した。HFC-32 および $[dmpim][tTFMSメチド]$ からなる組成物を、約 0.4 ~ 約 80.2 モルパーセントの HFC-32 から約 10 ~ 約 75 の温度範囲にわたって、約 0.1 ~ 10 バールの圧力で調製した。HFC-32 および $[omim][I]$ からなる組成物を、約 0.4 ~ 約 41.6 モルパーセントの HFC-32 から、約 25 の温度および約 0.1 ~ 10 バールの圧力で調製した。HFC-32 および $[doim][I]$ からなる組成物を、約 0.7 ~ 約 46.8 モルパーセントの HFC-32 から、約 25 の温度および約 0.1 ~ 10 バールの圧力で調製した。HFC-32 および $[emim][bPFESイミド]$ からなる組成物を、約 1.0 ~ 約 66.6 モルパーセントの HFC-32 から、約 25 の温度および約 0.1 ~ 10 バールの圧力で調製した。HFC-32 および $[dmpim][tTFMSイミド]$ からなる組成物を、約 0.8 ~ 約 64.5 モルパーセントの HFC-32 から、約 25 の温度および約 0.1 ~ 10 バールの圧力で調製した。HFC-32 および $[pmpy][bTFMSイミド]$ からなる組成物を、約 1.0 ~ 約 63.9 モルパーセントの HFC-32 から、約 25 の温度および約 0.1 ~ 10

10

20

【0331】

図 12 は、10 での、システム HFC-32、HFC-152a、HFC-134a、HFC-125、および HFC-143a + $[bmim][PF_6]$ の実測等温溶解度データ（モル分率で）を、比（ P/P_0 ）で示される 10 でのガス飽和圧（ P_0 ）によって除された絶対圧の関数で示す。HFC-32、HFC-125、HFC-134a、HFC-143a、および HFC-152a についての、10 での飽和圧は、それぞれ、 $P_0 = 11.069$ バール、 $P_0 = 3.7277$ バール、 $P_0 = 4.1461$ バール、 $P_0 = 9.0875$ 、および $P_0 = 8.3628$ バールである。ラウールの法則からの負の偏差（すなわち破線より下の曲率）は異例であり、冷媒およびイオン性液体間の強い相互作用を示す。これは、さらに、吸収サイクル作動流体にとって理想的である高溶解度に変移される。特に HFC-32 は、図 12 に示されているとおり、ラウールの法則からの負の偏差を有する。HFC-32 および $[bmim][PF_6]$ を含む組成物を、約 0.1 ~ 63 モルパーセントの HFC-32 から約 10 および約 0.1 ~ 約 0.63 の P/P_0 で調製した。ラウールの法則からの強い正の偏差（すなわち破線の上の曲率）はより典型的であり、冷媒およびイオン性液体が溶解性に劣りると共に、最終的には液体 - 液体相分離を形成し得ることを示している。HFC-152a および $[bmim][PF_6]$ を含む組成物を、約 0.1 ~ 約 80 モルパーセントの HFC-152a から約 10 および 0.1 ~ 約 0.86 の P/P_0 で調製した。HFC-134a および $[bmim][PF_6]$ を含む組成物を、約 0.1 ~ 約 72 モルパーセントの HFC-134a から約 10 および約 0.1 ~ 約 0.84 の P/P_0 で調製した。HFC-125 および $[bmim][PF_6]$ を含む組成物を、約 0.1 モル ~ 約 65 モルパーセントの HFC-125 から約 10 および約 0.1 ~ 約 0.88 の P/P_0 で調製した。HFC-143a および $[bmim][PF_6]$ を含む組成物を、約 0.1 ~ 約 25 モルパーセントから約 10 および約 0.1 ~ 約 0.90 の P/P_0 で調製した。

30

40

【0332】

（実施例 1）

（吸収冷却プロセス）

【0333】

【表 2】

表 2. 純粋な冷媒および吸収剤の EOS 定数

化合物	モル質量	$T_c(K)$	P_c (kPa)	β_0	β_1	β_2	β_3
R-32	52.02	351.26	5782	1.0019	0.48333	-0.07538	0.00673
R-125	120.22	339.19	3637	1.0001	0.47736	-0.01977	-0.0177
R-134a	102.03	374.21	4059	1.0025	0.50532	-0.04983	0
R-134	102.03	391.97	4580	1.0012	0.48291	-0.05071	0
R-143a	84.04	346.20	3759	1.0006	0.45874	-0.04846	-0.0143
R-152a	66.05	386.44	4520	1.0012	0.48495	-0.08508	0.0146
NH ₃	17.03	405.40	11333	1.0018	0.46017	-0.06158	0.00168
H ₂ O	18.02	647.10	22064	1.0024	0.54254	-0.08667	0.00525
[bmim][PF ₆]	284.18	950	2027	1	0.6571	0	0
[bmim][BF ₄]	226.02	950	2533	1	0.8362	0	0

10

20

【 0 3 3 4 】

【表 3】

表 3. 式 14 における理想気体熱容量についての係数[J・mol⁻¹・K⁻¹]

化合物	C_0	C_1	C_2	C_3
R-32	20.34	0.07534	1.872×10^{-5}	-3.116×10^{-8}
R-125	16.58	0.33983	-2.873×10^{-4}	8.870×10^{-8}
R-134a	12.89	0.30500	-2.342×10^{-4}	6.852×10^{-8}
R-134	15.58	0.28475	-2.028×10^{-4}	5.395×10^{-8}
R-143a	5.740	0.31388	-2.595×10^{-4}	8.410×10^{-8}
R-152a	8.670	0.2394	-1.456×10^{-4}	3.392×10^{-8}
NH ₃	27.31	0.02383	1.707×10^{-5}	-1.185×10^{-8}
H ₂ O	32.24	1.924×10^{-3}	1.055×10^{-5}	-3.596×10^{-9}
[bmim][PF ₆]	-2.214	0.57685	-3.854×10^{-4}	9.785×10^{-8}
[bmim][BF ₄]	8.946	0.43986	-1.881×10^{-4}	1.177×10^{-8}

30

40

【 0 3 3 5 】

【表 4】

表 4. 実施例 2～7 に示される実験 PTx データから測定された冷媒-吸収剤ペアの
バイナリー相互作用パラメータ

バイナリーシステム(1)/(2)	l_{12}	l_{21}	$m_{12,21}$	$\tau_{12,21}$	β_1 (吸収剤)
R-32/[bmim][PF ₆]	-0.142	-0.0123	0	0	0.6571
R-32/[bmim][BF ₄]	-0.0474	-0.0474	0	0	0.8362
R-134a/[bmim][PF ₆]	0.0730	0.0187	0	0	0.6571
R-134/[bmim][PF ₆]	-0.0957	-0.1037	0	0	0.6571
R-152a/[bmim][PF ₆]	0.0483	0.0212	0	0	0.6571
R-125/[bmim][PF ₆]	0.1575	0.0218	0	0	0.6571
NH ₃ /H ₂ O	-0.316	-0.316	-0.0130	0	0.54254

10

【 0 3 3 6 】

【表 5】

20

表 5. 理論的吸収サイクルパフォーマンスの比較^(a)

モード 1 構成	P_{con}, P_g kPa	P_{eva}, P_a kPa	f	x_g 質量%	x_a 質量%	Q_e kW	COP
R-32/[bmim][PF ₆]	2486	1106	7.35	90.40	78.10	250.4	0.385
R-32/[bmi/m][BF ₄]	2486	1106	6.41	90.17	76.11	250.4	0.330
R-134a/[bmim][PF ₆]	1015	414	10.66	92.36	83.70	150.8	0.254
R-134/[bmim][PF ₆]	810	322	4.38	88.75	68.48	165.5	0.348
R-152a/[bmim][PF ₆]	907	373	13.27	94.07	86.98	247.7	0.300
R-125/[bmim][PF ₆]	2011	909	16.49	92.15	86.56	82.4	0.128
NH ₃ /H ₂ O	1548	615	2.54	59.5	36.1	1112	0.646
H ₂ O/LiBr	7.38	1.23	4.08	66.3	50.0	2502	0.833

30

^(a)吸収サイクル条件: $T_g/T_{con}/T_a/T_{eva}=100/40/30/10^{\circ}\text{C}$, および $m_r=1\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$

【 0 3 3 7 】

(実施例 2)

【 0 3 3 8 】

【表 6】

表 6. 理論的蒸気圧縮およびハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクルパフォーマンズの比較^(a,b)

モード 2 並列および直列構成	P_{con}, P_g kPa	P_{eva}, P_a kPa	f	x_g 質量%	x_a 質量%	Q_e kW	COP
R-32 ^(b)	2486	1106	-	-	-	250.4	7.48
R-134a ^(b)	1015	414	-	-	-	150.8	7.95
R-152a ^(b)	907	373	-	-	-	247.7	8.21
R-125 ^(b)	2011	909	-	-	-	82.4	6.66
R-32/R-125 ^(b) (50/50 重量%)	2393	1077	-	-	-	161.7	7.27
モード 3 並列構成	P_{con}, P_g kPa	P_{eva}, P_a kPa	f	x_g 質量%	x_a 質量%	Q_e kW	COP
R-32/[bmim][PF ₆] ^(a+b)	2486	1106	7.35	90.40	78.10	500.8	0.732
R-32/[bmim][BF ₄] ^(a+b)	2486	1106	6.41	90.17	76.11	500.8	0.632
R-134a/[bmim][PF ₆] ^(a+b)	1015	414	10.66	92.36	83.70	301.6	0.492
R-152a/[bmim][PF ₆] ^(a+b)	907	373	13.27	94.07	86.98	495.4	0.579
R-125/[bmim][PF ₆] ^(a+b)	2011	909	16.49	92.15	86.56	164.8	0.251
モード 3 直列構成	P_{con}, P_g kPa	P_{eva}, P_a kPa	f	x_g 質量%	x_a 質量%	Q_e kW	COP
R-32/[bmim][PF ₆] ^(b+c)	2486	1106	18.78	82.50	78.10	250.4	0.478
R-32/[bmim][BF ₄] ^(b+c)	2486	1106	15.00	81.56	76.12	250.4	0.418
R-134a/[bmim][PF ₆] ^(b+c)	1015	414	35.87	86.11	83.7	150.8	0.339
R-152a/[bmim][PF ₆] ^(b+c)	907	373	44.21	89.0	86.98	247.8	0.356
R-125/[bmim][PF ₆] ^(b+c)	2011	909	79.51	87.7	86.6	82.5	0.166

^(a)吸収サイクル条件: $T_g / T_{con} / T_a / T_{eva} = 100 / 40 / 30 / 10^\circ\text{C}$ 、および $m_r = 1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$

^(b)蒸気圧縮サイクル条件: $T_{con} / T_{eva} = 40 / 10^\circ\text{C}$ 、および $m_r = 1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$

^(c)吸収サイクル条件: $T_g / T_{con} / T_a / T_{eva} = 60 / 40 / 30 / 10^\circ\text{C}$ 、および $m_r = 1 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$

【 0 3 3 9 】

(実施例 3)

(ジフルオロメタン (H F C - 3 2) の 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸 ([b m i m] [P F ₆] 中への溶解度)

溶解度および拡散係数の検討を、10、25、50、および75 の温度で、0 ~ 10 バールの圧力範囲にわたって行い、ここで、溶解度 ($x_{m e a s .}$) は重量微量天秤を用いて計測し、拡散係数 (D) は一次拡散モデル分析を用いて算出した。初期濃度 (C_o)、最終飽和濃度 (C_s)、および算出溶解度 ($x_{c a l c .}$) がまた表に提供されている。

【 0 3 4 0 】

表 7 a、7 b、7 c および 7 d は、それぞれ、 C_o 、 C_s 、D、 $x_{c a l c}$ および $x_{m e a s}$ についての 10、25、50 および 75 の温度でのデータを提供する。

【 0 3 4 1 】

【表 7】

表 7a

T (℃)	P (バール)	C _o (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
10.0	0.0979	--	--	--	--	0.026
10.0	0.9957	0.82	2.53	1.94E-11	0.124	0.106
10.0	2.4967	3.32	7.56	1.71E-11	0.309	0.270
10.0	3.9964	8.18	12.38	3.65E-11	0.436	0.426
10.0	5.4975	14.44	18.71	6.34E-11	0.557	0.555
10.0	6.9965	22.12	27.85	7.42E-11	0.678	0.676
10.0	8.4954	--	--	--	--	0.812

10

【 0 3 4 2 】

【表 8】

表 7b

T (℃)	P (バール)	C _o (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
24.9	0.0965	--	--	--	--	0.018
25.0	0.9952	0.49	1.69	2.45E-11	0.086	0.076
25.0	2.4965	2.22	4.53	2.44E-11	0.206	0.189
25.0	3.9979	5.05	7.37	3.51E-11	0.303	0.295
24.9	5.4969	8.23	10.47	5.41E-11	0.390	0.387
24.9	6.9950	11.82	14.09	6.75E-11	0.473	0.471
25.0	8.5012	15.75	18.26	8.33E-11	0.550	0.548
24.9	9.9994	20.38	23.31	8.84E-11	0.624	0.622

20

30

【 0 3 4 3 】

【表 9】

表 7c

T (℃)	P (バール)	C _o (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
49.6	0.0992	0.00	0.12	4.76E-11	0.007	0.006
49.9	0.9954	0.33	0.92	5.28E-11	0.048	0.047
49.9	2.4963	1.43	2.31	5.29E-11	0.115	0.113
49.9	3.9949	2.84	3.72	5.98E-11	0.174	0.173
49.9	5.4966	4.41	5.22	5.99E-11	0.231	0.229
49.9	6.9965	5.81	6.72	7.69E-11	0.282	0.282
50.0	8.4959	7.37	8.32	8.54E-11	0.331	0.331
50.0	9.9959	9.78	10.05	4.04E-11	0.379	0.377

40

【 0 3 4 4 】

50

【表 10】

表 7d

T (℃)	P (バール)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
75.0	0.0988	0.00	0.06	7.12E-11	0.003	0.003
75.0	0.9968	0.30	0.56	8.19E-11	0.030	0.029
75.0	2.4950	0.96	1.38	8.14E-11	0.071	0.069
75.0	3.9944	1.74	2.19	9.82E-11	0.109	0.108
74.9	5.4983	2.60	3.03	9.70E-11	0.146	0.145
74.9	6.9966	3.42	3.89	9.58E-11	0.181	0.180
75.0	8.4958	4.28	4.77	9.56E-11	0.215	0.212
75.0	9.9989	5.12	5.62	1.18E-10	0.245	0.244

10

【0345】

(実施例4)

(ペンタフルオロエタン(HFC-125)の1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸([bmim][PF₆])中への溶解度)

20

溶解度および拡散係数の検討を、10、25、50、および75の温度で、0～10バールの圧力範囲にわたって行い、ここで、溶解度(X_{meas.})は重量微量天秤を用いて計測し、拡散係数(D)は一次拡散モデル分析を用いて算出した。初期濃度(C₀)、最終飽和濃度(C_s)、および算出溶解度(X_{calc.})がまた表に提供されている。

【0346】

表8a、8b、8cおよび8dは、それぞれ、C₀、C_s、D、X_{calc.}およびX_{meas.}についての10、25、50および75の温度でのデータを提供する。

【0347】

【表11】

30

表 8a

T (℃)	P (バール)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
9.9	0.0992	0.0	0.12	2.52E-12	0.003	0.013
10.0	0.9964	0.73	1.50	1.83E-11	0.035	0.034
10.1	1.9959	1.72	3.96	6.36E-12	0.089	0.074
10.0	2.9960	3.55	6.25	9.31E-12	0.136	0.125
10.1	3.9964	6.03	8.88	1.56E-11	0.187	0.182
9.9	4.9965	9.10	12.52	2.44E-11	0.253	0.250
10.0	5.9965	13.18	17.56	4.05E-11	0.335	0.336
9.9	6.9962	19.19	26.04	6.12E-11	0.455	0.454
10.0	7.9979	--	--	--	--	0.651

40

【0348】

【表 1 2】

表 8b

T (℃)	P (パール)	C _o (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
25.0	0.0977	--	--	--	--	0.003
25.0	0.9963	0.23	0.09	1.81E-11	0.002	0.023
25.0	1.9982	1.05	2.12	1.50E-11	0.049	0.050
24.9	2.9949	2.13	3.11	2.15E-11	0.071	0.079
25.0	3.9982	3.50	4.71	2.03E-11	0.105	0.109
25.0	4.9947	4.84	6.18	2.39E-11	0.135	0.140
25.0	5.9951	6.38	7.91	2.65E-11	0.169	0.176
25.0	7.9955	8.96	12.10	4.81E-11	0.246	0.254
24.9	9.9977	14.20	18.16	7.82E-11	0.344	0.352

10

【 0 3 4 9】

【表 1 3】

表 8c

T (℃)	P (パール)	C _o (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
49.9	0.1003	--	--	--	--	0.000
49.9	0.9963	0.18	0.55	4.29E-11	0.013	0.013
49.9	1.9983	0.73	1.17	4.59E-11	0.027	0.027
50.0	2.9996	1.34	1.78	5.19E-11	0.041	0.041
49.9	3.9969	1.96	2.44	4.75E-11	0.056	0.056
50.0	4.9993	2.60	3.10	5.38E-11	0.070	0.070
49.9	5.9961	3.29	3.80	5.14E-11	0.086	0.085
49.9	7.9970	4.38	5.25	5.55E-11	0.116	0.116
49.9	9.9958	5.85	6.82	5.87E-11	0.148	0.148

30

【 0 3 5 0】

【表 1 4】

表 8d

T (℃)	P (バール)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
75.0	0.1021	--	--	--	--	0.001
74.9	0.9965	0.07	0.28	7.49E-11	0.007	0.007
75.0	1.9961	0.36	0.60	9.46E-11	0.014	0.016
75.1	2.9967	0.70	0.93	7.04E-11	0.022	0.025
75.0	3.9971	1.04	1.27	7.96E-11	0.030	0.033
75.0	4.9983	1.36	1.61	9.86E-11	0.037	0.042
75.0	5.9980	1.75	1.97	7.12E-11	0.045	0.052
75.1	7.9997	2.26	2.65	1.14E-10	0.061	0.068
75.0	9.9959	3.00	3.33	8.89E-11	0.075	0.085

10

【 0 3 5 1】

(実施例 5)

(1 , 1 , 1 - 2 - テトラフルオロエタン (H F C - 1 3 4 a) の 1 - ブチル - 3 -
メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸 ([b m i m] [P F ₆] 中への溶解度)

20

溶解度および拡散係数の検討を、10、25、50、および75 の温度で、0 ~ 3 .
5 バールの圧力範囲にわたって行い、ここで、溶解度 (X _{m e a s .}) は重量微量天秤を
用いて計測し、拡散係数 (D) は一次拡散モデル分析を用いて算出した。初期濃度 (C ₀)
)、最終飽和濃度 (C _s)、および算出溶解度 (X _{c a l c .}) がまた表に提供されている。

【 0 3 5 2】

表 9 a、9 b、9 c および 9 d は、それぞれ、C ₀、C _s、D、X _{c a l c} および X _m
e a s についての 10、25、50 および 75 の温度でのデータを提供する。

【 0 3 5 3】

30

【表 1 5】

表 9a

T (℃)	P (バール)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D _{eff.} (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
9.8	0.0999	0.0	0.23	4.21E-12	0.006	0.003
10.0	0.4981	0.35	2.20	6.46E-12	0.059	0.050
9.9	0.9986	2.25	5.73	5.78E-12	0.145	0.126
9.9	1.4981	5.40	9.15	1.01E-11	0.219	0.212
9.9	2.0024	9.50	13.64	1.48E-11	0.306	0.303
9.9	2.4907	14.39	19.36	2.67E-11	0.401	0.402
9.9	2.9974	20.96	27.51	5.33E-11	0.514	0.516
9.9	3.4900	--	--	--	--	0.721

40

【 0 3 5 4】

【表 1 6】

表 9b

T (℃)	P (バール)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D _{eff.} (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
25.0	0.1002	--	--	--	--	0.011
24.9	0.4981	0.57	1.52	1.89E-11	0.041	0.042
25.0	0.9972	1.82	3.26	1.71E-11	0.086	0.085
25.0	1.4987	3.60	5.09	2.00E-11	0.130	0.130
25.0	1.9930	5.43	7.09	2.27E-11	0.175	0.175
24.9	2.4996	7.53	9.31	2.59E-11	0.222	0.222
25.0	2.9952	9.78	11.82	2.82E-11	0.272	0.273
24.9	3.5000	12.51	14.62	3.99E-11	0.323	0.323

10

【 0 3 5 5 】

【表 1 7】

表 9c

T (℃)	P (バール)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
49.9	0.0992	0.07	0.13	2.44E-11	0.004	0.004
50.0	0.4984	0.25	0.75	4.39E-11	0.021	0.021
49.9	0.9971	1.00	1.57	3.94E-11	0.043	0.043
49.9	1.4989	1.79	2.42	4.48E-11	0.064	0.065
50.0	1.9895	2.65	3.28	4.38E-11	0.086	0.086
50.0	2.4900	3.75	4.23	2.33E-11	0.110	0.108
50.0	2.9897	4.43	5.10	4.90E-11	0.130	0.130
50.0	3.4933	5.39	6.06	5.00E-11	0.152	0.152

20

30

【 0 3 5 6 】

【表 1 8】

表 9d

T (℃)	P (バール)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
75.0	0.0970	0.00	0.03	6.45E-11	0.001	0.001
74.9	0.4984	0.09	0.32	7.49E-11	0.009	0.009
74.9	0.9934	0.51	0.79	7.93E-11	0.022	0.022
74.9	1.5010	0.98	1.27	7.78E-11	0.035	0.035
75.0	1.9983	1.44	1.73	8.37E-11	0.047	0.046
75.0	2.5014	1.89	2.21	8.37E-11	0.059	0.059
75.0	3.0022	2.39	2.71	8.26E-11	0.072	0.072
75.0	3.4897	2.95	3.21	5.53E-11	0.085	0.084

40

50

【 0 3 5 7 】

(実施例 6)

(1 , 1 , 1 - トリフルオロエタン (H F C - 1 4 3 a) の 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸 ([b m i m] [P F ₆] 中への溶解度)

溶解度および拡散係数の検討を、10、25、50、および75 の温度で、0 ~ 7 . 5 バールの圧力範囲にわたって行い、ここで、溶解度 ($X_{meas.}$) は重量微量天秤を用いて計測し、拡散係数 (D) は一次拡散モデル分析を用いて算出した。初期濃度 (C_o) 、最終飽和濃度 (C_s) 、および算出溶解度 ($X_{calc.}$) がまた表に提供されている。

【 0 3 5 8 】

表 1 0 a 、 1 0 b 、 1 0 c および 1 0 d は、それぞれ、 C_o 、 C_s 、 D 、 $X_{calc.}$ および $X_{meas.}$ についての 10、25、50 および 75 の温度でのデータを提供する。

【 0 3 5 9 】

【 表 1 9 】

表 10a

T (℃)	P (バール)	C_o (質量%)	C_s (質量%)	D (m ² /秒)	$X_{calc.}$ (モル分率)	$X_{meas.}$ (モル分率)
11.7	0.0956	0.03	0.10	8.10E-12	0.003	0.003
12.0	0.9970	0.22	0.92	8.51E-12	0.031	0.029
11.9	1.9830	0.99	1.93	8.11E-12	0.064	0.060
12.0	2.9740	1.95	2.39	3.21E-12	0.078	0.093
12.3	3.9808	3.06	4.03	1.04E-11	0.127	0.124
12.0	4.9975	4.16	5.23	1.10E-11	0.161	0.156
12.0	5.9821	5.30	6.42	1.44E-11	0.192	0.188
12.2	6.9975	6.54	7.63	1.94E-11	0.223	0.219
12.2	7.4832	7.80	8.31	2.03E-11	0.239	0.235

【 0 3 6 0 】

【 表 2 0 】

表 10b

T (℃)	P (バール)	C_o (質量%)	C_s (質量%)	D (m ² /秒)	$X_{calc.}$ (モル分率)	$X_{meas.}$ (モル分率)
25.0	0.0951	0.00	0.01	1.53E-11	0.001	0.004
24.9	0.9970	0.24	0.69	2.05E-11	0.023	0.023
24.9	2.0054	0.84	1.33	2.56E-11	0.045	0.042
24.9	2.9895	1.40	2.10	1.83E-11	0.069	0.068
24.9	4.0147	2.26	2.89	1.77E-11	0.093	0.090
24.9	4.9886	2.95	3.60	2.24E-11	0.114	0.112
24.9	5.9855	3.71	4.33	2.73E-11	0.136	0.134
24.9	7.0019	4.47	5.12	2.83E-11	0.157	0.155
24.9	7.5011	5.14	5.53	3.61E-11	0.169	0.165

【 0 3 6 1 】

【表 2 1】

表 10c

T (℃)	P (バール)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
49.9	0.1050	--	--	--	--	0.001
49.9	1.0023	0.16	0.40	4.47E-11	0.014	0.013
50.1	2.0045	0.61	0.84	3.41E-11	0.028	0.027
50.0	3.0002	1.03	1.26	2.90E-11	0.042	0.040
50.0	4.0021	1.39	1.65	5.08E-11	0.055	0.054
50.0	5.0046	1.81	2.08	4.10E-11	0.069	0.067
50.0	6.0039	2.29	2.50	3.75E-11	0.082	0.079
50.0	7.0029	2.63	2.90	5.57E-11	0.094	0.092
50.0	10.0030	3.56	4.16	5.51E-11	0.131	0.127

10

【 0 3 6 2 】

【表 2 2】

表 10d

T (℃)	P (バール)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
75.0	0.0995	--	--	--	--	0.001
74.9	1.0005	0.18	0.26	7.38E-11	0.009	0.009
74.8	1.9960	0.38	0.54	1.04E-10	0.018	0.018
74.9	3.0001	0.67	0.81	1.07E-10	0.028	0.027
74.9	4.0015	0.91	1.08	1.32E-10	0.037	0.036
74.9	5.0027	1.18	1.36	1.20E-10	0.045	0.044
75.0	5.9979	1.44	1.63	1.40E-10	0.054	0.053
75.0	7.0026	1.92	1.94	3.79E-09	0.064	0.061
74.9	10.0035	2.65	2.76	1.90E-09	0.089	0.083

20

30

【 0 3 6 3 】

(実施例 7)

(1 , 1 - ジフルオロエタン (H F C - 1 5 2 a) の 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオリン酸 ([b m i m] [P F ₆] 中への溶解度)

溶解度および拡散係数の検討を、10、25、50、および75 の温度で、0 ~ 4 . 5 バールの圧力範囲にわたって行い、ここで、溶解度 (X _{m e a s .}) は重量微量天秤を用いて計測し、拡散係数 (D) は一次拡散モデル分析を用いて算出した。初期濃度 (C ₀)、最終飽和濃度 (C _s)、および算出溶解度 (X _{c a l c .}) がまた表に提供されている。

40

【 0 3 6 4 】

表 9 a、9 b、9 c および 9 d は、それぞれ、C₀、C_s、D、X_{c a l c} および X_{m e a s} についての 10、25、50 および 75 の温度でのデータを提供する。

【 0 3 6 5 】

【表 2 3】

表 11a

T (℃)	P (バール)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
10.0	0.0973	--	--	--	--	0.021
10.0	0.4994	1.23	2.90	1.14E-11	0.114	0.103
10.0	0.9933	3.58	6.11	1.56E-11	0.219	0.210
10.0	1.4985	6.91	9.60	3.09E-11	0.314	0.301
9.9	2.0011	10.40	14.00	3.60E-11	0.412	0.407
9.9	2.4952	15.52	20.42	6.44E-11	0.525	0.521
9.9	3.1963	--	--	--	--	0.797

10

【 0 3 6 6 】

【表 2 4】

表 11b

T (℃)	P (バール)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
25.0	0.1002	0.16	0.66	2.00E-11	0.028	0.030
25.0	0.5006	1.02	1.92	2.01E-11	0.078	0.077
24.9	0.9982	2.34	3.55	2.64E-11	0.137	0.136
25.0	1.4924	4.20	5.35	2.89E-11	0.196	0.194
25.0	2.4969	6.74	9.52	4.96E-11	0.312	0.311
25.0	3.4818	11.59	15.05	7.73E-11	0.433	0.432
25.0	4.5051	18.83	23.81	1.04E-10	0.573	0.574

20

30

【 0 3 6 7 】

【表 2 5】

表 11c

T (℃)	P (バール)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
50.1	0.9921	0.03	0.15	5.73E-11	0.007	0.007
50.0	1.0017	0.88	1.46	5.52E-11	0.060	0.060
50.0	1.5020	1.63	2.22	5.94E-11	0.089	0.089
50.0	2.4969	2.72	3.81	6.43E-11	0.145	0.145
50.0	4.5051	6.31	7.33	7.88E-11	0.254	0.254

40

【 0 3 6 8 】

【表 2 6】

表 11d

T (℃)	P (バー)	C _o (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
74.9	0.1032	0.04	0.11	1.38E-10	0.005	0.005
74.9	0.5019	0.19	0.42	1.25E-10	0.018	0.018
74.9	1.0023	0.57	0.84	1.21E-10	0.035	0.035
74.9	1.5014	0.99	1.27	1.25E-10	0.052	0.052
75.0	2.4964	1.63	2.12	1.42E-10	0.085	0.085
75.0	3.4970	2.57	2.98	1.48E-10	0.117	0.117
74.8	4.5003	3.51	3.89	1.21E-10	0.148	0.149

10

【 0 3 6 9 】

(实施例 8)

(ジフルオロメタン (HFC - 32) の 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート ([b m i m] [B F ₄] 中への溶解度)

溶解度および拡散係数の検討を、10、25、50、および75 の温度で、0 ~ 10 バールの圧力範囲にわたって行い、ここで、溶解度 ($X_{m e a s .}$) は重量微量天秤を用いて計測し、拡散係数 (D) は一次拡散モデル分析を用いて算出した。初期濃度 (C_0)、最終飽和濃度 (C_s)、および算出溶解度 ($X_{c a l c .}$) がまた表に提供されている。

【 0 3 7 0 】

表 1 2 a、1 2 b、1 2 c および 1 2 d は、それぞれ、 C_o 、 C_s 、 D 、 $X_{c a l c}$ および $X_{m e a s}$ についての 10、25、50 および 75 の温度でのデータを提供する。

【 0 3 7 1 】

【表 2 7】

30

表 12a

T (℃)	P (バール)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
9.9	0.1002	8.35	9.20	1.76E-11	0.008	0.009
9.9	0.9985	10.08	13.74	1.72E-11	0.100	0.108
10.0	2.4995	15.10	18.94	3.29E-11	0.239	0.254
10.0	3.9954	21.28	25.08	4.53E-11	0.376	0.396
9.8	5.4992	28.16	33.17	8.48E-11	0.499	0.519
9.9	6.9988	37.79	46.86	1.08E-10	0.625	0.636
9.9	8.4966	52.61	52.61	1.01E-10	0.766	0.765

40

【 0 3 7 2 】

【表 2 8】

表 12b

T (℃)	P (バール)	C _o (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
25.0	0.0969	0.01	0.15	3.37E-11	0.007	0.006
25.0	0.9968	0.59	1.81	3.36E-11	0.074	0.070
25.0	2.4955	2.75	4.79	3.70E-11	0.180	0.174
25.0	3.9989	5.87	7.95	4.62E-11	0.273	0.270
25.0	5.4977	9.23	11.36	5.98E-11	0.358	0.356
25.0	6.9955	12.90	15.12	7.44E-11	0.436	0.434
25.0	8.4945	17.08	19.33	9.10E-11	0.510	0.510
25.0	9.9985	21.83	24.46	9.94E-11	0.585	0.583

10

【 0 3 7 3 】

【表 2 9】

表 12c

T (℃)	P (バール)	C _o (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
50.0	0.0977	0.01	0.07	8.71E-11	0.003	0.003
49.9	0.9961	0.37	0.95	7.56E-11	0.040	0.039
50.0	2.4967	1.67	2.47	7.40E-11	0.099	0.099
50.0	3.9964	3.16	4.01	8.23E-11	0.154	0.153
49.9	5.4956	4.75	5.59	8.95E-11	0.205	0.204
49.9	6.9953	6.38	7.22	9.88E-11	0.253	0.253
49.8	8.4986	8.05	8.91	1.06E-10	0.298	0.298
50.0	9.9963	9.75	10.64	1.11E-10	0.341	0.341

20

30

【 0 3 7 4 】

【表 3 0】

表 12d

T (℃)	P (バール)	C _o (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
75.0	0.0971	0.0	0.03	1.26E-10	0.001	0.001
74.9	0.9956	0.26	0.54	1.28E-10	0.023	0.023
74.9	2.4948	1.03	1.40	1.25E-10	0.058	0.058
75.0	3.9950	1.92	2.27	1.22E-10	0.092	0.091
74.9	5.4951	2.75	3.14	1.45E-10	0.124	0.123
75.0	6.9955	3.64	4.03	1.59E-10	0.154	0.154
74.9	8.4964	4.54	4.94	1.42E-10	0.184	0.183
74.9	9.9994	5.44	5.82	1.89E-10	0.212	0.212

40

50

【 0 3 7 5 】

(実施例 9)

(ジフルオロメタン (H F C - 3 2) の 1 , 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムトリス (トリフルオロメチルスルホニル) メチド ([d m p i m] [t T F M S メチド] 中への溶解度)

溶解度および拡散係数の検討を、10、25、50、および75 の温度で、0 ~ 10 バールの圧力範囲にわたって行い、ここで、溶解度 ($X_{meas.}$) は重量微量天秤を用いて計測し、拡散係数 (D) は一次拡散モデル分析を用いて算出した。初期濃度 (C_o) 、最終飽和濃度 (C_s) 、および算出溶解度 ($X_{calc.}$) がまた表に提供されている。

10

【 0 3 7 6 】

表 1 3 a 、 1 3 b 、 1 3 c および 1 3 d は、それぞれ、 C_o 、 C_s 、 D 、 $X_{calc.}$ および $X_{meas.}$ についての 10、25、50 および 75 の温度でのデータを提供する。

【 0 3 7 7 】

【表 3 1】

表 13a

T (℃)	P (バール)	C_o (質量%)	C_s (質量%)	D (m^2 /秒)	$X_{calc.}$ (モル分率)	$X_{meas.}$ (モル分率)
10.0	0.1010	0.03	0.11	1.71E-11	0.012	0.012
10.0	0.9964	0.43	1.44	1.39E-11	0.134	0.136
10.0	2.4970	2.39	4.13	2.52E-11	0.313	0.311
10.0	3.9969	5.57	7.39	5.04E-11	0.458	0.457
10.0	5.4947	9.70	11.67	8.93E-11	0.583	0.583
10.0	6.9966	15.43	17.70	1.37E-10	0.695	0.696
10.0	8.4959	24.33	28.09	1.56E-10	0.805	0.802

20

【 0 3 7 8 】

【表 3 2】

表 13b

T (℃)	P (バール)	C_o (質量%)	C_s (質量%)	D (m^2 /秒)	$X_{calc.}$ (モル分率)	$X_{meas.}$ (モル分率)
24.9	0.0998	0.01	0.09	2.71E-11	0.010	0.010
24.9	0.9997	0.42	1.01	2.52E-11	0.098	0.096
24.9	2.4956	--	--	--	--	0.225
24.9	3.9958	3.61	4.55	5.46E-11	0.336	0.335
24.9	5.4927	5.76	6.69	7.98E-11	0.432	0.431
24.9	6.9955	8.15	9.13	1.10E-10	0.516	0.515
24.9	8.4948	11.02	12.07	1.34E-10	0.593	0.593
24.9	10.0000	14.52	15.59	1.83E-10	0.662	0.662

40

【 0 3 7 9 】

【表 3 3】

表 13c

T (℃)	P (バー)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
50.0	0.0991	0.21	0.04	6.45E-11	0.004	0.004
50.0	0.9995	0.29	0.57	6.75E-11	0.058	0.057
50.0	2.4945	1.11	1.52	7.87E-11	0.141	0.141
50.0	3.9947	2.10	2.50	9.56E-11	0.213	0.213
50.0	5.4954	--	--	--	--	0.278
50.0	6.9968	--	--	--	--	0.338
50.0	8.4944	5.37	5.73	1.51E-10	0.392	0.392
50.0	9.9952	6.61	6.96	1.68E-10	0.442	0.442

10

【 0 3 8 0 】

【表 3 4】

表 13d

T (℃)	P (バー)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
75.0	0.0940	--	--	--	--	0.000
74.9	1.0018	0.06	0.31	6.06E-11	0.032	0.031
75.0	2.5040	0.71	0.89	1.23E-10	0.087	0.087
74.9	3.9958	1.32	1.49	1.26E-10	0.138	0.138
74.9	5.4938	1.92	2.09	1.59E-10	0.184	0.184
74.9	7.0051	2.58	2.72	1.35E-10	0.229	0.229
74.9	8.4954	3.24	3.37	1.19E-10	0.270	0.268
74.9	10.0046	3.89	4.05	2.10E-10	0.309	0.308

20

30

【 0 3 8 1 】

(実施例 1 0)

(ジフルオロメタン (H F C - 3 2) のヨウ化 1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウム ([o m i m] [I] 中への溶解度)

溶解度および拡散係数の検討を、25 の温度で 0 ~ 1 0 バーの圧力範囲にわたって行い、ここで、溶解度 (X _{m e a s .}) は重量微量天秤を用いて計測し、拡散係数 (D) は一次拡散モデル分析を用いて算出した。初期濃度 (C ₀)、最終飽和濃度 (C _s)、および算出溶解度 (X _{c a l c .}) がまた表に提供されている。

40

【 0 3 8 2 】

表 1 4 は、C ₀、C _s、D、X _{c a l c} および X _{m e a s} についての 2 5 の温度でのデータを提供する。

【 0 3 8 3 】

【表 3 5】

表 14

T (℃)	P (バー)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
25.0	0.1007	0.01	0.06	1.75E-11	0.004	0.004
25.2	1.0021	0.23	0.80	1.77E-11	0.048	0.048
25.0	2.4971	1.20	2.13	1.86E-11	0.119	0.118
25.0	3.9999	2.58	3.55	2.27E-11	0.186	0.185
25.0	5.5008	4.07	5.04	3.13E-11	0.247	0.246
25.0	6.9964	5.64	6.64	3.81E-11	0.306	0.306
25.0	8.5027	7.52	8.33	2.86E-11	0.360	0.362
25.0	10.0022	9.27	10.35	6.37E-11	0.417	0.416

10

【 0 3 8 4 】

(実施例 1 1)

(ジフルオロメタン (H F C - 3 2) のヨウ化 1 , 3 - ジオクチルイミダゾリウム ([d o i m] [I] 中への溶解度)

20

溶解度および拡散係数の検討を、25 の温度で 0 ~ 1 0 バールの圧力範囲にわたって行い、ここで、溶解度 (X _{m e a s .}) は重量微量天秤を用いて計測し、拡散係数 (D) は一次拡散モデル分析を用いて算出した。初期濃度 (C ₀)、最終飽和濃度 (C _s)、および算出溶解度 (X _{c a l c .}) がまた表に提供されている。

【 0 3 8 5 】

表 1 5 は、C ₀、C _s、D、X _{c a l c} および X _{m e a s} についての 2 5 の温度でのデータを提供する。

【 0 3 8 6 】

【表 3 6】

30

表 15

T (℃)	P (バー)	C ₀ (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
25.0	0.1002	0.03	0.11	1.78E-11	0.009	0.007
25.0	1.0010	0.29	0.87	2.11E-11	0.066	0.064
25.0	2.5003	1.29	2.17	2.35E-11	0.152	0.150
25.0	4.0024	2.62	3.51	2.91E-11	0.227	0.225
25.0	5.5024	4.03	4.93	3.54E-11	0.295	0.293
25.0	7.0010	5.51	6.43	4.25E-11	0.357	0.355
24.9	8.4988	7.12	8.07	5.00E-11	0.415	0.413
25.0	10.0024	8.83	9.85	5.77E-11	0.469	0.468

40

【 0 3 8 7 】

(実施例 1 2)

(ジフルオロメタン (H F C - 3 2) の 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムビス (ペンタフルオロエチルスルホニル) イミド ([e m i m] [b P F E S イミド] 中への溶解度)

溶解度および拡散係数の検討を、25 の温度で 0 ~ 1 0 バールの圧力範囲にわたって

50

行い、ここで、溶解度 ($X_{meas.}$) は重量微量天秤を用いて計測し、拡散係数 (D) は一次拡散モデル分析を用いて算出した。初期濃度 (C_o)、最終飽和濃度 (C_s)、および算出溶解度 ($X_{calc.}$) がまた表に提供されている。

【0388】

表16は、 C_o 、 C_s 、 D 、 $X_{calc.}$ および $X_{meas.}$ についての25℃の温度でのデータを提供する。

【0389】

【表37】

表16

10

T (℃)	P (バー)	C_o (質量%)	C_s (質量%)	D (m ² /秒)	$X_{calc.}$ (モル分率)	$X_{meas.}$ (モル分率)
25.0	0.0956	0.03	0.11	7.46E-11	0.010	0.010
25.0	0.9970	0.71	1.22	7.95E-11	0.104	0.104
25.0	2.4959	2.49	3.19	1.09E-10	0.237	0.237
25.0	3.9961	4.61	5.33	1.31E-10	0.347	0.347
25.0	5.4925	7.03	7.75	1.57E-10	0.443	0.442
25.0	6.9931	9.70	10.49	1.83E-10	0.525	0.525
25.0	8.5025	12.87	13.71	2.07E-10	0.600	0.598
25.0	10.0050	16.49	17.56	1.66E-10	0.668	0.666

20

【0390】

(実施例13)

(ジフルオロメタン (HFC-32) の1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド ([dmpim][bTFMSイミド]) 中への溶解度)

溶解度および拡散係数の検討を、25℃の温度で0~10バーの圧力範囲にわたって行い、ここで、溶解度 ($X_{meas.}$) は重量微量天秤を用いて計測し、拡散係数 (D) は一次拡散モデル分析を用いて算出した。初期濃度 (C_o)、最終飽和濃度 (C_s)、および算出溶解度 ($X_{calc.}$) がまた表に提供されている。

30

【0391】

表17は、 C_o 、 C_s 、 D 、 $X_{calc.}$ および $X_{meas.}$ についての25℃の温度でのデータを提供する。

【0392】

【表 3 8】

表 17

T (℃)	P (バール)	C _o (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
24.9	0.0989	0.02	0.11	6.31E-11	0.008	0.008
25.0	0.9951	0.65	1.22	6.60E-11	0.091	0.090
25.0	2.4949	2.44	3.25	8.94E-11	0.213	0.212
25.0	3.9762	4.62	5.46	1.21E-10	0.317	0.317
25.0	5.5013	7.08	8.00	1.46E-10	0.412	0.412
25.0	7.0174	10.02	10.92	1.75E-10	0.497	0.496
25.0	8.5131	13.56	14.29	2.23E-10	0.573	0.573
25.0	10.0108	17.55	18.41	2.33E-10	0.645	0.645

10

【 0 3 9 3 】

(実施例 1 4)

(ジフルオロメタン (HFC - 3 2) の 1 - プロピル - 3 - メチルピリジニウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド ([p m p y] [b T F M S イミド] 中への溶解度)

20

溶解度および拡散係数の検討を、25 の温度で 0 ~ 1 0 バールの圧力範囲にわたって行い、ここで、溶解度 (X_{meas.}) は重量微量天秤を用いて計測し、拡散係数 (D) は一次拡散モデル分析を用いて算出した。初期濃度 (C_o)、最終飽和濃度 (C_s)、および算出溶解度 (X_{calc.}) がまた表に提供されている。

【 0 3 9 4 】

表 1 8 は、C_o、C_s、D、X_{calc.} および X_{meas.} についての 2 5 の温度でのデータを提供する。

【 0 3 9 5 】

【表 3 9】

30

表 18

T (℃)	P (バール)	C _o (質量%)	C _s (質量%)	D (m ² /秒)	X _{calc.} (モル分率)	X _{meas.} (モル分率)
24.9	0.0951	0.02	0.12	9.96E-11	0.010	0.010
24.9	1.0020	0.74	1.32	1.00E-10	0.097	0.096
24.9	2.5034	--	--	--	--	0.221
24.9	3.9959	4.93	5.73	1.52E-10	0.327	0.328
24.9	5.4973	7.52	8.30	1.92E-10	0.420	0.419
24.9	6.9923	10.35	11.16	2.20E-10	0.501	0.502
24.9	8.4965	13.61	14.48	2.41E-10	0.575	0.575
24.9	10.0044	17.35	18.06	6.21E-10	0.638	0.639

40

【 0 3 9 6 】

(実施例 1 5)

(1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタン (HFC - 1 3 4) の 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸 ([b m i m] [P F₆] 中への溶解度)

溶解度の検討を 1 0、2 5、5 0、および 7 5 の温度で、0 ~ 3 . 5 バールの圧力範

50

囲にわたって行い、ここで、溶解度 ($X_{meas.}$) は重量微量天秤を用いて計測した。

【 0 3 9 7 】

表 2 0 a、2 0 b、2 0 c および 2 0 d は、それぞれ、 $X_{meas.}$ についての 1 0、2 5、5 0 および 7 5 の温度でのデータを提供する。

【 0 3 9 8 】

【表 4 0】

表 19a

T (℃)	P (バール)	$X_{meas.}$ (モル分率)
10.0	0.010	0.031
10.0	0.500	0.189
10.0	1.000	0.377
10.0	1.500	0.541
10.0	2.000	0.683
10.0	2.500	0.788

10

【 0 3 9 9 】

【表 4 1】

20

表 19b

T (℃)	P (バール)	$X_{meas.}$ (モル分率)
25.0	0.100	0.024
25.0	0.500	0.116
24.9	1.000	0.225
24.9	1.500	0.330
24.9	2.000	0.428
25.0	2.500	0.522
24.9	3.000	0.611
24.9	3.500	0.689

30

【 0 4 0 0 】

【表 4 2】

表 19c

T (℃)	P (パール)	X _{meas.} (モル分率)
50.0	0.100	0.006
50.0	0.500	0.049
50.0	1.000	0.103
50.0	1.500	0.154
50.0	2.000	0.204
50.0	2.500	0.253
50.0	3.000	0.300
50.0	3.500	0.344

10

【 0 4 0 1】

【表 4 3】

表 19d

T (℃)	P (パール)	X _{meas.} (モル分率)
74.9	0.100	0.006
75.0	0.500	0.029
75.0	1.000	0.058
75.0	1.500	0.086
75.0	2.000	0.113
75.0	2.500	0.140
75.0	3.000	0.166
75.0	3.500	0.194

20

30

【 0 4 0 2】

(実施例 1 6)

図 1 3 に示されている微量天秤コンポーネントの記載は表 2 0 に提供されている。

【 0 4 0 3】

【表 1】

表 20. 浮力計算に寄与する微量天秤コンポーネント

下付き文字	品目	重量(g)	材料	密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
s	乾燥サンプル	m_s	[bmim][PF ₆] [bmim][BF ₄]	ρ_s	サンプル温度 (T_s)
a	相互作用ガス	m_a	CO ₂	ρ_a	(T_s)
i ₁	サンプルコンテナ	0.5986	バイレックス	2.23	(T_s)
i ₂	ワイヤ	0.051	タングステン	21.0	(T_s)
i ₃	鎖	0.3205	金	19.3	30
j ₁	つりあい重り	0.8054	ステンレス鋼	7.9	25
j ₂	フック	0.00582	タングステン	21.0	25
j ₃	鎖	0.2407	金	19.3	30

以下に本明細書に記載の発明につき列記する。

1 .

(a) 冷媒と吸収剤との混合物の混合物を形成する吸収器と、
 (b) 前記吸収器からの前記混合物を受け入れ、前記混合物を加熱して、前記吸収剤から蒸気形態で冷媒を分離すると共に前記冷媒蒸気の圧力を高める発生器と、
 (c) 前記発生器からの前記蒸気を受け入れると共に、前記蒸気を加圧下で液体に凝縮する凝縮器と、
 (d) 前記凝縮器から出る前記液体冷媒を通過させて前記液体の圧力を低下させ、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を形成する減圧装置と、
 (e) 前記減圧装置を通過する液体冷媒と蒸気冷媒との前記混合物を受け入れて、残りの液体を気化させ、もって冷媒蒸気の第 1 および第 2 の部分を形成する蒸発器と、
 (f) 前記冷媒蒸気の前記第 1 の部分を受け入れて、その圧力を高めると共に、前記冷媒蒸気の前記第 1 の部分を前記凝縮器に送る圧縮器と、
 (g) 前記蒸発器から出る前記冷媒蒸気の前記第 2 の部分を、前記吸収器に送る流管路と、
 を含むことを特徴とする温度調節装置。

2 .

(a) 冷媒と吸収剤との混合物の混合物を形成する吸収器と、
 (b) 前記吸収器からの前記混合物を受け入れ、前記混合物を加熱して、前記吸収剤から蒸気形態で冷媒を分離すると共に前記冷媒蒸気の圧力を高める発生器と、
 (c) 前記発生器からの前記蒸気を受け入れ、その圧力をさらに高める圧縮器と、
 (d) 前記圧縮器からの前記蒸気を受け入れると共に、前記蒸気を加圧下で液体に凝縮する凝縮器と、
 (e) 前記凝縮器から出る前記液体冷媒を通過させて、前記液体の圧力を低下させ、もって液体冷媒と蒸気冷媒との混合物を形成する減圧装置と、
 (f) 前記減圧装置を通過する前記液体冷媒と蒸気冷媒との前記混合物を受け入れて、残りの液体を気化させて冷媒蒸気を形成する蒸発器と、
 (g) 前記蒸発器から出る前記冷媒蒸気を前記吸収器に送る流管路と、
 を含むことを特徴とする温度調節装置。

3 .

前記凝縮器が、加熱されるべき物体、媒体または空間に近接して配置されていることを特徴とする前記 1 . に記載の装置。

4 .

前記凝縮器が、加熱されるべき物体、媒体または空間に近接して配置されていることを特徴とする前記 2 . に記載の装置。

5 .

前記蒸発器が、冷却されるべき物体、媒体または空間に近接して配置されていることを特徴とする前記 1 . に記載の装置。

6 .

前記蒸発器が、冷却されるべき物体、媒体または空間に近接して配置されていることを特徴とする前記 2 . に記載の装置。

7 .

前記冷媒が、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、フルオロカーボン、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 NH_3 、 Ar 、 H_2 、 H_2O 、および非フッ素化炭化水素からなる群の 1 つまたは複数の構成要素から選択され、前記非フッ素化炭化水素が、 $C_1 \sim C_4$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンおよび $C_1 \sim C_4$ 直鎖、分枝鎖または環状アルケンからなる群から選択されることを特徴とする前記 1 . または 2 . に記載の装置。

8 .

ヒドロフルオロカーボンが：ジフルオロメタン ($HFC - 32$)、ペンタフルオロエタン ($HFC - 125$)、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 ($HFC - 143a$)、1, 1 - ジフルオロエタン ($HFC - 152a$)、およびフルオロエタン ($HFC - 161$) からなる群から選択されることを特徴とする前記 7 . に記載の装置。

9 .

ヒドロクロロフルオロカーボンがクロロジフルオロメタン ($HClFC - 22$) であることを特徴とする前記 7 . に記載の装置。

10 .

クロロフルオロカーボンがジクロロジフルオロメタン ($ClFC - 12$) であることを特徴とする前記 7 . に記載の装置。

11 .

フルオロカーボンが、パーフルオロメタン ($FC - 14$) およびパーフルオロエタン ($FC - 116$) からなる群から選択されることを特徴とする前記 7 . に記載の装置。

12 .

非フッ素化炭化水素が、メタン、エタン、エチレン、プロパン、シクロプロパン、プロペン、プロピレン、ブタン、ブテン、およびイソブタンからなる群から選択されることを特徴とする前記 7 . に記載の装置。

13 .

冷媒が、 $HFC - 32$ 、 $HFC - 125$ 、 $HFC - 134$ 、 $HFC - 134a$ 、 $HFC - 143a$ 、 $HFC - 152a$ 、 $HFC - 161$ 、 $HClFC - 22$ 、 $FC - 14$ 、 $FC - 116$ 、 $ClFC - 12$ からなる群から選択されることを特徴とする前記 7 . に記載の装置。

14 .

前記吸収剤が、1 つまたは複数のイオン性液体を含むことを特徴とする前記 1 . または 2 . に記載の装置。

15 .

前記吸収剤が、1 つまたは複数のイオン性液体を含むことを特徴とする前記 7 . に記載の装置。

16 .

前記 14 . に記載の装置であって、
前記イオン性液体が、

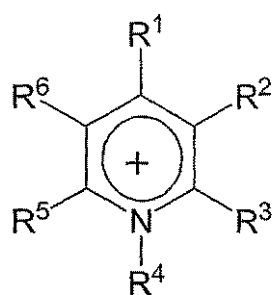
10

20

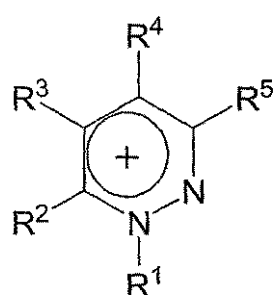
30

40

【化 3】

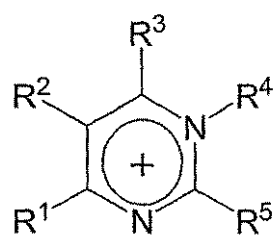


ピリジニウム

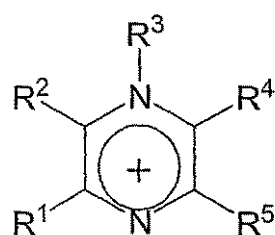


ピリダジニウム

10

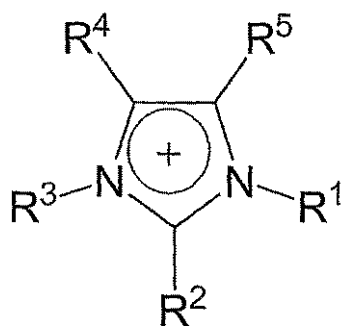


ピリミジニウム

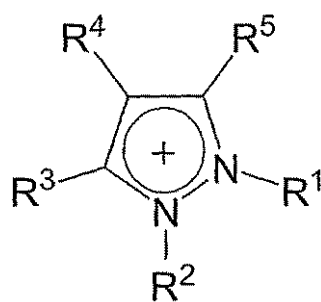


ピラジニウム

20



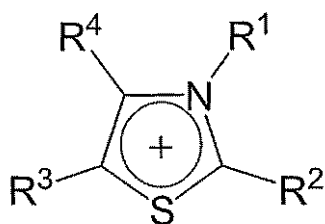
イミダゾリウム



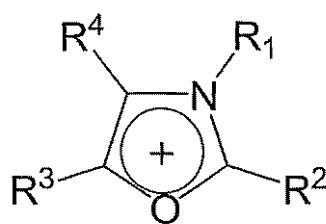
ピラゾリウム

30

【化 4】

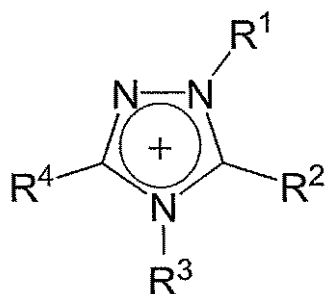


チアゾリウム



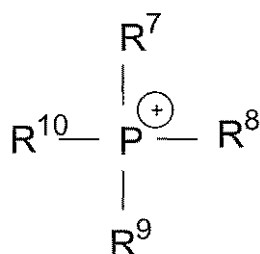
オキサゾリウム

10



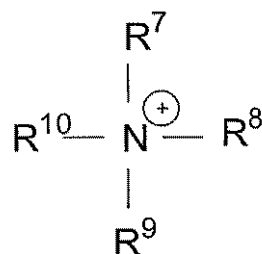
トリアゾリウム

20



ホスホニウム

および



アンモニウム

30

からなる群から選択されるカチオンを含み、

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に：

(i) H；

(ii) ハロゲン；

(iii) 任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(iv) 任意選択的に、Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよく、O、N、Si および S からなる群から選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を含む、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(v) $C_6 \sim C_{20}$ 非置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立に選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 非置換ヘテロアリール；および

(vi) $C_6 \sim C_{25}$ 置換アリール、または O、N、Si および S からなる群から独立に選択される 1 ～ 3 個のヘテロ原子を有する $C_3 \sim C_{25}$ 置換ヘテロアリールであって；

1. 任意選択的に Cl、Br、F、I、OH、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも 1 つの構成要素で置換されていてもよい、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $C_3 \sim C_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンまたはアルケン

2. OH

40

50

3. NH_2

4. SH

からなる群から独立に選択される1～3個の置換基を有する前記置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から選択され、

および

式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、および R^{10} は、各々独立に：

(vii) 任意選択的に Cl 、 Br 、 F 、 I 、 OH 、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されてもよい、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、または $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(viii) 任意選択的に Cl 、 Br 、 F 、 I 、 OH 、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよく、 O 、 N 、 Si および S からなる群から選択される1～3個のヘテロ原子を含む、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、または $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンまたはアルケン；

(ix) $\text{C}_6 \sim \text{C}_{25}$ 非置換アリール、または O 、 N 、 Si および S からなる群から独立に選択される1～3個のヘテロ原子を有する $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ 非置換ヘテロアリール；

および

(x) $\text{C}_6 \sim \text{C}_{25}$ 置換アリール、または O 、 N 、 Si および S からなる群から独立に選択される1～3個のヘテロ原子を有する $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ 置換ヘテロアリールであって；

(1) 任意選択的に Cl 、 Br 、 F 、 I 、 OH 、 NH_2 および SH からなる群から選択される少なくとも1つの構成要素で置換されていてもよい、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、または $\text{C}_3 \sim \text{C}_{25}$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンまたはアルケン

(2) OH

(3) NH_2

(4) SH

からなる群から独立に選択される1～3個の置換基を有する前記置換アリールまたは置換ヘテロアリール；

からなる群から選択され、

式中、任意選択的に、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、および R^{10} の少なくとも2個は一緒になって、環状または二環式アルカニルまたはアルケニル基を形成してもよいことを特徴とする装置。

17.

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} のいずれか1つが、または2つ以上からなる任意の群が、 F -を含むことを特徴とする前記16.に記載の装置。

18.

イオン性液体が、 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 、 $[\text{HCO}_3]^-$ 、 $[\text{NO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{HPO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_3]^-$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- および任意のフッ素化アニオンからなる群から選択されるアニオンを含むことを特徴とする前記14.に記載の装置。

19.

フッ素化アニオンが、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{HFCCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{HCClFCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{HOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_2\text{ICF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 、

[(CF₃CFHCF₂SO₂)₂N]⁺、およびF⁻からなる群から選択されることを特徴とする前記 18 . に記載の装置。

20 .

前記吸収剤が 1 種または複数種のイオン性液体を含み、冷媒が、約 0 . 05 ~ 約 99 . 95 モルパーセントの冷媒と吸収剤との混合物を、前記蒸発器の温度から前記発生器の温度までの温度範囲にわたって、真空から臨界圧までの圧力で含むことを特徴とする前記 7 . に記載の装置。

21 .

冷媒と吸収剤との前記混合物が、潤滑剤、腐食防止剤、安定化剤および染料からなる群から選択される添加剤を含むことを特徴とする前記 1 . または 2 . に記載の装置。

10

22 .

冷蔵庫、冷凍庫、製氷機、エアコンディショナ、産業冷却システム、ヒータまたはヒートポンプとして製作されることを特徴とする前記 1 . または 2 . に記載の装置。

23 .

(a) 冷媒蒸気を吸収剤で吸収して混合物を形成する工程と、

(b) 前記混合物を加熱して、冷媒を蒸気形態で前記吸収剤から分離すると共に、前記冷媒蒸気の圧力を高める工程と、

(c) 前記冷媒蒸気を圧力下で液体に凝縮する工程と、

(d) 前記液体冷媒の圧力を低下させると共に、前記冷媒を気化させて冷媒蒸気の第 1 および第 2 の部分を形成する工程と、

20

(e - 1) 冷媒蒸気の前記第 1 の部分の圧力を機械的に高め、次いで、工程 (c) を繰り返して冷媒蒸気の前記第 1 の部分を凝縮して液体にする工程と、

(e - 2) 工程 (a) を繰り返して、前記吸収剤で冷媒蒸気の前記第 2 の部分を再吸収する工程と、

を含むことを特徴とする物体、媒体または空間の温度を調節するための方法。

24 .

工程 (c) において、前記冷媒蒸気が物体、媒体または空間に近接して液体に凝縮され、もって前記物体、媒体または空間が加熱されることを特徴とする前記 23 . に記載の方法。

25 .

工程 (d) において、液体冷媒が前記物体、媒体または空間に近接して気化して冷媒蒸気が形成され、もって前記物体、媒体または空間が冷却されることを特徴とする前記 23 . に記載の方法。

30

26 .

(a) 冷媒蒸気を吸収剤で吸収して混合物を形成する工程と、

(b) 前記混合物を加熱して、冷媒を蒸気形態で前記吸収剤から分離すると共に、前記冷媒蒸気の圧力を高める工程と、

(c) 前記冷媒蒸気の圧力を機械的にさらに高める工程と、

(d) 前記冷媒蒸気を圧力下で液体に凝縮する工程と、

(e) 前記液体冷媒の圧力を低下させると共に、前記冷媒を気化させて冷媒蒸気を形成する工程と、

40

(f) 工程 (a) を繰り返して、前記冷媒蒸気を前記吸収剤で再吸収する工程と、

を含むことを特徴とする物体、媒体または空間の温度を調節するための方法。

27 .

工程 (d) において、前記冷媒蒸気が前記物体、媒体または空間に近接して液体に凝縮され、もって前記物体、媒体または空間が加熱されることを特徴とする前記 26 . に記載の方法。

28 .

工程 (e) において、液体冷媒が前記物体、媒体または空間に近接して気化されて冷媒蒸気が形成され、もって前記物体、媒体または空間が冷却されることを特徴とする前記 2

50

6 . に記載の方法。

2 9 .

工程 (b) において冷媒から分離された前記吸収剤が、その後の工程において使用するために再循環されることを特徴とする前記 2 3 . または 2 6 . に記載の方法。

3 0 .

前記冷媒が、ヒドロフルオロカーボン、ヒドロクロロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、フルオロカーボン、 N_2 、 O_2 、 CO_2 、 NH_3 、 Ar 、 H_2 、 H_2O 、および非フッ素化炭化水素からなる群の 1 種または複数種の構成要素を含み、前記非フッ素化炭化水素は、 $C_1 \sim C_4$ 直鎖、分枝鎖または環状アルカンおよび $C_1 \sim C_4$ 直鎖、分枝鎖または環状アルケンからなる群から選択されることを特徴とする前記 2 3 . または 2 6 . に記載の方法。

10

3 1 .

前記吸収剤が 1 種または複数種のイオン性液体を含むことを特徴とする前記 2 3 . または 2 6 . に記載の方法。

3 2 .

前記吸収剤が 1 種または複数種のイオン性液体を含むことを特徴とする前記 3 0 . に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【 0 4 0 4 】

【図 1】単純な蒸気圧縮サイクルを実行するためのシステムの概略図を示す。

20

【図 2】単純な吸収サイクルを実行するためのシステムの概略図を示す。

【図 3】単純なハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクル (並列構成) を実行するためのシステムの概略図を示す。

【図 4】単純なハイブリッド蒸気圧縮吸収サイクル (直列構成) を実行するためのシステムの概略図を示す。

【図 5】HFC - 3 2 についての、[bmim][PF₆]における実測等温溶解度データ (モル分率で) を、圧力の関数として示す。黒丸 () は 1 0 での実測等温データを表し、黒三角は 2 5 での実測等温データを表し、黒四角は 5 0 での実測等温データを表し、および黒菱形 () は 7 5 での実測等温データを表す。中実線はデータトレンドを表す。

30

【図 6】HFC - 1 2 5 についての、[bmim][PF₆]における実測等温溶解度データ (モル分率で) を、圧力の関数として示す。黒丸 () は 1 0 での実測等温データを表し、黒三角は 2 5 での実測等温データを表し、黒四角は 5 0 での実測等温データを表し、および黒菱形 () は 7 5 での実測等温データを表す。中実線はデータトレンドを表す。

【図 7】HFC - 1 3 4 a についての、[bmim][PF₆]における実測等温溶解度データ (モル分率で) を、圧力の関数として示す。黒丸 () は 1 0 での実測等温データを表し、黒三角は 2 5 での実測等温データを表し、黒四角は 5 0 での実測等温データを表し、および黒菱形 () は 7 5 での実測等温データを表す。中実線はデータトレンドを表す。

40

【図 8】HFC - 1 4 3 a についての、[bmim][PF₆]における実測等温溶解度データ (モル分率で) を、圧力の関数として示す。黒丸 () は 1 0 での実測等温データを表し、黒三角は 2 5 での実測等温データを表し、黒四角は 5 0 での実測等温データを表し、および黒菱形 () は 7 5 での実測等温データを表す。中実線はデータトレンドを表す。

【図 9】HFC - 1 5 2 a についての、[bmim][PF₆]における実測等温溶解度データ (モル分率で) を、圧力の関数として示す。黒丸 () は 1 0 での実測等温データを表し、黒三角は 2 5 での実測等温データを表し、黒四角は 5 0 での実測等温データを表し、および黒菱形 () は 7 5 での実測等温データを表す。中実線はデータトレンドを表す。

50

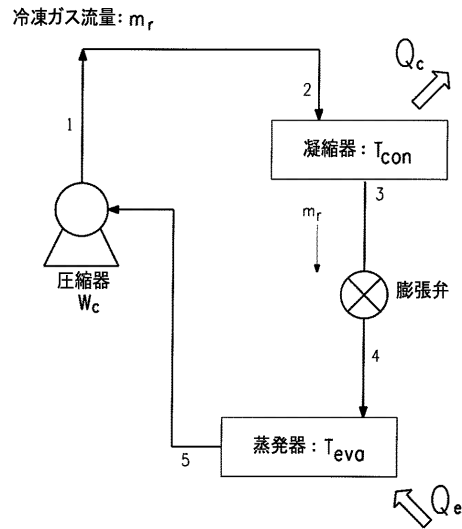
【図10】HFC-32についての、[bmim][BF₄]における実測等温溶解度データ（モル分率で）を、圧力の関数として示す。黒丸（●）は10 MPaでの実測等温データを表し、黒三角は25 MPaでの実測等温データを表し、黒四角は50 MPaでの実測等温データを表し、および黒菱形（◆）は75 MPaでの実測等温データを表す。中実線はデータトレンドを表す。

【図11】25 MPaでの、系HFC-32 + 8種の異なるイオン性液体の実測等温溶解度データを、比較のために、圧力の関数として示す。白菱形（◇）はHFC-32 + 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミドについての、25 MPaでの実測等温データを表し、白丸（○）はHFC-32 + 1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムトリス（トリフルオロメチルスルホニル）メチドについての、25 MPaでの実測等温データを表し、白四角（□）はHFC-32 + 1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドについての、25 MPaでの実測等温データを表し、黒菱形（◆）はHFC-32 + 3-メチル-1-プロピルピリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドについての実測等温データを表し、白三角（△）はHFC-32 + 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸についての、25 MPaでの実測等温データを表し、黒丸（●）はHFC-32 + 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートについての、25 MPaでの実測等温データを表し、黒四角はHFC-32 + ヨウ化1,3-ジオクチルイミダゾリウムについての、25 MPaでの実測等温データを表し、および黒三角はHFC-32 + ヨウ化1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムについての、25 MPaでの実測等温データを表す。中実線はデータトレンドを表す。

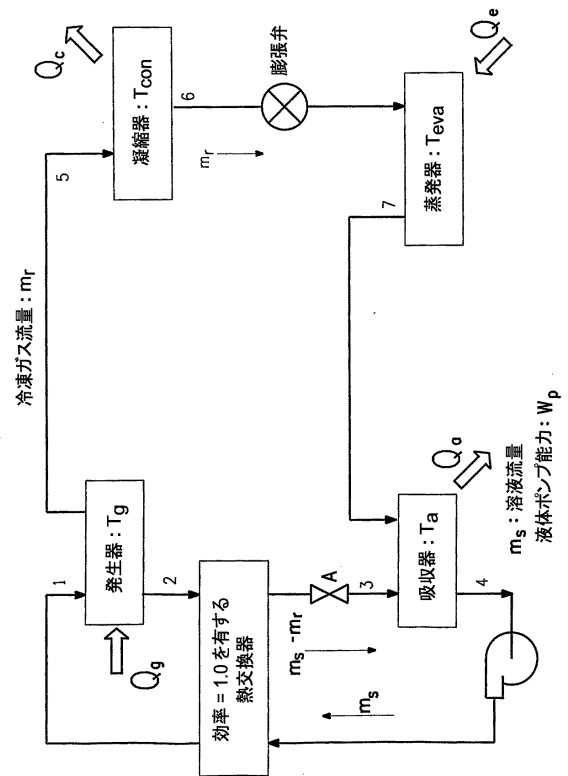
【図12】10 MPaでの、系HFC-32、HFC-152a、HFC-134a、HFC-125、およびHFC-143a + [bmim][PF₆]の、比（P/P₀）によって表される10 MPaでのガス飽和圧によって除された絶対圧の観点での、実測等温溶解度データ（モル分率で）を示す。バツ印（X）はHFC-32についての10 MPa、P₀ = 11.069バールでの実測等温データを表し、黒菱形（◆）はHFC-152aについての10 MPa、P₀ = 3.7277バールでの実測等温データを表し、黒丸（●）はHFC-134aについての10 MPa、P₀ = 4.1461バールでの実測等温データを表し、黒三角はHFC-125についての10 MPa、P₀ = 9.0875バールでの実測等温データを表し、黒四角はHFC-143aについての10 MPa、P₀ = 8.3628バールでの実測等温データを表す。中実線はデータトレンドを表すと共に、破線はラウールの法則を表す。

【図13】イオン性液体におけるガス吸収を計測するために用いた重量微量天秤の概略図を示す。図において、j₁、j₂、およびj₃は、それぞれ、つりあい重り、フックおよび鎖を指し；i₁、i₂およびi₃は、それぞれ、サンプルコンテナ、ワイヤおよび鎖を指し、W_gは重力による力を指し；およびBは浮力による力を指す。

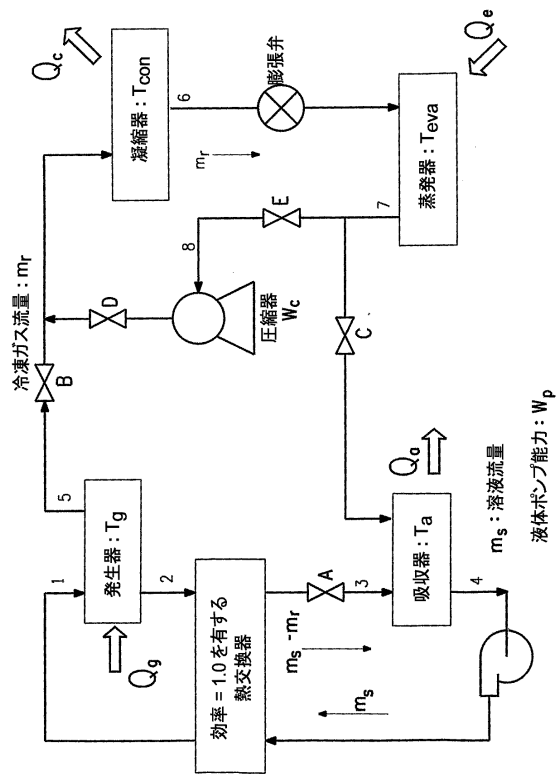
【図 1】



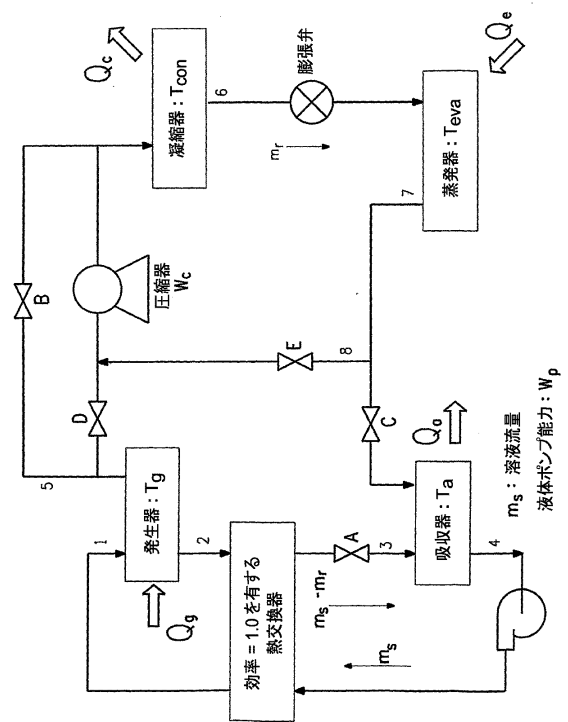
【図 2】



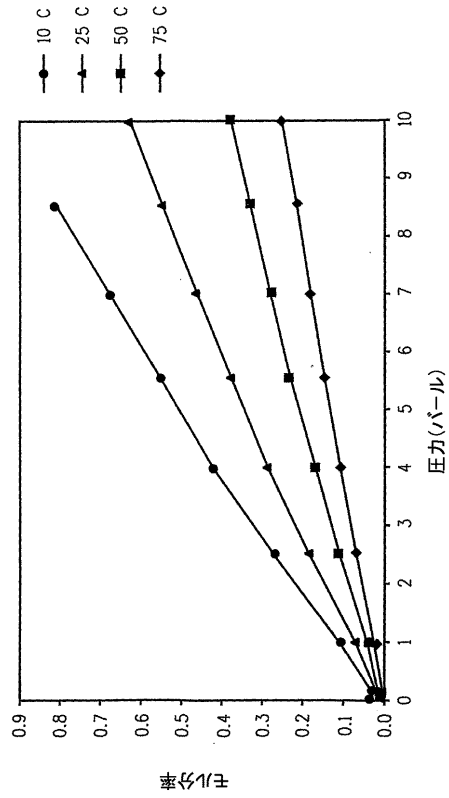
【図 3】



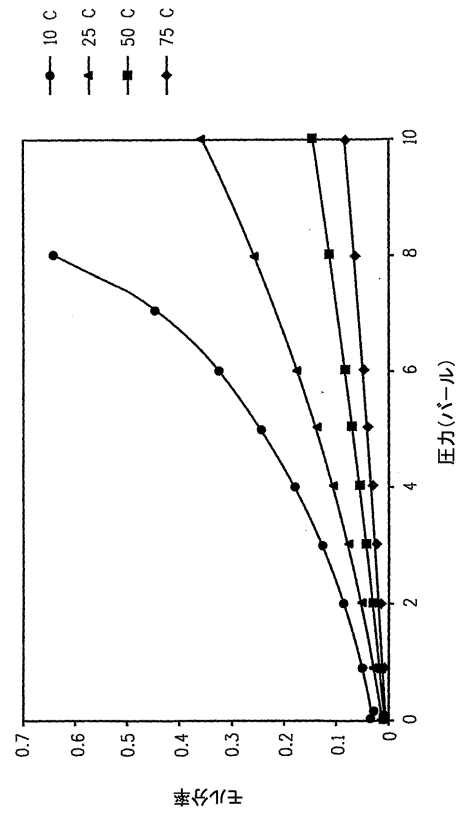
【図 4】



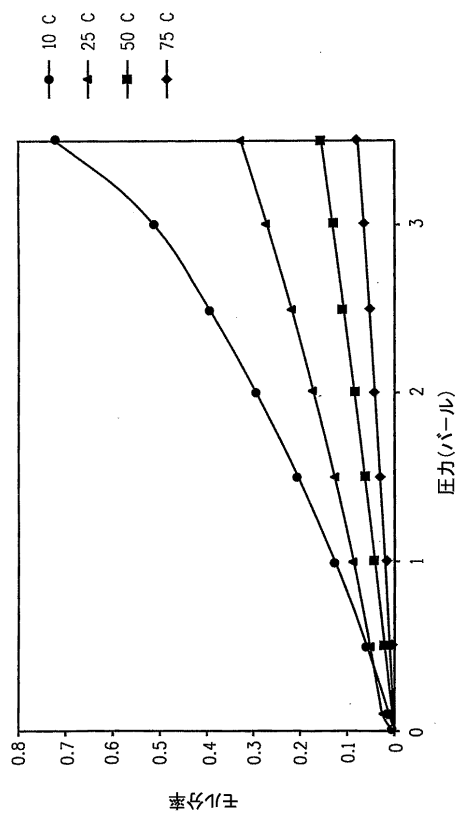
【図 5】



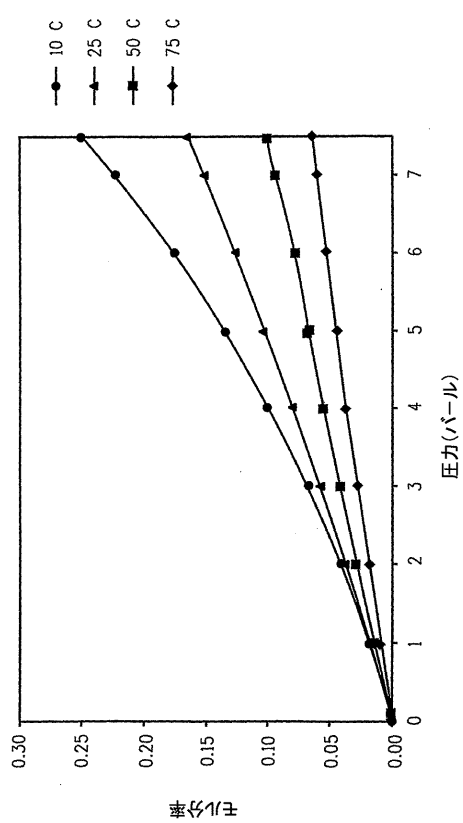
【図 6】



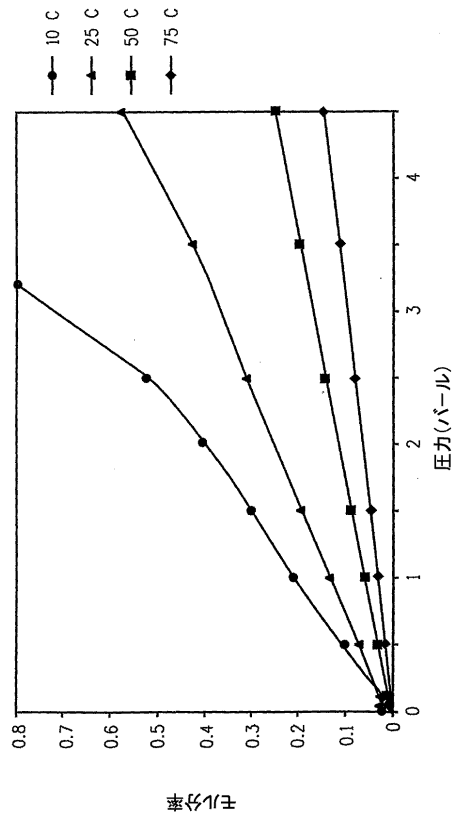
【図 7】



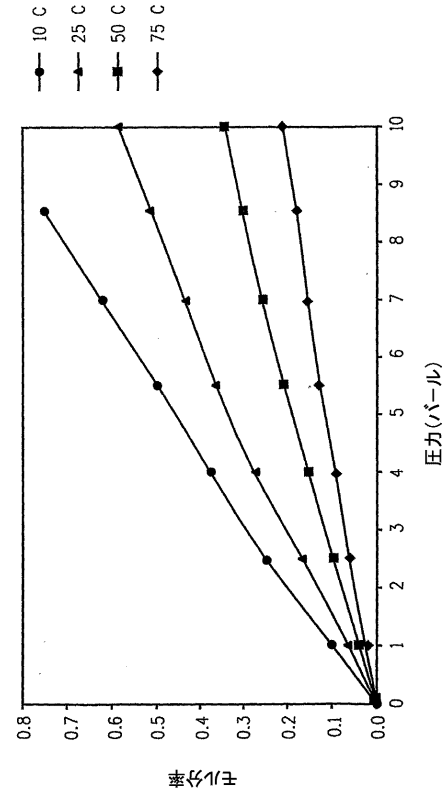
【図 8】



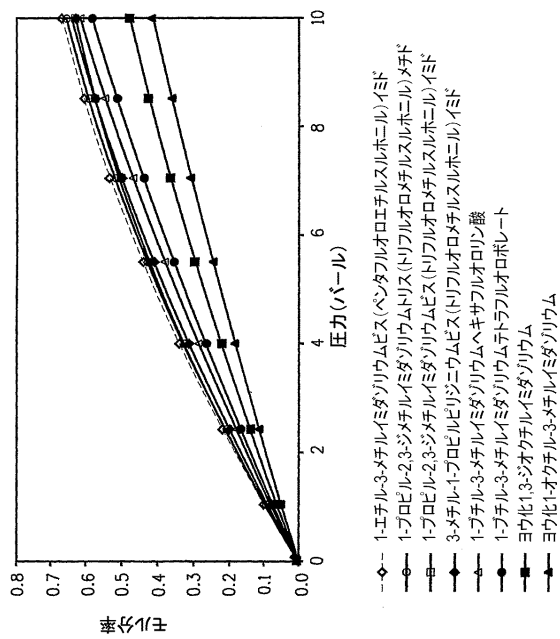
【図 9】



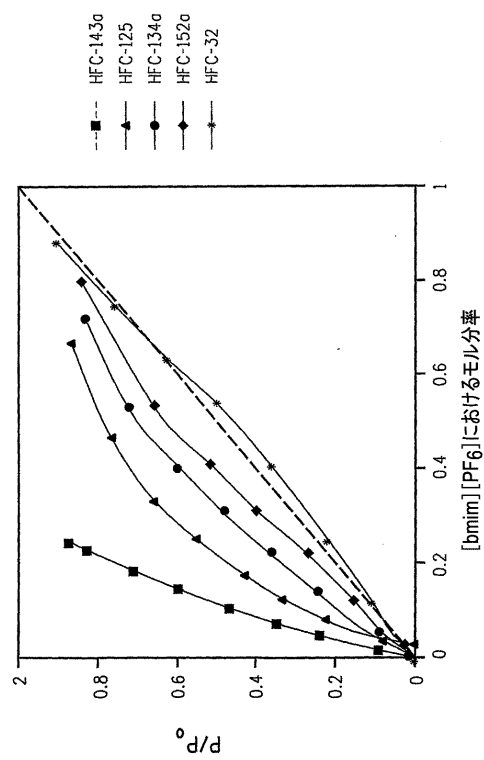
【図 10】



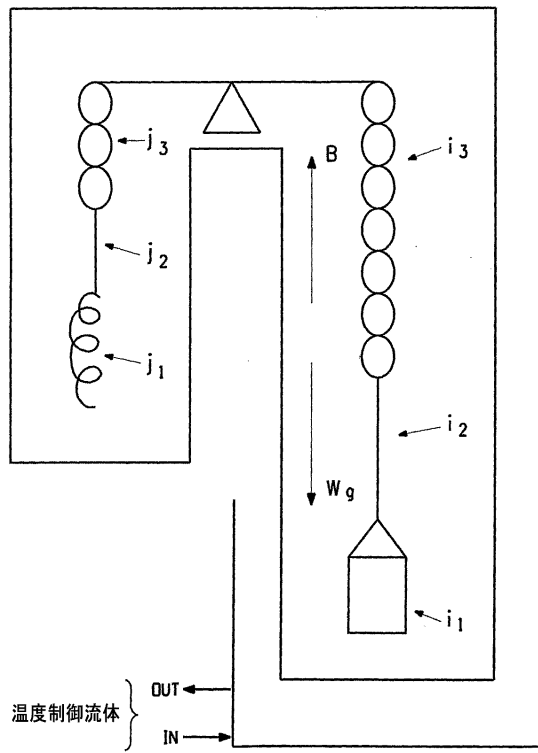
【図 11】



【図 12】



【図 13】



フロントページの続き

(72)発明者 マーク ブランドン シフレット

アメリカ合衆国 1 9 7 2 0 デラウェア州 ニューキャッスル シャムロック アベニュー 1
0

(72)発明者 横関 昭道

アメリカ合衆国 1 9 8 0 7 デラウェア州 ウィルミントン コングレッションナル ドライブ
1 0 9 アパートメント シー

審査官 田々井 正吾

(56)参考文献 米国特許第04388812(US,A)

米国特許第04031712(US,A)

独国特許出願公開第04415199(DE,A1)

欧州特許出願公開第00012856(EP,A1)

L. A. Blanchard et al, High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/CO₂ Systems, The Journal of Physical Chemistry B, 米国, American Chemical Society, 2001年 3月 7日, Vol.105, No.12, pp.2437-2444C. Cadena, Why Is CO₂ So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?, Journal of the American Chemical Society, 米国, American Chemical Society, 2004年 3月 31日, Vol.126 No.16, pp.5300-5308

S. N. V. K. Aki et al, High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids, The Journal of Physical Chemistry B, 米国, American Chemical Society, 2004年 12月 4日, Vol.108, No.52, pp.20355-20365

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F25B 15/00