

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6898355号
(P6898355)

(45) 発行日 令和3年7月7日 (2021.7.7)

(24) 登録日 令和3年6月14日 (2021.6.14)

(51) Int. Cl.	F 1
F 2 5 B 15/00 (2006.01)	F 2 5 B 15/00 B
F 2 5 B 15/02 (2006.01)	F 2 5 B 15/02
C 0 9 K 5/04 (2006.01)	C 0 9 K 5/04 G

請求項の数 14 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2018-562043 (P2018-562043)	(73) 特許権者	000006895
(86) (22) 出願日	平成29年5月26日 (2017.5.26)		矢崎総業株式会社
(65) 公表番号	特表2019-520540 (P2019-520540A)		東京都港区三田1丁目4番28号
(43) 公表日	令和1年7月18日 (2019.7.18)	(74) 代理人	110002000
(86) 国際出願番号	PCT/US2017/034799		特許業務法人栄光特許事務所
(87) 国際公開番号	W02017/205807	(72) 発明者	メルケシュ, アミルホセイン
(87) 国際公開日	平成29年11月30日 (2017.11.30)		アメリカ合衆国 93012 カリフォル
審査請求日	令和2年5月15日 (2020.5.15)		ニア州, カマリロ, カーレ テカテ 34
(31) 優先権主張番号	62/341,736		01
(32) 優先日	平成28年5月26日 (2016.5.26)	(72) 発明者	マアート, ステファン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		アメリカ合衆国 93012 カリフォル
(31) 優先権主張番号	62/350,968		ニア州, カマリロ, カーレ テカテ 34
(32) 優先日	平成28年6月16日 (2016.6.16)		01
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸収式冷凍機におけるイオン液体の共融混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

冷媒と吸収剤の混合物を含む吸収式冷凍機であって、前記吸収剤が、以下の (a) ~ (1) からなる群から選択される 2 種のイオン液体の対の共融混合物であり、

(a) 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートおよび1-エチルピリジニウムアセテート、

(b) 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートおよび1-ブチルピリジニウムアセテート、

(c) 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムジメチルホスフェートおよび1-ブチルピリジニウムジメチルホスフェート、

(d) 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテートおよび1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジメチルホスフェート、

(e) 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジメチルホスフェートおよび1-エチルピリジニウムジメチルホスフェート、

(f) 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロミドおよび1-エチルピリジニウムブロミド、

(g) 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミドおよび1-ブチルピリジニウムブロミド、

(h) 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミドおよび1-エチルピリジニウムブロミド、

10

20

(i) テトラメチルアンモニウムクロライドおよび1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、

(j) テトラエチルアンモニウムクロライドおよび1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、

(k) 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミドおよび1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、ならびに

(l) ヘキサメチルグアニジニウムアセテートおよびヘキサメチルグアニジニウムジシアンアミド

前記2種のイオン液体は、前記共融混合物の共融点における濃度比を有する、吸収式冷凍機。

10

【請求項2】

前記冷媒が、水またはエタノールである、請求項1に記載の吸収式冷凍機。

【請求項3】

前記共融混合物が、290 K以下の融点を有する、請求項1に記載の吸収式冷凍機。

【請求項4】

前記イオン液体の共融混合物が、前記冷媒中で50～85（重量%）の濃度範囲を有する、請求項1に記載の吸収式冷凍機。

【請求項5】

前記冷媒と前記共融混合物の前記混合物が、15センチストークス未満の粘度を有する、請求項1に記載の吸収式冷凍機。

20

【請求項6】

前記2種のイオン液体が、20 kJ/mol以内の融解エンタルピーを有する、請求項1に記載の吸収式冷凍機。

【請求項7】

前記2種のイオン液体が、50 K以内の融点を有する、請求項1に記載の吸収式冷凍機。

【請求項8】

前記2種のイオン液体が同一カチオンを有する、請求項1に記載の吸収式冷凍機。

【請求項9】

前記カチオンがイミダゾリウムまたはグアニジニウムである、請求項8に記載の吸収式冷凍機。

30

【請求項10】

前記2種のイオン液体が、ヘキサメチルグアニジニウムアセテートおよびヘキサメチルグアニジニウムジシアンアミドである、請求項9に記載の吸収式冷凍機。

【請求項11】

前記2種のイオン液体が、同一アニオンを有する、請求項1に記載の吸収式冷凍機。

【請求項12】

前記アニオンが、ブロミド、クロライド、アセテート、またはジメチルホスフェートである、請求項11に記載の吸収式冷凍機。

【請求項13】

40

前記2種のイオン液体の対が、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、および1-エチルピリジニウムアセテート；1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、および1-ブチルピリジニウムアセテート；1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムジメチルホスフェート、および1-ブチルピリジニウムジメチルホスフェート；ならびに1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート、および1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジメチルホスフェートからなる群から選択される、請求項1に記載の吸収式冷凍機。

【請求項14】

前記2種のイオン液体の対が、ヘキサメチルグアニジニウムアセテートおよびヘキサメチルグアニジニウムジシアンアミド、又は1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミ

50

ドおよび 1-エチルピリジニウムブロミドである、請求項 1 に記載の吸収式冷凍機。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸収性材料として 2 種のイオン液体の共融混合物を含む吸収式冷凍機に関する。

【背景技術】

【0002】

吸収式冷凍機は、空気流（例えば、空調システムにおける）から熱を抽出するために使用されることができる冷凍水を発生させることによって、冷却（冷凍）効果を生み出すように設計されている。吸収式冷凍機は、完全な吸収冷凍サイクルを経ることによって冷凍効果を作り出す。冷媒と、冷媒と吸収剤の混合物との間での同時的な熱伝達および物質移動は、吸収式冷凍機における冷凍効果を生じさせる主な機構である。システム内の吸収剤は、システムの運転条件の下で冷媒を容易に溶解させることによって、冷媒に対して大きな傾向を有するべきである。吸収プロセスにより、システムは、通常の沸点よりはるかに低い温度で冷媒の蒸発をもたらす準大気圧（水に基づく吸収式冷凍機の場合は 0.01 ～ 0.1 気圧）で動作することが可能になる。

【0003】

吸収式冷凍機では、冷媒の気圧を一定に保つための電力消費部（すなわち、圧縮機）の必要性は、適切な吸収剤の使用によって対処される。冷媒の蒸発のために潜熱が消費され、冷凍手段が提供される。蒸発器における低い圧力は、冷媒の蒸発を容易にする（すなわち、液体がより低い圧力でより容易に蒸発する）という利点を提供し、それにより、システムは、低温で冷凍効果を生み出すことができる。しかしながら、蒸発器の非常に低い圧力は、（サイクルが継続されるための）気相の凝縮プロセスをより困難にする。このため、（潜熱を冷却水流に解放することによって予め冷却された）冷媒蒸気を完全に吸収し、それを液相に戻すために、効率的な吸収剤が必要とされる。

【0004】

任意の他の化学的／物理的システムと同様に、吸収式冷凍機は、それ自体の欠点と限界を有する。システム内の吸収剤の結晶化、またはシステムの異なる区画からの熱損失などの特定の要因は、システムを熱力学に基づくモデルによって予測される理想的な性能から逸脱させる可能性がある。従来の吸収式冷凍機の利点および欠点を以下に記載する。

【0005】

吸収式冷凍機の利点：

- ・低い電気代—システム内の唯一の電力消費部は、システム内の吸収剤—冷媒混合物を循環させるために使用される比較的小さなポンプのみである。この事実により、吸収式冷凍機は、発電のために十分に発達したインフラを持たない国々にとって、理想的な選択となる。

- ・冷媒（一般に水）が殆ど無駄にならない閉鎖系であること。

- ・乾燥気候および湿潤気候の両方で作動する能力。

【0006】

欠点：

水—臭化リチウム（LiBr）塩は、吸収式冷凍機で一般的に使用される冷媒—吸収剤（作用）対である。LiBr は、その高い吸湿性のために、水冷媒のための非常に効率的な吸収剤である。純粋な塩として 55.2℃の融解温度を有する LiBr は、それが吸収した水に完全に溶解する程度に十分な量の水を吸収することができる。[1]

【0007】

しかしながら、LiBr 吸収剤を用いて作動する吸収式冷凍機は、水中の LiBr の濃度の比較的狭い範囲内でしか作動することができない。LiBr の水中溶液が過度に濃縮されているか、または過度に希釈されていると、プロセスは損なわれる。一方、非常に少量の水は、LiBr の高い融点（55.2℃）に起因して、液相中に LiBr を保持するに

10

20

30

40

50

は不十分であり、吸収剤が液体の作用対から結晶化する原因となる〔2〕。一方、非常に高容量の水（過度に希釈された溶液）は、 Li^+ カチオンおよび Br^- アニオンの表面を完全に包み込み、溶媒和させ、システムが連続的かつ効率的に作動するのを妨害する。水中の $LiBr$ 濃度のわずかな（約5%）変化（希釈流中、約57%の $LiBr$ ／43%の水～濃縮流中、約62%の $LiBr$ ／38%の水）は、典型的には、溶液が過度に濃縮または過度に希釈をされるのを防ぎながら、許容される量の冷却ロードを生成するために必要とされる。

【0008】

吸収剤としての $LiBr$ 塩のもう一つの欠点は、高価な腐食防止剤および銅配管の使用を必要とする、腐食性である。 $LiBr$ の腐食性、およびそのシステム内での結晶化を避けるために必要とされる複雑な制御手順のために、 $LiBr$ と比較して問題の少ない吸収材料を有する吸収式冷凍機が必要とされている。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】吸収式冷凍機を示す。

【図2】2種類のイオン液体、 $Bmim\ Br$ と $EPy\ Br$ の混合物の結晶化挙動を示す。

【図3】エタノール冷媒中における、純粋な $Bmim\ Br$ 、純粋な $EPy\ Br$ 、および2種のイオン液体の共融混合物の、質量パーセントに対する結晶化温度を示す。

【図4】1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素（ $4MeUrea$ ）および塩化オキサリル（ $OxalyCl$ ）からの、 N -[クロロ（ジメチルアミノ）メチレン]- N , N -ジメチルクロライド（ $4MeUCl$ ）の合成のための反応スキームを示す。

【図5】溶媒として過乾燥 THF を使用する、1：2の過剰な N , N -ジメチルトリメチルシリルアミン（ $TMSN_2Me$ ）の存在下での、 $4MeUCl$ からの N , N , N' , N' , N'' , N'' -ヘキサメチルグアニジニウムクロライド（ $6MeGuacCl$ ）の合成のための反応スキームを示す。

【図6】等モル量の酢酸銀存在下での、メタセシス反応による、 $6MeGuacCl$ からの N , N , N' , N' , N'' , N'' -ヘキサメチルグアニジニウムアセテート（ $6MeGuacOAc$ ）の合成のための反応スキームを示す。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明者らは、吸収式冷凍機内において従来の吸収剤を2種のイオン液体の共融混合物で置き換えることにより、システムにおける吸収剤の結晶化を回避し、したがって、その効率を改善することを見出した。

【0011】

図1は、吸収式冷凍機の概略図である。吸収式冷凍機は、冷却プロセスを駆動するために熱源（例えば、直火、熱水、蒸気、太陽エネルギー、廃熱など）を利用する機械である。冷媒と吸収剤との混合物が、システムの吸収器区画および発電機区画に存在する。

【0012】

本発明は、冷媒と、2種のイオン液体の共融混合物との混合物、および吸収式冷凍機におけるかかる混合物の使用に関する。本発明は、吸収器区画と発電機区画とを含む吸収式冷凍機を提供し、両方の区画は、冷媒と、吸収剤としての2種のイオン液体の共融混合物との混合物を含む。

【0013】

本発明の吸収式冷凍機では、作用対は、液体冷媒と対になる（溶解する）吸収剤を含む。冷媒は、吸収式冷凍機の蒸発器区画内で蒸発して冷凍効果を生じるために使用される液体化合物である。冷媒は、一般に、低融点、低～中程度の沸点、低毒性、低可燃性、低腐食性、低粘度、高熱伝導率、高水和性、および高い蒸発熱などの、かかる系での使用に適切な特性を有する。吸収剤は、吸収器区画内の冷媒蒸気を吸収し、気相から液相へ冷媒を移送する役割を有する。発電機区画は、冷媒の一部を液相（吸収剤を含む溶液中）から気

10

20

30

40

50

相（部分蒸発）に移送させて、気液分離処理を行うという唯一の役割を果たす。純粋な冷媒は、蒸発器区画内での冷凍目的のために必要であり、したがって、吸収剤を含む液体溶液から蒸発させる必要がある。吸収材料は、一般に、冷媒の蒸気圧を低下させ蒸発を妨げるので、発電機区画において負の役割を果たす。しかしながら、発電機区画における吸収剤の存在は、それが吸収器区画から流入する冷媒流（作用対溶液）に溶解するという事実のために、避けられない。吸収冷却サイクルは、基礎熱力学を用いて正確にモデル化することができる。

【0014】

水は、安価で容易に入手できるので、好ましい冷媒である。水は、非毒性、非可燃性、非爆発性であり、比較的広域な液体範囲を有する。水はまた、非常に高い気化エンタルピーおよび比熱容量を有する。この性質の組み合わせにより、水は、熱交換目的のための良好な熱伝達媒体である。

10

【0015】

しかしながら、商業的吸収式冷凍機における冷媒としての水の一般的な適合性にもかかわらず、これらのシステムの運転圧力および温度は、好ましくは、大気圧条件に近いまたは大気条件まで低下させることが依然として望ましい。この場合、代わりに上述の特性を有する有機化合物を使用してもよい。エタノールは、水よりも高い揮発性を有する、本発明で使用する冷媒の別の例であり、大気圧および温度により近いシステム動作を可能にすることができる。

【0016】

20

化学化合物の共融混合物は、一般に、相互作用して第3の化学成分を形成しないが、特定の比率で、相互の結晶化プロセスを阻害して、個々の成分のいずれかのものよりも低い融点を有するシステムをもたらす、2つの化学物質の混合物として定義される。2つの成分の共融混合物は、これらの成分の特定の濃度比で得ることができる。化合物の共融混合物は、一般に、それらの低い結晶化温度のために望ましく、それにより、液体範囲を拡大する。共融混合物では、一方の成分が部分的に結晶化して、他方の成分と共に溶液中に部分的に残存するという相分離を受けることなく、2つの成分は、同時に（すなわち、それが単一の物質であるかのように）結晶化する。化合物の共融混合物の状態図は、固相として存在する構成成分の1つを有する領域を示さず、一方で、2つ以上の化合物の非共融混合物の場合のように、他の構成成分は依然として液相に溶解している。

30

【0017】

イオン液体（IL）は、有機または無機カチオンおよびアニオンを有する多原子の塩であり、通常は、100℃以下の融解温度を有するものとして定義される。2種のイオン液体（IL₁およびIL₂）の共融混合物において、2種の化合物からのイオンはランダムに分布し、混合物は、相分離を伴うことなく、単一物質の固液相変化挙動を示す（すなわち、共融混合物中の2つの成分は共に融解または凝固する）。共融混合物の1つの利点は、その融点はその構成成分の融点よりも低いことである。低融点の吸収剤は、吸収式冷凍機システムにおける結晶化の危険性を低下させることが望ましい。

【0018】

多くのイオン液体（IL）は、それらのカチオンの有機性の性質と、それらのカチオンおよびアニオンの両方の大きさが水分子と比較してより大きいことと、それらの比較的大きい分子量に起因してイオン液体中の質量に基づく水の溶解度の量に制限があることと、に起因して、強親水性ではない。これにより、大部分のILは、吸収式冷凍機において、冷媒としての水を伴う吸収剤として使用するのに不適切となり、この目的のための好適なILの同定は簡単な作業ではない。

40

【0019】

例えば、1-ブチル-3-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（[Bmim]⁺[Tf₂N]⁻）は、419.4 g/molの分子量を有する、よく知られたイオン液体である。このイオン液体の高いモル質量は、1モルのイオン液体が1モルの水に溶解されている水との等モル（1：1）溶液が、わずか4.11質

50

量%の水を有する溶液と等価であることを意味する。この場合、Bmim Tf2N（吸収剤）と水（冷媒）の「作用対」には、吸収式冷凍機での実用に供するには不十分な量の冷媒（水）が含まれている。

【0020】

本発明者らは、単一のILを使用する代わりに、以下の基準に基づいて、吸収式冷凍機における吸収剤として使用される共融混合物を形成するのに好適なイオン液体を選択する。イオン液体の少なくとも1つは、良好な水吸収剤でなければならない。イオン液体の共融混合物（EMIL）と水との最終混合物（すなわち、吸収剤と冷媒の「作用対」）は、システム内の吸収剤－冷媒混合物の循環がシステムの成分において不当な引張りを生み出さないように、十分に低粘度であるべきである。システム内のEMILの結晶化を避けるために、冷媒中のEMILの結晶化温度は、吸収式冷凍機の作動温度範囲の温度より低くなければならない。吸収式冷凍機における共融混合物に使用するためのイオン液体の少なくとも1つは、目的の冷媒に対して低い粘度および高い溶解力を有するべきである。

10

【0021】

吸収式冷凍機では、吸収剤－冷媒混合物中の冷媒（例えば、水）の質量に基づく濃度は、適度に高くする必要がある。したがって、本発明に好適なイオン液体は、一般に、低い分子量を有し、好ましくは、350 g/mol未満の、より好ましくは、250 g/mol未満の、低い分子量を有する。

【0022】

共融混合物を形成するのに好適な2種のイオン液体は、一般に、融解（溶解）エンタルピーの値が似ている。一実施形態では、共融混合物中の2種のイオン液体は、互いに20 kJ/mol、または15 kJ/mol、または10 kJ/mol以内の融解エンタルピーを有する。

20

【0023】

さらに、同一もしくは類似のカチオン（例えば、IL1およびIL2のカチオンがイミダゾリウムである、IL1およびIL2のカチオンがグアニジニウムである、など）、または類似のアニオン（例えば、IL1およびIL2のアニオンがブロミドである、IL1およびIL2のアニオンがクロライドである、IL1およびIL2のアニオンがアセテートである、IL1およびIL2のアニオンがジメチルホスフェートである、など）を有する2種のイオン液体（IL1およびIL2）は、より共融混合物を形成する傾向がある。さらに、構成イオン間で異なるサイズを有するイオン液体（IL1およびIL2）のカチオンおよびアニオンは、典型的に、別のイオン液体からの対イオンと対になりやすく、ある濃度比で共融混合物を形成する（例えば、IL1のカチオンは、IL1のアニオンと比較するとサイズが異なり、および／またはIL2のカチオンは、IL2のアニオンと比較するとサイズが異なり、またはIL1のカチオンは、IL2のカチオンと比較するとサイズが異なり、および／またはIL1のアニオンは、IL2のアニオンと比較するとサイズが異なる）。

30

【0024】

一実施形態では、共融混合物中の一方または両方のイオン液体は、異なるサイズのアニオンおよびカチオンを有する。多原子または単原子のカチオンおよびアニオンの場合、ファンデルワールス半径は、およそ十分に容認されたサイズの尺度として使用される。イオン液体の共融混合物を形成するためには、各イオン液体中に異なるサイズのカチオンおよびアニオンを有することが好ましい。本発明者らは、アニオンサイズのカチオンサイズに対する比、またはその逆が、好ましくは、少なくとも1.5であることを見出した。

40

【0025】

例えば、ヘキサメチルグアニジニウムアセテート（IL1）とヘキサメチルグアニジニウムジシアンアミド（DCA）の共融混合物の場合、両方のイオン液体について同じであるカチオンのファンデルワールス半径は、約0.82 nmであり、アセテートおよびジシアンアミドアニオンのサイズは、それぞれ0.507 nmおよび0.52 nmと計算された。ヘキサメチルグアニジニウムアセテート（IL1）の場合、カチオンサイズのアニオ

50

ンサイズに対する比は、1.615であり、ヘキサメチルグアニジニウムジシアンアミド(DCA)の場合、この比は1.57である。

【0026】

水に基づく(すなわち、冷媒として水を用いる)吸収式冷凍機における吸収剤として使用するのに好適なイオン液体の共融混合物は、LiBrのものに匹敵する高い吸湿効果を有する。吸収剤-冷媒作用対におけるイオン液体の共融混合物と水との混合物は、適度に低い粘度を有し、かかる共融混合物は、融点が低いために結晶化の危険性がより低い。

【0027】

本発明の共融混合物は、典型的には、2種の個々のイオン液体のそれぞれの純粋な形態の T_m よりも10~30℃低い融点(T_m)を有する。本発明の共融混合物は、典型的には、300K(27℃)未満の、好ましくは、290K(17℃)未満の、より好ましくは、273K(0℃)未満の融点(T_m)を有する。例えば、本発明の共融混合物の融点は、水に基づく吸収式冷凍機の場合、250K~290Kである。

10

【0028】

本発明の共融混合物は、水などの適切な量の冷媒と混合されると、典型的には、15センチストークス未満の、好ましくは、10センチストークス未満の動粘度を有する。

【0029】

【表 1】

表 1. イオン液体の共融混合物の例。

IL ₁	IL ₂
1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート	1-エチルピリジニウムアセテート
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート	1-ブチルピリジニウムアセテート
1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジメチルホスフェート	1-エチルピリジニウムジメチルホスフェート
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムジメチルホスフェート	1-ブチルピリジニウムジメチルホスフェート
1-エチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド	1-エチルピリジニウムブロミド
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド	1-ブチルピリジニウムブロミド
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド	1-エチルピリジニウムブロミド
テトラメチルアンモニウムクロライド	1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド
テトラエチルアンモニウムクロライド	1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド
1-エチル-3-メチルイミダゾリウムアセテート	1-エチル-3-メチルイミダゾリウムジメチルホスフェート
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロミド	1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド
ヘキサメチルグアニジニウムアセテート	ヘキサメチルグアニジニウムジシアンアミド

10

20

30

【0030】

表 1 は、水に基づくおよび／またはエタノールに基づく吸収式冷凍機での使用に適したイオン液体（IL₁ および IL₂）の共融混合物の例を提供する。

【0031】

2 種のイオン液体の共融点は、主として、個々のイオン液体の特性の関数である。冷媒がイオン液体の共融混合物と反応しないか、またはそうでなければ影響を及ぼさない通常の状況では、選択される冷媒の種類は、共融温度および共融組成物に影響を及ぼさない。

40

【0032】

本発明者らは、低分子量の吸湿性イオン液体が、イオン液体の限られた（質量に基づく）水溶性の問題を解決できることを見出した。例えば、高度の水傾向性を有するカチオン（例えば、グアニジニウムに基づくカチオン）は、最初に、所望の特性を有する適切な官能基の付加によって官能基化されることができる。次いで、それらを、超高吸湿性効果および低融点を示すアセテートのような所望のアニオンと組み合わせて、所望の特性を有する新しい吸収剤を作製することができる。

【0033】

イオン液体の効果的な共融混合物は、量子化学計算および熱力学に基づくモデルに基づ

50

いて設計されることができ、次いで、最終的な吸収剤が別々の個々のイオン液体のものよりも低い所望の融点を有するように合成されることができる。共融混合物は、その成分の1つからその所望の熱力学的性質（例えば、水に対する高い傾向性）を引き継ぐことができる。例えば、グアニジニウム系アセテートイオン液体は、グアニジニウム系ジシアンアミドイオン液体などの他の成分から、その所望の物理的性質（例えば、低粘度）を引き継ぐことができる。

【0034】

以下の実施例は、本発明をさらに説明するものである。これらの実施例は、単に本発明を説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。

【実施例】

10

【0035】

吸収式冷凍機の熱力学的COP（成績係数）は、蒸発器で発生する冷却ロード量 Q_E （キロワット[kW]単位）を、冷媒蒸気を放出するために発電機内の希薄溶液を加熱するのに使用される熱的(thermal)／熱(heat)エネルギー量 Q_G （キロワット[kW]単位）で割ったものとして定義される。高いCOPが望ましく、これは、支払われた所定の費用（使用された熱エネルギー）に対して、より多くの仕事（冷却ロード）が供給されることを意味する。しかしながら、COPは、使用される熱的／熱エネルギー Q_G の品質またはコストを考慮していない。

【0036】

熱力学的ECOP（エクセルギー的COP）は、使用される熱の質を考慮したものである。

20

【0037】

【数1】

$$ECOP = COP \frac{\left(\frac{T_0}{T_E} - 1\right)}{\left(1 - \frac{T_0}{T_h}\right)}$$

【0038】

30

式中、 $T_0 = 298\text{ K}$ は、室温であり、 T_E は、蒸発器内の温度であり、 $T_h = T_G + (5 \sim 10\text{ K})$ は、熱源温度であり、 T_G は、発電機区画内の温度である。[2]低温（すなわち、より低い T_G ）の廃熱または熱流の使用は、結果として、より経済的なプロセスを指向するECOPを増加させる。

【0039】

実施例1：グアニジニウム系イオン液体と共融混合物の性能比較

以下の実施例では、ヘキサメチルグアニジニウム系IL、ヘキサメチルグアニジニウム系ILの共融混合物、およびLiBrの特定の熱物理学的特性が示される。実施例1は、ILの共融混合物の特性が単一のILのものと比較して有利であることを実証する。さらに、共融物の吸収特性は、ILの共融混合物の低融点のために結晶化が回避されるので、LiBrの吸収特性に比べて有利である。さらに、水中の本発明のILおよびILの共融混合物は、水中のLiBrよりも腐食性の低い作用対である。

40

【0040】

ヘキサメチルグアニジニウム系ILおよびヘキサメチルグアニジニウム系ILの共融混合物の溶解度値、融点、および粘度を予測するために、誘電定数の概念に基づく連続体溶媒和モデル(Continuum Solvation Model)(CSM)を使用した[3~7]。密度汎関数理論(DFT)を用いた非経験的計算を利用して、CSM計算への入力として電荷密度と共に分子構造／幾何学を計算した。この計算結果を、LiBrについての実験結果と共に表2に示す。

【0041】

50

表 2 は、異なるグアニジニウム系イオン液体および水を作用対として用いて動作する吸収式冷凍機において、希釈流および濃縮流の両方における吸収剤の質量に基づく濃度（質量% I L）と共に、計算された C O P および E C O P をさらに列挙する。好ましくは、共融混合物は、吸収式冷凍機の発電機区画と吸収器区画との間の水の濃度において少なくとも 5 % の変化を許容すべきである。

【 0 0 4 2 】

【表 2】

表 2. 冷媒としての水を伴う吸収剤としての、個々のグアニジニウム系イオン液体、共融混合物、および L i B r の性能比較。蒸発器、吸収器、および凝縮器の温度は、それぞれ 5 °C、3 5 °C、4 0 °C である。

吸収剤	COP 予測	ECOP 予測	質量% 吸収剤 (希釈溶 液*) 予測	質量% 吸収剤 (濃縮 液) 予測	T _m (K) 予測	60°Cにおけ る濃縮流の 動粘度予測 cst
ヘキサエチルグアニ ジニウムアセテート	0.769	0.304	85.9	90.9	312.75	20.88
ヘキサメチルグアニ ジニウムアセテート	0.768	0.314	82.2	87.2	335.3	10.84
ヘキサメチルグアニ ジニウムジシアンア ミド (DCA)	0.731	0.106	94.1	99.1	316.2	6.07
ヘキサメチルグアニ ジニウム DMP	0.782	0.305	88.97	93.97	377.8	31.80
ヘキサメチルグアニ ジニウム T f ₂ n	<<0.7 (N/O#)	<<0.3 (N/O)	98	98+5 (N/O)	<380	----
LiBr ¹ (比較)	0.775 ^{exp}	0.291 ^{exp}	57 ^{exp}	62 ^{exp}	825 ^{exp}	2.04 ^{exp}
共融混合物： [IL ₁]: ヘキサメチル グアニジニウムアセ テート (40±10%) [IL ₂]: ヘキサメチル グアニジニウムジシ アンアミド (100-[IL ₁]%)	0.791	0.182	89	94	265±15	8.64±1.2

*「溶液」は、吸収剤（例えば、I L、I L の共融混合物、または L i B r）と冷媒液体（例えば、水）との混合物である。「濃縮溶液」は、「希釈溶液」のものよりも高い濃度の吸収剤を有する。

^{exp} : 実験データ、# N / O : 動作不能

【 0 0 4 3 】

表 2 からわかるように、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（T f₂ N）のような大きな疎水性のアニオンは、水吸収の傾向が低いいため、システムの性能に悪影響を与える。吸収式冷凍機における疎水性イオン液体の使用は、結局、吸収剤の吸水力を著し

く低下させるであろう。これは、より少ない量の水が吸収され、次いで、1回の冷凍吸収サイクルで放出され得ることを意味する。これは、システムの性能に悪影響を及ぼし、吸収式冷凍機の全体的COPを低下させる。

【0044】

表2は、ヘキサメチルグアニジニウムアセテートイオン液体が、列挙された他のイオン液体と比較して、より多量の水を吸収できることを示している（より良好な吸湿性）。このイオン液体は、溶液中で約18%（重量%）の水を有する程度まで希釈することができ、蒸発器区画が実行している低圧（すなわち、0.01気圧）でもなお作動可能である。吸収器と蒸発器は相互に接続されており、したがって、同じ運転圧力を有する。水中のヘキサメチルグアニジニウムアセテートのより希薄な溶液を作製することができた。しかし、含水量が18重量%を超えると、吸収器内の水蒸気圧が0.01気圧よりも高くなり、吸収式冷凍機の冷却品質（性能）が低下する。これは、吸収器／蒸発器のより高い圧力では、水は蒸発器内で、好ましい<5℃よりも高い温度で蒸発するためである。5℃は、吸収式冷凍機における許容蒸発器温度の上限である。空調目的（すなわち、約8℃以下）に適した冷凍水流（例えば、8℃以下の温度で）を生成するためには、蒸発器内で低温を維持する必要がある。冷凍水流の温度がこのレベルより上に上昇すると、吸収式冷凍機の効率は実質的に低下する。表2に列挙された他のILと比較して、ヘキサメチルグアニジニウムアセテートとの混合物中に存在し得る多量の水が、イオン液体－水（作用対）混合物の粘度を低下させるのにも役立つことは、注目に値する。

【0045】

表2に示されるように、吸収式冷凍機における吸収剤として所望の特性を示すイオン液体の共融混合物の例は、 $40 \pm 10\%$ （重量%）のヘキサメチルグアニジニウムアセテートと $60 \pm 10\%$ （重量%）のヘキサメチルグアニジニウムジシアンアミド（DCA）のイオン液体の混合物である。共融混合物は、 $265 \pm 15\text{ K}$ の予測融点を有し、これは、ヘキサメチルグアニジニウムアセテート（ 335.3 K ）またはヘキサメチルグアニジニウムジシアンアミド（ 316.2 K ）の融点よりも著しく低い。共融混合物のより低い融点は、吸収剤の結晶化の危険性を低下させる。吸収剤（共融混合物）のより低い融点では、吸収式冷凍機の運転条件を再最適化して、より高い性能指数を達成することができる。

【0046】

表2はまた、濃縮流中のヘキサメチルグアニジニウムアセテートとヘキサメチルグアニジニウムジシアンアミドの共融混合物と水との混合物の動粘度（ $8.64 \pm 1.2\text{ cSt}$ ）が、ヘキサエチルグアニジニウムアセテート、ヘキサメチルグアニジニウムアセテート、ヘキサメチルグアニジニウムDMP（それぞれ、 20.88 、 10.84 、および 31.80 cSt ）などの他のいくつかの個々のイオン液体と水との濃縮混合物の粘度よりも低いことを示す。共融混合物中、この場合は、ヘキサメチルグアニジニウムジシアンアミド中に、低粘度の成分を含めることにより、必要とされるポンピングエネルギーを低下させることにより、吸収式冷凍プロセスの効率が実質的に改善される。

【0047】

要するに、ヘキサメチルグアニジニウムアセテートとヘキサメチルグアニジニウムジシアンアミドとの共融混合物は、水を冷媒として使用する吸収式冷凍機において、より腐食性の低い吸収剤として使用することができる。この共融混合物は、純粋なヘキサメチルグアニジニウムアセテートまたはヘキサメチルグアニジニウムジシアンアミドのいずれよりも低い、低い融点を示す。低融点は、吸収剤の結晶化を回避するのに有益である。共融混合物では、アセテートアニオンは、吸水力を増加させることができるので熱力学的な観点から有益であり、ジシアンアミドアニオンは、粘度を低下させることができるので物理的性質の観点から有益である。

【0048】

実施例2：水でない冷媒（すなわち、エタノール）を伴う、2種のイオン液体、およびそれらの共融混合物の性能比較

この実施例は、2種のプロミド系イオン液体、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム

ブロミド (Bmim Br)、および1-エチルピリジニウムブロミド (EPy Br)の共融混合物が、冷媒としてのエタノールと共に、吸収剤として、どのように有利に使用されることができるかを示す。

【0049】

ここで、イオン液体中に同一の小さな単原子ブロミド (Br⁻) アニオンが存在すると、共融混合物の形成に役立つ。

【0050】

図2にコンピュータ分析により示されるように、共融点は、285 Kの融点、T_mを有する溶液中において55重量%のBmim Br、および45重量%のEPy Brの組成物で生じる。共融点でのイオン液体混合物の融点は、以下の表3に列挙された各イオン液体の個々の融点よりも有意に低い。

【0051】

【表3】

表3. イオン液体、Bmim Br、EPy Br、およびそれらの共融混合物の特性。

イオン液体	融点 [K]	融解熱 [kJ/mol]
Bmim Br	351	22.9
EPy Br	391.3	12.8
共融混合物 (55% Bmim Br)	285	17.7

【0052】

ブロミド系イオン液体の共融混合物の形成の可能性を示した後、この共融混合物のエタノール冷媒中での結晶化挙動を計算した。

【0053】

図3は、エタノール冷媒中における、吸収剤 (Bmim BrとEPy Brの共融混合物)の質量分率に対する結晶化温度 (K)を示す。図3に見られるように、これらの2種のブロミド系イオン液体の共融混合物の結晶化温度は、エタノールに溶解された場合、(それらの個々の純粋な形態の)個々のイオン液体の結晶化点よりも有意に低い。吸収式冷凍機における吸収剤の典型的な濃度 (約>60重量%、または>0.6質量分率)では、共融混合物の結晶化点は、エタノール冷媒中の純粋なイオン液体の結晶化点よりも10~40℃低い。図3は、冷媒中の吸収剤 (共融混合物)の溶液の結晶化曲線が、吸収式冷凍機の動作温度領域の外側にあることを示す。これは、システム内で結晶化が起こらないので望ましい。

【0054】

実施例3: ヘキサメチルグアニジニウムアセテートの合成

N, N, N', N', N'', N''-ヘキサメチルグアニジニウムアセテート (6MeGuOAc)の合成は、3段階プロトコルによって達成された。

【0055】

I. 第1工程では、1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素 (4MeUrea)を、N-[クロロ (ジメチルアミノ) メチレン]-N, N-ジメチルクロライド (4MeUCl)に変換した。この反応は、必要に応じて完全に湿気のない条件下で行われた。UHPアルゴンを用いて不活性雰囲気を提供した。図4に示すように、1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素は、1:5の過剰量の塩化オキサリルの存在下、0℃で滴下して加えられ、4MeUClを生成した。

【0056】

6.44 mLの1, 1, 3, 3-テトラメチル尿素 (99%、d=0.969 g/mL)および40 mLのトルエンを3つ口丸底 (3rb) フラスコに添加し、攪拌しながら15分間放置して、氷浴温度に到達させた。

【0057】

23. 18 mLの塩化オキサリルを0.01 mL／分の速度で自動注射器を用いて3つ口フラスコにゆっくりと添加した。添加終了後、氷浴を外し、混合物を室温で24時間攪拌した。

【0058】

わずかに黄色の固体生成物が形成された。次いで、フラスコを凝縮器から取り出し、溶媒（すなわちトルエン）および過剰量の塩化オキサリルを、55℃および25 mbarに設定したロータリーエバポレーターを用いて真空中で除去した。中間体を高真空下に放置して、48時間完全に乾燥させた。

【0059】

II. 第2の工程では、4 Me U C lは、図5に示されるように、溶媒として過乾燥 T H Fを使用する、1：2の過剰なN，N－ジメチルトリメチルシリルアミン（T M S N 2 Me）の存在下で、N，N，N'，N'，N"，N"－ヘキサメチルグアニジニウムクロライド（6 Me G u a C l）へ変換された。

【0060】

4. 81 gの4 Me U C l（99%）、および80 mLのテトラヒドロフラン（T H F）を3つ口丸底（3 r b）フラスコに添加し、攪拌しながら15分間放置して、氷浴温度に到達させた。

【0061】

9. 30 mL（97%、 $d = 0.723 \text{ g/cm}^3$ ）のN，N－ジメチルトリメチルシリルアミン（T M S N 2 Me）を0.2 mL／分の速度で自動注射器を用いて3つ口フラスコにゆっくりと添加した。添加終了後、氷浴を外し、混合物を室温で1時間、および35℃でさらに2時間攪拌した。

【0062】

次いで、淡黄色の液体である粗生成物を、ロータリーエバポレーターで55℃および25 mbarで1時間処理し、次いで、高真空下でさらに24時間保持して、いかなる微量の溶媒も完全に除去した。57℃の沸点を有する副生物、T M S－C lは、この手順の間に除去され、クロマトグラフィー精製はさらに必要とされなかった。

【0063】

III. 第3の工程では、6 Me G u a O A cは、図6に示されるように、等モル量の酢酸銀の存在下で、メタセシス反応を介して6 Me G u a C lから合成された。

【0064】

9. 24 gの6 Me G u a C l（99%）および8.58 gのA g O A c（99%、感光性）を丸底（r b）フラスコに入れた。そのr bフラスコに、150 mLのアセトニトリル（A C Sグレード）を添加し、次いで、装置をシュレンクラインに接続し、アルミニウムホイルで包んだ。混合物を放置し、45℃で24時間攪拌した。攪拌後、電熱器をオフにし、相分離のために15分間放置した。A g C lは、r bフラスコの底部に灰色の沈殿物として分離した。スラリーを2枚の濾紙を通して重力濾過した。ロータリーエバポレーターを55℃および25 mbarに設定して、溶媒を真空中で除去した。アセトン100 mLをr bに添加し、フラスコを低温で保存し、さらにA g C l副生物の沈殿を許容し、次いで、真空濾過した。A g C lが検出されなくなるまで、このサイクルを複数回繰り返した。6 Me G u a O A cを含む最終生成物を高真空下に放置して、48時間完全に乾燥させた。

【0065】

前述は本発明の好ましい実施形態を説明していること、また、特許請求の範囲に記載された本発明の範囲から逸脱することなく変更がなされてもよいことが、理解されるべきである。

【0066】

参考文献

[1] Zhang, X., & Hu, D. (2011). Performance si

10

20

30

40

50

mulation of the absorption chiller using water and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate as the working pair. Applied Thermal Engineering, 31 (16), 3316-3321.

[2] Al-Tahaine, H., Frihat, M., and Al-Rashdan, M. (2013). Exergy Analysis of a Single-Effect Water-Lithium Bromide Absorption Chiller Powered by Waste Energy Source for Different Cooling Capacities. Energy and Power 3 (6), 106-118.

10

[3] Klamt, A., & Schuurmann, G. J. G. J. (1993). COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, (5), 799-805.

[4] Klamt, A. (1995). Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. The Journal of Physical Chemistry, 99 (7), 2224-2235.

20

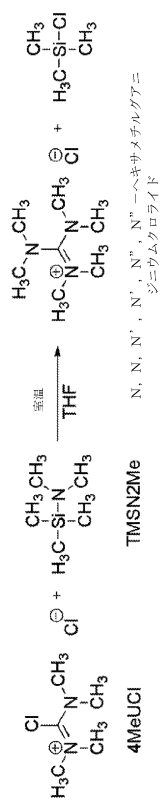
[5] Eckert, F., & Klamt, A. (2002). Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach. AIChE Journal, 48 (2), 369-385.

[6] Tomasi, J., Mennucci, B., & Cammi, R. (2005). Quantum mechanical continuum solvation models. Chemical reviews, 105 (8), 2999-3094.

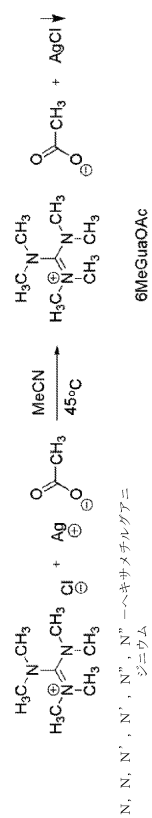
30

[7] Klamt, A., Eckert, F., Hornig, M., Beck, M. E., & Burger, T. (2002). Prediction of aqueous solubility of drugs and pesticides with COSMO-RS. Journal of computational chemistry, 23 (2), 275-281.

【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 タマス, ジョージ ジー.

アメリカ合衆国 93012 カリフォルニア州, カマリロ, カーレ テカテ 3401

審査官 関口 勇

(56)参考文献 特表2007-538222 (JP, A)

米国特許出願公開第2008/0269477 (US, A1)

米国特許出願公開第2010/0256352 (US, A1)

特表2013-543965 (JP, A)

特開平02-029595 (JP, A)

特開昭58-119335 (JP, A)

特表2016-508208 (JP, A)

特開平11-241871 (JP, A)

特表2013-513541 (JP, A)

特開2015-213507 (JP, A)

特表2013-529280 (JP, A)

特表2013-525727 (JP, A)

米国特許出願公開第2012/0171105 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F25B 15/00

C09K 5/04

F25B 15/02