



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0014692
(43) 공개일자 2016년02월11일

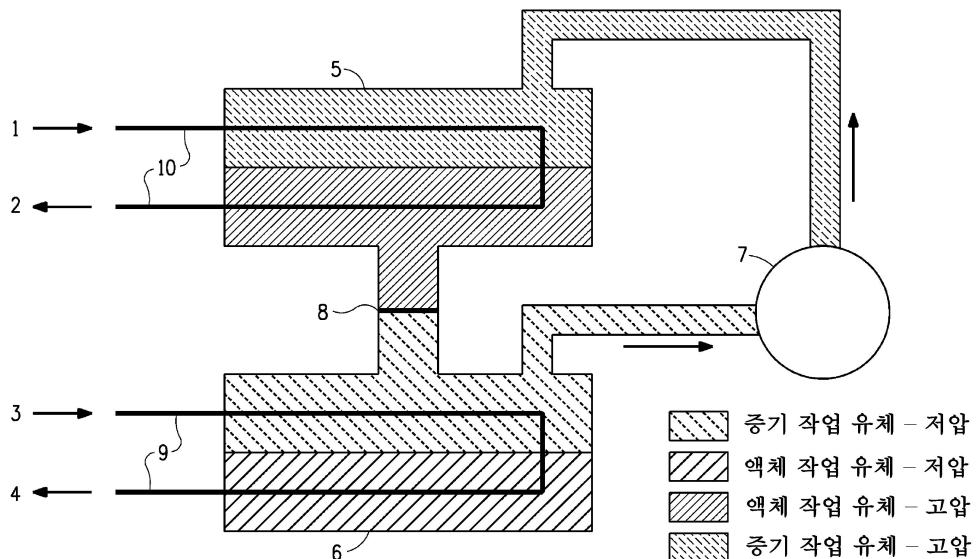
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 5/04 (2006.01) **F25B 30/02** (2006.01)
F25B 31/00 (2006.01) **F25B 7/00** (2006.01)
F25B 9/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C09K 5/045 (2013.01)
F25B 30/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7036890
- (22) 출원일자(국제) 2014년05월30일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년12월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/040124
- (87) 국제공개번호 WO 2014/197290
국제공개일자 2014년12월11일
- (30) 우선권주장
61/830,922 2013년06월04일 미국(US)
- (71) 출원인
더 케무어스 컴퍼니 에프씨, 엘엘씨
미국 엘라웨어 (우편번호 19801) 월밍턴 오렌지
스트리트 1209
- (72) 발명자
콘토마리스, 콘스탄티노스
미국 19808 텔라웨어주 월밍تون 아베이 로드 702
로우센베르그, 로버트, 디.
미국 19810 텔라웨어주 월밍تون 앤슨 로드 2103
바르렐트, 조안, 엘렌
미국 19809 텔라웨어주 월밍تون 블루 록 로드 115
- (74) 대리인
양영준, 심미성

전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 고온 히트 펌프에서의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르 및 이의 혼합물의 용도

(57) 요약

본 명세서에서는 열교환기를 갖는 고온 히트 펌프에서 가열을 생성하는 방법이 개시된다. 상기 방법은 작업 유체로부터 열을 추출하여, 냉각된 작업 유체를 생성하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함한다. 고온 히트 펌프 장치에서 최대 실현 가능 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법이 또한 개시된다. 상기 방법은 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체로 고온 히트 펌프를 충전하는 단계를 포함한다. 고온 히트 펌프 장치가 또한 개시된다. 상기 장치는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체를 수용한다. 고온 히트 펌프에서 사용하기 위한, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르와 전문화된 첨가제 또는 윤활제를 포함하는 조성물이 또한 개시된다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)

F25B 31/002 (2013.01)

F25B 7/00 (2013.01)

F25B 9/008 (2013.01)

C09K 2205/112 (2013.01)

C09K 2205/126 (2013.01)

F25B 2309/061 (2013.01)

F25B 2400/121 (2013.01)

F25B 2500/16 (2013.01)

특허청구의 범위

청구항 1

열교환기를 갖는 고온 히트 펌프에서 가열을 생성하는 방법으로서, 작업 유체로부터 열을 추출하여 냉각된 작업 유체를 생성하는 단계를 포함하며, 상기 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 열교환기는 초임계 작업 유체 냉각기 및 응축기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 열교환기는 55°C 이상의 온도에서 작동하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 열교환기는 150°C 이상의 온도에서 작동하는, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1 열 전달 매질을 열교환기에 통과시켜서 상기 열 추출에 의해 제1 열 전달 매질을 가열하는 단계, 및 가열된 제1 열 전달 매질을 열교환기로부터 가열될 대상으로 통과시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 제1 열 전달 매질은 산업용 열 전달 액체이고, 가열될 대상은 화학 공정 스트립인, 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 작업 유체를 팽창시키고, 이어서 제2 열교환기에서 작업 유체를 가열하여 가열된 작업 유체를 생성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 제2 열교환기는 증발기이고, 가열된 작업 유체는 증기인, 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 작업 유체 증기를 동적 압축기(dynamic compressor) 또는 용적형 압축기(positive displacement compressor)에서 압축하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 동적 압축기는 원심 압축기인, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 가열될 유체를 상기 응축기에 통과시켜서 유체를 가열하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 12

캐스케이드(cascade) 구성으로 배열된 2개 이상의 스테이지들 사이에서 열이 교환되는 고온 히트 펌프에서 가열을 생성하는 방법으로서,

제1 캐스케이드 스테이지에서 제1 작업 유체 내의 선택된 더 낮은 온도의 열을 흡수하는 단계, 및 이러한 열을 더 높은 온도의 열을 공급하는 제2 캐스케이드 스테이지의 제2 작업 유체로 전달하는 단계를 포함하며; 제2 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는, 방법.

청구항 13

고온 히트 펌프 장치에서 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법으로서,
하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체로 고온 히트 펌프를 충전하는 단계를 포함하는,
방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 응축기 작동 온도는 약 150°C 초과의 온도로 상승되는, 방법.

청구항 15

하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체를 수용하는, 고온 히트 펌프 장치.

청구항 16

제15항에 있어서, 증발기, 압축기, 응축기 또는 초임계 작업 유체 냉각기, 및 팽창 장치를 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

청구항 17

제16항에 있어서, 응축기 또는 초임계 작업 유체 냉각기는 55°C 이상의 온도에서 작동하는, 고온 히트 펌프 장치.

<청구항 16>

제15항에 있어서, 동적 압축기 또는 용적형 압축기를 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

<청구항 17>

제15항에 있어서, 원심 압축기를 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

청구항 18

제15항에 있어서, (a) 작업 유체가 통과하여 유동하고 가열되는 제1 열교환기; (b) 가열된 작업 유체를 더 높은 압력으로 압축하는, 제1 열교환기와 유체 연통하는 압축기; (c) 고압 작업 유체가 통과하여 유동하고 냉각되는, 압축기와 유체 연통하는 제2 열교환기; 및 (d) 냉각된 작업 유체의 압력이 감소되는, 제2 열교환기와 유체 연통하는 감압 장치를 포함하며, 상기 감압 장치는 증발기와 추가로 유체 연통하여 작업 유체가 이어서 반복 사이클로 구성 요소 (a), 구성 요소 (b), 구성 요소 (c) 및 구성 요소 (d)를 통한 유동을 반복하는, 고온 히트 펌프 장치.

청구항 19

제15항에 있어서, 캐스케이드 가열 시스템으로서 배열된 2개 이상의 가열 스테이지를 가지며, 각각의 스테이지는 그를 통해 작업 유체를 순환시키고, 열은 이전 스테이지로부터 최종 또는 최고 온도 스테이지로 전달되고, 최종 스테이지의 가열 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

청구항 20

제19항에 있어서, 캐스케이드 가열 시스템으로서 배열된 2개 이상의 가열 스테이지, 즉 제1 또는 더 낮은 온도 스테이지 및 제2 또는 더 높은 온도 스테이지 - 각각의 스테이지는 그를 통해 작업 유체를 순환시킴 - 를 가지며,

- (a) 제1 작업 유체 액체의 압력 및 온도를 감소시키기 위한 제1 팽창 장치;
- (b) 제1 팽창 장치와 유체 연통하며 입구 및 출구를 갖는 증발기;
- (c) 증발기와 유체 연통하며 입구 및 출구를 갖는 제1 압축기;
- (d) 제1 압축기 출구와 유체 연통하며,
- (i) 제1 입구 및 제1 출구, 및

(ii) 제1 입구 및 제1 출구와 열적으로 연통하는 제2 입구 및 제2 출구를 갖는 캐스케이드 열 교환기 시스템;

(e) 캐스케이드 열교환기 시스템의 제2 출구와 유체 연통하며 입구 및 출구를 갖는 제2 압축기;

(f) 제2 압축기와 유체 연통하며 입구 및 출구를 갖는 응축기; 및

(g) 응축기와 유체 연통하는 제2 팽창 장치를 포함하고;

제2 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

청구항 21

제19항에 있어서, 제1 또는 더 낮은 온도 스테이지 작업 유체는 HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, E-HFO-1234ye-E 또는 Z, HFO-1243zf, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z 및 HCFO-1233xf로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오로올레핀 또는 클로로플루오로올레핀을 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

청구항 22

제19항에 있어서, 제1 또는 더 낮은 온도 스테이지 작업 유체는 HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-143a, HFC-152a, HFC-161, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc 및 HFC-4310mee로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오로알칸을 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

<청구항 22>

제18항에 있어서, 최종 또는 최고 온도 스테이지 이전의 스테이지의 작업 유체는 HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, E-HFO-1234ye-E 또는 Z, HFO-1243zf, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z 및 HCFO-1233xf로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오로올레핀 또는 클로로플루오로올레핀을 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

청구항 23

제19항에 있어서, 최종 또는 최고 온도 스테이지 이전의 스테이지의 작업 유체는 HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-143a, HFC-152a, HFC-161, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc 및 HFC-4310mee로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오로알칸을 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

청구항 24

제19항에 있어서, 제1 또는 최저 온도 스테이지 작업 유체는 CO₂ 또는 N₂O로부터 선택되는 하나 이상의 작업 유체를 포함하는, 히트 펌프 장치.

청구항 25

상기 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는

a) 화학식 CF₃(CF₂)_xCF=CFCF(OR)(CF₂)_yCF₃의 화합물, 화학식 CF₃(CF₂)_xC(OR)=CFCF₂(CF₂)_yCF₃의 화합물, 화학식 CF₃CF=CFCF(OR)(CF₂)_x(CF₂)_yCF₃의 화합물, 화학식 CF₃(CF₂)_xCF=C(OR)CF₂(CF₂)_yCF₃의 화합물 또는 이들의 혼합물 (여기서, R은 CH₃, C₂H₅ 또는 이들의 조합 중 어느 하나일 수 있고, x 및 y는 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고, x + y = 0, 1, 2 또는 3임);

b) 화학식 CF₃(CF₂)_xCF=CFCF(OR)(CF₂)_yCF₃의 화합물, 화학식 CF₃(CF₂)_xC(OR)=CFCF₂(CF₂)_yCF₃의 화합물, 화학식 CF₃CF=CFCF(OR)(CF₂)_x(CF₂)_yCF₃의 화합물, 화학식 CF₃(CF₂)_xCF=C(OR)CF₂(CF₂)_yCF₃의 화합물, 및 이들의 혼합물 (여기서, x 및 y는 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고, x + y = 0, 1, 2, 3 또는 4이고; R은 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로필, 2,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로필, 2,2,2-트라이플루오로-1-에틸, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1-펜틸, 또는 1,1,1,3,3-헥사플루오로-2-프로필임); 및

c) (a)로부터의 화합물과 (b)로부터의 화합물의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 제1항, 제12항 또는 제13항의 방법 또는 제15항의 장치.

청구항 26

제25항에 있어서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 5-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 4-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는, 방법 또는 장치.

청구항 27

제25항에 있어서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 4-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-펜텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는, 방법 또는 장치.

청구항 28

제25항에 있어서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 시스- 및 트랜스-2-메톡시퍼플루오로-2-옥텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-옥텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는, 방법 또는 장치.

<청구항 28>

제25항에 있어서, 작업 유체는 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 실록산, 탄화수소, 알코올, 퍼플루오로폴리에테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 추가로 포함하는, 방법 또는 장치.

청구항 29

제28항에 있어서, 작업 유체는 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물을 포함하는, 방법 또는 장치.

청구항 30

제29항에 있어서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로헵텐 에테르와, 헵탄, 에탄올 및 트랜스-1,2-다이클로로에텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는, 방법 또는 장치.

청구항 31

제29항에 있어서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로펜텐 에테르와, 트랜스-1,2-다이클로로에텐, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 헵탄, 헥산, 사이클로펜탄, 에틸 포르메이트, 메틸 포르메이트, C₄F₉OCH₃, C₄F₉OC₂H₅, HFC-365mfc, 및 1-브로모프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는, 방법 또는 장치.

청구항 32

캐스케이드 히트 펌프 시스템에서 가열 및 냉각을 동시에 공급하는 방법으로서, CO₂, N₂O, HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-152a 및 HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1243zf, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1234ye-E 또는 Z (1,2,3,3-테트라플루오로프로펜, E- 또는 Z-이성체), HFO-1336mzz-Z, HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, 5-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 4-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 4-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-펜텐, 시스- 및 트랜스-2-메톡시퍼플루오로-2-옥텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-옥텐 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 작업 유체를 수용하는 저온 캐스케이드 스테이지를 제공하는 단계; 및 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체를 수용하는 고온 캐스케이드 스테이지를 제공하는 단계를 포함하며; 상기 저온 캐스케이드 스테이지 및 상기 고온 캐스케이드 스테이지는 열 접촉하는, 방법.

청구항 33

(i) 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르로 본질적으로 이루어지는 작업 유체; 및 (ii) 55°C 이상의 온도에서 분해를 방지하기 위한 안정제; 또는 (iii) 55°C 이상에서 사용하기에 적합한 윤활제, 또는 (ii) 및 (iii) 둘 모두를 포함하는, 고온 히트 펌프에서 사용하기 위한 조성물.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 다수의 응용에서, 특히 고온 히트 펌프에서 유용한 방법 및 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 세계 에너지 전망(global energy landscape)을 구체화하는 현재의 경향은 가까운 미래에 저온 열(즉, 약 250°C 미만의 온도의 열)의 활용이 확대될 것임을 시사한다. 그러한 열은 다양한 상업적 또는 산업적 작업으로부터 회수될 수 있거나, 지열 또는 수열 저장원(geothermal or hydrothermal reservoir)으로부터 추출될 수 있거나, 또는 태양열 집열기(solar collector)를 통해 발생될 수 있다. 에너지 가격 상승, 및 화석 연료의 사용으로 인한 일반적으로는 환경적 영향, 및 특별하게는 지구 기후 위협에 대한 인식의 증대는 저온 열 활용에 대한 동기를 부여한다.

[0003] 입수 가능한 열의 온도를 고온 기계적 압축 히트 펌프(HTHP)를 통해 상승시켜서 가열 요건을 충족시키는 것이 저온 열의 사용을 위한 한 가지 기대되는 접근법이다. 역 랭킨 사이클(reverse Rankine cycle)에 따라 작동하는 히트 펌프는 작업 유체(working fluid)의 사용을 필요로 한다. HTHP에 사용되거나 사용될 수 있었던 구매 가능한 작업 유체(예를 들어, HFC-245fa, 베트렐(Vertrel)(등록상표) XF, HFC-365mfc)는 그의 비교적 높은 지구 온난화 지수(Global Warming Potential; GWP) 때문에 점점 더 면밀하게 감시되고 있다. 명백하게는, HTHP를 위한 더욱 환경적으로 지속 가능한 작업 유체에 대한 요구가 증가하고 있다.

[0004] 고온 히트 펌프를 위한 하이드로플루오로올레핀(HFO)에 기반을 둔, 오존 파괴 지수(Ozone depletion potential; ODP)가 영(zero)이고 GWP가 낮은 작업 유체의 사용이 이전에 개시되었다. 그러나, 이전에 개시된 HFO계 작업 유체의 임계 온도는, 통상적인 역 랭킨 사이클에 따라 작동하는 히트 펌프에 의해 전달될 수 있는 최대 실용 응축 온도를 약 160°C로 한정한다.

[0005] 본 발명의 조성물은 지구 온난화 지수가 낮은 차세대 재료에 대한 지속적 탐색의 일부이다. 그러한 재료는 낮은 지구 온난화 지수 및 0의 오존 파괴 지수에 의해 측정되는 바와 같이 낮은 환경적 영향을 가져야만 한다. 새로운 히트 펌프 및 고온 히트 펌프 작업 유체가 필요하다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 고온 히트 펌프가 230°C에 가깝거나 또는 심지어 이를 초과하는 응축 온도를 산출하는 것을 가능하게 하기에 충분히 높은 임계 온도를 갖는 저 GWP 작업 유체를 개시한다.

[0007] 본 발명의 실시 형태는, 단독으로 또는 본 명세서에서 하기에 상세히 기재된 바와 같은 하나 이상의 다른 화합물과 조합하여, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함한다.

[0008] 본 발명에 따르면, 열교환기를 갖는 고온 히트 펌프에서 가열을 생성하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 작업 유체로부터 열을 추출하여 냉각된 작업 유체를 생성하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함한다.

[0009] 또한 본 발명에 따르면, 고온 히트 펌프 장치에서 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법이 제공된다. 상기 방법은 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체로 고온 히트 펌프를 충전하는 단계를 포함한다.

[0010] 또한, 본 발명에 따르면, 고온 히트 펌프 장치가 제공된다. 상기 장치는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체를 수용한다.

[0011] 또한, 본 발명에 따르면, 고온 히트 펌프에서 사용하기 위한 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 (i) 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르로 본질적으로 이루어지는 작업 유체; 및 (ii) 55°C 이상의 온도에서 분해를 방

지하기 위한 안정제; 또는 (iii) 55°C 이상에서 사용하기에 적합한 유탈제, 또는 (ii)와 (iii) 둘 모두를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명에 따른 만액식 증발기(flooded evaporator) 히트 펌프 장치의 일 실시 형태의 개략도이다.

도 2는 본 발명에 따른 직접 팽창식(direct expansion) 히트 펌프 장치의 일 실시 형태의 개략도이다.

도 3은 본 발명에 따른 캐스케이드(cascade) 히트 펌프 시스템의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하에서 설명되는 실시 형태의 상세 사항을 다루기 전에, 몇몇 용어를 정의하거나 또는 명확히 한다.

[0014] 지구 온난화 지수(GWP)는, 1 킬로그램의 이산화탄소의 방출과 비교하여, 1 킬로그램의 특정 온실 가스의 대기 방출로 인한 상대적인 지구 온난화 기여도를 평가하기 위한 지수이다. GWP는 주어진 가스에 대하여 대기중 수명(atmospheric lifetime)의 효과를 나타내는 상이한 시평(time horizon)에 대하여 계산될 수 있다. 100년 시평에 대한 GWP가 통상 기준이 되는 값이다.

[0015] 오존 파괴 지수(ODP)는 문헌["The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association's Global Ozone Research and Monitoring Project," section 1.4.4, pages 1.28 to 1.31 (본 섹션의 첫 번째 단락을 참조)]에 정의되어 있다. ODP는 플루오로트라이클로로메탄(CFC-11) 대비 질량-대-질량(mass-for-mass) 기준으로 화합물로부터 예상되는 성층권에서의 오존 파괴의 정도를 나타낸다.

[0016] 냉장 용량(refrigeration capacity; 때때로 냉각 용량(cooling capacity)으로 지칭됨)은 순환되는 냉매 또는 작업 유체의 단위 질량당 증발기에서의 냉매 또는 작업 유체의 엔탈피 변화를 정의하는 용어이다. 체적 냉각 용량은 증발기를 나온 냉매 증기의 단위 체적당 증발기에서 냉매 또는 작업 유체에 의해 제거되는 열의 양을 지칭한다. 냉장 용량은 냉각을 생성하는 냉매, 작업 유체 또는 열 전달 조성물의 능력의 척도이다. 따라서, 작업 유체의 체적 냉각 용량이 높을수록, 주어진 압축기로 성취될 수 있는 최대 체적 유량을 사용하여 증발기에서 생성될 수 있는 냉각 속도가 더 커진다. 냉각 속도는 단위 시간당 증발기 내의 냉매에 의해 제거되는 열을 지칭한다.

[0017] 유사하게, 체적 가열 용량은 압축기로 들어가는 냉매 또는 작업 유체 증기의 단위 체적당 응축기에서 냉매 또는 작업 유체에 의해 공급되는 열의 양을 정의하는 용어이다. 냉매 또는 작업 유체의 체적 가열 용량이 높을수록, 주어진 압축기로 성취될 수 있는 최대 체적 유량을 사용하여 응축기에서 생성되는 가열 속도가 더 커진다.

[0018] 성능 계수(coefficient of performance; COP)는 증발기에서 제거된 열의 양을, 압축기를 작동시키는데 필요한 에너지로 나눈 것이다. COP가 높을수록 에너지 효율이 더 높다. COP는 내부 및 외부 온도의 특정 설정에서의 냉장 또는 공조 장비에 대한 효율 등급인 에너지 효율비(energy efficiency ratio; EER)와 직접 관련된다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 열 전달 매질 (본 명세서에서 가열 매질로 또한 지칭됨)은 냉각될 대상(body)으로부터 칠러(chiller) 증발기로, 또는 칠러 응축기로부터 냉각탑 또는 열을 주위로 방출할 수 있는 다른 구성물로 열을 운반하기 위해 사용되는 조성물을 포함한다.

[0020] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 작업 유체는 소정 사이클로 열을 전달하는 기능을 하는 화합물 또는 화합물들의 혼합물을 포함하는데, 그러한 사이클에서 작업 유체는 반복 사이클로 액체로부터 기체로 그리고 다시 액체로의 상변화를 겪는다.

[0021] 과냉(subcooling)은 주어진 압력에 대한 액체의 포화점(saturation point) 미만으로의 액체의 온도 저하이다. 포화점은 증기 조성물이 완전히 액체로 응축되는 온도이다 (기포점(bubble point)으로도 또한 지칭됨). 그러나 과냉은 주어진 압력에서 액체를 더 낮은 온도의 액체로 계속 냉각시킨다. 포화 온도 미만으로 액체를 냉각시킴으로써, 정미 냉장 용량(net refrigeration capacity)이 증가될 수 있다. 이로써 과냉은 시스템의 냉장 용량 및 에너지 효율을 개선한다. 과냉량(subcool amount)은 포화 온도 미만으로 냉각된 양 (도 단위) 또는 액체 조성물이 그의 포화 온도보다 얼마나 더 낮게 냉각되는지를 나타낸다.

[0022] 과열(superheat)은 증기 조성물이 그의 포화 증기 온도 (조성물이 냉각될 경우에 액체의 첫 번째 방울이 형성되는 온도로서, "이슬점"(dew point)으로 또한 지칭됨)를 얼마나 초과하여 가열되는지를 정의하는 용어이다.

[0023] 온도 구배(temperature glide) (때때로 간단히 "구배"로 지칭됨)는 임의의 과냉 또는 과열을 제외한, 냉장 시스템의 구성요소 내에서의 냉매에 의한 상변화 과정의 출발 온도와 종료 온도 사이의 차의 절대값이다. 이 용어는 근사 공비혼합물(near azeotrope) 또는 비-공비 조성물의 응축 또는 증발을 기술하기 위해 사용될 수 있다.

[0024] 공비 조성물은 두 가지 이상의 상이한 성분들의 혼합물인데, 이는 주어진 압력 하에서 액체 형태일 때 실질적으로 일정한 온도에서 비등할 것이며, 이 온도는 개별 성분의 비등 온도보다 더 높거나 더 낮을 수 있으며, 이는 비등을 겪는 전체 액체 조성과 본질적으로 동일한 증기 조성을 제공할 것이다. (예를 들어, 문헌[M. F. Doherty and M.F. Malone, Conceptual Design of Distillation Systems, McGraw-Hill (New York), 2001, 185-186, 351-359] 참조).

[0025] 따라서, 공비 조성물의 본질적 특징은, 주어진 압력에서 액체 조성물의 비등점이 일정하다는 것과, 비등하는 조성물 위의 증기의 조성이 본질적으로 비등하는 전체 액체 조성물의 조성이라는 것이다 (즉, 액체 조성물의 성분들의 분별(fractionation)이 일어나지 않음). 공비 조성물이 상이한 압력에서의 비등에 처해질 때, 공비 조성물의 각각의 성분의 비등점과 중량 백분율 둘 모두가 변할 수 있음이 본 기술 분야에서 또한 인식된다. 따라서, 공비 조성물은 성분들 사이에 존재하는 특유한 관계 면에서 또는 성분의 조성 범위의 면에서 또는 특정 압력에서의 일정한 비등점에 의해 특징지어지는 조성물의 각각의 성분의 정확한 중량 백분율 면에서 정의될 수 있다.

[0026] 본 발명의 목적을 위하여, 공비 유사 (또는 근사 공비) 조성물은 실질적으로 공비 조성물처럼 거동하는 (즉, 일정한 비등 특성, 또는 비등 또는 증발 시에 분별되지 않는 경향을 갖는) 조성물을 의미한다. 따라서, 비등 또는 증발 동안, 증기 및 액체 조성이, 조금이라도 변한다면, 단지 최소한 또는 무시할만한 정도로만 변한다. 이는 비등 또는 증발 동안 증기 및 액체 조성이 상당한 정도로 변하는 비-공비 유사 조성물과 대조된다.

[0027] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "포함한다", "포함하는", "구비한다", "구비하는", "갖는다", "갖는" 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비베타적인 포함을 망라하고자 한다. 예를 들어, 일련의 요소를 포함하는 조성물, 공정, 방법, 물품, 또는 장치는 반드시 이들 요소만으로 제한되는 것은 아니며, 명확히 열거되어 있지 않거나 그러한 조성물, 공정, 방법, 물품, 또는 장치에 내재적인 다른 요소를 포함할 수 있다. 또한, 명백히 반대로 기술되지 않는다면, "또는"은 포괄적인 '또는'을 말하며 베타적인 '또는'을 말하는 것은 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해서 만족된다: A는 참 (또는 존재함)이고 B는 거짓 (또는 존재하지 않음), A는 거짓 (또는 존재하지 않음)이고 B는 참 (또는 존재함), 그리고 A 및 B가 모두가 참 (또는 존재함).

[0028] 연결구 "~로 이루어진"은 명시되지 않은 임의의 요소, 단계, 또는 성분을 배제한다. 청구범위 중에서라면, 그러한 것은 통상적으로 관련된 불순물을 제외하고는 인용된 것 이외의 재료를 포함하지 않는 것으로 청구범위를 한정할 것이다. 어구 "~로 이루어진다"는, 청구범위 전재부의 직후보다는 청구범위 본문의 절에 나타나는 경우에, 그러한 절에 기술된 요소만을 한정하며; 다른 요소는 전체적으로 청구범위에서 배제되지 않는다.

[0029] 연결구 "~로 본질적으로 이루어진"은, 문자 그대로 개시된 것 이외에도, 재료, 단계, 특징부, 성분, 또는 요소를 포함하는 조성물, 방법 또는 장치를 정의하는 데 사용되나, 단, 이러한 부가적으로 포함된 재료, 단계, 특징부, 성분, 또는 요소는 청구된 발명의 기본적이고 신규한 특징(들)에 실질적으로 영향을 미친다. 용어 '~로 본질적으로 이루어진'은 "포함하는"과 '~로 이루어진' 사이의 중간 입장을 차지한다.

[0030] 본 출원인이 발명 또는 그의 일부를 "포함하는"과 같은 개방형 용어로 규정한 경우, (달리 언급되지 않는 한) 그러한 기재는 용어 "~로 본질적으로 이루어진" 또는 "~로 이루어진"을 사용하여 그러한 발명을 또한 기술하는 것으로 해석되어야 함이 용이하게 이해될 것이다.

[0031] 또한, 부정관사("a" 또는 "an")의 사용은 본 명세서에서 설명되는 요소 및 구성요소를 설명하기 위해 이용된다. 이는 단지 편의상 그리고 본 발명의 범주의 일반적인 의미를 제공하기 위해 행해진다. 이러한 기재는 하나 또는 하나 이상을 포함하는 것으로 파악되어야 하며, 단수형은 그 수가 명백하게 단수임을 의미하는 것이 아니라면 복수형을 또한 포함한다.

[0032] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술 용어 및 과학 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 동일한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 형태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 후술된다. 본 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특히 출원, 특히 및 다른 참조 문헌은, 특정 구절이 인용되지 않는다면, 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것

이다. 추가적으로, 재료, 방법, 및 예는 단지 예시적인 것이며 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0033] 가열 생성 방법에 사용하기 위한, 본 명세서에 개시된 알킬 퍼플루오로알켄 에테르 작업 유체는, 미국 특허 제 8,399,713호에 상세하게 기재된 바와 같이, 강염기의 존재 하에, 선택적으로 상전이 촉매의 존재 하에, 퍼플루오로-3-헵텐, 퍼플루오로-2-헵텐, 퍼플루오로-2-헥센, 퍼플루오로-3-헥센, 또는 퍼플루오로-2-펜텐과 같은 퍼플루오로알켄을 알코올과 접촉시킴으로써 제조될 수 있다. 예를 들어, 강염기의 수용액의 존재 하에, 퍼플루오로-3-헵텐을 알코올, 예를 들어, 메탄올 또는 에탄올, 또는 이들의 혼합물과 반응시켜 불포화 플루오로에테르를 생성할 수 있다.

[0034] 일 실시 형태에서, 퍼플루오로-3-헵텐과 메탄올의 반응으로부터의 생성물은 5-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 4-메톡시퍼플루오로-2-헵텐 및 3-메톡시퍼플루오로-2-헵텐을 포함한다.

[0035] 일 실시 형태에서, 퍼플루오로-2-펜텐과 메탄올의 반응으로부터의 생성물은 4-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 및 2-메톡시퍼플루오로-3-펜텐을 포함한다.

[0036] 일 실시 형태에서, 퍼플루오로-2-옥텐과 메탄올의 반응으로부터의 생성물은 시스- 및 트랜스-2-메톡시퍼플루오로-2-옥텐 및 2-메톡시퍼플루오로-3-옥텐을 포함한다.

고온 히트 펌프 방법

[0038] 본 발명에 따르면, 응축기를 갖는 고온 히트 펌프에서 가열을 생성하는 방법이 제공되며, 여기서 증기 작업 유체는 응축되어 열 전달 매질을 가열하고, 가열된 열 전달 매질은 응축기로부터 가열될 대상으로 이송된다. 본 방법은 응축기에서 증기 작업 유체를 응축하여 액체 작업 유체를 생성하는 단계를 포함하며, 여기서 증기 및 액체 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함한다.

[0039] 일 실시 형태에서, 고온 히트 펌프에서 가열을 생성하는 방법이 제공되며, 이 방법은 작업 유체로부터 열을 추출하여 냉각된 작업 유체를 생성하는 단계를 포함하며, 여기서 증기 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함한다. 작업 유체가 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르로 본질적으로 이루어지는 방법이 중요하다. 작업 유체가 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르로 이루어지는 방법이 또한 중요하다.

[0040] 일 실시 형태에서, 가열 생성 방법은 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체를 사용한다.

[0041] 일 실시 형태에서, 작업 유체는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함한다:

[0042] a) 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물 또는 이들의 혼합물 (여기서, R은 CH_3 , C_2H_5 또는 이들의 조합 중 어느 하나일 수 있고, x 및 y는 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고, $x + y = 0, 1, 2$ 또는 3임);

[0043] b) 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 및 이들의 혼합물 (여기서, x 및 y는 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고 $x + y = 0, 1, 2, 3$ 또는 4이고; R은 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로필, 2,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로필, 2,2,2-트라이플루오로-1-에틸, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1-펜틸, 또는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필임); 및

[0044] c) (a)로부터의 화합물과 (b)로부터의 화합물의 혼합물.

[0045] 가열 생성 방법의 일 실시 형태에서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 5-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 4-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0046] 가열 생성 방법의 일 실시 형태에서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 4-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-펜텐, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0047] 가열 생성 방법의 일 실시 형태에서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 시스- 및 트랜스-2-메톡시퍼플루오로-2-옥텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-옥텐, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0048] 가열 생성 방법의 일 실시 형태에서, 작업 유체는 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로카본, 하이드로플루오

로에테르, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 실록산, 탄화수소, 알코올, 퍼플루오로폴리에테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 추가로 포함한다.

[0049] 가열 생성 방법의 일 실시 형태에서, 작업 유체는 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물을 포함한다. 일 실시 형태에서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로헵텐 에테르와, 헵탄, 에탄올, 및 트랜스-1,2-다이클로로에텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로펜텐 에테르와, 트랜스-1,2-다이클로로에텐, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 사이클로펜탄, 에틸 포르메이트, 메틸 포르메이트, 및 1-브로모프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다.

[0050] 가열 생성 방법의 또 다른 실시 형태에서, 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르와, 선택적으로, HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1234ye-E 또는 Z (1,2,3,3-테트라플루오로프로펜), HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, HFE-7000 (HFE-347mcc 또는 n-C₃F₇OCH₃으로 또한 공지되어 있음), HFE-7100 (HFE-449mccc 또는 C₄F₉OCH₃으로 또한 공지되어 있음), HFE-7200 (HFE-569mccc 또는 C₄F₉OC₂H₅로 또한 공지되어 있음), HFE-7500 (3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-2-트라이플루오로메틸-헥산 또는 (CF₃)₂CFCF(OC₂H₅)CF₂CF₂CF₃으로 또한 공지되어 있음), 1,1,1,2,2,4,5,5,5-노나플루오로-4-(트라이플루오로메틸)-3-펜타논 (미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠(3M)에 의해 상표명 노벡(Novec™) 1230으로 판매됨), 옥타메틸사이클로테트라실록산, 데카메틸사이클로펜타실록산, 옥타메틸트라이실록산 (OMTS), 헥사메틸다이실록산 (HMDS), n-펜탄, 아이소펜탄, 사이클로펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유체를 포함한다.

[0051] 작업 유체가 낮은 GWP를 갖는 그러한 실시 형태가 또한 가열 생성 방법에서 특히 유용하다.

[0052] 가열 생성 방법의 일 실시 형태에서, 열교환기는 초임계 작업 유체 냉각기 및 응축기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0053] 가열 생성 방법의 일부 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 55°C 초과의 열교환기 온도에서 작동한다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 60°C 초과의 열교환기 온도에서 작동한다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 65°C 초과의 열교환기 온도에서 작동한다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 75°C 초과의 열교환기 온도에서 작동한다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 100°C 초과의 열교환기 온도에서 작동한다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 120°C 초과의 열교환기 작동 온도에서 작동한다.

[0054] 가열 생성 방법의 일부 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 55°C 초과의 응축기 또는 초임계 작업 유체 냉각기 온도에서 작동한다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 60°C 초과의 응축기 또는 초임계 작업 유체 냉각기 온도에서 작동한다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 65°C 초과의 응축기 또는 초임계 작업 유체 냉각기 온도에서 작동한다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 75°C 초과의 응축기 또는 초임계 작업 유체 냉각기 온도에서 작동한다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 100°C 초과의 응축기 또는 초임계 작업 유체 냉각기 온도에서 작동한다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 120°C 초과의 응축기 또는 초임계 작업 유체 냉각기 작동 온도에서 작동한다.

[0055] 가열 생성 방법의 일 실시 형태에서, 본 방법은 제1 열 전달 매질을 열교환기에 통과시켜서 상기 열 추출에 의해 제1 열 전달 매질을 가열하는 단계, 및 가열된 제1 열 전달 매질을 열교환기로부터 가열될 대상으로 통과시키는 단계를 추가로 포함한다.

[0056] 가열될 대상은 가열될 수 있는 임의의 공간, 물체 또는 유체일 수 있다. 일 실시 형태에서, 가열될 대상은 방, 건물, 또는 자동차의 승객 객실일 수 있다. 대안적으로, 다른 실시 형태에서, 가열될 대상은 열 전달 매질 또는 열 전달 유체일 수 있다.

[0057] 가열 생성 방법의 일 실시 형태에서, 제1 열 전달 매질은 물이고, 가열될 대상은 물이다. 다른 실시 형태에서, 제1 열 전달 매질은 물이고, 가열될 대상은 공간 가열을 위한 공기이다. 다른 실시 형태에서, 제1 열 전달 매질은 산업용 열 전달 액체이고, 가열될 대상은 화학 공정 스트림(stream)이다.

[0058] 가열 생성 방법의 다른 실시 형태에서, 가열 생성 방법은 동적(dynamic) (예를 들어, 축류 또는 원심) 압축기 또는 용적형(positive displacement) (예를 들어, 왕복, 스크루 또는 스크롤) 압축기에서 작업 유체를 압축하는

단계를 추가로 포함한다. 다른 실시 형태에서, 동적 압축기는 원심 압축기이다. 다른 실시 형태에서, 동적 압축기는 스크루 압축기이다. 다른 실시 형태에서, 동적 압축기는 스크롤 압축기이다.

[0059] 가열 생성 방법의 다른 실시 형태에서, 가열 생성 방법은 원심 압축기에서 작업 유체 증기를 압축하는 단계를 추가로 포함한다.

[0060] 가열 생성 방법의 일 실시 형태에서, 응축기를 갖는 히트 펌프에서 가열이 생성되는데, 이 방법은 가열될 열 전달 매질을 상기 응축기에 통과시켜서 열 전달 매질을 가열하는 단계를 포함한다. 일 실시 형태에서, 열 전달 매질은 공기이고, 응축기로부터의 가열된 공기는 가열될 공간에 전달된다. 다른 실시 형태에서, 열 전달 매질은 공정 스트림의 일부분이고, 가열된 일부분은 공정으로 되돌아온다.

[0061] 가열 생성 방법의 일부 실시 형태에서, 열 전달 매질 (또는 가열 매질)은 물 또는 글리콜 (예를 들어, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜)로부터 선택될 수 있다. 제1 열 전달 매질이 물이고, 냉각될 대상이 공간 냉각을 위한 공기인 실시 형태가 특히 중요하다.

[0062] 가열 생성 방법의 다른 실시 형태에서, 열 전달 매질은 산업용 열 전달 액체일 수 있으며, 여기서 가열될 대상은 공정 라인 및 공정 장비, 예를 들어, 종류 컬럼을 포함하는 화학 공정 스트림이다. 이온성 액체, 각종 염수, 예를 들어, 염화칼슘 또는 염화나트륨 수용액, 글리콜, 예를 들어, 프로필렌 글리콜 또는 에틸렌 글리콜, 메탄올, 및 문헌 [Chapter 4 of the 2006 ASHRAE Handbook on Refrigeration]에 열거된 것과 같은 다른 열 전달 매질을 포함하는 산업용 열 전달 액체가 중요하다.

[0063] 일 실시 형태에서, 가열 생성 방법은 도 1과 관련하여 상기에 기재된 바와 같은 만액식 증발기 고온 히트 펌프에서 열을 추출하는 단계를 포함한다. 이 방법에서, 액체 작업 유체는 증발되어 제1 열 전달 매질의 근처에서 작업 유체 증기를 형성한다. 제1 열 전달 매질은 저온 열 공급원으로부터 파이프를 통해서 증발기로 이송되는 따뜻한 액체, 예를 들어, 물이다. 따뜻한 액체는 냉각되고, 저온 열 공급원으로 되돌아가거나, 또는 냉각될 대상, 예를 들어 건물에 전달된다. 이어서, 작업 유체 증기는, 가열될 대상 (히트 싱크(heat sink))의 근처로부터 제공되는 차가운 액체인 제2 열 전달 매질의 근처에서 응축된다. 제2 열 전달 매질은 작업 유체를 냉각하고, 이것은 응축되어 액체 작업 유체를 형성한다. 이러한 방법에서, 만액식 증발기 히트 펌프는 또한 가정용수 또는 상수 또는 공정 스트림을 가열하는 데 사용될 수 있다.

[0064] 다른 실시 형태에서, 가열 생성 방법은 도 2와 관련하여 상기에 기재된 바와 같은 직접 팽창식 고온 히트 펌프에서 가열을 생성하는 단계를 포함한다. 이러한 방법에서, 액체 작업 유체는 증발기를 통과하고, 증발되어 작업 유체 증기를 생성한다. 제1 액체 열 전달 매질은 작업 유체를 증발시킴으로써 냉각된다. 제1 액체 열 전달 매질은 증발기로부터 저온 열 공급원 또는 냉각될 대상으로 통과된다. 이어서, 작업 유체 증기는, 가열될 대상 (히트 싱크)의 근처로부터 제공되는 차가운 액체인 제2 열 전달 매질의 근처에서 응축된다. 제2 열 전달 매질은 작업 유체를 냉각하고, 이것은 응축되어 액체 작업 유체를 형성한다. 이러한 방법에서, 직접 팽창식 히트 펌프는 또한 가정용수 또는 상수 또는 공정 스트림을 가열하는 데 사용될 수 있다.

[0065] 가열 생성 방법의 일 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는, 원심 압축기인 압축기를 포함한다.

[0066] 가열 생성 방법의 일 실시 형태에서, 열은 2개 이상의 가열 스테이지들 사이에서 교환되며, 본 방법은 선택된 응축 온도에서 작동되는 가열 스테이지에서 작업 유체 내의 열을 흡수하는 단계 및 이러한 열을 더 높은 응축 온도에서 작동되는 다른 가열 스테이지의 작업 유체로 전달하는 단계를 포함하며; 여기서, 더 높은 응축 온도에서 작동되는 가열 스테이지의 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함한다.

[0067] 일 실시 형태에서, 열이 캐스케이드 구성으로 정렬된 2개 이상의 스테이지들 사이에서 교환되는, 고온 히트 펌프에서 가열을 생성하는 방법이 제공되는데, 이 방법은 제1 캐스케이드 스테이지에서 제1 작업 유체 내의 선택된 더 낮은 온도의 열을 흡수하는 단계, 및 이러한 열을 더 높은 온도의 열을 공급하는 제2 캐스케이드 스테이지의 제2 작업 유체로 전달하는 단계를 포함하며; 제2 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 제2 캐스케이드 스테이지에서 공급되는 열은 150°C 이상의 온도이다.

[0068] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프 장치에서 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법이 개시되는데, 이 방법은 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체로 고온 히트 펌프를 충전하는 단계를 포함한다.

[0069] 고온 히트 펌프에서의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르의 사용은 이러한 히트 펌프의 능력을 증가시키는데, 그 이유는 이것이 현재의 유사한 시스템에 사용되는 작업 유체에 의해 성취될 수 있는 것보다 높은 응축기 온도에서의

작동을 허용하기 때문이다.

[0070] 일 실시 형태에서, 고온 히트 펌프 장치에서 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법은 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체를 사용한다.

[0071] 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 일 실시 형태에서, 작업 유체는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함한다:

[0072] a) 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물 또는 이들의 혼합물 (여기서, R은 CH_3 , C_2H_5 또는 이들의 조합 중 어느 하나일 수 있고, x 및 y는 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고, $x + y = 0, 1, 2$ 또는 3임);

[0073] b) 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 및 이들의 혼합물 (여기서, x 및 y는 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고 $x + y = 0, 1, 2, 3$ 또는 4이고; R은 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로필, 2,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로필, 2,2,2-트라이플루오로-1-에틸, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1-펜틸, 또는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필임); 및

[0074] c) (a)로부터의 화합물과 (b)로부터의 화합물의 혼합물.

[0075] 최대 실현 가능 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 일 실시 형태에서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 5-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 4-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함한다.

[0076] 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 일 실시 형태에서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 4-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-펜텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함한다.

[0077] 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 일 실시 형태에서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 시스- 및 트랜스-2-메톡시퍼플루오로-2-옥텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-옥텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함한다.

[0078] 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 일 실시 형태에서, 작업 유체는 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 실록산, 탄화수소, 알코올, 퍼플루오로폴리에테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 추가로 포함한다.

[0079] 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 일 실시 형태에서, 작업 유체는 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물을 포함한다. 일 실시 형태에서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로헵텐 에테르와, 개시된 바와 같은 헵탄, 에탄올, 및 트랜스-1,2-다이클로로에텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로펜텐 에테르와, 트랜스-1,2-다이클로로에텐, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 사이클로펜탄, 에틸 포르메이트, 메틸 포르메이트, 및 1-브로모프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다.

[0080] 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 또 다른 실시 형태에서, 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르와, 선택적으로, HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1234ye-E 또는 Z (1,2,3,3-테트라플루오로프로펜), HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, HFE-7000 (HFE-347mcc 또는 $n-C_3F_7OCH_3$ 으로 또한 공지되어 있음), HFE-7100 (HFE-449mccc 또는 $C_4F_9OCH_3$ 으로 또한 공지되어 있음), HFE-7200 (HFE-569mccc 또는 $C_4F_9OC_2H_5$ 로 또한 공지되어 있음), HFE-7500 (3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-2-트라이플루오로메틸-헥산 또는 $(CF_3)_2CFCF(OC_2H_5)CF_2CF_2CF_3$ 으로 또한 공지되어 있음), 1,1,1,2,2,4,5,5,5-노나플루오로-4-(트라이플루오로메틸)-3-펜타논 (미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠에 의해 상표명 노벡™ 1230으로 판매됨), 옥타메틸사이클로테트라실록산, 데카메틸사이클로펜타실록산, 옥타메틸트라이실록산 (OMTS), 헥사메틸다이실록산 (HMDS), n-펜탄, 아이소펜탄, 사이클로펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 및 툴루엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는

하나 이상의 유체를 포함한다.

[0081] 작업 유체가 낮은 GWP를 갖는 그러한 실시 형태가 또한 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법에서 특히 유용하다.

[0082] CFC-114가 고온 히트 펌프에서 작업 유체로서 사용되는 경우, 최대 실용 응축기 작동 온도는 약 135°C이다. HFC-245fa가 고온 히트 펌프에서 작업 유체로서 사용되는 경우, 최대 실용 응축기 작동 온도는 약 144°C이다. 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 일 실시 형태에서, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물이 히트 펌프 작업 유체로서 사용되는 경우, 응축기 작동 온도는 약 150°C 초과의 온도로 상승된다.

[0083] 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 다른 실시 형태에서, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물이 히트 펌프 작업 유체로서 사용되는 경우, 응축기 작동 온도는 약 160°C 초과의 온도로 상승된다. 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 다른 실시 형태에서, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물이 히트 펌프 작업 유체로서 사용되는 경우, 응축기 작동 온도는 약 170°C 초과의 온도로 상승된다. 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 다른 실시 형태에서, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물이 히트 펌프 작업 유체로서 사용되는 경우, 응축기 작동 온도는 약 180°C 초과의 온도로 상승된다. 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 다른 실시 형태에서, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물이 히트 펌프 작업 유체로서 사용되는 경우, 응축기 작동 온도는 약 190°C 초과의 온도로 상승된다. 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 다른 실시 형태에서, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물이 히트 펌프 작업 유체로서 사용되는 경우, 응축기 작동 온도는 약 200°C 초과의 온도로 상승된다. 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 다른 실시 형태에서, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물이 히트 펌프 작업 유체로서 사용되는 경우, 응축기 작동 온도는 약 210°C 초과의 온도로 상승된다. 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 다른 실시 형태에서, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물이 히트 펌프 작업 유체로서 사용되는 경우, 응축기 작동 온도는 약 220°C 초과의 온도로 상승된다. 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법의 다른 실시 형태에서, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물이 히트 펌프 작업 유체로서 사용되는 경우, 응축기 작동 온도는 약 230°C 초과의 온도로 상승된다.

[0084] 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 작업 유체로서 이용하는 고온 히트 펌프로 230°C만큼 높은 온도를 성취할 수 있는 것이 실현 가능할 수 있다. 그러나, 120°C 초과의 온도에서는, 압축기, 또는 압축기 재료의 일부 변경이 필요할 수 있다.

[0085] 본 발명에 따르며, 통상적인 칠러 작업 유체를 사용하는 칠러 (예를 들어, HFC-134a 또는 HCFC-123 또는 HFC-245fa를 사용하는 칠러)로서 본래 설계된 시스템을 고온 히트 펌프 시스템으로 전환시키기 위해서, 상기 시스템에서 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체를 사용하는 것이 또한 가능하다. 예를 들어, 기존의 칠러 시스템에서 통상적인 칠러 작업 유체를 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체로 대체하여 이러한 목적을 달성할 수 있다.

[0086] 본 발명에 따르면, 통상적인 컴포트(comfort) 히트 펌프 작업 유체를 사용하는 컴포트 (즉, 저온) 히트 펌프 시스템 (예를 들어, HFC-134a 또는 HCFC-123 또는 HFC-245fa를 사용하는 히트 펌프)으로서 본래 설계된 시스템을 고온 히트 펌프 시스템으로 전환시키기 위해서, 상기 시스템에서 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체를 사용하는 것이 또한 가능하다. 예를 들어, 기존의 컴포트 히트 펌프 시스템에서 통상적인 컴포트 히트 펌프 작업 유체를 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체로 대체하여 이러한 목적을 달성할 수 있다.

[0087] 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물은 저온에서 입수 가능한 열을 증가시키기 위한 동적 (예를 들어, 원심) 또는 용적형 (예를 들어, 스크루 또는 스크롤) 히트 펌프의 설계 및 작동을 가능하게 하여 더 높은 온도에서의 가열에 대한 요구를 충족시킨다. 입수 가능한 저온 열은 증발기로 공급되고, 고온 열은 응축기에서 추출된다. 예를 들어, 폐열은, 140°C에서 작동하는 응축기로부터의 열이 건조 작업을 위해 사용될 수 있는 장소 (예를 들어, 산업 설비)에서 100°C에서 작동하는 히트 펌프의 증발기로 공급되도록 입수 가능할 수 있다.

[0088] 일부 경우에, 열은 상기에 제안된 것보다 높은 온도에서 다양한 다른 공급원 (예를 들어, 공정 스트림으로부터의 폐열, 지열 또는 태양열)으로부터 입수 가능할 수 있지만, 훨씬 더 높은 온도에서의 가열이 필요할 수 있다. 예를 들어, 폐열 또는 지열은 125°C에서 입수 가능할 수 있지만, 산업적 응용 (예를 들어, 고온 스텀의 생성)을 위해서는 175°C에서의 가열이 필요할 수 있다. 더 낮은 온도의 열이 본 발명의 방법 또는 시스템 내의 동적

(예를 들어, 원심) 또는 용적형 히트 펌프의 증발기로 공급되어 175°C의 원하는 온도로 상승되고 응축기에 전달 될 수 있다.

고온 히트 펌프 장치

본 발명의 일 실시 형태에는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체를 수용하는 고온 히트 펌프 장치가 제공된다.

고온 히트 펌프 장치의 일 실시 형태에서, 작업 유체는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함한다:

a) 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물 또는 이들의 혼합물 (여기서, R은 CH_3 , C_2H_5 또는 이들의 조합 중 어느 하나일 수 있고, x 및 y는 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고, $x + y = 0, 1, 2$ 또는 3임);

b) 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 및 이들의 혼합물 (여기서, x 및 y는 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고 $x + y = 0, 1, 2, 3$ 또는 4이고; R은 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로필, 2,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로필, 2,2,2-트라이플루오로-1-에틸, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1-펜틸, 또는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필임); 및

c) (a)로부터의 화합물과 (b)로부터의 화합물의 혼합물.

고온 히트 펌프 장치의 일 실시 형태에서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 5-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 3-메톡시 퍼플루오로-3-헵텐, 4-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함한다.

고온 히트 펌프 장치의 일 실시 형태에서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 4-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시 퍼플루오로-2-펜텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-펜텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함한다.

고온 히트 펌프 장치의 일 실시 형태에서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 시스- 및 트랜스-2-메톡시퍼플루오로-2-옥텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-옥텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함한다.

고온 히트 펌프 장치의 일 실시 형태에서, 작업 유체는 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 실록산, 탄화수소, 알코올, 퍼플루오로 폴리에테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 추가로 포함한다.

고온 히트 펌프 장치의 일 실시 형태에서, 작업 유체는 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물을 포함한다. 일 실시 형태에서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로헵텐 에테르와, 기재된 바와 같은 헵탄, 에탄올, 및 트랜스-1,2-다이클로로에텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다.

다른 실시 형태에서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로펜텐 에테르와, 트랜스-1,2-다이클로로에텐, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 사이클로펜탄, 에틸 포르메이트, 메틸 포르메이트, 및 1-브로모프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다.

고온 히트 펌프 장치의 또 다른 실시 형태에서, 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르와, 선택적으로, HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1234ye-E 또는 Z (1,2,3,3-테트라플루오로프로펜), HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, HFE-7000 (HFE-347mcc 또는 $n-C_3F_7OC_2H_5$ 으로 또한 공지되어 있음), HFE-7100 (HFE-449mccc 또는 $C_4F_9OCH_3$ 으로 또한 공지되어 있음), HFE-7200 (HFE-569mccc 또는 $C_4F_9OC_2H_5$ 로 또한 공지되어 있음), HFE-7500 (3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-2-트라이플루오로메틸-헥산 또는 $(CF_3)_2CFCF(OC_2H_5)CF_2CF_2CF_3$ 으로 또한

공지되어 있음), 1,1,1,2,2,4,5,5-노나플루오로-4-(트라이플루오로메틸)-3-펜타논 (미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠에 의해 상표명 노벡™ 1230으로 판매됨), 옥타메틸사이클로테트라실록산, 테카메틸사이클로펜타실록산, 옥타메틸트라이실록산 (OMTS), 헥사메틸다이실록산 (HMDS), n-펜тан, 아이소펜тан, 사이클로펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유체를 포함한다.

[0102] 히트 펌프는 가열 및/또는 냉각을 생성하는 장치의 한 유형이다. 히트 펌프는 증발기, 압축기, 응축기 또는 초임계 작업 유체 냉각기, 및 팽창 장치를 포함한다. 작업 유체는 반복 사이클로 이러한 구성요소들을 통해 순환 한다. 가열은, 증기 작업 유체가 응축되어 액체 작업 유체를 형성할 때 증기 작업 유체로부터 에너지 (열의 형태)가 추출되는 응축기에서 생성된다. 냉각은, 에너지가 흡수되어 작업 유체를 증발시켜서 증기 작업 유체를 형성하는 증발기에서 생성된다.

[0103] 일 실시 형태에서, 본 발명의 고온 히트 펌프 장치는 (a) 작업 유체가 통과하여 유동하고 증발되는 증발기; (b) 증발된 작업 유체를 더 높은 압력으로 압축하는, 증발기와 유체 연통하는 압축기; (c) 고압 작업 유체 증기가 통과하여 유동하고 응축되는, 압축기와 유체 연통하는 응축기; 및 (d) 응축된 작업 유체의 압력이 감소되는, 응축기와 유체 연통하는 감압 장치를 포함하며, 상기 감압 장치는, 작업 유체가 이어서 반복 사이클로 구성 요소 (a), 구성 요소 (b), 구성 요소 (c) 및 구성 요소 (d)를 통한 유동을 반복하도록, 증발기와 추가로 유체 연통한다.

[0104] 일 실시 형태에서, 고온 히트 펌프 장치는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체를 사용한다. 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르로 본질적으로 이루어지는 작업 유체가 중요하다.

[0105] 작업 유체가 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르로 본질적으로 이루어지는 그러한 실시 형태가 고온 히트 펌프 장치에서 특히 유용하다. 작업 유체가 공비 조성물 또는 근사 공비 조성물을 포함하는 그러한 실시 형태가 또한 특히 유용하다.

[0106] 작업 유체가 낮은 GWP를 갖는 그러한 실시 형태가 고온 히트 펌프 장치에서 또한 특히 유용하다.

[0107] 히트 펌프는 도 1에 나타낸 일 실시 형태의 만액식 증발기, 또는 도 2에 나타낸 일 실시 형태의 직접 팽창식 증발기를 포함할 수 있다.

[0108] 히트 펌프는 용적형 압축기 또는 원심 압축기를 이용할 수 있다. 용적형 압축기에는 왕복 압축기, 스크루 압축기, 또는 스크롤 압축기가 포함된다. 스크루 압축기를 사용하는 히트 펌프가 중요하다. 또한, 원심 압축기를 사용하는 히트 펌프가 중요하다.

[0109] 주거용 히트 펌프는 가열된 공기를 생성하여 주거지 또는 집 (단독 또는 공동 주택 포함)을 따뜻하게 하고, 약 30°C 내지 약 50°C의 최대 응축기 작동 온도를 생성한다.

[0110] 공기, 물, 다른 열 전달 매질 또는 산업 공정의 일부 부분, 예를 들어, 하나의 장비, 저장 영역 또는 공정 스트림을 가열하는 데 사용될 수 있는 고온 히트 펌프가 중요하다. 일 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 55°C 초과의 응축기 작동 온도를 생성할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 75°C 초과의 응축기 작동 온도를 생성할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 100°C 초과의 응축기 작동 온도를 생성할 수 있다. 고온 히트 펌프에서 성취될 수 있는 최대 응축기 작동 온도는 사용된 작업 유체에 따라 좌우될 것이다. 이러한 최대 응축기 작동 온도는 작업 유체의 공칭 비등 특징에 의해서, 그리고 또한 히트 펌프의 압축기가 증기 작업 유체 압력을 증가시킬 수 있는 압력에 의해서 제한된다. 이러한 최대 압력은 또한 히트 펌프에서 사용되는 작업 유체와 관련된다.

[0111] 일부 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 55°C 초과의 응축기 온도에서 작동할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 60°C 초과의 응축기 온도에서 작동할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 65°C 초과의 응축기 온도에서 작동할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 75°C 초과의 응축기 온도에서 작동할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 100°C 초과의 응축기 온도에서 작동한다. 다른 실시 형태에서, 고온 히트 펌프는 약 120°C 초과의 응축기 작동 온도를 생성할 수 있다.

[0112] 150°C 이상의 응축기 온도에서 작동하는 고온 히트 펌프가 특히 중요하다. 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는, 다수의 현재 입수 가능한 작업 유체에 의해 도달할 수 있는 것보다 높은 응축기 온도에서 작동되는 원심 히트 펌프의 설계 및 작동을 가능하게 한다. 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체는, 다수의 현재 입수 가능한 작업 유체에 의해 도달할 수 있는 것보다 높은 응축기 온도에서 작동되는 히트 펌프의 설계 및

작동을 가능하게 할 수 있다.

[0113] 가열 및 냉각을 동시에 생성하는 데 사용되는 히트 펌프가 또한 중요하다. 예를 들어, 단일 히트 펌프 유닛은, 고온 스팀을 발생시키는 데 사용될 가열을 생성할 수 있고, 또한, 산업 공정 스트림을 냉각하는 데 사용될 냉각을 생성할 수 있다.

[0114] 만액식 증발기 히트 펌프 및 직접 팽창식 히트 펌프 둘 모두를 포함하는 히트 펌프는, 공기 조화 및 분배 시스템(air handling and distribution system)과 결합되어 건조 및 제습을 제공할 수 있다. 다른 실시 형태에서, 히트 펌프는 물을 가열하거나 스팀을 발생시키는 데 사용될 수 있다.

[0115] 히트 펌프의 작동 방법을 예시하기 위해서, 도면을 참고한다. 만액식 증발기 히트 펌프가 도 1에 도시되어 있다.

[0116] 이러한 히트 펌프에서는, 물, 및 일부 실시 형태에서는 첨가제, 또는 다른 열 전달 매질, 예를 들어, 글리콜(예를 들어, 에틸렌 글리콜 또는 프로필렌 글리콜)을 포함할 수 있는, 일부 실시 형태에서는 따뜻한 액체인 제2 열 전달 매질이, 화살표(3)에서 히트 펌프로 들어가는 것으로 도시된, 예를 들어 산업용 용기(vessel) 또는 공정 스트림과 같은 저온 공급원(도시하지 않음)으로부터, 입구 및 출구를 갖는 증발기(6) 내의 튜브 번들(tube bundle) 또는 코일(9)을 통해 열을 운반하는 히트 펌프로 들어간다. 따뜻한 제2 열 전달 매질은 증발기(6)로 전달되고, 여기서 이 매질은 증발기(6)의 하부 부분에 도시되어 있는 액체 작업 유체에 의해 냉각된다. 액체 작업 유체는, 튜브 번들 또는 코일(9)을 통해 유동하는 따뜻한 제1 열 전달 매질보다 낮은 온도에서 증발한다. 냉각된 제2 열 전달 매질은 화살표(4)로 도시된 바와 같이 튜브 번들 또는 코일(9)의 귀환 부분(return portion)을 통해서 저온 열 공급원으로 다시 재순환한다. 도 1의 증발기(6)의 하부 부분에 도시되어 있는 액체 작업 유체는 증발하여 압축기(7) 내로 흡인되며, 압축기(7)는 작업 유체 증기의 압력 및 온도를 증가시킨다. 압축기(7)는 이러한 작업 유체 증기를 압축하여, 이 작업 유체 증기가 증발기(6)를 빠져나올 때의 압력 및 온도 보다 높은 압력 및 온도에서 이 증기가 응축기(5)에서 응축될 수 있게 한다. 제1 열 전달 매질은, 도 1의 화살표(1)에서, 상수 가열기 또는 스팀 발생 시스템과 같이 고온 열이 제공되는 장소("히트 싱크")로부터 응축기(5) 내의 튜브 번들 또는 코일(10)을 통해 응축기로 들어간다. 제1 열 전달 매질은 이 과정에서 가온되고, 튜브 번들 또는 코일(10)의 귀환 루프(return loop) 및 화살표(2)를 통해 히트 싱크로 되돌아간다. 이러한 제1 열 전달 매질은 응축기(5)에서 작업 유체 증기를 냉각하고, 증기가 액체 작업 유체로 응축되게 하여, 도 1에 도시된 바와 같이 응축기(5)의 하부 부분에 액체 작업 유체가 존재하게 한다. 응축기(5) 내의 응축된 액체 작업 유체는 팽창 장치(8)를 통해서 증발기(6)로 다시 유동하며, 팽창 장치(8)는 오리피스, 모세관 튜브 또는 팽창 밸브일 수 있다. 팽창 장치(8)는 액체 작업 유체의 압력을 감소시키고, 액체 작업 유체를 적어도 부분적으로 증기로 전환시키는데, 즉, 액체 작업 유체는 응축기(5)와 증발기(6) 사이에서 압력이 강하함에 따라 플래싱(flapping)된다. 플래싱은 작업 유체, 즉 액체 작업 유체 및 작업 유체 증기 둘 모두를 증발기 압력에서 포화 온도로 냉각시켜서, 액체 작업 유체 및 작업 유체 증기 둘 모두가 증발기(6) 내에 존재하게 한다.

[0117] 일부 실시 형태에서, 작업 유체 증기는 초임계 상태로 압축되고, 응축기(5)는, 작업 유체 증기가 응축 없이 액체 상태로 냉각되는 기체 냉각기로 대체된다.

[0118] 일부 실시 형태에서 도 1에 도시된 장치에 사용되는 제2 열 전달 매질은 냉각될 스트림 또는 대상에 냉각이 제공되는 장소로부터 되돌아온 매질이다. 되돌아온 제2 열 전달 매질로부터 증발기(6)에서 열이 추출되고, 냉각된 제2 열 전달 매질은 냉각될 장소 또는 대상으로 다시 공급된다. 이러한 실시 형태에서, 도 1에 도시된 장치는, 냉각될 대상(예를 들어, 공정 스트림)에 냉각을 제공하는 제2 열 전달 매질을 냉각하는 동시에, 가열될 대상(예를 들어, 상수 또는 스팀 또는 공정 스트림)에 가열을 제공하는 제1 열 전달 매질을 가열하는 기능을 한다.

[0119] 도 1에 도시된 장치는 태양열, 지열 및 폐열을 포함하는 매우 다양한 열 공급원으로부터 증발기(6)에서 열을 추출할 수 있고, 응축기(5)로부터 다양한 히트 싱크로 열을 공급할 수 있는 것으로 이해된다.

[0120] 단일 성분 작업 유체 조성물의 경우, 증발기 및 응축기 내의 증기 작업 유체의 조성이 증발기 및 응축기 내의 액체 작업 유체의 조성과 동일함에 주목해야 한다. 이러한 경우에, 증발은 일정한 온도에서 일어날 것이다. 그러나, 본 발명에서와 같이 작업 유체 블렌드(또는 혼합물)가 사용되는 경우, 증발기(또는 응축기) 내의 액체 작업 유체와 작업 유체 증기는 상이한 조성을 가질 수 있다. 이는 비효율적인 시스템 및 장비 수리(servicing)의 어려움으로 이어질 수 있다. 공비 조성물 또는 공비-유사 조성물은 히트 펌프 내에서 본질적으로 단일 성분 작업 유체로서 작용할 것이어서, 액체 조성 및 증기 조성이 본질적으로 동일하여 비-공비 조성물

또는 비-공비-유사 조성물의 사용으로부터 발생할 수 있는 임의의 비효율성을 감소시킨다. 상기의 논의에도 불구하고, 일부 실시 형태에서, 작업 유체와 싱크 및/또는 공급원 사이의 열교환의 효율을 증가시키기 위해, 각각 히트 싱크 및/또는 열 공급원에서의 온도 변화에 대체로 부합하는 응축기 및/또는 증발기 온도 구배를 생성하는데에는 조트로픽(zeotropic) 작업 유체가 유리할 수 있다.

[0121] 직접 팽창식 히트 펌프의 일 실시 형태가 도 2에 도시되어 있다. 도 2에 도시된 바와 같은 히트 펌프에서는, 일부 실시 형태에서 따뜻한 액체, 예를 들어 따뜻한 물인, 액체 제2 열 전달 매질이 입구(14)에서 증발기(6')로 들어간다. 대부분의 액체 작업 유체 (소량의 작업 유체 증기를 가짐)는 화살표 (3')에서, 증발기 내의 코일 (9')로 들어가서 증발된다. 그 결과, 제2 액체 열 전달 매질은 증발기(6')에서 냉각되고, 냉각된 제2 액체 열 전달 매질은 출구(16)에서 증발기(6')를 빠져나가고, 저온 열 공급원 (예를 들어, 냉각탑으로 유동하는 따뜻한 물)으로 보내진다. 작업 유체 증기는 화살표(4')에서 증발기(6')를 빠져나가고, 압축기(7')로 보내지고, 압축기(7')에서 압축되어, 고온, 고압 작업 유체 증기로서 빠져나간다. 이러한 작업 유체 증기는 화살표(1')에서 응축기 코일(10')을 통해 응축기(5')로 들어간다. 작업 유체 증기는 응축기(5')에서 액체 제1 열 전달 매질, 예를 들어 물에 의해 냉각되어 액체로 된다. 액체 제1 열 전달 매질은 응축기 열 전달 매질 입구(20)를 통해 응축기(5')로 들어간다. 액체 제1 열 전달 매질은, 액체 작업 유체로 되는 응축하는 작업 유체 증기로부터 열을 추출하고, 이것은 응축기(5')에서 액체 제1 열 전달 매질을 가온한다. 액체 제1 열 전달 매질은 응축기 열 전달 매질 출구(18)를 통해 응축기(5')로부터 빠져나간다. 응축된 작업 유체는 도 2에 도시된 바와 같은 하부 코일 또는 튜브 번들(10')을 통해 응축기(5')를 빠져나가고, 오리피스, 모세관 또는 팽창 밸브일 수 있는 팽창 장치(12)를 통해 유동한다. 팽창 장치(12)는 액체 작업 유체의 압력을 감소시킨다. 팽창의 결과로서 생성되는 소량의 증기는 코일(9')을 통해서 액체 작업 유체와 함께 증발기(6')로 들어가며, 이 사이클이 반복된다.

[0122] 일부 실시 형태에서, 작업 유체 증기는 초임계 상태로 압축되고 도 2의 용기(5')는 작업 유체 증기가 응축 없이 액체 상태로 냉각되는 기체 냉각기를 나타낸다.

[0123] 일부 실시 형태에서, 도 2에 도시된 장치에 사용되는 제1 액체 가열 매질은 냉각될 스트림 또는 대상에 냉각이 제공되는 장소로부터 되돌아온 매질이다. 되돌아온 제2 열 전달 매질로부터 증발기(6')에서 열이 추출되고, 냉각된 제2 열 전달 매질은 냉각될 장소 또는 대상으로 다시 공급된다. 이러한 실시 형태에서, 도 2에 도시된 장치는, 냉각될 대상 (예를 들어, 공정 스트림)에 냉각을 제공하는 제2 열 전달 매질 (작업 유체에 가열을 제공하기 때문에 액체 가열 매질로 지칭될 수 있음)을 냉각하는 동시에, 가열될 대상 (예를 들어, 상수 또는 공정 스트림)에 가열을 제공하는 제1 열 전달 매질 (또는 액체 가열 매질)을 가열하는 기능을 한다.

[0124] 도 2에 도시된 장치는 태양열, 지열 및 폐열을 포함하는 매우 다양한 열 공급원으로부터 증발기(6')에서 열을 추출할 수 있고, 응축기(5')로부터 다양한 히트 싱크로 열을 공급할 수 있는 것으로 이해된다.

[0125] 본 발명에서 유용한 압축기는 동적 압축기를 포함한다. 동적 압축기의 예로서 원심 압축기가 중요하다. 원심 압축기는 작업 유체를 방사상으로(radially) 가속하기 위해서 회전 요소를 사용하고, 전형적으로 케이싱에 내장된 디퓨저 및 임펠러를 포함한다. 원심 압축기는 보통 임펠러 아이(imPELLER eye) 또는 순환 임펠러의 중심 입구 내에서 작업 유체를 취하고, 이를 방사상 외측으로 가속한다. 약간의 정압 상승이 임펠러에서 일어나지만 압력 상승의 대부분은 케이싱의 디퓨저 섹션에서 일어나며, 여기서 속도가 정압으로 전환된다. 각각의 임펠러-디퓨저 세트는 압축기의 한 스테이지이다. 원심 압축기는 취급되는 냉매의 체적 및 원하는 최종 압력에 따라 1내지 12개 또는 그 이상의 스테이지로 제작된다.

[0126] 압축기의 압력비 또는 압축비는 절대 입구 압력에 대한 절대 방출 압력의 비이다. 원심 압축기에 의해 전달된 압력은 상대적으로 넓은 범위의 용량에 걸쳐 사실상 일정하다. 원심 압축기가 발현할 수 있는 압력은 임펠러의 선단 속도(tip speed)에 따라 좌우된다. 선단 속도는 임펠러의 선단에서 측정되는 임펠러의 속도이며, 임펠러의 직경 및 분당 회전수와 관련된다. 특정 응용에 필요한 선단 속도는 작업 유체의 열역학적 상태를 증발기 조건으로부터 응축기 조건으로 상승시키는 데 필요한 압축기 일량(work)에 따라 좌우된다. 원심 압축기의 체적 유동 용량은 임펠러를 통과하는 통로의 크기에 의해 결정된다. 이것은 압축기의 크기가 필요한 체적 유동 용량보다는 필요한 압력에 따라 더 좌우되게 한다.

[0127] 동적 압축기의 예로서 축류 압축기가 또한 중요하다. 유체가 축 방향으로 들어가고 나가는 압축기가 축류 압축기라 지칭된다. 축류 압축기는 회전식, 에어포일형(airfoil-based) 또는 블레이드형 압축기이며, 여기서 작업 유체는 원칙적으로 회전축에 평행하게 유동한다. 이것은 다른 회전식 압축기, 예를 들어, 작업 유체가 축방향으로 들어갈 수 있지만 출구에서 상당한 방사상 성분을 갖는 원심 압축기 또는 혼합-유동 압축기와 대조적이다. 축류 압축기는 압축된 기체의 연속적인 유동을 생성하고, 특히 그의 단면과 관련하여, 높은 효율 및 큰 질량 유

동 용량의 이점을 갖는다. 그러나, 축류 압축기는 큰 압력 증가를 성취하는 데에 수 개의 열(row)의 에어포일을 필요로 하며, 이는 이들을 다른 설계에 비해서 복잡하게 하고 고가로 만든다.

[0128] 본 발명에서 유용한 압축기는 또한 용적형 압축기를 포함한다. 용적형 압축기는 증기를 챔버 내로 흡인하고, 챔버는 체적을 감소시켜 증기를 압축한다. 압축된 후, 챔버의 체적을 영(0) 또는 거의 영(0)으로 추가로 감소시킴으로써 증기가 챔버로부터 밀려난다.

[0129] 용적형 압축기의 예로서 왕복 압축기가 중요하다. 왕복 압축기는 크랭크샤프트(crankshaft)에 의해 구동되는 피스톤을 사용한다. 왕복 압축기는 고정형 또는 휴대용일 수 있으며, 단일 또는 다중 스테이지형일 수 있고, 전기 모터 또는 내연기관에 의해 구동될 수 있다. 5 내지 30 hp의 소형 왕복 압축기가 자동차 응용에서 나타나며, 전형적으로 단속적인 사용(intermittent duty)을 위한 것이다. 최대 100 hp의 더 큰 왕복 압축기가 대규모 산업적 응용에서 나타난다. 방출 압력은 저압 내지 매우 고압 (5000 psi 또는 35 MPa 초과)의 범위일 수 있다.

[0130] 용적형 압축기의 예로서 스크루 압축기가 또한 중요하다. 스크루 압축기는 2개의 메시형(meshed) 회전 용적형 나선 스크루를 사용하여 기체를 더 작은 공간 내로 밀어낸다. 스크루 압축기는 보통 상업적 및 산업적 응용에서의 연속 작동을 위한 것이며, 고정형 또는 휴대용 중 어느 하나일 수 있다. 스크루 압축기는 5 hp (3.7 kW) 내지 500 hp (375 kW) 초과, 및 저압 내지 매우 고압 (1200 psi 또는 8.3 MPa 초과)으로 적용될 수 있다.

[0131] 용적형 압축기의 예로서 스크롤 압축기가 또한 중요하다. 스크롤 압축기는 스크루 압축기와 유사하며, 기체를 압축시키기 위해 2개의 삽입형(interleaved) 나선형 스크롤을 포함한다. 출력은 회전 스크루 압축기의 출력보다 더 큰 펄스형으로 발생된다.

[0132] 일 실시 형태에서, 고온 히트 펌프 장치는 하나를 초과하는 가열 회로(circuit) (또는 루프 또는 스테이지)를 캐스케이드 배열로 포함할 수 있다. 작업 유체로서 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 사용하여 작동되는 고온 히트 펌프의 성능 (가열에 대한 성능 계수 및 체적 가열 용량)은, 응용에 의해 요구되는 응축기 온도에 근접한 온도에서 증발기가 작동될 때에 극적으로 개선된다. 증발기로 공급되는 열이 저온에서만 입수가능하고, 따라서 불량한 성능을 유발하는 고온 리프트(lift)를 필요로 하는 경우, 다중 회로 (또는 루프 또는 스테이지)를 갖는 캐스케이드 사이클 구성이 유리할 것이다. 각각의 캐스케이드 회로 (또는 루프 또는 스테이지)에 사용되는 작업 유체는, 유체가 사용되는 캐스케이드 회로 또는 스테이지에서 직면하게 되는 온도 범위에 대해 최적의 열역학적 및 화학적 안정성 특성을 갖도록 선택된다.

[0133] 캐스케이드 히트 펌프의 일 실시 형태에서, 히트 펌프는 2개의 회로 또는 스테이지를 갖는다. 일 실시 형태에서, 2개의 회로 또는 스테이지를 갖는 캐스케이드 사이클의 낮은 스테이지 또는 저온 회로는 상부 또는 높은 스테이지에 사용되는 작업 유체의 비등점보다 낮은 비등점의 작업 유체를 사용하여 작동될 수 있다. 일 실시 형태에서, 캐스케이드 사이클의 높은 스테이지 또는 고온 회로는, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르와, 선택적으로, 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 실록산, 탄화수소, 알코올, 퍼플루오로폴리에테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하며 바람직하게는 낮은 GWP를 갖는 작업 유체를 사용하여 작동될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 캐스케이드 사이클의 낮은 스테이지 또는 저온 회로는, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르, 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 실록산, 탄화수소, 알코올, 퍼플루오로폴리에테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하며 상부 또는 더 높은 스테이지의 작업 유체보다 낮은 온도에서 비등하고 바람직하게는 낮은 GWP를 갖는 작업 유체를 사용하여 작동될 수 있다. 일 실시 형태에서, 캐스케이드 사이클의 낮은 스테이지 또는 저온 회로는, HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1234ye-E 또는 Z (1,2,3,3-테트라플루오로프로펜), HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, HFE-7000 (HFE-347mcc 또는 n-C₃F₇OCH₃으로 또한 공지되어 있음), HFE-7100 (HFE-449mccc 또는 C₄F₉OCH₃으로 또한 공지되어 있음), HFE-7200 (HFE-569mccc 또는 C₄F₉OC₂H₅로 또한 공지되어 있음), HFE-7500 (3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-2-트라이플루오로메틸-헥산 또는 (CF₃)₂CFCF(OC₂H₅)CF₂CF₂CF₃으로 또한 공지되어 있음), 1,1,1,2,2,4,5,5,5-노나플루오로-4-(트라이플루오로메틸)-3-펜타논 (미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠에 의해 상표명 노벡™ 1230으로 판매됨), 옥타메틸사이클로테트라실록산, 데카메틸사이클로펜타실록산, 옥타메틸트라이실록산 (OMTS), 헥사메틸다이실록산 (HMDS), n-펜탄, 아이소펜탄, 사이클로펜탄, 헥산,

사이클로헥산, 헵탄, 및 툴루엔으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 작업 유체를 사용하여 작동될 것이다. 작업 유체가 낮은 GWP를 갖는 그러한 실시 형태가 또한 가열 생성 방법에서 특히 유용하다.

[0134]

캐스케이드 히트 펌프의 다른 실시 형태에서, 히트 펌프는 3개의 회로 또는 스테이지를 갖는다. 증발기로 공급되는 열이 앞선 예에서보다 훨씬 더 낮은 온도에서만 입수 가능하고, 따라서 불량한 성능을 유발하는 고온 리프트를 필요로 하는 경우, 3개의 스테이지 또는 3개의 회로를 갖는 캐스케이드 사이클 구성이 유리할 것이다. 일 실시 형태에서, 캐스케이드 사이클의 최저 스테이지 또는 최저 온도 회로는, 제2 스테이지 또는 중간 스테이지에 사용되는 작업 유체의 비등점보다 낮은 비등점의 작업 유체를 사용하여 작동될 수 있다. 일 실시 형태에서, 캐스케이드 사이클의 높은 스테이지 또는 고온 회로는, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르와, 선택적으로, 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 실록산, 탄화수소, 알코올, 퍼플루오로폴리에테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하며 바람직하게는 낮은 GWP를 갖는 작업 유체를 사용하여 작동될 수 있다. 일 실시 형태에서, 캐스케이드 사이클의 중간 스테이지 또는 중간 온도 회로는, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르, 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 실록산, 탄화수소, 알코올, 퍼플루오로폴리에테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하며 바람직하게는 낮은 GWP를 갖는 작업 유체를 사용하여 작동될 수 있다. 일 실시 형태에서, 캐스케이드 사이클의 낮은 스테이지 또는 저온 회로는, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르, 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 실록산, 탄화수소, 알코올, 퍼플루오로폴리에테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하며 바람직하게는 낮은 GWP를 갖는 작업 유체를 사용하여 작동될 것이다. 다른 실시 형태에서, 캐스케이드 사이클의 낮은 스테이지 또는 저온 회로는, HFC-161, HFC-32 (다이플루오로메탄), HFC-125 (펜타플루오로에탄), HFC-143a (1,1,1-트라이플루오로에탄), HFC-152a (1,1-다이플루오로에탄), HFC-245cb, HFC-134a (1,1,1,2-테트라플루오로에탄), HFC-134 (1,1,2,2-테트라플루오로에탄), HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로펜), HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1243zf (3,3,3-트라이플루오로프로펜), HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1234ye-E 또는 Z (1,2,3,3-테트라플루오로프로펜), HFO-1336mzz-Z, HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, HFE-7000 (HFE-347mcc 또는 n-C₃F₇OCH₃으로 또한 공지되어 있음), HFE-7100 (HFE-449mccc 또는 C₄F₉OCH₃으로 또한 공지되어 있음), HFE-7200 (HFE-569mccc 또는 C₄F₉OC₂H₅로 또한 공지되어 있음), HFE-7500 (3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오로-2-트라이플루오로메틸-헥산 또는 (CF₃)₂CFCF(OC₂H₅)CF₂CF₂CF₃으로 또한 공지되어 있음), 1,1,1,2,2,4,5,5,5-노나플루오로-4-(트라이플루오로메틸)-3-펜타논 (미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠에 의해 상표명 노백™ 1230으로 판매됨), 옥타메틸사이클로테트라실록산, 데카메틸사이클로펜타실록산, 옥타메틸트라이실록산 (OMTS), 헥사메틸다이실록산 (HMDS), n-펜탄, 아이소펜탄, 사이클로펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 및 툴루엔으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 작업 유체를 사용하여 작동될 수 있다.

[0135]

일 실시 형태에서, 3-스테이지 캐스케이드 사이클 중 낮은 스테이지 또는 저온 회로는, HFC-161, HFC-32 (다이플루오로메탄), HFC-125 (펜타플루오로에탄), HFC-143a (1,1,1-트라이플루오로에탄), HFC-152a (1,1-다이플루오로에탄), HFC-245cb, HFC-134a (1,1,1,2-테트라플루오로에탄), HFC-134 (1,1,2,2-테트라플루오로에탄), HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-헵타플루오로프로펜), HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1243zf (3,3,3-트라이플루오로프로펜)으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 작업 유체를 사용하여 작동될 수 있다. 3-스테이지 캐스케이드 히트 펌프의 낮은 스테이지를 위한 작업 유체, 예를 들어, HFO-1234yf/HFC-32, HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125, HFO-1234yf/HFC-134a, HFO-1234yf/HFC-134a/HFC-32, HFO-1234yf/HFC-134, HFO-1234yf/HFC-134a/HFC-134, HFO-1234yf/HFC-32/HFC-125/HFC-134a, E-HFO-1234ze/HFC-32, E-HFO-1234ze/HFC-32/HFC-125, E-HFO-1234ze/HFC-134a, E-HFO-1234ze/HFC-134, E-HFO-1234ze/HFC-134a/HFC-134, E-HFO-1234ze/HFC-227ea, E-HFO-1234ze/HFC-134/HFC-227ea, E-HFO-1234ze/HFC-134/HFC-227ea, HFO-1234yf/E-HFO-1234ze/HFC-134/HFC-134a/HFC-227ea 등이 중요하다. 작업 유체가 낮은 GWP를 갖는 그러한 실시 형태가 또한 가열 생성 방법에 특히 유용하다.

[0136]

2-스테이지 캐스케이드 사이클의 저온 회로 (또는 저온 루프)의 증발기는 입수 가능한 저온 열을 입수하고, 입수 가능한 저온 열의 온도와 요구되는 가열 부하(heating duty)의 온도 사이의 온도 중간값으로 상기 열을 상승시키고, 상기 열을 캐스케이드 열교환기에서 캐스케이드 시스템의 높은 스테이지 또는 고온 회로 (또는 고온

루프)로 전달한다. 이어서, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체를 사용하여 작동되는 고온 회로는 캐스케이드 열교환기에서 입수된 열을 요구되는 응축기 온도로 추가로 상승시켜서 의도하는 가열 부하를 충족시킨다. 더 넓은 온도 범위에 걸쳐 열을 상승시키고 상이한 온도 하위 범위에 걸쳐 상이한 유체를 사용하는 3개 이상의 회로를 갖는 구성으로 캐스케이드 개념을 확장시켜서 성능을 최적화할 수 있다.

[0137] 하나를 초과하는 스테이지를 갖는 고온 히트 펌프 장치의 일 실시 형태에서, 최저 온도 스테이지에 사용되는 작업 유체는 HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, HFO-1234ye (E- 또는 Z- 이성체), HFO-1336mzz-E, 및 HFC-1243zf로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오로올레핀을 포함한다.

[0138] 하나를 초과하는 스테이지를 갖는 고온 히트 펌프 장치의 다른 실시 형태에서, 최저 온 스테이지에 사용되는 작업 유체는 HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-143a, HFC-152a 및 HFC-227ea로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오로알칸을 포함한다.

[0139] 하나를 초과하는 스테이지를 갖는 고온 히트 펌프 장치의 다른 실시 형태에서, 최종 또는 최고 온도 스테이지 이전의 스테이지의 작업 유체는, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1243zf (3,3,3-트라이플루오로프로펜), HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1234ye-E 또는 Z (1,2,3,3-테트라플루오로프로펜, E- 또는 Z- 이성체), HFO-1336mzz-Z, HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오로올레핀 또는 클로로플루오로올레핀을 포함한다.

[0140] 하나를 초과하는 스테이지를 갖는 고온 히트 펌프 장치의 다른 실시 형태에서, 최종 또는 최고 온도 스테이지 이전의 스테이지의 작업 유체는, HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-143a, HFC-152a 및 HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오로알칸을 포함한다.

[0141] 본 발명에 따르면, 각각의 루프를 통해 작업 유체를 순환시키기 위해 2개 이상의 가열 루프를 갖는 캐스케이드 히트 펌프 시스템이 제공된다. 일 실시 형태에서, 고온 히트 펌프 장치는 캐스케이드 가열 시스템으로서 배열된 2개 이상의 가열 스테이지를 가지며, 여기서 각각의 스테이지는 다음 스테이지와 열적으로 연통하고, 각각의 스테이지는 그를 통해 작업 유체를 순환시키고, 열은 직전의 스테이지로부터 최종 또는 상부 또는 최고 온도 스테이지로 전달되고, 최종 스테이지의 가열 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함한다.

[0142] 다른 실시 형태에서 고온 히트 펌프 장치는 캐스케이드 가열 시스템으로서 배열된 2개 이상의 가열 스테이지 - 각각의 스테이지는 그를 통해 작업 유체를 순환시킴 - 를 가지며, (a) 제1 작업 유체 액체의 압력 및 온도를 감소시키기 위한 제1 팽창 장치; (b) 제1 팽창 장치와 유체 연통하며 입구 및 출구를 갖는 증발기; (c) 증발기와 유체 연통하며 입구 및 출구를 갖는 제1 압축기; (d) 제1 압축기와 유체 연통하며, (i) 제1 입구 및 제1 출구, 및 (ii) 제1 입구 및 제1 출구와 열적으로 연통하는 제2 입구 및 제2 출구를 갖는, 캐스케이드 열교환기 시스템; (e) 캐스케이드 열교환기의 제2 출구와 유체 연통하며 입구 및 출구를 갖는 제2 압축기; (f) 제2 압축기와 유체 연통하며 입구 및 출구를 갖는 증발기; 및 (g) 증발기와 유체 연통하는 제2 팽창 장치를 포함하고; 제2 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함한다. 본 발명에 따르면, 각각의 루프를 통해 작업 유체를 순환시키기 위해 2개 이상의 가열 루프를 갖는 캐스케이드 히트 펌프 시스템이 제공된다. 그러한 캐스케이드 시스템의 일 실시 형태는 일반적으로 도 3에 (110)으로 도시되어 있다. 본 발명의 캐스케이드 히트 펌프 시스템(110)은, 도 3에 도시된 바와 같이, 저온 루프인 제1 또는 하부 루프(112) 및 고온 루프(114)인 제2 또는 상부 루프(114)를 포함하는 2개 이상의 가열 루프를 갖는다. 각각은 그를 통해서 작업 유체를 순환시킨다.

[0143] 캐스케이드 히트 펌프 시스템(110)은 제1 팽창 장치(116)를 포함한다. 제1 팽창 장치(116)는 입구(116a) 및 출구(116b)를 갖는다. 제1 팽창 장치(116)는, 제1 또는 저온 루프(112)를 통해 순환하는 제1 작업 유체 액체의 압력 및 온도를 감소시킨다.

[0144] 캐스케이드 히트 펌프 시스템(110)은 또한 증발기(118)를 포함한다. 증발기(118)는 입구(118a) 및 출구(118b)를 갖는다. 제1 팽창 장치(116)로부터의 제1 작업 유체 액체는 증발기 입구(118a)를 통해 증발기(118)로 들어가고, 증발기(118)에서 증발되어 제1 작업 유체 증기를 형성한다. 이어서, 제1 작업 유체 증기는 증발기 출구(118b)로 순환한다.

[0145] 캐스케이드 히트 펌프 시스템(110)은 또한 제1 압축기(120)를 포함한다. 제1 압축기(120)는 입구(120a) 및 출구(120b)를 갖는다. 증발기(118)로부터의 제1 작업 유체 증기는 제1 압축기(120)의 입구(120a)로 순환하고 압

축되며, 그에 의해 제1 작업 유체 증기의 압력 및 온도가 증가된다. 이어서, 압축된 제1 작업 유체 증기는 제1 압축기(120)의 출구(120b)로 순환한다.

[0146] 캐스케이드 히트 펌프 시스템(110)은 또한 캐스케이드 열교환기 시스템(122)을 포함한다. 캐스케이드 열교환기(122)는 제1 입구(122a) 및 제1 출구(122b)를 갖는다. 제1 압축기(120)로부터의 제1 작업 유체 증기는 열교환기(122)의 제1 입구(122a)로 들어가고 열교환기(122)에서 응축되어서 제1 작업 유체 액체를 형성함으로써, 열을 배출한다. 이어서, 제1 작업 유체 액체는 열교환기(122)의 제1 출구(122b)로 순환한다. 열교환기(122)는 또한 제2 입구(122c) 및 제2 출구(122d)를 포함한다. 제2 작업 유체 액체는 열교환기(122)의 제2 입구(122c)로부터 제2 출구(122d)로 순환하고, 증발되어 제2 작업 유체 증기를 형성함으로써, (응축될 때) 제1 작업 유체에 의해 배출된 열을 흡수한다. 이어서, 제2 작업 유체 증기는 열교환기(122)의 제2 출구(122d)로 순환한다. 따라서, 도 3의 실시 형태에서, 제1 작업 유체에 의해 배출된 열은 제2 작업 유체에 의해 직접 흡수된다.

[0147] 캐스케이드 히트 펌프 시스템(110)은 또한 제2 압축기(124)를 포함한다. 제2 압축기(124)는 입구(124a) 및 출구(124b)를 갖는다. 캐스케이드 열교환기(122)로부터의 제2 작업 유체 증기는 입구(124a)를 통해 압축기(124)로 흡입되고 압축되며, 그에 의해 제2 작업 유체 증기의 압력 및 온도가 증가된다. 이어서, 제2 작업 유체 증기는 제2 압축기(124)의 출구(124b)로 순환한다.

[0148] 캐스케이드 히트 펌프 시스템(110)은 또한 입구(126a) 및 출구(126b)를 갖는 응축기(126)를 포함한다. 제2 압축기(124)로부터의 제2 작업 유체는 입구(126a)로부터 순환하고 응축기(126)에서 응축되어 제2 작업 유체 액체를 형성하고, 따라서 열을 생성한다. 제2 작업 유체 액체는 출구(126b)를 통해 응축기(126)를 빠져나간다.

[0149] 캐스케이드 히트 펌프 시스템(110)은 또한 입구(128a) 및 출구(128b)를 갖는 제2 팽창 장치(128)를 포함한다. 제2 작업 유체 액체는 제2 팽창 장치(128)를 통과하는데, 이것은 응축기(126)를 빠져나간 제2 작업 유체 액체의 압력 및 온도를 감소시킨다. 이러한 액체는 이러한 팽창 동안 부분적으로 증발될 수 있다. 압력 및 온도가 감소된 제2 작업 유체 액체는 팽창 장치(128)로부터 캐스케이드 열교환기 시스템(122)의 제2 입구(122c)로 순환한다.

[0150] 더욱이, 임계 온도보다 높은 온도에서의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르의 안정성은 초임계 또는 초월 임계(transcritical) 사이클에 따라 작동되는 히트 펌프의 설계를 가능하게 하는데, 그러한 히트 펌프에서는 열이 초임계 상태의 작업 유체에 의해 배출되고, (알킬 퍼플루오로알켄 에테르의 임계 온도보다 높은 온도를 포함하는) 소정 범위의 온도에 걸친 사용을 위해 입수 가능하게 된다. 초임계 유체는 등온 응축 전이를 통과하지 않고 액체 상태로 냉각된다.

[0151] (고온 리프트 및 높은 압축기 방출 온도와 관련된) 고온 응축기 작동을 위해, (아마도 오일 냉각 또는 다른 완화 접근법, 예를 들어, 압축 스테이지 동안의 유체 주입과 조합하여) 작업 유체 (예를 들어, 메틸 퍼플루오로헵텐 에테르)와 열안정성이 높은 윤활제의 제형화가 유리할 것이다.

[0152] (고온 리프트 및 높은 압축기 방출 온도와 관련된) 고온 응축기 작동을 위해, 윤활제의 사용을 필요로 하지 않는 자기 원심 압축기 (예를 들어, 댄포스-터보코르(Danfoss-Turbocor) 유형)의 사용이 유리할 것이다.

[0153] (고온 리프트 및 높은 압축기 방출 온도와 관련된) 고온 응축기 작동을 위해, 높은 열 안정성을 갖는 압축기 재료 (예를 들어, 샤프트 시일(shaft seal) 등)의 사용이 또한 필요할 수 있다.

[0154] 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물은, 수분 제거에 도움을 주기 위해 분자체와 조합하여 고온 히트 펌프 장치에서 사용될 수 있다. 건조제는 활성 알루미나, 실리카 겔, 또는 제올라이트계 분자체로 구성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 기공 크기가 대략 3 용스트롬 내지 6 용스트롬인 분자체가 가장 유용하다. 대표적인 분자체에는 몰시브(MOLSIV) XH-7, XH-6, XH-9 및 XH-11 (미국 일리노이주 테스 플레인즈 소재의 유오피 엘엘씨(UOP LLC))이 포함된다.

고온 히트 펌프 조성물

[0155] 고온 히트 펌프에서 사용하기 위한 조성물이 제공된다. 본 조성물은 (i) 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르로 본질적으로 이루어지는 작업 유체; 및 (ii) 55°C 이상의 온도에서 분해를 방지하기 위한 안정제; 또는 (iii) 55°C 이상에서 사용하기에 적합한 윤활제, 또는 (ii)와 (iii) 둘 모두를 포함한다. 작업 유체 성분이 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르로 본질적으로 이루어지거나, 또는 작업 유체 성분이 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르로 이루어진 조성물이 중요하다.

[0156] 고온 히트 펌프에 사용하기 위한 조성물의 일 실시 형태에서, 작업 유체는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되

는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함한다:

[0158] a) 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물 또는 이들의 혼합물 (여기서, R은 CH_3 , C_2H_5 또는 이들의 조합 중 어느 하나일 수 있고, x 및 y는 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고, $x + y = 0, 1, 2$ 또는 3임);

[0159] b) 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=CFCF(OR)(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xC(OR)=CFCF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3CF=CFCF(OR)(CF_2)_x(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 화학식 $CF_3(CF_2)_xCF=C(OR)CF_2(CF_2)_yCF_3$ 의 화합물, 및 이들의 혼합물 (여기서, x 및 y는 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고 $x + y = 0, 1, 2, 3$ 또는 4이고; R은 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로필, 2,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로필, 2,2,2-트라이플루오로-1-에틸, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1-펜틸, 또는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필임); 및

[0160] c) (a)로부터의 화합물과 (b)로부터의 화합물의 혼합물.

[0161] 고온 히트 펌프에 사용하기 위한 조성물의 일 실시 형태에서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 5-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 4-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함한다.

[0162] 고온 히트 펌프에 사용하기 위한 조성물의 일 실시 형태에서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 4-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-펜텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함한다.

[0163] 고온 히트 펌프에 사용하기 위한 조성물의 일 실시 형태에서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 시스- 및 트랜스-2-메톡시퍼플루오로-2-옥텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-옥텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함한다.

[0164] 고온 히트 펌프에 사용하기 위한 조성물의 일 실시 형태에서, 작업 유체는 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 실록산, 탄화수소, 알코올, 퍼플루오로폴리에테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 추가로 포함한다.

[0165] 고온 히트 펌프에 사용하기 위한 조성물의 일 실시 형태에서, 작업 유체는 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물을 포함한다. 일 실시 형태에서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로헵텐 에테르와, 헵탄, 에탄올, 트랜스-1,2-다이클로로에텐, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다.

[0166] 고온 히트 펌프에 사용하기 위한 조성물의 다른 실시 형태에서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로펜텐 에테르와, 트랜스-1,2-다이클로로에텐, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 사이클로펜탄, 에틸 포르메이트, 메틸 포르메이트, 1-브로모프로판, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다.

[0167] 공비 혼합물 또는 공비-유사 혼합물인 작업 유체가 고온 히트 펌프에서 사용하기 위해 중요하다. 공비 혼합물 또는 공비-유사 혼합물이 아닌 혼합물은 고온 히트 펌프에서 사용되는 동안 어느 정도 분별된다.

[0168] 고온 히트 펌프에 사용하기 위한 조성물의 일 실시 형태에서, 작업 유체는 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물을 포함한다. 일 실시 형태에서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로헵텐 에테르와, 헵탄, 에탄올, 트랜스-1,2-다이클로로에텐, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다.

[0169] 고온 히트 펌프에 사용하기 위한 조성물의 다른 실시 형태에서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로펜텐 에테르와, 트랜스-1,2-다이클로로에텐, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 사이클로펜탄, 에틸 포르메이트, 메틸 포르메이트, 1-브로모프로판, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함한다.

[0170] 본 명세서에 기재된 조성물 중 임의의 것이 고온 히트 펌프에서 사용될 수 있다. 공비 조성물 또는 공비-유사 조성물인, 고온 히트 펌프에서 특히 유용한, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물이 중요하다. 공비 조성물은 고온 히트 펌프의 열교환기, 예를 들어, 증발기 및 응축기에서 구배가 0일 것이다.

[0171] 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르가 공비 조성물 또는 공비-유사 조성물을 형성하는 것이 개시되어

있다. 특히, 메틸 퍼플루오로헵텐 에테르와 헵탄의 공비 및 근사 공비 블렌드가 미국 특허 출원 공개 제2012/0157362 A1호에 개시되어 있다. 또한, 메틸 퍼플루오로헵텐 에테르와 에탄올의 공비 및 근사 공비 블렌드가 미국 특허 출원 공개 제2012/0157363 A1호에 개시되어 있다. 또한, 메틸 퍼플루오로헵텐 에테르와 트랜스-1,2-다이클로로에텐의 공비 및 근사 공비 블렌드가 미국 특허 출원 공개 제2012/0227764 A1호에 개시되어 있다.

[0172] 추가로, 메틸 퍼플루오로펜텐 에테르와 트랜스-1,2-다이클로로에텐, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 헵탄, 헥산, 사이클로펜탄, 에틸 포르메이트, 메틸 포르메이트, C₆F₉OCH₃, C₄F₉OC₂H₅, HFC-365mfc (CF₃CH₂CF₂CH₃) 및/또는 1-브로모프로판의 공비 또는 근사 공비 블렌드가 국제특허 공개 WO 2013/040266 A1호에 개시되어 있다.

[0173] 고온 히트 펌프 장치의 또 다른 실시 형태에서, 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르와, 선택적으로, HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1234ye-E 또는 Z (1,2,3,3-테트라플루오로프로펜), HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, HFE-7000 (HFE-347mcc 또는 n-C₃F₇OCH₃으로 또한 공지되어 있음), HFE-7100 (HFE-449mccc 또는 C₄F₉OCH₃으로 또한 공지되어 있음), HFE-7200 (HFE-569mccc 또는 C₄F₉OC₂H₅로 또한 공지되어 있음), HFE-7500 (3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-2-트라이플루오로메틸-헥산 또는 (CF₃)₂CFCF(OC₂H₅)CF₂CF₂CF₃으로 또한 공지되어 있음), 1,1,1,2,2,4,5,5,5-노나플루오로-4-(트라이플루오로메틸)-3-펜타논 (미국 미네소타주 세인트폴 소재의 쓰리엠에 의해 상표명 노베™ 1230으로 판매됨), 옥타메틸사이클로테트라실록산, 데카메틸사이클로펜타실록산, 옥타메틸트라이실록산 (OMTS), 헥사메틸다이실록산 (HMDS), n-펜тан, 아이소펜탄, 사이클로펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 및 툴루엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 유체를 포함한다.

[0174] 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 불연성 조성물이 중요하다. 표준 시험 ASTM 681에 의하면, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르 및 본 명세서에 개시된 바와 같은 다른 화합물을 포함하는 소정 조성물은 불연성일 수 있는 것으로 기대된다.

[0175] 작업 유체가 낮은 GWP를 갖는 임의의 조성물이 또한 특히 유용하다.

[0176] 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물 중 임의의 것은 또한 폴리알킬렌 글리콜, 폴리올 에스테르, 폴리비닐에테르, 광유, 알킬벤젠, 합성 파라핀, 합성 나프텐, 퍼플루오로폴리에테르, 및 폴리(알파)올레핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 윤활제를 포함하고/하거나 그와 조합하여 사용될 수 있다.

[0177] 유용한 윤활제에는 고온 히트 펌프 장치와 함께 사용하기에 적합한 것이 포함된다. 이러한 윤활제 중에는 클로로플루오로카본 냉매를 이용하는 증기 압축 냉장 장치에서 통상적으로 사용되는 것들이 있다. 일 실시 형태에서, 윤활제는 압축 냉장 윤활 분야에서 일반적으로 "광유"로 알려져 있는 것들을 포함한다. 광유는 파라핀 (즉, 직쇄 및 분지형-탄소-사슬, 포화 탄화수소), 나프텐 (즉, 환형 파라핀) 및 방향족 (즉, 교번하는 이중 결합을 특징으로 하는 하나 이상의 고리를 함유하는 불포화, 환형 탄화수소)을 포함한다. 일 실시 형태에서, 윤활제는 압축 냉장 윤활 분야에서 일반적으로 "합성유"로 알려져 있는 것들을 포함한다. 합성유는 알킬아릴 (즉, 선형 및 분지형 알킬 벤젠), 합성 파라핀 및 나프텐, 및 폴리(알파올레핀)을 포함한다. 대표적인 통상의 윤활제는 구매가능한 BVM 100 N (비브이에이 오일즈(BVA Oils)에 의해 판매되는 파라핀계 광유), 크롬프顿 컴퍼니.(Crompton Co.)로부터 상표명 수니소(Suniso)(등록상표) 3GS 및 수니소(등록상표) 5GS로 구매가능한 나프텐계 광유, 펜조일(Pennzoil)로부터 상표명 손텍스(Sontex)(등록상표) 372LT로 구매가능한 나프텐계 광유, 칼루메트 루브리컨츠(Calumet Lubricants)로부터 상표명 칼루메트(Calumet)(등록상표) R0-30으로 구매가능한 나프텐계 광유, 쉬리브 케미칼즈(Shrieve Chemicals)로부터 상표명 제롤(Zerol)(등록상표) 75, 제롤(등록상표) 150 및 제롤(등록상표) 500으로 구매가능한 선형 알킬벤젠, 및 HAB 22 (니폰 오일(Nippon Oil)에 의해 판매되는 분지형 알킬벤젠)이다.

[0178] 유용한 윤활제에는, 하이드로플루오로카본 냉매와 함께 사용하기 위해 설계되었고 압축 냉장 및 공조 장치의 작동 조건 하에서 본 발명의 냉매와 혼화가능한 것들이 또한 포함될 수 있다. 그러한 윤활제에는 폴리올 에스테르 (POE), 예를 들어 카스트롤(Castrol)(등록상표) 100 (영국 소재의 카스트롤(Castrol)), 폴리알킬렌 글리콜 (PAG), 예를 들어 다우(Dow) (미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 케미칼(Dow Chemical))로부터의 RL-488A, 폴리비닐 에테르 (PVE), 및 폴리카르보네이트 (PC)가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0179] 윤활제는 주어진 압축기의 요건 및 윤활제가 노출될 환경을 고려하여 선택된다.

[0180] 고온에서 안정성을 갖는 고온 윤활제가 중요하다. 히트 펌프가 성취할 최고 온도는 어떤 윤활제가 필요한지를 결정할 것이다. 일 실시 형태에서, 윤활제는 55°C 이상의 온도에서 안정하여야 한다. 다른 실시 형태에서 윤활제는 100°C 이상의 온도에서 안정하여야 한다. 다른 실시 형태에서, 윤활제는 125°C 이상의 온도에서 안정하여야 한다. 다른 실시 형태에서 윤활제는 150°C 이상의 온도에서 안정하여야 한다. 최대 약 200 내지 250°C에서 안정성을 갖는 폴리알파올레핀(POA) 윤활제 및 최대 약 200 내지 250°C의 온도에서 안정성을 갖는 폴리올에스테르(POE) 윤활제가 특히 중요하다. 최대 약 220 내지 약 350°C의 온도에서 안정성을 갖는 퍼플루오로폴리에스테르 윤활제가 또한 특히 중요하다. PFPE 윤활제에는, 최대 약 300 내지 350°C에서 열 안정성을 갖는 XHT 시리즈와 같은 듀폰(DuPont) (미국 멜라웨어주 월밍تون 소재)으로부터 상표명 크리톡스(Krytox)(등록상표)로 입수 가능한 것이 포함된다. 다른 PFPE 윤활제에는 최대 약 280 내지 330°C에서 열 안정성을 갖는, 다이킨 인더스트리즈(Daikin Industries) (일본 소재)로부터 상표명 데눔(Demnum)™으로 판매되는 것, 및 오시몬트(Ausimont) (이탈리아 밀라노 소재)로부터 상표명 폼블린(Fomblin)(등록상표) 및 갈덴(Galden)(등록상표)으로 입수 가능한 것, 예를 들어, 최대 약 220 내지 260°C에서 열 안정성을 갖는 상표명 폼블린(등록상표)-Y 또는 폼블린(등록상표)-Z로 입수 가능한 것이 포함된다.

[0181] (고온 리프트 및 높은 압축기 방출 온도와 관련된) 고온 응축기 작동을 위해, (아마도 오일 냉각 또는 다른 완화 접근법과 조합하여) 작업 유체 (예를 들어, 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르)와 열 안정성이 높은 윤활제의 제형화가 유리할 것이다.

[0182] 일 실시 형태에서, 본 발명은, (a) 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르; 및 (b) 약 100°C 이상의 온도에서 사용하기에 적합한 하나 이상의 윤활제를 포함하는 조성물을 포함한다. 윤활제가 약 150°C 이상의 온도에서 사용하기에 적합한 실시 형태가 중요하다. 윤활제가 약 165°C 이상의 온도에서 사용하기에 적합한 실시 형태가 또한 중요하다. 윤활제가 약 175°C 이상의 온도에서 사용하기에 적합한 실시 형태가 또한 중요하다. 윤활제가 약 225°C 이상의 온도에서 사용하기에 적합한 실시 형태가 또한 중요하다. 윤활제가 약 250°C 이상의 온도에서 사용하기에 적합한 실시 형태가 또한 중요하다.

[0183] 일 실시 형태에서, 본 발명의 조성물 중 임의의 것은 0.01 중량% 내지 5 중량%의 안정제, 자유 라디칼 포착제(free radical scavenger), 또는 산화방지제를 추가로 포함할 수 있다. 그러한 기타 첨가제에는 니트로메탄, 장애 폐놀, 하이드록실아민, 티올, 포스파이트, 또는 락톤이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 단일 첨가제 또는 조합이 사용될 수 있다.

[0184] 선택적으로, 다른 실시 형태에서, 성능 및 시스템 안정성을 향상시키기 위해서, 특정 냉장, 공조, 또는 히트 펌프 시스템 첨가제가, 원하는 대로, 본 명세서에 개시된 바와 같은 작업 유체 중 임의의 것에 첨가될 수 있다. 이들 첨가제는 냉장 및 공조 분야에 알려져 있으며, 내마모제, 극압 윤활제, 부식 및 산화 억제제, 금속 표면 불활성화제, 자유 라디칼 포착제, 및 폼 제어제(foam control agent)를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 일반적으로, 이들 첨가제는 전체 조성물에 대해 소량으로 작업 유체에 존재할 수 있다. 전형적으로, 각각의 첨가제는 0.1 중량% 미만 내지 3 중량%만큼의 농도로 사용된다. 이러한 첨가제는 개별 시스템 요건에 기초하여 선택된다. 이러한 첨가제에는 EP (극압) 윤활 첨가제의 트라이아릴 포스페이트 부류의 구성원, 예를 들어 부틸화트라이페닐 포스페이트(BTPP), 또는 다른 알킬화 트라이아릴 포스페이트 에스테르, 예를 들어, 악조 케미칼즈(Akzo Chemicals)로부터의 Syn-0-Ad 8478, 트라이크레실 포스페이트 및 관련 화합물이 포함된다. 부가적으로, 금속 다이알킬 디이티오프스페이트 (예를 들어, 아연 다이알킬 디이티오프스페이트 (또는 ZDDP)), 루브리зол(Lubrizol) 1375 및 이 부류의 화학물질의 다른 구성원이 본 발명의 조성물에 사용될 수 있다. 다른 내마모 첨가제에는 천연물 오일 및 비대칭 폴리하이드록실 윤활 첨가제, 예를 들어 시너골(Synergol) TMS (인터내셔널 루브리컨츠(International Lubricants))가 포함된다. 유사하게, 안정제, 예를 들어 산화방지제, 자유 라디칼 포착제, 및 물 포착제가 이용될 수 있다. 이러한 범주 내 화합물에는 부틸화 하이드록시 틀루엔(BHT), 에폭사이드, 및 이들의 혼합물이 포함될 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 부식 억제제에는 도데실 석신산(DDSA), 아민 포스페이트(AP), 올레오일 사르코신, 이미다존 유도체 및 치환된 설포네이트가 포함된다. 금속 표면 불활성화제에는 아레옥살릴 비스(벤질리텐) 하이드라지드, N,N'-비스(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시하이드로신나모일하이드라진, 2,2,'옥사미도비스-에틸-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시하이드로신나메이트, N,N'-(다이살리시클리텐)-1,2-다이아미노프로판 및 에틸렌다이아민테트라-아세트산 및 그의 염, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

[0185]

본 발명의 조성물의 임의의 것은, 장애 폐놀, 티오포스페이트, 부틸화 트라이페닐포스포로티오네이트, 유기 포스페이트, 또는 포스파이트, 아릴 알킬 에테르, 테르펜, 테르페노이드, 에폭사이드, 플루오르화 에폭사이드, 옥세탄, 아스코르브산, 티올, 락톤, 티오에테르, 아민, 니트로메탄, 알킬실란, 벤조페논 유도체, 아릴 설파이드, 다이비닐 테레프탈산, 다이페닐 테레프탈산, 이온성 액체, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 안정제를 포함할 수 있다. 대표적인 안정제 화합물에는, 토코페롤; 하이드로퀴논; t-부틸 하이드로퀴논; 모노티오포스페이트; 및 스위스 바젤 소재의 시바 스페셜티 케미칼즈 (Ciba Specialty Chemicals; 이하, "시바")로부터 상표명 이르갈루베(Irgalube)(등록상표) 63으로 구매가능한 다이티오포스페이트; 시바로부터 상표명 이르갈루베(등록상표) 353 및 이르갈루베(등록상표) 350으로 각각 구매가능한 다이알킬티오포스페이트 에스테르; 시바로부터 상표명 이르갈루베(등록상표) 232로 구매가능한 부틸화 트라이페닐포스포로티오네이트; 시바로부터 상표명 이르갈루베(등록상표) 349 (시바)로 구매가능한 아민 포스페이트; 시바로부터 이르가포스(Irgafos)(등록상표) 168로 구매가능한 장애 포스파이트; 포스페이트, 예를 들어 시바로부터 상표명 이르가포스(등록상표) OPH로 구매가능한 (트리스-(다이-tert-부틸페닐); (다이n-옥틸 포스파이트); 및 시바로부터 상표명 이르가포스(등록상표) DDPP로 구매가능한 아이소-데실 다이페닐 포스파이트; 아니솔; 1,4-다이메톡시벤젠; 1,4-다이에톡시벤젠; 1,3,5-트라이메톡시벤젠; d-리모넨; 레티날; 피넨; 멘톨; 비타민 A; 테르피넨; 다이펜텐; 라이코펜; 베타 카로틴; 보르난; 1,2-프로필렌 옥사이드; 1,2-부틸렌 옥사이드; n-부틸 글리시딜 에테르; 트라이플루오로메틸옥시란; 1,1비스(트라이플루오로메틸)옥시란; 3-에틸-3-하이드록시메틸-옥세탄, 예를 들어 OXT-101 (토아고세이 컴퍼니, 리미티드(Toagosei Co., Ltd)); 3-에틸-3-((페녹시)메틸)-옥세탄, 예를 들어 OXT-211 (토아고세이 컴퍼니 리미티드); 3-에틸-3-((2-에틸-헥실옥시)메틸)-옥세탄, 예를 들어 OXT-212 (토아고세이 컴퍼니, 리미티드); 아스코르브산; 메탄티올 (메틸 메르캅탄); 에탄티올 (에틸 메르캅탄); 코엔자임 A; 다이메르캅토석신산 (DMSA); 그레이프프루트(grapefruit) 메르캅탄((R)2-(4-메틸사이클로헥스-3-에닐)프로판-2-티올)); 시스테인((R)-2-아미노-3-설파닐-프로판); 리포아미드 (1,2-다이티올란-3-젠탄아미드); 시바로부터 상표명 이르가녹스(Irganox)(등록상표) HP-136으로 구매가능한 5,7-비스(1,1-다이메틸에틸)-3-[2,3(또는 3,4)-다이메틸페닐]-2(3H)-벤조푸라논; 벤질 페닐 설파이드; 다이페닐 설파이드; 다이아이소프로필아민; 시바로부터 상표명 이르가녹스(등록상표) PS 802 (시바)로 구매가능한 다이옥타데실 3,3'-티오다이프로피오네이트; 시바로부터 상표명 이르가녹스(등록상표) PS 800으로 구매가능한 다이도데실 3,3'-티오프로피오네이트; 시바로부터 상표명 티누빈(Tinuvin)(등록상표) 770으로 구매가능한 다이-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트; 시바로부터 상표명 티누빈(등록상표) 622LD (시바)로 구매가능한 폴리-(N-하이드록시에틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-하이드록시-피페리딜 석시네이트; 메틸 비스 텔로우 아민; 비스 텔로우 아민; 폐놀-알파-나프틸아민; 비스(다이메틸아미노)메틸실란 (DMAMS); 트리스(트라이메틸실릴)실란 (TTMSS); 비닐트라이에톡시실란; 비닐트라이메톡시실란; 2,5-다이플루오로벤조페논; 2',5'-다이하이드록시아세토페논; 2-아미노벤조페논; 2-클로로벤조페논; 벤질 페닐 설파이드; 다이페닐 설파이드; 다이벤질 설파이드; 이온성 액체 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0186]

일 실시 형태에서, 이온성 액체 안정제는 하나 이상의 이온성 액체를 포함한다. 이온성 액체는, 액체이거나 융점이 100°C 미만인 유기 염이다. 다른 실시 형태에서, 이온성 액체 안정제는 피리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피라지늄, 이미다졸륨, 피라졸륨, 티아졸륨, 옥사졸륨 및 트라이아졸륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 양이온; 및 $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[HCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3HFCC_2SO_3]^-$, $[HCC1FCF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)_3C]^-$, $[CF_3CO_2]^-$, 및 F-로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온을 함유하는 염을 포함한다. 대표적인 이온성 액체 안정제에는 emim BF_4 (1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트); bmim BF_4 (1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라보레이트); emim PF_6 (1-에틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트); 및 bmim PF_6 (1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트)이 포함되며, 이를 모두는 플루카(Fluka) (시그마-알드리치(Sigma-Aldrich))로부터 입수 가능하다.

[0187]

실시예

[0188]

본 명세서에 기재된 개념을 하기 실시예에서 추가로 설명할 것인데, 하기 실시예는 청구범위에 기재된 본 발명의 범주를 제한하지 않는다.

[0189]

실시예 1

[0190]

200°C의 옹축 온도를 전달하는 작업 유체로서 버트렐(등록상표) HFX-110을 갖는 히트 펌프

[0191]

버트렐(등록상표) HFX-110은, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E.I.

DuPont de Nemours & Co.)로부터 입수 가능한 메틸 퍼플루오로헵텐 에테르 이성체의 혼합물이다. 표 1은, 작업 유체로서 버트렐(등록상표) HFX-110을 사용하여 작동하는 히트 펌프의 성능을 작업 유체로서 n-헵탄을 사용하는 경우의 성능과 비교한다. 히트 펌프를 사용하여, 150°C의 증발 온도로부터 200°C의 응축 온도로 열을 상승시킨다. 버트렐(등록상표) HFX-110 및 n-헵탄의 임계 온도는 200°C의 응축 온도를 가능하게 하기에 충분히 높다. 히트 펌프 에너지 효율은 가열 성능 계수, COP_h의 관점에서 정량화하는데, 이는 (압축된 증기 과열 해소(de-superheating), 응축 및 액체 과냉을 포함하는) 전달된 열 및 압축의 일의 비로서 정의한다. 체적 가열 용량, CAP_h는, 압축기로 들어가는 작업 유체의 단위 체적당 (압축된 증기 과열 해소, 응축 및 액체 과냉을 포함하는) 전달된 열의 양으로서 정의한다.

[0192]

[표 1]

n-헵탄과 비교하여 버트렐(등록상표)**HFX-110을 작업 유체로서 사용하여 작동하는 히트 펌프의 성능**

		n-헵탄	버트렐(등록상표) HFX-110	n-헵탄 대비 HFX-110 (%)
T _{cr}	°C	267.0	240.0	
T _{cond}	°C	200	200	
T _{evap}	°C	150	150	
과열	K	35	35	
과냉	K	25	25	
압축기 효율		0.7	0.7	
P _{cond}	MPa	0.98	0.86	
P _{evap}	MPa	0.37	0.30	
T _{disch}	°C	211.74	204.86	
COP _h		7.269	7.573	4.2
CAP _h	kJ/m ³	3,596.87	3,177.73	-11.7

[0193]

[0194]

버트렐(등록상표) HFX-110의 경우의 히트 펌프 성능 (COP_h = 7.573; CAP_h = 3,177.73 kJ/m³)은 흥미로울 것이다. 버트렐(등록상표) HFX-110을 사용하는 가열에 대한 (COP의 관점에서의) 에너지 효율은 n-헵탄의 경우보다 4.2% 더 높지만, 버트렐(등록상표) HFX-110의 체적 가열 용량은 경쟁력 있게 유지된다. 더욱이, 버트렐(등록상표) HFX-110은 불연성이지만 n-헵탄은 가연성이다. 버트렐(등록상표) HFX-110의 경우의 압축기 방출 온도는 n-헵탄의 경우보다 더 낮다. 높은 방출 온도는 적합한 장비 구조물 재료 및 적합한 고온 윤활제 (또는 오일리스(oil-less) 압축기)를 필요로 한다.

[0195]

실시예 2

[0196]

버트렐(등록상표) HFX-110의 화학적 안정성

[0197]

ANSI/ASHRAE 표준 97-2007의 밀봉관 시험 방법에 따라 금속의 존재 하에서의 HFX-110의 화학적 안정성을 평가하였다. 버트렐(등록상표) HFX-110 중에 침지된, 강, 구리, 및 알루미늄으로 된 3개의 금속 쿠션이 각각 담긴 밀봉 유리관을, 가열된 오븐 내에서 225°C에서 7일 동안 에이징하였다. 2개의 에이징된 액체 샘플에서 측정된 플루오라이드 이온의 농도는 평균 53 ppm이었고, 이는 HFX-110의 분해가 최소한이었음을 나타낸다. 에이징 후의 샘플 순도는 높게 유지되었으며 에이징되지 않은 샘플의 순도에 필적하였다.

[0198]

선택된 실시 형태

[0199]

실시 형태 A1: 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 조성물:

[0200]

a) 화학식 CF₃(CF₂)_xCF=CFCF(OR)(CF₂)_yCF₃의 화합물, 화학식 CF₃(CF₂)_xC(OR)=CFCF₂(CF₂)_yCF₃의 화합물, 화학식 CF₃CF=CFCF(OR)(CF₂)_x(CF₂)_yCF₃의 화합물, 화학식 CF₃(CF₂)_xCF=C(OR)CF₂(CF₂)_yCF₃의 화합물 또는 이들의 혼합물 (여기서, R은 CH₃, C₂H₅ 또는 이들의 조합 중 어느 하나일 수 있고, x 및 y는 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고, x + y = 0, 1, 2 또는 3임);

[0201]

b) 화학식 CF₃(CF₂)_xCF=CFCF(OR)(CF₂)_yCF₃의 화합물, 화학식 CF₃(CF₂)_xC(OR)=CFCF₂(CF₂)_yCF₃의 화합물, 화학식 CF₃CF=CFCF(OR)(CF₂)_x(CF₂)_yCF₃의 화합물, 화학식 CF₃(CF₂)_xCF=C(OR)CF₂(CF₂)_yCF₃의 화합물, 및 이들의 혼합물 (여기서, R은 CH₃, C₂H₅ 또는 이들의 조합 중 어느 하나일 수 있고, x 및 y는 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고, x + y = 0, 1, 2 또는 3임);

기서, x 및 y는 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4이고 $x + y = 0, 1, 2, 3$ 또는 4이고; R은 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로필, 2,2,3,3,3-펜타플루오로-1-프로필, 2,2,2-트라이플루오로-1-에틸, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1-펜틸, 또는 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로필임); 및

[0202] c) (a)로부터의 화합물과 (b)로부터의 화합물의 혼합물.

[0203] 실시 형태 A2: 실시 형태 A1에 있어서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 5-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 4-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는, 조성물.

[0204] 실시 형태 A3: 실시 형태 A1에 있어서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 4-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-펜텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-펜텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는, 조성물.

[0205] 실시 형태 A4: 실시 형태 A1에 있어서, 알킬 퍼플루오로알켄 에테르는 시스- 및 트랜스-2-메톡시퍼플루오로-2-옥텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-옥텐, 또는 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함하는, 조성물.

[0206] 실시 형태 A5: 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A4 중 어느 것에 있어서, 작업 유체는 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로카본, 하이드로플루오로에테르, 하이드로플루오로올레핀, 하이드로클로로플루오로올레핀, 실록산, 탄화수소, 알코올, 퍼플루오로폴리에테르, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 추가로 포함하는, 조성물.

[0207] 실시 형태 A6: 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A5 중 어느 것에 있어서, 작업 유체는 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물을 포함하는, 조성물.

[0208] 실시 형태 A7: 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A5 중 어느 것에 있어서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로헵텐 에테르와, 헵탄, 에탄올, 및 트랜스-1,2-다이클로로에텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는, 조성물.

[0209] 실시 형태 A8: 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A5 중 어느 것에 있어서, 공비 혼합물 또는 근사 공비 혼합물은 하나 이상의 메틸 퍼플루오로펜텐 에테르와, 트랜스-1,2-다이클로로에텐, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 헵탄, 헥산, 사이클로펜탄, 에틸 포르메이트, 메틸 포르메이트, $C_4F_9OCH_3$, $C_4F_9OC_2H_5$, HFC-365mfc, 및 1-브로모프로판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는, 조성물.

[0210] 실시 형태 B1: 열교환기를 갖는 고온 히트 펌프에서 가열을 생성하는 방법으로서, 작업 유체로부터 열을 추출하여 냉각된 작업 유체를 생성하는 단계를 포함하며, 상기 작업 유체는 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A8 중 어느 것의 조성물을 포함하는, 방법.

[0211] 실시 형태 B2: 실시 형태 B1에 있어서, 열교환기는 초임계 작업 유체 냉각기 및 응축기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

[0212] 실시 형태 B3: 실시 형태 B1 또는 실시 형태 B2 중 어느 것에 있어서, 열교환기는 55°C 이상의 온도에서 작동하는, 방법.

[0213] 실시 형태 B4: 실시 형태 B1 또는 실시 형태 B2 중 어느 것에 있어서, 열교환기는 150°C 이상의 온도에서 작동하는, 방법.

[0214] 실시 형태 B5: 실시 형태 B1에 있어서, 제1 열 전달 매질을 열교환기에 통과시켜서, 상기 열 추출에 의해 제1 열 전달 매질을 가열하고, 가열된 제1 열 전달 매질을 열교환기로부터 가열될 대상으로 통과시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

[0215] 실시 형태 B6: 실시 형태 B5에 있어서, 제1 열 전달 매질은 산업용 열 전달 액체이고, 가열될 대상은 화학 공정 스트립인, 방법.

[0216] 실시 형태 B7: 실시 형태 B1 내지 실시 형태 B6에 있어서, 작업 유체를 팽창시킨 다음, 제2 열교환기에서 작업 유체를 가열하여 가열된 작업 유체를 생성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

[0217] 실시 형태 B8: 실시 형태 B7에 있어서, 상기 제2 열교환기는 증발기이고, 가열된 작업 유체는 증기인, 방법.

[0218] 실시 형태 B9: 실시 형태 B1 내지 실시 형태 B7 중 어느 것에 있어서, 작업 유체 증기를 동적 (예를 들어, 축류

또는 원심) 압축기 또는 용적형 (예를 들어, 왕복, 스크루 또는 스크롤) 압축기에서 압축하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

[0219] 실시 형태 B10: 실시 형태 B9에 있어서, 동적 압축기는 원심 압축기인, 방법.

[0220] 실시 형태 B11: 실시 형태 B1 내지 B10에 있어서, 가열될 유체를 상기 응축기에 통과시켜서 유체를 가열하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

[0221] 실시 형태 C1: 열이 캐스케이드 구성으로 정렬된 2개 이상의 스테이지를 사이에서 교환되는, 고온 히트 펌프에서 가열을 생성하는 방법으로서, 제1 캐스케이드 스테이지에서 제1 작업 유체 내의 선택된 더 낮은 온도의 열을 흡수하고, 이러한 열을 더 높은 온도의 열을 공급하는 제2 캐스케이드 스테이지의 제2 작업 유체로 전달하는 단계를 포함하며; 제2 작업 유체는 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A8 중 어느 것의 조성물을 포함하는, 방법.

[0222] 실시 형태 D1: 고온 히트 펌프 장치에서 응축기 작동 온도를 상승시키는 방법으로서, 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A8 중 어느 것의 조성물을 포함하는 작업 유체로 고온 히트 펌프를 충전하는 단계를 포함하는, 방법.

[0223] 실시 형태 D2: 실시 형태 D1에 있어서, 응축기 작동 온도는 약 150°C 초과의 온도로 상승되는, 방법.

[0224] 실시 형태 E1: 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A8 중 어느 것의 조성물을 포함하는 작업 유체를 수용하는, 고온 히트 펌프 장치.

[0225] 실시 형태 E2: 실시 형태 E1에 있어서, 증발기, 압축기, 응축기 또는 초임계 작업 유체 냉각기, 및 팽창 장치를 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

[0226] 실시 형태 E3: 실시 형태 E1 내지 실시 형태 E2 중 어느 것에 있어서, 응축기 또는 초임계 작업 유체 냉각기는 55°C 이상의 온도에서 작동하는, 고온 히트 펌프 장치.

[0227] 실시 형태 E4: 실시 형태 E1 내지 실시 형태 E3 중 어느 것에 있어서, 동적 압축기 또는 용적형 압축기를 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

[0228] 실시 형태 E5: 실시 형태 E1 내지 실시 형태 E4 중 어느 것에 있어서, 원심 압축기를 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

[0229] 실시 형태 E6: 실시 형태 E1 내지 실시 형태 E4 중 어느 것에 있어서, 스크루 압축기를 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

[0230] 실시 형태 E7: 실시 형태 E1 내지 실시 형태 E6 중 어느 것에 있어서, (a) 작업 유체가 통과하여 유동하고 가열되는 제1 열교환기; (b) 가열된 작업 유체를 더 높은 압력으로 압축하는, 제1 열교환기와 유체 연통하는 압축기; (c) 고압 작업 유체가 통과하여 유동하고 냉각되는, 압축기와 유체 연통하는 제2 열교환기; 및 (d) 냉각된 작업 유체의 압력이 감소되는, 제2 열교환기와 유체 연통하는 감압 장치를 포함하며, 상기 감압 장치는, 작업 유체가 이어서 반복 사이클로 구성 요소 (a), 구성 요소 (b), 구성 요소 (c) 및 구성 요소 (d)를 통한 유동을 반복하도록 증발기와 추가로 유체 연통하는, 고온 히트 펌프 장치.

[0231] 실시 형태 E8: 실시 형태 E1 내지 실시 형태 E7 중 어느 것에 있어서, 캐스케이드 가열 시스템으로서 배열된 2개 이상의 가열 스테이지를 가지며, 각각의 스테이지는 그를 통해 작업 유체를 순환시키고, 열은 이전 스테이지로부터 최종 또는 최고 온도 스테이지로 전달되고, 최종 스테이지의 가열 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

[0232] 실시 형태 E9: 실시 형태 E1 내지 실시 형태 E8 중 어느 것에 있어서, 캐스케이드 가열 시스템으로서 배열된, 2개 이상의 가열 스테이지, 제1 또는 더 낮은 온도 스테이지 및 제2 또는 더 높은 온도 스테이지 - 각각의 스테이지는 그를 통해 작업 유체를 순환시킴 - 를 가지며, (a) 제1 작업 유체 액체의 압력 및 온도를 감소시키기 위한 제1 팽창 장치; (b) 제1 팽창 장치와 유체 연통하며 입구 및 출구를 갖는 증발기; (c) 증발기와 유체 연통하며 입구 및 출구를 갖는 제1 압축기; (d) 제1 압축기 출구와 유체 연통하며, (i) 제1 입구 및 제1 출구, 및 (ii) 제1 입구 및 제1 출구와 열적으로 연통하는 제2 입구 및 제2 출구를 갖는, 캐스케이드 열교환기 시스템; (e) 캐스케이드 열교환기 시스템의 제2 출구와 유체 연통하며 입구 및 출구를 갖는 제2 압축기; (f) 제2 압축기와 유체 연통하며 입구 및 출구를 갖는 응축기; 및 (g) 응축기와 유체 연통하는 제2 팽창 장치를 포함하고; 제2 작업 유체는 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

[0233] 실시 형태 E10: 실시 형태 E8 내지 실시 형태 E9 중 어느 것에 있어서, 제1 또는 더 낮은 온도 스테이지 작업

유체는 HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, E-HFO-1234ye-E 또는 Z, HFO-1243zf, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, 및 HCFO-1233xf로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오로올레핀 또는 클로로플루오로올레핀을 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

[0234] 실시 형태 E11: 실시 형태 E8 내지 실시 형태 E10 중 어느 것에 있어서, 제1 또는 더 낮은 온도 스테이지 작업 유체는 HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-143a, HFC-152a, HFC-161, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, 및 HFC-4310mee로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오로알칸을 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

[0235] 실시 형태 E12: 실시 형태 E8 내지 실시 형태 E11 중 어느 것에 있어서, 최종 또는 최고 온도 스테이지 이전의 스테이지의 작업 유체는 HFO-1234yf, E-HFO-1234ze, E-HFO-1234ye-E 또는 Z, HFO-1243zf, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1336mzz-Z, HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, 및 HCFO-1233xf로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오로올레핀 또는 클로로플루오로올레핀을 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

[0236] 실시 형태 E13: 실시 형태 E8 내지 실시 형태 E12 중 어느 것에 있어서, 최종 또는 최고 온도 스테이지 이전의 스테이지의 작업 유체는 HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-143a, HFC-152a, HFC-161, HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, 및 HFC-4310mee로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 플루오로알칸을 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

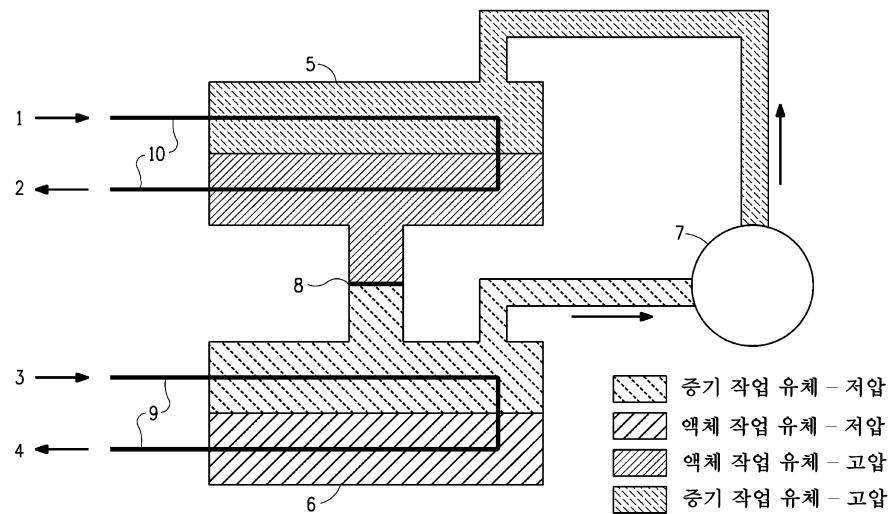
[0237] 실시 형태 E14: 실시 형태 E8 내지 실시 형태 E13 중 어느 것에 있어서, 제1 또는 최저 온도 스테이지 작업 유체는 CO₂ 또는 N₂O로부터 선택되는 하나 이상의 작업 유체를 포함하는, 고온 히트 펌프 장치.

[0238] 실시 형태 F1: 캐스케이드 히트 펌프 시스템에서 가열 및 냉각을 동시에 공급하는 방법으로서, CO₂, N₂O, HFC-161, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, HFC-245cb, HFC-134a, HFC-134, HFC-152a 및 HFC-227ea, HFC-236ea, HFC-245fa, HFC-245eb, HFC-365mfc, HFC-4310mee, HFO-1234yf, HFO-1234ze-E, HFO-1243zf, HFO-1234ze-Z, HFO-1336mzz-E, HFO-1234ye-E 또는 Z (1,2,3,3-테트라플루오로프로펜, E- 또는 Z- 이성체), HFO-1336mzz-Z, HFO-1438mzz-E, HFO-1438mzz-Z, HFO-1438ezy-E, HFO-1438ezy-Z, HFO-1336yf, HFO-1336ze-E, HFO-1336ze-Z, HCFO-1233zd-E, HCFO-1233zd-Z, HCFO-1233xf, 5-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 4-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 3-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 4-메톡시퍼플루오로-2-헵텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-헵텐, 시스- 및 트랜스-2-메톡시퍼플루오로-2-옥텐, 2-메톡시퍼플루오로-3-옥텐 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 작업 유체를 수용하는 저온 캐스케이드 스테이지를 제공하는 단계; 및 하나 이상의 알킬 퍼플루오로알켄 에테르를 포함하는 작업 유체를 수용하는 고온 캐스케이드 스테이지를 제공하는 단계를 포함하며; 상기 저온 캐스케이드 스테이지 및 상기 고온 캐스케이드 스테이지는 열 접촉하는, 방법.

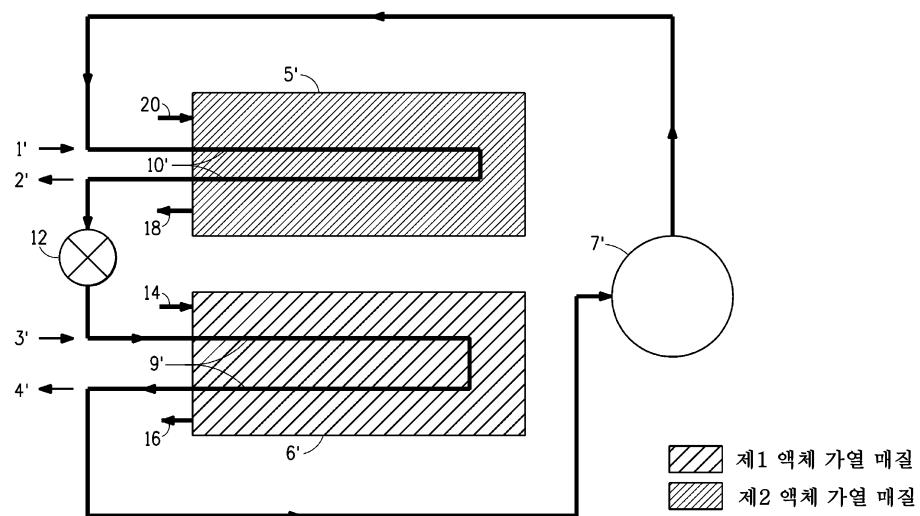
[0239] 실시 형태 G1: (i) 실시 형태 A1 내지 실시 형태 A8 중 어느 것의 조성물로 본질적으로 이루어지는 작업 유체; 및 (ii) 55°C 이상의 온도에서 분해를 방지하기 위한 안정제; 또는 (iii) 55°C 이상에서 사용하기에 적합한 윤활제, 또는 (ii) 및 (iii) 둘 모두를 포함하는, 고온 히트 펌프에서 사용하기 위한 조성물.

도면

도면1



도면2



도면3

