

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6071552号
(P6071552)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int. Cl.	F I
C09K 5/04 (2006.01)	C09K 5/04 F
C10M 105/18 (2006.01)	C10M 105/18
C10M 105/38 (2006.01)	C10M 105/38
C10M 107/24 (2006.01)	C10M 107/24
C10M 107/34 (2006.01)	C10M 107/34

請求項の数 9 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-522207 (P2012-522207)	(73) 特許権者	505005522
(86) (22) 出願日	平成22年6月23日 (2010.6.23)		アルケマ フランス
(65) 公表番号	特表2013-500374 (P2013-500374A)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ ・デスティエンヌ・ドルブ、420
(43) 公表日	平成25年1月7日 (2013.1.7)	(74) 代理人	100092277
(86) 国際出願番号	PCT/FR2010/051283		弁理士 越場 隆
(87) 国際公開番号	W02011/015738	(74) 代理人	100155446
(87) 国際公開日	平成23年2月10日 (2011.2.10)		弁理士 越場 洋
審査請求日	平成25年6月21日 (2013.6.21)	(72) 発明者	ラシェド、 ウィザム
審判番号	不服2015-9807 (P2015-9807/J1)		フランス国 69630 シャポノ リュ デ ジリス 8
審判請求日	平成27年5月27日 (2015.5.27)		
(31) 優先権主張番号	0955267		
(32) 優先日	平成21年7月28日 (2009.7.28)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝達方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

冷媒の蒸発段階と、タービンでの膨張段階と、内部熱交換器でのデスーパーヒーティング (desuperheating) 段階と、流体の凝縮段階と、ポンプ中での液体の圧縮段階とを順次有する少なくとも一つのステージを有するタービンを用いたエネルギー変換プロセスにおいて、

蒸発段階での蒸発温度が 60 ~ 150 であり、冷媒が 40 ~ 100 重量%の 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテンと、0 ~ 60 重量%のペンタン、イソペンタンおよびトランス - 1, 2 - ジクロロエチレンの中から選択される少なくとも一つの化合物とから成ることを特徴とするエネルギー変換プロセス。

【請求項 2】

蒸発温度が 80 ~ 150 である請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

冷媒が、ヒドロフルオロカーボン、炭化水素、(ヒドロ)フルオロエーテル、ヒドロクロフルオロプロペン、ヒドロフルオロプロペン、エーテル、蟻酸メチル、二酸化炭素およびトランス - 1, 2 - ジクロロエチレンの中から選択される少なくとも一つの化合物をさらに含む請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

冷媒が、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンおよび 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロブタンから選択される少なくとも一種のヒドロフルオロカーボンを含む請

10

20

求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 5】

冷媒がペンタンまたはイソペンタンを含む請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 6】

冷媒が、60 ~ 100 重量%の 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテンと、0 ~ 40 重量%のペンタン、イソペンタンまたはトランス - 1, 2 - ジクロロエチレンとから成る請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 7】

冷媒が安定剤をさらに含む請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

10

【請求項 8】

冷媒が潤滑剤をさらに含む請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 9】

潤滑剤がポリアルキレングリコール、ポリオールエステルまたはポリビニールエーテルである請求項 8 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヒドロフルオロオレフィンを含む組成物によるエネルギー変換方法に関するものである。本発明は特に、有機ランキンサイクル (Organic Ranking cycle) システムでのヒドロフルオロオレフィンを含む組成物の使用に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

エネルギー価格が定常的に上昇するため、エネルギーの利用と回収を最適化するというニーズが増えている。さらに、二酸化炭素の排ガス流を減らすことの必要性を示すキャンペーンはエネルギー回収の重要性を示している。

【0003】

エネルギーの回収原理は未使用エネルギーを電気へ転換することである。例えば、ガスのような流体の膨張では運動エネルギーが機械エネルギーに変換される。すなわち、タービンでは膨張現象を利用してホイールを駆動して電気を作る。

30

【0004】

ランキンサイクルは液体の水/スチームからエネルギーを製造するための工業レベルでの基本サイクルを構成し、(i) 加熱、(ii) 飽和に達するまでの一定温度での蒸発、(iii) 等エントロピー膨張 (理想的なケース)、(iv) 等温凝縮および(v) 等エントロピー圧縮の相から成る。

【0005】

このランキンサイクルは他の熱力学系、特にスチーム以外の流体を使用する系に適用できる。有機ランキンサイクルを用いることでこの他の流体の特性の開拓をすることができる。

【0006】

大気のおゾン層を枯渇させる物質に起因する問題 (オゾン減損ポテンシャル (ODP)) がモントリオールで論議され、クロロフルオロカーボン (CFC) の生産および使用を減らすことが合意され、このプロトコルの改正でCFCの廃棄が決められ、他の化合物への規制が広げられた。

40

【0007】

CFCおよび/またはヒドロクロロフルオロカーボン (HCFC) はハイドロフルオロカーボン (HFC) に置換された。

【0008】

有機ランキンサイクルシステム用の流体として1,1,3,3,3 - ペンタフルオロプロパン (HFC 245fa) が提案されている。この場合、HFC 245faは140 ~ 300 ° F (60 ~ 149 ° C)

50

の温度に加熱される（特許文献1）。

【0009】

特許文献2（国際特許第WO 2005/085398号公報）には、熱エネルギーを機械的エネルギーに変換するための、特に有機ランキンサイクルシステムでの流体として、ポリフッ素化エーテルおよびポリフッ素化ケトンの使用を開示している。これはHFC245fa（154）の臨界温度または臨界温度以上で使用される。

【0010】

これらポリフッ素化エーテルまたはケトンの問題点は凝縮器での圧力が低圧であることにある。すなわち、低圧下にある装置中への空気の侵入が促進され、その結果、湿気および酸素の存在下での装置が腐食し、機械部品が破損する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】国際特許第WO 2006/113902号公報

【特許文献2】国際特許第WO 2005/085398号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明者は、有機ランキンサイクルシステム、特に60～150の低温で運転されるシステムのエネルギー変換流体として、ヒドロフルオロオレフィンを含む組成物が特に適しているということを発見した。しかも、この組成物のODPおよびGWP（地球温暖化ポテンシャル）は既存の流体に比べて無視しえるものである。この混合物は150以上の臨界温度を有するので、有機ランキンサイクルシステムでより高い温度で使用できる。

【0013】

温室効果現象に対する流体の影響度はGWPの判定基準によって定量化される。このGWPでは二酸化炭素での温室効果を1として基準値にする。有機ランキンサイクルシステムでは一段または複数の段階を冷媒とよばれ流体で運転する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、冷媒の蒸発段階と、タービンでの膨張段階と、内部熱交換器でのデスーパーヒーティング（desuperheating）段階と、流体の凝縮段階と、ポンプ中での液体の圧縮段階とを順次有する少なくとも一つのステージを有するタービンを用いたエネルギー変換プロセスにおいて、

冷媒が下記の式(1)で表される少なくとも4つの炭素原子を有する少なくとも一種のヒドロフルオロオレフィンを含むことを特徴とするエネルギー変換プロセスを提供する：



（ここで、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して少なくとも一つのフッ素原子で置換され、必要に応じて少なくとも一つの塩素原子で置換された1～6つの炭素原子を有するアルキル基を表す）

【発明を実施するための形態】

【0015】

ヒドロフルオロオレフィンの少なくとも一つのアルキル基はフッ素原子で完全に置換されているのが好ましい。

【0016】

冷媒の凝縮温度は空気、その他の天然低熱源（湖または水流）の外界温度以上であり、季節または地理的位置に従って、一般に-40～50の間にあるのが好ましい。

【0017】

冷媒の蒸発温度は60～150、有利には80～150の間にあるのが好ましい。

【0018】

式(1)のヒドロフルオロオレフィンとして特に好ましいものとしては1,1,1,4,4,4-ヘキ

10

20

30

40

50

サフルオロ - 2 - ブテン、1,1,4,4,5,5,5 - オクタフルオロ - 2 - ペンテン、1,1,1,4 - テトラフルオロ - 2 - ブテン、1,1,1,4,4 - ペンタフルオロ - 2 - ブテン、1,1,4 - トリフルオロ - 2 - ブテン、1,1,1 - トリフルオロ - 2 - ブテン、4 - クロル - 1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - ブテン、4 - クロル - 4, 4 - ジフルオロ - 2 - ブテンが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

式(1)の好ましいヒドロフルオロオレフィン¹⁰はシスまたはトランス形か、これら2つの混合物にすることができる。

【 0 0 2 0 】

冷媒は、式(1)のヒドロフルオロオレフィンの他に、¹⁰ヒドロフルオロカーボン、炭化水素、ヒドロフルオロエーテル、ヒドロクロロフルオロプロペン、ヒドロフルオロプロペン、エーテル、アルコール、蟻酸メチル、二酸化炭素およびトランス - 1, 2 - ジクロロエチレンの中から選択される少なくとも一つの化合物を含むことができる。

【 0 0 2 1 】

ヒドロフルオロカーボンとしては特に1,1,1,3,3 - ペンタフルオロプロパン、1,1,1,2 - テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、1,1,1,3,3 - ペンタフルオロプロパン、1,1,1,2,3 - ペンタフルオロプロパン、1,1,1,2,2 - ペンタフルオロプロパン、1,1,1,3,3,3 - ヘキサフルオロプロパン、1,1,2,2,3 - ペンタフルオロプロパン、1,1,1,3, - ペンタフルオロプロパン、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5 - デカフルオロペンタンおよび1,1,1,2,3,3,3 - ヘプタフルオロプロパンが挙げられる。

【 0 0 2 2 】

少なくとも3つの炭素原子を有する炭化水素が好ましい。特に、5つの炭素原子を有する炭化水素、例えばペンタン、イソペンタン、シクロペンタンが特に好ましい。²⁰

【 0 0 2 3 】

好ましいヒドロクロロフルオロプロペンは2 - クロル - 3, 3, 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンおよび1 - クロル - 3, 3, 3 - トリフルオロプロ - 1 - プロペン、特に、トランス - 1 - クロル - 3, 3, 3 - トリフルオロ - 1 - プロペンである。

【 0 0 2 4 】

好ましいヒドロフルオロエーテルは3~6つの素原子を有するものである。

【 0 0 2 5 】

ヒドロフルオロエーテルとして特にヘプタフルオロメトオキシプロパン、ノナフルオロメトオキシブタンおよびノナフルオロエトオキシブタンを挙げることができる。このヒドロフルオロエーテルは下記のようないくつかの異性体の形で入手できる：1,1,1,2,2,3,3,4,4 - ノナ - フルオロ - エトオキシブタン、1,1,1,2,3,3 - ヘキサフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル) - 3 - エトオキシブタン、1,1,1,2,2,3,3,4,4 - ノナ - フルオロ - メトオキシブタン、1,1,1,2,3,3 - ヘキサフルオロ - 2 - (トリフルオロメチル - 3 - メトオキシブタンおよび1,1,1,2,2,3,3 - ヘプタフルオロメトオキシプロパン。³⁰

【 0 0 2 6 】

好ましいヒドロフルオロプロペンはトリフルオロプロペン、例えば1,1,1 - トリフルオロプロペン、テトラフルオロプロピペン、例えば2,3,3,3 - テトラフルオロプロペン (HF0 - 1234yf) および1,3,3,3 - テトラフルオロプロペン (シスおよび/またはトランス) である。⁴⁰

【 0 0 2 7 】

エーテルはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジメトキシメタンまたはジプロポキシメタンから選択できる。

【 0 0 2 8 】

アルコールはエタノール、イソプロパノール、ブタノールおよびイソブタノールから選択できる。

【 0 0 2 9 】

冷媒は少なくとも1種式(1)のヒドロフルオロオレフィンと、少なくとも一種のヒドロフルオロカーボンとを含むのが好ましい。ヒドロフルオロカーボンは、1,1,1,3,3 - ペ⁵⁰

ンタフルオロブタンおよび1,1,1,3,3 - ペンタフルオロプロパンから選択するのが有利である。

【0030】

1,1,1,4,4,4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテンまたは1,1,1,4,4,5,5,5 - オクタフルオロ - 2 - ペンテンと、蟻酸メチル、ペンタン、イソペンタン、シクロペンタンまたはトランス - 1,2 - ジクロロエチレンとの共沸組成物も適している。

【0031】

冷媒は式(1)のヒドロフルオロオレフィンを少なくとも10重量%含むのが好ましい。

【0032】

本発明の一実施例では、冷媒は40~100重量%の1,1,1,4,4,4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテンと、0~60重量%のペンタン、イソペンタン、シクロペンタンおよびトランス - 1,2 - ジクロロエチレンから選択される少なくとも一つの化合物とを含むのが好ましい。

【0033】

特に好ましい冷媒としては60~100重量%の1,1,1,4,4,4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテンと、0~40重量%のシクロペンタン、ペンタン、イソペンタンまたはトランス - 1,2 - ジクロロエチレンとから成るものを挙げるができる。

【0034】

本発で使用可能な冷媒はヒドロフルオロオレフィンの安定剤を含むことができる。この安定剤は流体の全組成物の5重量%以下にする。

【0035】

安定剤としてはニトロメタン、アスコルビン酸、テレフタル酸、トルトリアゾールまたはベンゾトリアゾールのようなアゾール、トコフェロールのようなフェノール化合物、ハイドロキノン、t - ブチル・ハイドロキノン、2,6 - ジ - ter - ブチル - 4 - メチルフェノール、エポキシド（必要に応じてフッ素化またはパーフッ素化したアルキルまたはアルケニルまたは芳香族）、例えばn - ブチルグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、亜リン酸エステル、ホスファイト、ホスフェート、チオールおよびラクトンが挙げられる。

【0036】

本発明プロセスで使用可能な冷媒は潤滑剤を含むことができる。潤滑剤の例としては鉱油、アルキルベンゼン、ポリ - オレフィン、ポリアルキレングリコール、ポリオールエステルおよびポリビニールエーテルが挙げられる。本発明冷媒で使用する潤滑剤は流体の熱伝導度を改良し、潤滑剤との相容性を有するナノパーティクルを含むことができる。ナノパーティクルとしては特に Al_2O_3 のまたは TiO_2 の粒子を挙げるができる。

【0037】

冷媒で使用可能な潤滑剤はゼオライトタイプの減湿剤を含むことができる。ゼオライトは水を吸収し、腐食と性能の低下を防ぐ。

【実施例】

【0038】

実験の部

Evap : 蒸発器

Cond : 凝縮器

Temp : 温度

P : 圧力

効率 : 系へ供給される有効高温パワーに対するタービンにより供給されるパワーの比

【0039】

蒸発器の温度を11.7 に維持し、凝縮器が149 のエネルギー変換サイクルの運転条件での冷媒の性能は下記で与えられる :

タービンの等エントロピー効率 : 100%

C : イソペンタン

D : トランス - 1,2 - ジクロロエチレン (T D C E)

10

20

30

40

50

F : ペンタン

G : 1, 1, 1, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロ - 2 - ブテン

PFE - PFIPK : ペルフルオロエチル ペルフルオロイソプロピルケトン

MPFBE : メチルペルフルオロブチルエーテル

【 0 0 4 0 】

【 表 1 】

		凝縮器入口温度 (°C)	凝縮器出口温度 (°C)	ポンプ出口温度 (°C)	蒸発器入口温度 (°C)	タービン入口温度 (°C)	タービン出口温度 (°C)	蒸発器圧力 P (バール)	凝縮器圧力 P (バール)	ラプス	等エントロピー効率	供給動力 %	効率, %
	245fa	11.7	11.7	12.7	149	149	25.7	33.5	0.86	0.00	1.00	100	100
	PFE-PFIPK	11.7	11.7		149	149		12.9	0.29	0.000	1.0	149	95
	MPFBE	11.7	11.7		149	149		8.7	0.14	0.000	1.0	164	102
	G	11.7	11.7	12.1	149	149	54.2	19.7	0.42	0.00	1.00	98	107
F	G												
20	80	14.3	11.7	12.2	149	149	57.2	21.6	0.67	-2.61	1.00	110	107
30	70	11.7	11.7	12.2	149	149	57.3	21.5	0.68	-0.01	1.00	121	110
40	60	14.1	11.7	12.2	149	150	58.7	21.0	0.67	-2.39	1.00	132	109
50	50	16.5	11.7	12.2	149	151	60.6	20.3	0.67	-4.81	1.00	144	109
C	G												
20	80	17.2	11.7	12.3	149	149	57.4	23.0	0.78	-5.50	1.00	106	104
30	70	13.8	11.7	12.3	149	149	56.3	23.3	0.79	-2.05	1.00	116	107
40	60	11.8	11.7	12.3	149	149	56.9	23.0	0.79	-0.05	1.00	127	110
50	50	13.4	11.7	12.3	149	150	58.5	22.5	0.79	-1.70	1.00	138	110
60	40	15.0	11.7	12.3	149	151	59.9	21.8	0.78	-3.29	1.00	149	109
D	G												
10	90	13.4	11.7	12.1	149	149	50.7	20.1	0.51	-1.70	1.00	100	107
15	85	12.9	11.7	12.1	149	149	48.0	20.2	0.52	-1.19	1.00	102	107
20	80	12.2	11.7	12.1	149	149	44.9	20.2	0.53	-0.50	1.00	105	108
30	70	12.6	11.7	12.1	149	150	39.4	19.9	0.53	-0.89	1.00	110	108
40	60	16.2	11.7	12.1	149	152	35.1	19.4	0.53	-4.46	1.00	116	107

【 0 0 4 1 】

この結果は PEE - PFIPK および MPFBE の 2 つの化合物の場合、凝縮器での圧力が低圧であり、装置中への空気の浸入が促進されることを示している。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
F 2 5 B 27/00 (2006.01) F 2 5 B 27/00 Z

合議体

審判長 豊永 茂弘

審判官 富士 良宏

審判官 岩田 行剛

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 0 8 / 1 5 7 7 5 7 (W O , A 1)
特表 2 0 0 8 - 5 2 4 4 3 3 (J P , A)
特表 2 0 0 8 - 5 3 1 9 7 5 (J P , A)
特表 2 0 0 9 - 5 2 3 8 5 9 (J P , A)
特表 2 0 0 8 - 5 0 6 8 1 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 8 / 1 3 4 0 6 1 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 8 / 1 5 4 6 1 2 (W O , A 1)
特開 2 0 1 5 - 1 5 8 3 6 1 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K5/04, C10M101/00-177/00, F25B1/00, C10N30/00, C10N40/00