



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I618792 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 21 日

(21) 申請案號：101130771

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 24 日

(51) Int. Cl. : C09K5/04 (2006.01)

C07C21/18 (2006.01)

F01K25/04 (2006.01)

F01K27/00 (2006.01)

(71) 申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72) 發明人：康特馬利斯 康斯坦提諾斯 KONTOMARIS, KONSTANTINOS (US)

(74) 代理人：陳傳岳；郭雨嵐

(56) 參考文獻：

TW 201219349A

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：8 共 70 頁

(54) 名稱

用於由熱產生機械能之有機郎肯循環的製程及組成物

PROCESSES AND COMPOSITIONS FOR ORGANIC RANKINE CYCLES FOR GENERATING MECHANICAL ENERGY FROM HEAT

(57) 摘要

本文揭露達到較高循環效率進而達到較高整體系統效率而獨特設計的新穎工作流體的組成物。具體而言，此等工作流體可用於有機郎肯循環系統，用於將來自任何熱源的熱有效地轉換成機械能。本發明亦關於使用含有新穎工作流體之 ORC 系統以自熱源回收熱的新穎製程，其中新穎工作流體包含至少約 20 重量百分比的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)、反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzzE)或其混合物。

Disclosed are compositions of novel working fluids uniquely designed for higher cycle efficiencies leading to higher overall system efficiencies. In particular, these working fluids are useful in Organic Rankine Cycle systems for efficiently converting heat from any heat source into mechanical energy. The present invention also relates to novel processes for recovering heat from a heat source using ORC systems with a novel working fluid comprising at least about 20 weight percent cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene (HFO-1336mzz-Z), trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene (HFO-1336mzzE), or mixtures thereof.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 30 . . . 電動力產生裝置
- 32 . . . 膨脹機
- 34 . . . 冷凝器
- 36 . . . 液體緩衝槽
- 38 . . . 泵
- 40 . . . 供熱熱交換器
- 46 . . . 熱源

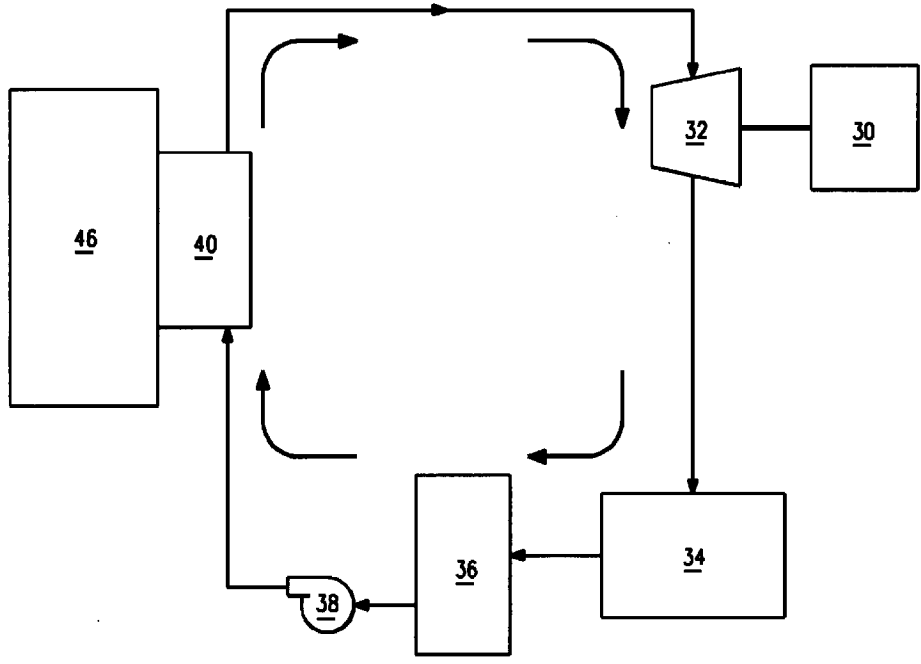


圖1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般係關於一種針對降低氣候改變的影響及達到較高循環效率而獨特設計的新穎工作流體，藉此達到較高的整體系統效率。具體而言，這些工作流體可用於有機郎肯循環(ORC)系統，用於將來自各種熱源的熱有效率地轉換成機械能。本發明亦關於一種使用含有新穎工作流體的 ORC 系統從熱源回收熱的新穎製程，其中新穎工作流體包含至少約 20 重量百分比的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)、反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-E)或其混合物。

【先前技術】

先前的郎肯循環系統已使用包含易燃或可燃工作流體的各種工作流體，例如具有相當高毒性的流體、具有相當高全球暖化潛勢(GWP)的流體以及臭氧層破壞潛勢(ODP)並非零的流體。產業界已在進行取代破壞臭氧層的氟氯碳化物(CFC)以及氫氟氯碳化物(HCFC)的工作。郎肯循環應用極度希望使用非易燃、低毒性又具有環境永續性的工作流體。

已發現到本發明新穎的工作流體可令人驚訝地在 ORC 系統中獨特提供較高的循環效率，因此在此在動力循環中達到較高的整體系統效率，同時為低毒性、不易燃、零 ODP 及非常低的 GWP。

【發明內容】

在一實施例中，本發明係關於一種從一熱源回收熱並產生機械能的製程，包含以下步驟：

5 (a) 使液相的一第一工作流體通過一熱交換器或一蒸發器，其中該熱交換器或該蒸發器與供應熱的該熱源連通；

(b) 從該熱交換器或該蒸發器移除至少一部分汽相的該第一工作流體；

(c) 將該至少一部分汽相的該第一工作流體傳遞至一膨脹機，其中至少一部分的熱被轉換成機械能；

10 (d) 將該至少一部分汽相的該第一工作流體由該膨脹機傳遞至一冷凝器，其中該至少一部分汽相的該第一工作流體被冷凝成液相的一第二工作流體；

(e) 選擇性地壓縮並混合液相的該第二工作流體及步驟(a)中液相的該第一工作流體；以及

15 (f) 選擇性地重複步驟(a)至(e)至少一次；

其中至少約 20 重量百分比的該第一工作流體包含 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。

本發明更關於一種從一熱源回收熱並產生機械能的製程，包含以下步驟：

20 (a) 將液相的一第一工作流體壓縮高於該第一工作流體的臨界壓力；

(b) 使步驟(a)的該第一工作流體通過一熱交換器或一流體加熱器，並將該第一工作流體加熱至高於或低於該第一工作流體之臨界溫度的溫度，其中該熱交換器或該流體加熱器係與供應熱的該熱源連通；

25

(c) 從該熱交換器或該流體加熱器移除至少一部分被加热的該第一工作流體；

(d) 將該至少一部分被加热的該第一工作流體傳遞至一膨脹機；

5 其中至少一部分的熱被轉換成機械能，以及
其中該至少一部分被加热的該第一工作流體的壓力被降至低於該第一工作流體的臨界壓力，藉此使該至少一部分被加热的該第一工作流體成為一第一工作流體蒸氣或一第一工作流體的蒸氣與液體混合物；

10 (e) 將該第一工作流體蒸氣或該第一工作流體的蒸氣與液體混合物由該膨脹機傳遞至一冷凝器，其中該至少一部分的該工作流體蒸氣或該工作流體的蒸氣與液體混合物被完全冷凝成液相的一第二工作流體；

15 (f) 選擇性地壓縮並混合液相的該第二工作流體及步驟(a)中液相的該第一工作流體；

(g) 選擇性地重複步驟(a)至(f)至少一次；

其中至少約 20 重量百分比的該第一工作流體包含 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。

20 在一實施例中，本發明更關於一種組成物，其包含溫度在約 250°C 至約 300°C 範圍內的 HFO-1336mzz-Z，其中該 HFO-1336mzz-Z 的含量係在約 50 重量百分比至 99.5 重量百分比的範圍內。

25 在又另一實施例中，本發明係關於一種在約 3 MPa 至約 10 Mpa 範圍的運轉壓力下提取熱的有機郎肯循環

系統，其中約 20 重量百分比的該工作流體包含 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。

5 在另一實施例中，本發明係關於一種作為用於動力循環之工作流體的組成物，其中該組成物的溫度係在約 50°C 至約 400°C 的範圍內，且其中約 20 重量百分比的該組成物包含 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。

10 在另一實施例中，本發明係關於一種在一動力循環系統中取代 HFC-245fa 的方法。該方法包含從該動力循環系統移除該 HFC-245fa，並以包含 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物的一工作流體充填該系統。

【實施方式】

15 全球暖化潛勢(GWP)為一種指數，其係以二氧化碳之一公斤排放為基準，評估一公斤特定溫室氣體之大氣排放的相對全球暖化貢獻。透過計算不同時間範圍之 GWP，可瞭解一特定氣體於大氣中留存時間之效應。通常以百年時間範圍之 GWP 為參考值。

20 淨循環動力輸出為膨脹機（例如渦輪）處的機械功產生率減去壓縮機（例如液體泵）所消耗的機械功率。

動力循環之容積為在該循環中進行循環之工作流體每單位體積的淨循環動力輸出（在膨脹機出口處之條件下量測）。

25 循環效率（又稱為熱效率）為淨循環動力輸出除以加熱階段被工作流體接受的熱比率。

過冷為在一定壓力下低於液體之飽和點之該液體溫度的減少。飽和點是蒸氣組成物完全冷凝為液體之溫度（又稱為泡點）。但過冷持續將液體於一定壓力冷卻為更低溫度的液體。過冷量為低於飽和溫度的冷量（以度計）或一液體組成物被冷卻至低於其飽和溫度的程度。

過熱為一種加熱一蒸氣組成物時定義高於其飽和溫度（若冷卻組成物時，形成第一滴液體的溫度，又稱為「露點」）之程度的術語。

溫度滑移（temperature glide，有時僅稱為「滑移」）為一冷媒於一冷媒系統之一組件中之相變化過程之起始與結束溫度間的絕對差值，並且排除任何過冷或過熱。此術語可用於描述一近共沸或非共沸組成物之冷凝或蒸發。平均滑移係指在一組特定條件下運轉的一特定冷凍系統之冷凝器中的滑移與在蒸發器中的滑移的平均。

術語「乾式」，例如關於用在「乾式膨脹」，係意指一種完全發生在汽相且並無液體工作流體存在的膨脹。因此，於本文中所用的「乾式」並無關於水的存在與否。

一共沸組成物為兩種或更多種不同組分的混合物，其在一特定壓力下為液體形式時，會在一實質固定溫度下沸騰，該溫度可能高於或低於個別組分的沸騰溫度，且會提供與發生沸騰之整體液體組成物實質相同的一蒸氣組成物。（參見例如 M. F. Doherty and M.F.

Malone, *Conceptual Design of Distillation Systems*, McGraw-Hill (New York), 2001, 185-186, 351-359)。

因此，共沸組成物之主要特徵為在一特定壓力下，液體組成物之沸點為固定，且沸騰組成物上方之蒸氣組成物實質上係為整體沸騰液體組成物（即不會發生液體組成物組分分餾）。亦如本領域中所認知，當共沸組成物於不同壓力下沸騰時，各組分之沸點及重量百分比可能會改變。因此，共沸組成物可就特定壓力下具有固定沸點之組成物的各組分之確切重量百分比來定義，或就組分的組成範圍來定義，或就存在於組份間的獨特關係來定義。

針對本發明目的，一類共沸組成物意指一種行為實質類似一共沸組成物的組成物（亦即具有固定的沸騰特性或在沸騰或蒸發時具有不會分餾的傾向）。因此，在沸騰或蒸發時，蒸氣及液體組成物若有任何改變，此改變也僅是極少或屬可忽略之程度。此與非類共沸物組成物於沸騰或蒸發時該蒸氣及液體組成物會大幅改變可形成對比。

如本文所用之術語「包含」、「包括」、「具有」或其任何其他變型意欲涵蓋非排他性的包括物。例如，含有清單列出的複數元素的一組合物、製程、方法、製品或裝置不一定僅限於清單上所列出的這些元素而已，而是可以包括未明確列出但卻是該組合物、製程、方法、製品或設裝置固有的其他元素。此外，除非有相反的明確說明，「或」是指涵括性的「或」，而不是指排他性的「或」。例如，以下任何一種情況均滿足條件 A 或 B：

A 是真實的（或存在的）且 B 是虛假的（或不存在的），
A 是虛假的（或不存在的）且 B 是真實的（或存在的），
以及 A 和 B 都是真實的（或存在的）。

5 連接詞「由所組成」(consisting of)排除任何未具體
說明之元件、步驟或成分。若用於申請專利範圍，除了
通常與其相關之雜質外，此語應將該項申請專利範圍侷
限於其所列舉材料之範圍。當用語「由所組成」出現在
申請專利範圍中主體的子句，而不是直接緊跟在前言之
10 後時，其僅限制子句中的元件；而其他元件並未排除於
申請專利範圍整體之外。

該連接詞「主要由所組成」(consisting essentially of)
係用於定義一包括文字所揭露者以外之材料、步驟、特
徵、組分或元件的組成物、方法或裝置，前提是該等額
外包括之材料、步驟、特徵、組分或元件確實實質上影
15 響本發明基本及新穎特徵。「主要由所組成」一語之涵
義介於「包含」與「由所組成」之間。

若申請人以開放式用語如「包含」定義一發明或其
部分，則表示（除非另有說明）該敘述應解讀為亦以「主
20 要由所組成」或「由所組成」描述該發明。

又，使用「一」或「一個」來描述本文所述的元件
和組件。這樣做僅僅是為了方便，並且對本發明範疇提
供一般性的意義。除非很明顯地另指他意，這種描述應
被理解為包括一個或至少一個，並且該單數也同時包括
25 複數。

除非另有定義，本文所用之所有技術與科學術語均
與本發明所屬技術領域具有一般知識者所通常理解的

意義相同。儘管類似或同等於本文所述內容之方法或材料可用於本發明之實施例的實施或測試，但合適的方法與材料仍如下所述。除非引用特定段落，否則本文中所提及之所有公開案、專利申請案、專利及其他參考文獻均以引用方式全文併入本文中。在發生衝突的情況下，以包括定義在內之本說明書為準。此外，該等材料、方法及實例僅係說明性質，而不意欲為限制拘束。

E-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(又稱為 HFO-1336mzz-E 或反-HFO-1336mzz，並具有 E-CF₃CH=CHCF₃ 的結構)以及 Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(又稱為 HFO-1336mzz-Z 或順-HFO-1336mzz，並具有 Z-CF₃CH=CHCF₃ 的結構)可藉由本領域已知的方法製造，例如進行 2,3-二氟-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的加氫脫氟處理，如美國專利申請案公開第 US 2009/0012335 A1 號所述，其以引用方式併入本文。

回收熱或將熱轉換成機械能的製程

針對本發明目的，跨臨界有機郎肯循環係定義為一種在高於循環中所用之工作流體的臨界壓力的壓力下提取熱的有機郎肯循環。

在一實施例中，本發明係關於一種使用利用一新穎工作流體的有機郎肯循環(ORC)系統從一熱源回收熱並產生機械能的新穎製程。

在一實施例中，前述用於從一熱源回收熱並產生機械能的製程包含以下步驟：

- (a) 使液相的一第一工作流體通過一熱交換器或一蒸發器，其中該熱交換器或該蒸發器與供應熱的該熱源連通；
- (b) 從該熱交換器或該蒸發器移除至少一部分汽相的該第一工作流體；
- (c) 將該至少一部分汽相的該第一工作流體傳遞至一膨脹機，其中至少一部分的熱被轉換成機械能；
- (d) 將該至少一部分汽相的該第一工作流體由該膨脹機傳遞至一冷凝器，其中該至少一部分汽相的該第一工作流體被冷凝成液相的一第二工作流體；
- (e) 選擇性地壓縮並混合液相的該第二工作流體及步驟(a)中液相的該第一工作流體；以及
- (f) 選擇性地重複步驟(a)至(e)至少一次；

其中至少約 20 重量百分比的該第一工作流體包含 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在另一實施例中，該第一工作流體包含至少 30 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在另一實施例中，該第一工作流體包含至少 40 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在另一實施例中，該第一工作流體包含至少 50 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。

前述的該工作流體包含至少約 20 重量百分比的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)或至少約 20 重量百分比的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-E)或至少約 20 重量百分比的其混合物。在另一實施例中，該工作流體包含至少約 30 重量

百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在另一實施例中，該工作流體包含至少 40 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在另一實施例中，該工作流體包含至少 50 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在
5 一合適的實施例中，該至少約 20 重量百分比的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)或該至少約 20 重量百分比的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-E)或該至少約 20 重量百分比的其混合物
10 物係選自於該工作流體的下列百分比含量：

約 20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、
30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、
41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、50.5、
51、52、52.5、53、53.5、54、54.5、55、55.5、
15 56、56.5、57、57.5、58、58.5、59、59.5、60、
60.5、61、61.5、62、62.5、63、63.5、64、64.5、
65、65.5、66、66.5、67、67.5、68、68.5、69、
69.5、70、70.5、71、71.5、72、72.5、73、73.5、
74、74.5、75、55.5、76、76.5、77、77.5、78、
20 78.5、79、79.5、80、80.5、81、81.5、82、82.5、
83、83.5、84、84.5、85、85.5、86、86.5、87、
87.5、88、88.5、89、89.5、90、90.5、91、91.5、
92、92.5、93、93.5、94、94.5、95、95.5、96、
96.5、97、97.5、98、98.5、99、99.5 及約 100%。

25 在另一合適的實施例中，該至少約 20 重量百分比的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)或該至
5

少約 20 重量百分比的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (HFO-1336mzz-E)或該至少約 20 重量百分比的其混合物係選自於前述任兩個百分比數值所定義的範圍(端點包括在內)。

5 在前述製程的一實施例中，其中該工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 10 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 90 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中該工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及
10 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 15 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 85 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中該工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 20 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 80 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中該工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及
15 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 25 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 75 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中該工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含約 25 重量百分比至約 75 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 以及約 75 重量百分比至約 25 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。

20 該工作流體亦可包含少於約 80 重量百分比之選自於下列物質之一或更多其他組分：
25

順-HFO-1234ze、反-HFO-1234ze、HFO-1234yf、
 HFO-1234ye-E 或 Z、HFO 1225ye(Z)、
 HFO-1225ye(E)、HFO-1225yc、HFO-1243zf (3,3,3-
 三氟丙烯)、HFO-1233zd-E 或 Z、HFO-1233xf、
 5 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (E)、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CHF}$ (E & Z)、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFC}=\text{CHF}$ (E & Z)、
 $(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{CF}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ 、HFC-245fa、HFC-245eb、
 HFC-245ca、HFC-245cb、HFC-227ea、HFC-236cb、
 HFC-236ea、HFC-236fa、HFC-365mfc、
 10 HFC-43-10mee、 $\text{CHF}_2\text{-O--CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{-O-CH}_2\text{F}$ 、
 $\text{CH}_2\text{F-O-CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{F-O-CH}_3$ 、環- $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-O}$ 、
 環- $\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ 、 $\text{CHF}_2\text{-O--CF}_2\text{-CHF}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2\text{-O-CHF-CF}_3$ 、
 $\text{CHF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F-O-CF}_2\text{-CHF}_2$ 、
 15 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{-CHF-O-CHF}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{-O-CHF-CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{-CHF-O-CH}_2\text{F}$ 、
 $\text{CF}_3\text{-O-CH}_2\text{-CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CF}_3$ 、
 $\text{CH}_2\text{F-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CH}_3$ 、
 $\text{CHF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F-O-CHF--CH}_2\text{F}$ 、
 20 $\text{CHF}_2\text{-CHF-O-CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{-O-CHF-CH}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{-CHF-O-CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CHF}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{F}$ 、
 $\text{CF}_2\text{H-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_3$ 、丙烷、環丙烷、丁烷、異
 丁烷、正戊烷、異戊烷、新戊烷、環戊烷、正己
 25 烷、異己烷、庚烷、反-1,2-二氯乙烯以及其與順
 -HFO-1234ze 及 HFC-245fa 的混合物。

5

在一實施例中，該工作流體包含 80 重量百分比或更少的至少一種前述化合物。在另一實施例中，該工作流體包含 70 重量百分比或更少的至少一種前述化合物。在另一實施例中，該工作流體包含 60 重量百分比或更少的至少一種前述化合物。在另一實施例中，該工作流體包含 50 重量百分比或更少的至少一種前述化合物。

在一實施例中，用於提取熱的該工作流體可由 HFO-1336mzz-Z 所組成。在另一實施例中，用於提取熱的該工作流體可由 HFO-1336mzz-E 所組成。在另一實施例中，用於提取熱的該工作流體可由 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物所組成。

應注意雖然前述製程描述中的該工作流體被稱為一「第一」工作流體及一「第二」工作流體，但應了解這兩個工作流體的差異僅在於該第一工作流體為進入 ORC 系統的流體，而該第二工作流體為先歷經前述製程的至少一個步驟後才進入該 ORC 系統的流體。

在前述製程的一實施例中，將熱轉換成機械能的效率（循環效率）為至少約 7%。在一合適的實施例中，該效率可由以下所列者選出：

約 7、7.5、8、8.5、9、9.5、10、10.5、11、11.5、12、12.5、13、13.5、14、14.5、15、15.5、16、16.5、17、17.5、18、18.5、19、19.5、20、20.5、21、21.5、22、22.5、23、23.5、24、24.5 及約 25%。

在另一實施例中，該效率係選自於以兩端點（包含在內）作為任兩個效率數值的範圍。應了解該 ORC 系

統的瞬時效率可取決於該 ORC 系統中例如來源溫度以及工作流體的壓力及其溫度等數個變數而在任何特定時間改變。

在前述製程的一實施例中，該工作流體為具有極少量其他組分的 HFO-1336mzz-Z，且蒸發器運轉溫度（該工作流體提取熱的最高溫度）係低於或等於約 171°C。在一合適的實施例中，該運轉溫度可為下列任一溫度或是在由下列任兩個數值所定義的範圍內（端點包含在內）：

10 約 60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、
70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、
81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、
92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、
102、103、104、105、106、107、108、109、110、
15 111、112、113、114、115、116、117、118、119、
120、121、122、123、124、125、126、127、128、
129、130、131、132、133、134、135、136、137、
138、139、140、141、142、143、144、145、146、
147、148、149、150、151、152、153、154、155、
20 156、157、158、159、160、161、162 及約 163、
164、165、166、167、168、169、170 及約 171°C。

在前述製程的一實施例中，該工作流體主要為 HFO-1336mzz-E，且蒸發器運轉溫度（該工作流體提取熱的最高溫度）係低於或等於約 137°C。在一合適的實施例中，該運轉溫度可為下列任一溫度或是在由下列任兩個數值所定義的範圍內（端點包含在內）：

5

約 60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、
70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、
81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、
92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、
5 102、103、104、105、106、107、108、109、110、
111、112、113、114、115、116、117、118、119、
120、121、122、123、124、125、126、127、128、
129、130、131、132、133、134、135、136 及約
137°C。

10 在另一實施例中，該工作流體為 HFO-1336mzz-Z
及 HFO-1336mzz-E 的混合物，且蒸發器運轉溫度（該
工作流體提取熱的最高溫度）係在約 137°C 至約 171°C
的範圍內。

在前述製程的一實施例中，蒸發器運轉壓力係低於
15 約 2.5 MPa。在一合適的實施例中，該運轉壓力可為下
列任一壓力或是在由下列任兩個數值所定義的範圍內
（端點包含在內）：

約 1.00、1.05、1.10、1.15、1.20、1.25、1.30、1.35、
1.40、1.45、1.50、1.55、1.60、1.65、1.70、1.75、
20 1.80、1.85、1.90、1.95、2.00、2.05、2.10、2.15、
2.20、2.25、2.30、2.35、2.40、2.45 及約 2.50 MPa。

在前述製程的一實施例中，該工作流體具有小於
35 的 GWP。在一合適的實施例中，該 GWP 可為下列
任一數值或是在由下列任兩個數值所定義的範圍內（端
25 點包含在內）：

5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5、10、
10.5、11、11.5、12、12.5、13、13.5、14、14.5、
15、15.5、16、16.5、17、17.5、18、18.5、19、
19.5、20、20.5、21、21.5、22、22.5、23、23.5、
24、24.5、25、25.5、26、26.5、27、27.5、28、
28.5、29、29.5、30、30.5、31、31.5、32、32.5、
33、33.5、34、34.5 及約 35。

圖 1 顯示用於使用來自一熱源的熱之 ORC 系統的一實施例示意圖。一供熱熱交換器 40 將自一熱源 46 供應的熱傳遞至進入該供熱熱交換器 40 之液相的工作流體。該供熱熱交換器 40 與熱源為熱連通（該連通可為直接接觸或其他方式）。換言之，該供熱熱交換器 40 藉由任何已知的熱傳手段自該熱源 46 接收熱能。該 ORC 系統工作流體循環通過該供熱熱交換器 40 而得到熱能。至少一部分的該液體工作流體在該供熱熱交換器（在某些實例中為一蒸發器）40 中轉換成蒸氣。

將現在為蒸氣形式的工作流體路由至膨脹機 32，在膨脹機 32 的膨脹製程造成從該熱源供應的至少部分熱能被轉換成機械能，通常為軸能。取決於所欲速度及所需轉矩，藉由使用傳統配置的皮帶、滑輪、齒輪、傳動或類似裝置，可將軸動力用於作任何機械功。在一實施例中，軸亦可連接至例如一感應發電機的一電動力產生裝置 30。所產生的電力可於局部使用或傳送至柵極。

從膨脹機 32 出來的該工作流體仍為蒸氣形式，並繼續送至冷凝器 34，在冷凝器 34 中進行充分的排熱以造成該流體冷凝成液體。

亦希望在該冷凝器 34 及泵 38 之間具有一液體緩衝槽 36，以確保液體形式的工作流體可充分供應至泵吸入口。液體形式的工作流體流至一泵 38，其可增加該流體之壓力，而使該流體可被導回該供熱熱交換器 40，因此完成郎肯循環迴圈。

在另一實施例中，亦可使用在熱源及 ORC 系統間運轉的第二熱交換迴圈。在圖 2 中，顯示一有機郎肯循環系統使用一第二熱交換迴圈。主要的有機郎肯循環的運轉如前述圖 1 所述。圖 2 所示的第二熱交換迴圈運轉如下：利用一熱傳遞介質（即第二熱交換迴圈流體）將來自熱源 46' 的熱輸送至供熱熱交換器 40'。該熱傳遞介質從供熱熱交換器 40' 移動至一泵 42'，其中泵 42' 將該熱傳遞介質泵送回到熱源 46'。此種配置提供另一種自熱源移除熱並將其傳送至 ORC 系統的手段。此種配置藉由促進各種用於顯熱傳遞之流體的使用而提供了彈性。事實上，本發明之工作流體可用作為第二熱交換迴圈流體，若迴圈內的壓力係維持在大於或等於迴圈內流體溫度的流體飽和壓力。另一方面，本發明之工作流體可用作為第二熱交換迴圈流體或熱載流體，以自運轉模式中的熱源抽出熱，其中工作流體可在熱交換過程中蒸發，藉此產生大的流體密度差異而足以維持流體流動（熱虹吸效應）。此外，例如甘醇、鹽水、聚矽氧或其他實質非揮發性流體的高沸點流體可用作為所述第二迴圈配置中的顯熱傳遞。高沸點流體可以是沸點為 150 °C 或更高的流體。第二熱交換迴圈可使熱源或 ORC 系統之維護更為容易，因為這兩個系統可更容易地隔離或

分開。與具有一包括高質量流/低熱通量部與緊跟著的高熱通量/低質量流部之熱交換器相比，此種作法可簡化熱交換器設計。

5 有機化合物通常具有溫度上限，高於此溫度上限會發生熱分解。熱分解的開始與化學物質的特定結構有關，因此對於不同化合物會有所不同。為了能夠利用經由工作流體進行直接熱交換的高溫源，前述的熱通量及質量流設計考量可被用來促進熱交換，同時將工作流體維持在低於其熱分解開始溫度。於此種情形中的直接熱
10 交換通常需要有額外的工程學及機械特點，因此會增加成本。於此種情形中，藉由溫度控管，第二迴圈的設計可促進高溫熱源的利用，同時避免直接熱交換情形下所引發的問題。

用於第二熱交換迴圈實施例的其他 ORC 系統組件
15 與圖 1 所述者實質相同。如圖 2 所示，一液體泵 42' 使第二流體（例如熱傳遞介質）於第二迴圈內進行循環，而使第二流體進入迴圈在熱源 46' 中的部分因而獲得熱。然後流體通過熱交換器 40'，其中第二流體在熱交換器 40' 釋出熱至 ORC 工作流體。

20 在又另一實施例中，本發明係關於一種獨特設計用於動力循環中得到較高循環效率的新穎工作流體，藉此得到較高的整體系統效率。具體而言，這些工作流體有益於有機郎肯循環(ORC)系統，用於有效率地將各種熱源的熱轉換成機械能。此工作流體係描述於前。

25

跨臨界有機郎肯循環

5

在一實施例中，有機郎肯循環為跨臨界循環。因此，本發明係關於一種自一熱源回收熱的製程，其包含下列步驟：

5 (a) 將液相的一第一工作流體壓縮高於該第一工作流體的臨界壓力；

(b) 使步驟(a)的該第一工作流體通過一熱交換器或一流體加熱器，並將該第一工作流體加熱至高於或低於該第一工作流體之臨界溫度的溫度，其中該熱交換器或該流體加熱器係與供應熱的該熱源連通；

10 (c) 從該熱交換器或該流體加熱器移除至少一部分被加熱的該第一工作流體；

(d) 將該至少一部分被加熱的該第一工作流體傳遞至一膨脹機；

其中至少一部分的熱被轉換成機械能，以及

15 其中該至少一部分被加熱的該第一工作流體的壓力被降至低於該第一工作流體的臨界壓力，藉此使該至少一部分被加熱的該第一工作流體成為一第一工作流體蒸氣或一第一工作流體的蒸氣與液體混合物；

20 (e) 將該第一工作流體蒸氣或該第一工作流體的蒸氣與液體混合物由該膨脹機傳遞至一冷凝器，其中該至少一部分的該工作流體蒸氣或該工作流體的蒸氣與液體混合物被完全冷凝成液相的一第二工作流體；

25 (f) 選擇性地壓縮並混合液相的該第二工作流體及步驟(a)中液相的該第一工作流體；

(g) 選擇性地重複步驟(a)至(f)至少一次；

其中至少約 20 重量百分比的該第一工作流體包含 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在另一實施例中，第一工作流體包含至少 30 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在另一實施例中，第一工作流體包含至少 40 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在另一實施例中，第一工作流體包含至少 50 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。

在前述製程的一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 10 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 90 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 15 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 85 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 20 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 80 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 25 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 75 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含約 25 重量百分比至約 75 重量百分比的

HFO-1336mzz-E 以及約 75 重量百分比至約 25 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。

在前述製程的一實施例中，將熱轉換成機械能的效率（循環效率）係至少約 7%。在一合適的實施例中，
5 該效率可由以下所列者選出：

約 7、7.5、8、8.5、9、9.5、10、10.5、11、11.5、
12、12.5、13、13.5、14、14.5、15、15.5、16、
16.5、17、17.5、18、18.5、19、19.5、20、20.5、
21、21.5、22、22.5、23、23.5、24、24.5 及約 25%。

10 在另一實施例中，該效率係選自於以兩端點（包含在內）作為前述任兩個效率數值的範圍。

前述工作流體包含至少約 20 重量百分比的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)或至少約 20
重量百分比的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯
15 (HFO-1336mzz-E)或至少約 20 重量百分比的其混合物。在一合適的實施例中，該至少約 20 重量百分比的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)或該至少約 20 重量百分比的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-E)或該至少約 20 重量百分比的其混合物
20 係選自於下列百分比含量的工作流體：

約 20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、
30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、
41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、50.5、
51、52、52.5、53、53.5、54、54.5、55、55.5、
25 56、56.5、57、57.5、58、58.5、59、59.5、60、
60.5、61、61.5、62、62.5、63、63.5、64、64.5、

65、65.5、66、66.5、67、67.5、68、68.5、69、
69.5、70、70.5、71、71.5、72、72.5、73、73.5、
74、74.5、75、55.5、76、76.5、77、77.5、78、
78.5、79、79.5、80、80.5、81、81.5、82、82.5、
5 83、83.5、84、84.5、85、85.5、86、86.5、87、
87.5、88、88.5、89、89.5、90、90.5、91、91.5、
92、92.5、93、93.5、94、94.5、95、95.5、96、
96.5、97、97.5、98、98.5、99、99.5 及約 100 重
量百分比。

10 在另一合適的實施例中，該至少約 20 重量百分比
的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)或該至
少約 20 重量百分比的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯
(HFO-1336mzz-E)或該至少約 20 重量百分比的其混合
物係選自於前述任兩個百分比數值所定義的範圍(端點
15 包括在內)。

在一實施例中，用於提取熱的工作流體可由
HFO-1336mzz-Z 所組成。在另一實施例中，用於提取熱
的工作流體可由 HFO-1336mzz-E 所組成。在另一實施
例中，用於提取熱的工作流體可由 HFO-1336mzz-Z 及
20 HFO-1336mzz-E 的混合物所組成。

應注意的是，在高運轉溫度下，工作流體中的順
-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)可能發生異
構化作用而變成其反式異構物，亦即反-1,1,1,4,4,4-六氟
-2-丁烯(HFO-1336mzz-E)。驚人地發現到此種異構化作
25 用即使在例如 250°C 的高溫下也可以是極小的。

工作流體亦可包含少於約 80 重量百分比之選自於下列物質之一或更多其他組分：

順-HFO-1234ze、反-HFO-1234ze、HFO-1234yf、
 HFO-1234ye-E 或 Z、HFO-1225ye(Z)、
 5 HFO-1225ye(E)、HFO-1243zf (3,3,3-三氟丙烯)、
 HFO1225yc、HFO-1233zd-E 或 Z、HFC-1233xf、
 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (E)、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CHF}$ (E & Z)、
 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFC}=\text{CHF}$ (E & Z)、
 $(\text{C}_2\text{F}_5)(\text{CF}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ 、HFC-245fa、HFC-245eb、
 10 HFC-245ca、HFC-245cb、HFC-227ea、HFC-236cb、
 HFC-236ea、HFC-236fa、HFC-365mfc、
 HFC-43-10mee、 $\text{CHF}_2\text{-O--CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{-O-CH}_2\text{F}$ 、
 $\text{CH}_2\text{F-O-CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{F-O-CH}_3$ 、環- $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-O}$ 、
 環- $\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ 、 $\text{CHF}_2\text{-O--CF}_2\text{-CHF}_2$ 、
 15 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2\text{-O-CHF-CF}_3$ 、
 $\text{CHF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CHF}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{F-O-CF}_2\text{-CHF}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{-O-CF}_2\text{-CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{-CHF-O-CHF}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{-O-CHF-CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{-CHF-O-CH}_2\text{F}$ 、
 $\text{CF}_3\text{-O-CH}_2\text{-CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CF}_3$ 、
 20 $\text{CH}_2\text{F-CF}_2\text{-O-CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CH}_3$ 、
 $\text{CHF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F-O-CHF--CH}_2\text{F}$ 、
 $\text{CHF}_2\text{-CHF-O-CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{-O-CHF-CH}_3$ 、
 $\text{CF}_3\text{-CHF-O-CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{-O-CH}_2\text{-CHF}_2$ 、
 $\text{CF}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{F}$ 、
 25 $\text{CF}_2\text{H-CF}_2\text{-CF}_2\text{-O-CH}_3$ 、丙烷、環丙烷、丁烷、異
 丁烷、正戊烷、異戊烷、新戊烷、環戊烷、正己

烷、異己烷、庚烷、反-1,2-二氯乙烯以及其與順-HFO-1234ze 及 HFC-245fa 的混合物。

在前述製程的一實施例中，工作流體包含 80 重量百分比或更少的至少一種前述化合物。在另一實施例中，工作流體包含 70 重量百分比或更少的至少一種前述化合物。在另一實施例中，工作流體包含 60 重量百分比或更少的至少一種前述化合物。在另一實施例中，工作流體包含 50 重量百分比或更少的至少一種前述化合物。

注意雖然前述製程描述中的該工作流體被稱為一「第一」工作流體及一「第二」工作流體，但應了解這兩個工作流體的差異僅在於該第一工作流體為進入 ORC 系統的流體，而該第二工作流體為已歷經前述製程的至少一個步驟的流體。

在前述製程的一實施例中，第一工作流體在步驟(b)中加熱到達的溫度係在約 50°C 至約 400°C 的範圍內，較佳為約 150°C 約 300°C 的範圍內，更佳為約 175°C 至 275°C 的範圍內，又更佳為約 200°C 至 250°C 的範圍內。

在一合適的實施例中，膨脹機入口處的運轉溫度可為下列任一溫度或是在由下列任兩個數值所定義的範圍內（端點包含在內）：

約 50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、102、

5

103、104、105、106、107、108、109、110、111、
112、113、114、115、116、117、118、119、120、
121、122、123、124、125、126、127、128、129、
130、131、132、133、134、135、136、137、138、
5 139、140、141、142、143、144、145、146、147、
148、149、150、151、152、153、154、155、156、
157、158、159、160、161、162 及約 163、164、
165、166、167、168、169、170、171、172、173、
174、175、176、177、178、179、180、181、182、
10 183、184、185、186、187、188、189、190、191、
192、193、194、195、196、197、198、199、200、
201、202、203、204、205、206、207、208、209、
210、211、212、213、214、215、216、217、218、
15 219、220、221、222、223、224、225、226、227、
228、229、230、231、232、233、234、235、236、
237、238、239、240、241、242、243、244、245、
246、247、248、249、250、251、252、253、254、
255、256、257、258、259、260、261、262、263、
264、265、266、267、268、269、270、271、272、
20 273、274、275、276、277、278、279、280、281、
282、283、284、285、286、287、288、289、290、
291、292、293、294、295、296、297、298、299、
300、301、302、303、304、305、306、307、308、
309、310、311、312、313、314、315、316、317、
25 318、319、320、321、323、323、324、325、326、
327、328、329、330、331、323、333、334、335、

336、337、338、339、340、341、342、343、344、
 345、346、347、348、349、350、351、352、353、
 354、355、356、357、358、359、360、361、362、
 363、364、365、366、367、368、369、370、371、
 5 372、373、374、375、376、377、378、379、380、
 381、382、383、384、385、386、387、388、389、
 390、391、392、393、394、395、396、397、398、
 399、400°C。

在前述製程的一實施例中，在步驟(a)中的工作流體
 10 被加壓至約 3 MPa 至約 10 MPa 的範圍。在一合適的實
 施例中，該運轉壓力可為下列任一壓力或是在由下列任
 兩個數值所定義的範圍內（端點包含在內）：

約 3.0、3.1、3.2、3.3、3.4、3.5、4.0、4.5、5.0、
 5.5、6.0、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5 及
 15 10.0 MPa。

在前述製程的一實施例中，該工作流體具有小於
 35 的 GWP。在一合適的實施例中，該 GWP 可為下列
 任一數值或是在由下列任兩個數值所定義的範圍內（端
 點包含在內）：

20 5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5、10、
 10.5、11、11.5、12、12.5、13、13.5、14、14.5、
 15、15.5、16、16.5、17、17.5、18、18.5、19、
 19.5、20、20.5、21、21.5、22、22.5、23、23.5、
 24、24.5、25、25.5、26、26.5、27、27.5、28、
 25 28.5、29、29.5、30、30.5、31、31.5、32、32.5、
 33、33.5、34、34.5 及約 35。

在前述跨臨界有機郎肯循環(ORC)系統的第一步驟中，包含至少約 20 重量百分比的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)或至少約 20 重量百分比的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-E)或至少約 20 重量百分比的其混合物的液相工作流體係被壓縮至高於其臨界壓力。HFO-1336mzz-Z 的臨界壓力為 2.903 MPa，而 HFO-1336mzz-E 的臨界壓力為 3.149 MPa。在第二步驟中，在流體進入膨脹機之前，使該工作流體通過熱交換器而被加熱至較高的溫度，其中該熱交換器係與該熱源熱連通。換言之，熱交換器藉由任何已知的熱傳手段自熱源接收熱能。ORC 系統工作流體在熱回收熱交換器內進行循環並獲得熱。

在下個步驟中，自該熱交換器移除至少一部分經加熱的該第一工作流體。工作流體被路由至膨脹機，在膨脹機的膨脹製程造成工作流體的至少部分能量含量被轉換成機械能，通常為軸能。取決於所欲速度及所需轉矩，藉由使用傳統配置的皮帶、滑輪、齒輪、傳動或類似裝置，可將軸動力用於作任何機械功。在一實施例中，軸亦可連接至例如一感應發電機的一電動力產生裝置。所產生之電可當地使用或傳送至輸電網。工作流體的壓力被降低至低於該工作流體的臨界壓力，藉此使工作流體成為汽相的第一工作流體。

在下個步驟中，將現在為汽相的工作流體從膨脹機傳遞到冷凝器，其中汽相的工作流體被冷凝成液相的工作流體。前述步驟形成迴圈系統並可重複許多次。

範例 1 – 跨臨界 ORC；完全乾式膨脹

圖 5 顯示本發明的一實施例，其中使用跨臨界 ORC。圖 5 為本實施例之循環的壓力-焓圖式。圖中的實質垂直線為等熵線。在曲線左半部為垂直但在圖中右半部開始顯現偏差並彎曲的線為等溫線。圓頂形狀左側的虛線為飽和液體線。圓頂形狀右側的虛線為飽和蒸氣線。在第一步驟中，將工作流體壓縮（加壓）高於工作流體的臨界壓力，其通常為實質等熵。然後在實質固定壓力（等壓）的條件下將其加熱至高於其臨界溫度的溫度。在下個步驟中，通常以實質等熵的方式膨脹工作流體。於膨脹步驟期間將流體溫度降低至低於其臨界溫度。膨脹步驟結束時的流體為過熱蒸氣狀態。在下個步驟中，冷卻並冷凝工作流體，且排出熱並降低溫度。工作流體通過兩個相變化邊界，即右側所示的飽和蒸氣曲線，然後是左側的飽和液體曲線。在此步驟結束時工作流體處在稍微過冷的液態。

範例 2 – 跨臨界 ORC；於膨脹時部分冷凝/在膨脹機出口處為乾燥蒸氣

圖 6 顯示本發明的一實施例，其中使用跨臨界 ORC。圖 6 為本實施例之循環的壓力-焓圖式。圖中的實質垂直線為等熵線。在曲線左半部為垂直但在圖中右半部開始顯現偏差並彎曲的線為等溫線。圓頂形狀左側的虛線為飽和液體線。圓頂形狀右側的虛線為飽和蒸氣線。在第一步驟中，將工作流體壓縮（加壓）高於工作

流體的臨界壓力，其通常為實質等熵。然後在實質固定壓力的條件下將其加熱至高於其臨界溫度的溫度。

5 工作流體溫度高於其臨界溫度的程度係僅在下個步驟中通常以實質等熵的方式膨脹工作流體且降低其溫度時，使等熵膨脹以膨脹造成工作流體部分冷凝或成霧的方式大略依循飽和蒸氣曲線。然而在此膨脹步驟結束時，工作流體係處於過熱蒸氣狀態，亦即其位於飽和蒸氣曲線的右側。

10 在下個步驟中，冷卻並冷凝工作流體且排出熱並降低其溫度。工作流體通過兩個相變化邊界，即右側所示的飽和蒸氣曲線，然後是左側的飽和液體曲線。在此步驟結束時工作流體係處在稍微過冷的液態。

範例 3 – 跨臨界 ORC；濕式膨脹； $T_{\text{膨脹機入口}} > T_{\text{臨界}}$

15 圖 7 顯示本發明的一實施例，其中使用跨臨界 ORC。圖 7 為本實施例之循環的壓力-焓圖式。圖中的實質垂直線為等熵線。在曲線左半部為垂直但在圖中右半部開始顯現偏差並彎曲的線為等溫線。圓頂形狀左側的虛線為飽和液體線。圓頂形狀右側的虛線為飽和蒸氣線。

20

在第一步驟中，將工作流體壓縮（加壓）高於工作流體的臨界壓力，其通常為實質等熵。然後在實質固定壓力的條件下將其加熱至僅稍微高於其臨界溫度的溫度。

25 工作流體溫度高於其臨界溫度的程度係僅在下個步驟中通常以實質等熵的方式膨脹工作流體時，降低其

溫度，且等熵膨脹為濕式膨脹。具體而言，在此膨脹步驟結束時工作流體為一蒸氣-液體混合物。

5 在下個步驟中，冷卻工作流體，將工作流體的蒸氣部分冷凝且排出熱並降低其溫度。蒸氣-液體混合物狀態的工作流體通過飽和液體曲線的相變化邊界。在此步驟結束時工作流體係處在稍微過冷的液態。

範例 4 - 跨臨界 ORC；濕式膨脹； $T_{\text{膨脹機入口}} < T_{\text{臨界}}$

10 圖 8 顯示本發明的一實施例，其中使用跨臨界 ORC。圖 8 為本實施例之循環的壓力-焓圖式。圖中的實質垂直線為等熵線。在曲線左半部為垂直但在圖中右半部開始顯現偏差並彎曲的線為等溫線。圓頂形狀左側的虛線為飽和液體線。圓頂形狀右側的虛線為飽和蒸氣線。

15 在第一步驟中，將工作流體壓縮（加壓）高於工作流體的臨界壓力，其通常為實質等熵。然後在實質固定壓力的條件下將其加熱至低於其臨界溫度的溫度。

20 在下個步驟中，通常以實質等熵的方式將工作流體膨脹至形成一蒸氣-液體混合物的低壓及溫度狀態（濕式膨脹）。

在下個步驟中，冷卻工作流體，冷凝工作流體的蒸氣部分並排出熱。在此步驟結束時工作流體係處在稍微過冷的液態。

25 雖然前述範例顯示實質等熵、等焓或等溫的膨脹及加壓以及等壓加熱或冷卻，其他雖未維持例如等熵、等

焓、等溫或等壓條件但完成循環的的其他循環亦屬於本發明範疇中。

本發明之一實施例係關於可變相循環(Variable Phase Cycle)或三邊循環(Trilateral Cycle)(Phil Welch 及 Patrick Boyle:“New Turbines to Enable Efficient Geothermal Power Plants” GRC *Transactions*, Vol. 33, 2009)。加壓液體工作流體，然後在熱交換器中以無蒸發方式將其加熱。離開熱交換器的經加熱、加壓液體被直接在兩相膨脹機中膨脹。冷凝低壓流體，封閉循環。

在一實施例中，本發明係關於一種用於 ORC 系統中自熱源回收熱的工作流體組成物，其中工作流體組成物維持在溫度約 175°C 至約 300°C 的範圍，較佳約 200°C 至 250°C 的範圍，且其中該組成物包含至少約 20 重量百分比的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)或至少約 20 重量百分比的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-E)或至少約 20 重量百分比的其混合物。

ORC 系統

在又另一實施例中，本發明係關於一種使用新穎工作流體的 ORC 系統，其中該工作流體包含至少約 20 重量百分比的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)或至少約 20 重量百分比的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-E)或至少約 20 重量百分比的其混合物。在該系統的另一實施例中，工作流體包含至少 30 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在該系統的另一實施例中，工作流體包含至少

40 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在該系統的另一實施例中，工作流體包含至少 50 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。

5 在前述系統的一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 10 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 90 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及
10 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 15 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 85 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 20 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及
15 80 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 25 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 75 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包
20 含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含約 25 重量百分比至約 75 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及約 75 重量百分比至約 25 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。

在一實施例中，ORC 系統中的工作流體可由
25 HFO-1336mzz-Z 所組成。在另一實施例中，ORC 系統中的工作流體可由 HFO-1336mzz-E 所組成。在另一實 5

施例中，ORC 系統中的工作流體可由 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物所組成。

在另一實施例中，本發明包含一種在約 3 MPa 至約 10 MPa 範圍的運轉壓力下提取熱的有機郎肯循環系統，其中該系統含有一工作流體，且其中約 50 重量百分比的該工作流體包含 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。

本發明的新穎工作流體可用於一 ORC 系統中，以由熱源提取熱能並將其轉換成機械能，熱源可為例如低壓蒸汽、例如工業廢熱的低階能源、太陽能、地熱溫泉、低壓地熱蒸氣（主要或次要配置）或利用燃料電池或例如渦輪、微渦輪或內燃機的原動機之分散式發電設備。低壓蒸汽亦可於熟知為二元朗肯循環的製程中取得。大量的低壓蒸汽可在許多場所發現，例如化石燃料驅動的電力產生電廠。可配合電廠冷卻劑特性（其溫度）修改本發明的工作流體，以得到二元循環的最大效率。

其他熱源包含從移動式內燃機（例如卡車或火車或船的柴油引擎）、飛機引擎所排放氣體回收的廢熱、從固定式內燃機（例如固定式柴油引擎發電機）所排放氣體回收的廢熱、來自燃料電池的廢熱、在複合式加熱、冷卻及動力或區域式加熱及冷卻工廠獲得的熱、來自生質燃料引擎的廢熱、來自由各種來源（包括生化氣體、垃圾掩埋氣以及煤層甲烷）的甲烷運轉之天然氣或甲烷氣爐或燃燒甲烷的鍋爐或甲烷燃料電池（例如在分散式發電設備）的熱、來自造紙廠燃燒樹皮及木質素的熱、來自焚化爐的熱、來自傳統蒸汽發電廠用以利用至少約

20 重量百分比的順 -1,1,1,4,4,4- 六 氟 -2- 丁 烯 (HFO-1336mzz-Z) 或至少約 20 重量百分比的反 -1,1,1,4,4,4-六 氟 -2-丁 烯(HFO-1336mzz-E)或至少約 20 重量百分比的其混合物的組成物作為工作流體來驅動
5 「底」朗肯循環之低壓蒸汽的熱、用於利用至少約 20 重量百分比的順 -1,1,1,4,4,4- 六 氟 -2- 丁 烯 (HFO-1336mzz-Z) 或至少約 20 重量百分比的反 -1,1,1,4,4,4-六 氟 -2-丁 烯(HFO-1336mzz-E)或至少約 20 重量百分比的其混合物之組成物作為工作流體循環於
10 地上的朗肯循環（例如二元循環地熱發電廠）之地熱、用於利用 HFO-1336mzz-Z 或 HFO-1336mzz-E 或 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物作為朗肯循環工作流體以及作為專由或大量由溫度誘發之流體密度變化驅動的流體在地下深井中循環的地熱載體之
15 地熱（熟知為「熱虹吸效應」（例如參見 Davis, A. P.及 E. E. Michaelides: “Geothermal power production from abandoned oil wells”, Energy, 34 (2009) 866-872; Matthews, H. B. 美國專利號 4,142,108 - Feb. 27, 1979))、來自包含拋物面式太陽能板陣列之太陽能板陣
20 列的太陽熱、來自集光式太陽能電廠的太陽熱、自光伏 (PV) 太陽能系統移除以冷卻 PV 系統而維持高 PV 系統效率的熱。在其他實施例中，本發明亦使用其他類型的 ORC 系統，例如使用微渦輪或小尺寸正位移膨脹機的小規模（例如 1 - 500 kw，較佳 5-250 kw）朗肯循環系
25 統（例如 Tahir, Yamada 及 Hoshino: “Efficiency of compact organic Rankine cycle system with
5

rotary-vane-type expander for low-temperature waste heat recovery”, Int’l. J. of Civil and Environ. Eng 2:1 2010)、複合的多階段及多層級朗肯循環以及具有復熱器以自離開膨脹機的蒸氣回收熱的朗肯循環系統。

5 其他熱源包含選自於由下列產業所組成之群組中至少一者相關的至少一操作：煉油業、石化廠、油氣管線業、化學工業、商業建築、旅館、購物商場、超市、烘烤業、食品加工業、餐廳、塗料熟化烤箱、家具製造業、塑膠製模業、水泥窯、烘木窯、煅燒作業、鋼鐵業、
10 玻璃工業、晶圓代工業、冶煉業、空調業、冷凍業以及中央供熱。

取代 ORC 系統中 HFC-245fa 的方法

現行利用 HFC-245fa 的 ORC 系統可能需要一種具有較低全球暖化潛勢(GWP)的新工作流體。HFC-245fa
15 的 GWP 為 1030。本發明工作流體的 GWP 相當低。HFO-1336mzz-Z 具有 9.4 的 GWP，而 HFO-1336mzz-E 具有約 32 的 GWP。因此針對使用 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物的 ORC 系統，可進行許多
20 工作流體的調配以提供更利於環境永續性的工作流體。

在一實施例中，提供一種在一動力循環系統中取代 HFC-245fa 的方法，其包含從該動力循環系統移除該 HFC-245fa 並以包含至少約 20 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物的一替代
25 工作流體充填該系統。在另一實施例中，該替代工作流體包含至少 30 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、

HFO-1336mzz-E 或其混合物。在另一實施例中，該替代工作流體包含至少 40 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在另一實施例中，該替代工作流體包含至少 50 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。

在前述製程的一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 10 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 90 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 15 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 85 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 20 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 80 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 25 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 75 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含約 25 重量百分比至約 75 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 以及約 75 重量百分比至約 25 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。

前述工作流體包含至少約 20 重量百分比的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)或至少約 20

重量百分比的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-E)或至少約 20 重量百分比的其混合物。在另一實施例中，工作流體包含至少 30 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。

5 在另一實施例中，工作流體包含至少 40 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在另一實施例中，工作流體包含至少 50 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 或其混合物。在一合適的實施例中，該至少約 20 重量百分比的順

10 -1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)或該至少約 20 重量百分比的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-E)或該至少約 20 重量百分比的其混合物係選自於工作流體的下列百分比含量：

約 20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、

15 30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、50.5、51、52、52.5、53、53.5、54、54.5、55、55.5、56、56.5、57、57.5、58、58.5、59、59.5、60、60.5、61、61.5、62、62.5、63、63.5、64、64.5、

20 65、65.5、66、66.5、67、67.5、68、68.5、69、69.5、70、70.5、71、71.5、72、72.5、73、73.5、74、74.5、75、55.5、76、76.5、77、77.5、78、78.5、79、79.5、80、80.5、81、81.5、82、82.5、83、83.5、84、84.5、85、85.5、86、86.5、87、

25 87.5、88、88.5、89、89.5、90、90.5、91、91.5、

92、92.5、93、93.5、94、94.5、95、95.5、96、
96.5、97、97.5、98、98.5、99、99.5 及約 100%。

在另一合適的實施例中，該至少約 20 重量百分比的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)或該至少
5 少約 20 重量百分比的反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-E)或該至少約 20 重量百分比的其混合物係選自於前述任兩個百分比數值所定義的範圍(端點包括在內)。

在前述製程的一實施例中，其中工作流體包含
10 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 10 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 90 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 15
15 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 85 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 20 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 80 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施
20 例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工作流體包含至少約 25 重量百分比的 HFO-1336mzz-E 及 75 或更高重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。在另一實施例中，其中工作流體包含 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物，該工
25 作流體包含約 25 重量百分比至約 75 重量百分比的

HFO-1336mzz-E 以及約 75 重量百分比至約 25 重量百分比的 HFO-1336mzz-Z。

該工作流體亦可包含少於約 80 重量百分比之選自於下列物質的一種或更多其他組分：

- 5 順-HFO-1234ze、反-HFO-1234ze、HFO-1234yf、
HFO-1234ye-E 或 Z、HFO 1225ye(Z)、
HFO-1225ye(E)、HFO-1225yc、HFO-1243zf (3,3,3-
三氟丙烯)、HFO-1233zd-E 或 Z、HFO-1233xf、
CF₃CH=CHCF₃ (E)、(CF₃)₂CFCH=CHF (E & Z)、
10 (CF₃)₂CFCH=CF₂、CF₃CHFC=CHF (E & Z)、
(C₂F₅)(CF₃)C=CH₂、HFC-245fa、HFC-245eb、
HFC-245ca、HFC-245cb、HFC-227ea、HFC-236cb、
HFC-236ea、HFC-236fa、HFC-365mfc、
HFC-43-10mee、CHF₂-O--CHF₂、CHF₂-O-CH₂F、
15 CH₂F-O-CH₂F、CH₂F-O-CH₃、環-CF₂-CH₂-CF₂-O、
環 -CF₂-CF₂-CH₂-O、CHF₂-O--CF₂-CHF₂、
CF₃-CF₂-O-CH₂F、CHF₂-O-CHF-CF₃、
CHF₂-O-CF₂-CHF₂、CH₂F-O-CF₂-CHF₂、
CF₃-O-CF₂-CH₃、CHF₂-CHF-O-CHF₂、
20 CF₃-O-CHF-CH₂F、CF₃-CHF-O-CH₂F、
CF₃-O-CH₂-CHF₂、CHF₂-O-CH₂-CF₃、
CH₂F-CF₂-O-CH₂F、CHF₂-O-CF₂-CH₃、
CHF₂-CF₂-O-CH₃、CH₂F-O-CHF--CH₂F、
CHF₂-CHF-O-CH₂F、CF₃-O-CHF-CH₃、
25 CF₃-CHF-O-CH₃、CHF₂-O-CH₂-CHF₂、
CF₃-O-CH₂-CH₂F、CF₃-CH₂-O-CH₂F、

CF₂H-CF₂-CF₂-O-CH₃、丙烷、環丙烷、丁烷、異丁烷、正戊烷、異戊烷、新戊烷、環戊烷、正己烷、異己烷、庚烷、反-1,2-二氯乙烯以及與其與順-HFO-1234ze 及 HFC-245fa 的混合物。

5 在一實施例中，該工作流體包含 80 重量百分比或更少的至少一種前述化合物。在另一實施例中，該工作流體包含 70 重量百分比或更少的至少一種前述化合物。在另一實施例中，該工作流體包含 60 重量百分比或更少的至少一種前述化合物。在另一實施例中，該工作流體包含 50 重量百分比或更少的至少一種前述化合物。

10 在一實施例中，用於提取熱的該工作流體可由 HFO-1336mzz-Z 所組成。在另一實施例中，用於提取熱的該工作流體可由 HFO-1336mzz-E 所組成。在另一實施例中，用於提取熱的該工作流體可由 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的混合物所組成。

實例

20 此處所描述的概念將以下列實例進一步說明之，該等實例不限制申請專利範圍中所描述發明之範疇。

實例 A

實例 A 顯示使用 HFO-1336mzz-Z 之朗肯循環在次臨界條件下由柴油引擎所排放的熱產生動力，其中蒸發溫度 T_{evap} 低於 HFO-1336mzz-Z 的臨界溫度 ($T_{\text{cr_HFO-1336mzz-Z}}=171.28^{\circ}\text{C}$)。

5

下列實例中顯示使用以 HFO-1336mzz-Z 作為工作流體之朗肯循環系統由內燃機（例如柴油引擎）所排放氣體提取出的熱來產生機械動力。透過朗肯循環產生的機械動力係為由引擎從燃料燃燒所產生的機械動力以外，且其增加每單位燃燒燃料質量所產生機械動力的總量。

比較包含 HFO-1336mzz-Z ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$) 之工作流體效能與熟知工作流體 HFC-245fa ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$) 之效能。

10

實例 A1：低溫運轉 ($T_{\text{蒸發器}} = 132.22^\circ\text{C}$)

蒸發器（鍋爐）溫度：	$T_{\text{蒸發器}}$	= 270°F	= 132.22°C
冷凝器溫度：	$T_{\text{冷凝器}}$	= 130°F	= 54.44°C
進入膨脹機的過熱蒸氣：	ΔT_{suph}	= 36°F	= 20°C
過冷液體：	ΔT_{subc}	= 14°F	= 7.78°C
膨脹機效率	η_{exp}		= 0.85
泵效率	η_{pump}		= 0.85

表 A1

		HFC-245fa	HFO-1336mzz-Z	HFO-1336mzz-Z vs HFC-245fa%
GWP_100		1030	9.4	
T_{evap}	°C	132.22	132.22	
T_{cond}	°C	54.44	54.44	
ΔT_{suph}	°C	20	20	
ΔT_{subc}	°C	7.78	7.78	
EFF_expn		0.85	0.85	
EFF_comp		0.85	0.85	
P_{evap}	MPa	2.45	1.41	-42.21
P_{cond}	MPa	0.39	0.21	-47.50
Eff		0.1142	0.1141	-0.09
CAP	kJ/m ³	543.63	311.86	-42.63

表 A1 顯示 HFO-1336mzz-Z 實質能匹配 HFC-245fa 的能量效率，同時提供更低的 GWP。再者，HFO-1336mzz-Z 產生實質低於 HFC-245fa 的運轉壓力。然而，HFO-1336mzz-Z 產生動力的容積(CAP)係低於 HFC-245fa。

以 HFO-1336mzz-Z 運轉的朗肯循環的熱動力效率為 11.41%，其在相同循環運轉條件下實質匹配 HFC-245fa。利用 HFO-1336mzz-Z 的蒸發器壓力(1.41 MPa)實質低於 HFC-245fa (2.45 MPa)。相較於 HFC-245fa，利用 HFO-1336mzz-Z 時在膨脹機出口處需要比較高的容積流率，以產生目標機械動力率。對應地，當單位體積的 HFO-1336mzz-Z 在該循環中進行循環時會產生比 HFC-245fa (543.63 kJ/m³)還少量的機械功(311.86 kJ/m³)。

實例 A2：高溫運轉 ($T_{\text{蒸發器}} = 155^{\circ}\text{C}$)

HFO-1336mzz-Z 具有比 HFC-245fa 還高的臨界溫度 (參見表 A2) 並產生較低的蒸氣壓。因此，HFO-1336mzz-Z 能在比 HFC-245fa 還高的溫度下進行次臨界有機朗肯循環運轉 (參見表 A3)。

表 A2：HFO-1336mzz-Z 與 HFC-245fa 的臨界點比較

		HFO-1336mzz-Z	HFC-245fa
T_{cr}	$^{\circ}\text{C}$	171.28	154
P_{cr}	MPa	2.903	3.650

表 A3：在 $T_{\text{evap}}=155^{\circ}\text{C}$ vs 132.22°C 之 HFO-1336mzz-Z 的朗肯循環

		HFO-1336mzz -Z 於 $T_{\text{evap}}=132.22^{\circ}\text{C}$	HFO-1336mzz -Z 於 $T_{\text{evap}}=155^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{evap}}=155^{\circ}\text{C}$ 對 $T_{\text{evap}}=132.22^{\circ}\text{C}$; %
T_{evap}	$^{\circ}\text{C}$	132.22	155	
T_{cond}	$^{\circ}\text{C}$	54.44	54.44	
ΔT_{suph}	$^{\circ}\text{C}$	20	20	
ΔT_{subc}	$^{\circ}\text{C}$	7.78	7.78	
EFF_expn		0.85	0.85	
EFF_comp		0.85	0.85	
P_{evap}	MPa	1.41	2.18	54.11
P_{cond}	MPa	0.21	0.21	0.00
EFF_thermal		0.1141	0.1311	14.90
CAP_e	kJ/m^3	311.86	369.64	18.53

5 HFO-1336mzz-Z 可用作為以熱源運轉之次臨界有機朗肯循環的工作流體，該熱源可使蒸發器溫度達到 155°C （亦即高於 HFC-245fa 的臨界溫度）。表 A3 顯示 155°C 的蒸發器溫度相較於 132.22°C 的蒸發溫度係實質改善效率及動力產生的容積（分別改善 14.90% 及 18.53%）。

10

實例 A3：高溫運轉（ $T_{\text{蒸發器}}=161.60^{\circ}\text{C}$ ）

在一定溫度下，HFO-1336mzz-Z 產生比 HFC-245fa 還低的蒸氣壓。因此，在任何特定最大容許蒸發器工作壓力情況下，HFO-1336mzz-Z 可使有機朗肯循環運轉於比 HFC-245fa 還高的蒸發器溫度。表 A4 比較以 HFO-1336mzz-Z 運轉且蒸發器溫度為 161.6°C 的有機朗肯循環與以 HFC-245fa 運轉且蒸發器溫度為 132.22°C 的

有機朗肯循環。兩個循環皆在 2.45 MPa 的蒸發器運轉壓力下進行運轉。以 HFO-1336mzz-Z 運轉的循環達到比 HFC-245fa (11.42%) 還高的能量效率 (13.51%)。

5 表 A4：在 $P_{\text{cvap}}=2.45$ MPa 之 HFO-1336mzz-Z 與 HFC-245fa 的朗肯循環

		HFC-245fa	HFO-1336mzz-Z	HFO-1336mzz-Z Vs HFC-245fa ; 以%表示
T_{cvap}	°C	132.22	161.6	
T_{cond}	°C	54.44	54.44	
ΔT_{suph}	°C	20	20	
ΔT_{subc}	°C	7.78	7.78	
EFF_expn	°	0.85	0.85	
EFF_comp	°	0.85	0.85	
P_{evap}	MPa	2.45	2.45	
P_{cond}	MPa	0.39	0.21	-47.50
EFF_thermal		0.1142	0.1351	18.30
CAP_e	kJ/m^3	543.63	383.86	-29.39

實例 B

10 實例 B 顯示使用 HFO-1336mzz-Z 之朗肯循環在跨臨界條件下由柴油引擎所排放熱產生動力。

出乎意料的，HFO-1336-mzz-Z 在實質高於其臨界溫度 (171.28°C) 的溫度係仍維持化學安定性。因此，HFO-1336-mzz-Z 可達到在超臨界狀態中使用 HFO1336-mzz-Z 作為工作流體且獲取溫度高於 171.28°C 的熱源之朗肯循環。使用越高溫的熱源可得到越高的循環能量效率及動力產生的容積（相較於使用低溫熱源）。

15

當使用超臨界流體加熱器而非傳統次臨界朗肯循環的蒸發器（或鍋爐），必須指明加熱器壓力及加熱器出口溫度（或對應膨脹機入口溫度）。圖 3 顯示以 HFO-1336mzz-Z 作為工作流體運轉之跨臨界朗肯循環的能量效率與超臨界流體加熱器的壓力及膨脹機入口處之工作流體溫度的關係圖。舉例而言，在 5 MPa 的壓力及 225°C 的加熱器出口溫度（或膨脹機入口溫度）下運轉超臨界流體加熱器能達到 15.5% 的朗肯循環能量效率。越高的膨脹機入口溫度，在增加越高的加熱器壓力下可達到最大效率。超臨界流體加熱器中越高的運轉壓力會需要使用越穩固的設備。

通常熱源的溫度在熱交換過程間降低。在次臨界朗肯循環運轉實例中，在熱提取蒸發製程中工作流體溫度係固定的。相較於次臨界運轉實例，使用超臨界流體提取熱能會在熱源及超臨界工作流體的變化溫度間有較好的匹配。因此，跨臨界循環的熱交換程序的效果可高於次臨界循環的效果（參見 Chen 等人之 Energy, 36, (2011) 549-555 並於此作為參考）。

實例 B1：T_{膨脹機入口} = 200 或 250°C 的跨臨界有機朗肯循環

表 B1：在兩組選定條件 A 及 B 情形以 HFO-1336mzz-Z 作為工作流體的跨臨界有機朗肯循環效能

	單位	HFO-1336mzz-Z	HFO-1336mzz-Z	A vs B；以%表示
		A	B	

$P_{\text{加熱}}$	MPa	3	6	
$T_{\text{expn_in}}$	°C	200	250	
T_{cond}	°C	54.44	54.44	
ΔT_{subc}	°C	7.78	7.78	
EFF_expn		0.85	0.85	
EFF_comp		0.85	0.85	
P_{cond}	MPa	0.21	0.21	
EFF_thermal		0.142	0.161	13.38
CAP_e	kJ/m^3	412.03	493.83	19.85

表 B1 顯示先於 3 MPa 加熱 HFO-1336mzz-Z 至 200 °C 然後將經加熱的 HFO-1336mzz-Z 膨脹至 $T_{\text{cond}}=54.44$ °C 之冷凝器的運轉壓力 (0.21 MPa) 的朗肯循環，可達到 14.2% 的熱效率以及 412.03 kJ/m^3 之動力產生的容積。工作流體 (HFO-1336mzz-Z) 在 6 MPa 的壓力下加熱至 250 °C 時，甚至可達更高的效率及動力產生的容積。HFO-1336mzz-Z 在 250 °C 下仍維持足夠的安定性。在實例 A 中，跨臨界循環相對於次臨界循環能達到較高的效率及容積。表 B2 比較在相同的流體加熱器壓力、加熱器出口溫度、冷凝器溫度、液體過冷、膨脹機效率及液體壓縮機 (即泵) 效率下，分別以 HFO-1336mzz-Z 與 HFC-245fa 作為工作流體之跨臨界朗肯循環之效能。

15 表 B2：分別以 HFO-1336mzz-Z 與 HFC-245fa 作為工作流體的跨臨界朗肯循環效能的比較

		HFC-245fa	HFO-1336mzz-Z	HFO-1336mzz-Z vs HFC-245fa ; 以%表示
$P_{\text{加熱}}$	MPa	6	6	
$T_{\text{expn_in}}$	°C	250	250	
T_{cond}	°C	54.44	54.44	
ΔT_{subc}	°C	7.78	7.78	

5

EFF_expn		0.85	0.85	
EFF_comp		0.85	0.85	
P _{cond}	MPa	0.39	0.21	-47.50
EFF_thermal		0.149	0.161	8.05
CAP_e	kJ/m ³	801.92	493.83	-38.42

實例 C1：蒸發器壓力為 2.18 MPa 下使用 HFO-1336mzz-Z 的次臨界 ORC

表 C1 顯示 HFO-1336mzz-Z 能將有機郎肯循環與普遍可獲得的低成本 HVAC 型設備進行組合，其運轉於中等蒸發器壓力（不超過約 2.18 MPa），同時提供吸引人的安全性、健康及環境特性以及吸引人的能量效率。使用低成本設備實質擴張 ORC 的實際應用性（參見 Joost J. Brasz, Bruce P. Biederman and Gwen Holdmann: “Power Production from a Moderate -Temperature Geothermal Resource”, GRC Annual Meeting, September 25-28th, 2005; Reno, NV, USA）。表 C1 顯示 HFO-1336mzz-Z 得到 15.51% 的能量效率係比 HFC-245fa 得到 13.48% 的能量效率高出 15.06%。

表 C1：蒸發壓力等於 2.18 MPa 之 HFO-1336mzz-Z 與 HFC-245fa 的安全性、健康、環境以及 ORC 效能的特性比較

	單位	HFO-1336mzz-Z	HFC-245fa
ASHRAE 標準 34 毒性分類		A (預期的)	B
ASHRAE 標準 34 可燃性分類		1 (預期的)	1
OEL,	ppmv	500 (預期的)	300

大氣存在時間	[yrs]	0.0658 (24 天)	7.6
ODP		無	無
GWP (百年時間 範圍)		9.4	1030
Tevap	°C	155	126.2
Tcond	°C	40	40
DTsuph	°C	0	0
DTsubc	°C	0	0
EFF_expn		0.85	0.85
EFF_comp		0.85	0.85
Pevap	MPa	2.18	2.18
Pcond	MPa	0.13	0.25
Texpn_out	°C	81.56	65.50
EFF_thermal		0.1551	0.1348

實例 C2：以 HFO-1336mzz-Z 作為工作流體運轉的跨臨界 ORC

對 HFO-1336mzz-Z 及 HFC-245fa 兩者而言，膨脹機入口溫度為 250°C 之朗肯循環能量效率隨著加熱器壓力從高於臨界壓力增加至 9 MPa 而單調遞增。表 C2 中所選的加熱器壓力(9 MPa)高於大部分常用的 HVAC 型設備的最大工作壓力。

表 C2 顯示 HFO-1336mzz-Z 能使跨臨界朗肯循環系統以比 HFC-245fa 還高 2.7% 的能量效率（在相同的運轉條件下）將相當高溫(250°C)下可得的熱轉換成動力，同時提供更吸引人的安全性及環境特性。

表 C1 及表 C2 顯示利用 HFO-1336mzz-Z 來將相當高溫(250°C)下可得的熱轉換成動力的跨臨界朗肯循環系統可達到比以 HFO-1336mzz-Z 運轉的次臨界 ORC 還要高的能量效率。

表 C2：在 9 MPa 的超臨界流體加熱器壓力及 250°C 的膨脹機入口溫度分別以 HFO-1336mzz-Z 與 HFC-245fa 運轉的跨臨界 ORC 效能比較

	單位	HFO-1336mzz-Z	HFC-245fa
P_加熱器	MPa	9	9
Texpn_in	°C	250	250
Tcond	°C	40	40
ΔT_{subc}	°C	0	0
EFF_expn		0.85	0.85
EFF_comp		0.85	0.85
Pcond	MPa	0.128	0.250
EFF_thermal		0.187	0.182

5

實例 C3：針對選定膨脹機入口溫度使以 HFO-1336mz-Z 運轉之朗肯循環得到最大能量效率的超臨界流體加熱器壓力

圖 4 顯示能量效率與在不同膨脹機入口溫度之加熱器壓力的關係圖。出乎意料地發現能量效率隨著越高的膨脹機入口溫度之加熱器壓力而增加。發現在 10 MPa 之 250°C 膨脹機溫度的效率大於 18%。

實例 C4：HFO-1336mzz-Z 的化學安定性

根據 ANSI/ASHRAE 標準 97-2007 之密封管測試方法檢測 HFO-1336mzz-Z 在金屬存在下的化學安定性。用於密封管測試的 HFO-1336mzz-Z 原料為純度 99.9864+重量百分比（雜質為 136 ppmw）且實質不含水或空氣。

在至多 250°C 之各種溫度加熱烤箱中，將各含有由鋼、銅及鋁製成且浸潤在 HFO-1336mzz-Z 中的三條金屬試片之密封玻璃管熟化 14 天。熱熟化後目視檢測密封玻璃管顯示清澈的液體，並無變色或其他看得出的液體變質。再者，金屬試片的外觀沒有任何顯示腐蝕或其他劣化的改變。

表 C3 顯示在熟化的液體樣品中所量測的氟離子濃度。氟離子濃度可詮釋為 HFO-1336mzz-Z 劣化程度的指標。表 C3 顯示即使在最高測試溫度(250°C)下，HFO-1336mzz-Z 的劣化是驚人的小。

表 C3：在各種溫度熟化兩個星期後 HFO-1336mzz-Z 樣品中
氟離子的濃度

熟化溫度 [°C]	F 離子 [ppmm]
175	<0.15 (*)
200	0.18
225	0.23
250	1.50

(*) 無可測得的氟化物 (在 0.15 ppm 之方法偵測極限內)

表 C4 顯示在鋼、銅及鋁存在的情況下，於各種溫度熟化兩個星期後，HFO-1336mzz-Z 樣品由 GCMS 定量的組分變化。即使在最高測試溫度(250°C)下，熟化僅造成屬於可忽略比例的新未知化合物。

預期 HFO-1336mzz 的反式異構物，即 HFO-1336mzz-E，比順式異構物 HFO-1336mzz-Z 有多約 5 kcal/莫耳的熱動力安定性。出乎意料的，儘管有用

於使 HFO-1336mzz-Z 變成更安定之反式異構物的異構作用的實質熱動力驅動力，表 C4 中的量測結果顯示即使在最高測試溫度(250°C)下，HFO-1336mzz-Z 仍大量以 Z (或順式) 異構形式存在。可忽略在 250°C 熟化兩個星期後所形成之小部分 HFO-1336mzz-E(3,022.7 ppm 或 0.30227 重量百分比) 對工作流體(HFO-1336mzz-Z) 的熱動力性質以及對循環效能的影響。

表 C4：在鋼、銅及鋁試片存在的情況於各種溫度熟化兩個星期後 HFO-1336mzz-Z 樣品的組分變化 (由 GCMS 定量)

熟化溫度 [°C]	HFO-1336mzz-E [ppm] (GC 波峰區域)	未知化合物 (因熟化形成) [ppm] (GC 波峰區域)
HFO-1336mzz-Z 初始原料 (未熟化)	不存在	不存在
150	23.8	0.5
175	38.7	4.0
200	116.6	25.0
225	343.4	77.1
250	3,022.7	425.5

實例 D

在 2.18 MPa 的蒸發器壓力下之 HFO-1336mzz-E 的次臨界 ORC

表 D 比較以 HFO-1336mzz-E 作為工作流體運轉之次臨界朗肯循環以及以 HFO-1336mzz-Z 或 HFC-245fa 作為工作流體運轉之次臨界朗肯循環的效能。表 D 中所比較的所有循環的蒸發器壓力為 2.18 MPa。利用 HFO-1336mzz-E 的循環能量效率係較 HFC-245fa 低

8.46%。利用 HFO-1336mzz-E 之動力產生的容積係較 HFC-245fa 高出 8.6%。

5 HFC-245fa 的效能係被 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的效能所概括。這表示可調配 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的調合物以取代既有朗肯循環應用中的 HFC-245fa。

10 表 D：蒸發壓力等於 2.18 MPa 之 HFO-1336mzz-E 相較於 HFO-1336mzz-Z 及 HFC-245fa 的安全性、健康、環境以及 ORC 效能的特性比較

	單位	HFO-1336mzz-Z	HFC-245fa	HFO-1336mzz-E
ASHRAE 標準 34 可燃性分類		1 (預期的)	1	1 (預期的)
ODP		無	無	無
GWP (百年時間範圍)		9.4	1030	32
Tevap	°C	155	126.2	118.20
Tcond	°C	40	40	40
ΔTsuph	°C	0	0	0
ΔTsubc	°C	0	0	0
EFF_expn		0.85	0.85	0.85
EFF_comp		0.85	0.85	0.85
Pevap	MPa	2.18	2.18	2.18
Pcond	MPa	0.13	0.25	0.32
Texpn_out	°C	81.56	65.50	60.90
EFF_thermal		0.1551	0.1348	0.1234
CAP_e (動力產生的容積)	kJ/m ³	272.2	409.9	445.1

實例 E

在 120°C 的蒸發器溫度下之 HFO-1336mzz-E 的次臨界 ORC

表 E 比較在蒸發溫度 120°C 下利用 HFO-1336mzz-E 相較於利用 HFO-1336mzz-Z 及 HFC-145fa 的朗肯循環效能。利用 HFO-1336mzz-E 的循環能量效率係較 HFC-245fa 低 3.8%。利用 HFO-1336mzz-E 之動力產生的容積係較 HFC245fa 高出 16.2%。

HFC-245fa 的效能係被 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的效能所概括。這表示可調配 HFO-1336mzz-Z 及 HFO-1336mzz-E 的調合物以取代既有朗肯循環應用中的 HFC-245fa。

表 E：在 120°C 的蒸發溫度下之 HFO-1336mzz-E 的次臨界

ORC 效能

	單位	HFO-1336mzz-Z	HFC-245fa	HFO-1336mzz-E
Tevap	°C	120	120	120
Tcond	°C	35	35	35
ΔTsuph	°C	0	0	0
ΔTsubc	°C	0	0	0
EFF_expn		0.85	0.85	0.85
EFF_comp		0.85	0.85	0.85
Pevap	MPa	1.10	1.93	2.26
Pcond	MPa	0.11	0.21	0.27
Texpn_out	°C	70.94	61.28	57.55
EFF_thermal		0.1376	0.1372	0.1320
CAP_e (動力產生的容積)	kJ/m ³	200.46	361.47	420.07

實例 F

以 HFO-1336mzz-E/HFO-1336mzz-Z 調合物作為工作流體的次臨界 ORC

表 F 總結三種不同組分之 HFO-1336mzz-E/HFO-1336mzz-Z 調合物的朗肯循環效能。可改變 HFO-1336mzz-E/HFO-1336mzz-Z 調合物的組成以達到不同的效能目標。

5

表 F：不同組成之 HFO-1336mzz-E/HFO-1336mzz-Z 調合物之次臨界 ORC 效能

	單位	調合物 A	調合物 B	調合物 C
HFO-1336mzz-Z	wt%	75	50	25
HFO-1336mzz-E	wt%	25	50	75
Tevap_平均	°C	120	120	120
Tcond_平均	°C	35	35	35
ΔTsuph	°C	0	0	0
ΔTsubc	°C	0	0	0
EFF_expn		0.85	0.85	0.85
EFF_comp		0.85	0.85	0.85
Pevap	MPa	1.35	1.63	1.94
Pcond	MPa	0.14	0.18	0.22
Texpn_out	°C	70.87	68.04	63.37
EFF_thermal		0.1333	0.1327	0.1327
CAP_e (動力產生的容積)	kJ/m ³	253.39	306.31	362.55

實例 G

10

HFO-1336mzz-E 的跨臨界 ORC

表 G 比較 HFO-1336mzz-E、HFO-1336mzz-Z、HFO-1336mzz-E 及 HFO-1336mzz-Z 的 50/50 wt% 調合物以及 HFC-245fa 之跨臨界 ORC 效能。

5

表 G：HFO-1336mzz-E 的跨臨界 ORC 效能

	單位	HFO-1336mzz-Z	HFC-245fa	HFO-1336mzz-E	HFO-1336mzz-E/ HFO-1336mzz-Z 50/50 wt%
P_加熱器	MPa	4	4	4	4
Texpn_in	°C	200	200	200	200
Tcond	°C	35	35	35	35
ΔT_{subc}	°C	0	0	0	0
EFF_expn		0.85	0.85	0.85	0.85
EFF_comp		0.85	0.85	0.85	0.85
Pcond	MPa	0.11	0.21	0.27	0.18
EFF_thermal		0.176	0.165	0.153	0.163
CAP_e (動力產生的容積)	kJ/m ³	278.46	479.45	554.93	416.73

由資料顯示，HFO-1336mzz-Z 以及其與 HFO-1336mzz-E 的混合物提供接近於 HFC-245fa 的效率。此外，添加 HFO-1336mzz-E 至 HFO-1336mzz-Z 讓使用此種混合物可提供接近於 HFC-245fa 之動力產生的容積，同時為產業提供更具環境永續性的工作流體。

【圖式簡單說明】

圖 1 為根據本發明進行直接熱交換之一熱源與一有機郎肯循環系統的方塊圖。

圖 2 為根據本發明一熱源與一有機郎肯循環系統的方塊圖，其使用第二迴圈組態將熱源的熱提供至熱交換器而轉換成機械能。

圖 3 顯示在膨脹機入口處之工作流體的選定溫度下 ($T_{cond} = 54.44^{\circ}\text{C}$; $T_{subcooling} = 7.78^{\circ}\text{C}$; 膨脹機效率 = 0.85 ; 以及泵效率 = 0.85)，以 HFO-1336mzz-Z 作為工

作流體進行運轉的跨臨界有機郎肯循環之能量效率與流體加熱器之壓力的關係圖。

圖 4 顯示在膨脹機入口處之工作流體的選定溫度下 ($T_{\text{cond}}=40^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{subcooling}}=0^{\circ}\text{C}$; 膨脹機效率= 0.85 ; 以及泵效率= 0.85) , 以 HFO-1336mzz-Z 作為工作流體進行運轉的跨臨界有機郎肯循環之能量效率與流體加熱器之壓力的關係圖。

圖 5 顯示完全乾式膨脹的跨臨界 ORC 。

圖 6 顯示在膨脹時部分冷凝但在膨脹機出口處具有乾蒸氣的跨臨界 ORC 。

圖 7 顯示濕式膨脹且膨脹機入口處的溫度高於工作流體臨界溫度的跨臨界 ORC 。

圖 8 顯示濕式膨脹但膨脹機入口處的溫度低於工作流體臨界溫度的跨臨界 ORC 。

15

【主要元件符號說明】

- 30... 電動力產生裝置
- 32... 膨脹機
- 34... 冷凝器
- 36... 液體緩衝槽
- 38... 泵
- 40... 供熱熱交換器
- 46... 熱源
- 30'... 電動力產生裝置
- 32'... 膨脹機
- 34'... 冷凝器
- 36'... 液體緩衝槽
- 38'... 泵
- 40'... 供熱熱交換器
- 42'... 泵
- 46'... 熱源

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101130771

C09K 5/04 (2006.01)

※申請日：101/08/24

※IPC 分類：C07C 21/18 (2006.01)

F01K 25/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

F01K 27/00 (2006.01)

用於由熱產生機械能之有機郎肯循環的製程及組成物

PROCESSES AND COMPOSITIONS FOR ORGANIC

RANKINE CYCLES FOR GENERATING

MECHANICAL ENERGY FROM HEAT

二、中文發明摘要：

本文揭露達到較高循環效率進而達到較高整體系統效率而獨特設計的新穎工作流體的組成物。具體而言，此等工作流體可用於有機郎肯循環系統，用於將來自任何熱源的熱有效地轉換成機械能。本發明亦關於使用含有新穎工作流體之 ORC 系統以自熱源回收熱的新穎製程，其中新穎工作流體包含至少約 20 重量百分比的順-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzz-Z)、反-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336mzzE)或其混合物。

三、英文發明摘要：

Disclosed are compositions of novel working fluids uniquely designed for higher cycle efficiencies leading to higher overall system efficiencies. In particular, these working fluids are useful in Organic Rankine Cycle systems for efficiently converting heat from any heat

source into mechanical energy. The present invention also relates to novel processes for recovering heat from a heat source using ORC systems with a novel working fluid comprising at least about 20 weight percent cis-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene (HFO-1336mzz-Z), trans-1,1,1,4,4,4-hexafluoro-2-butene (HFO-1336mzzE), or mixtures thereof.

八、圖式：

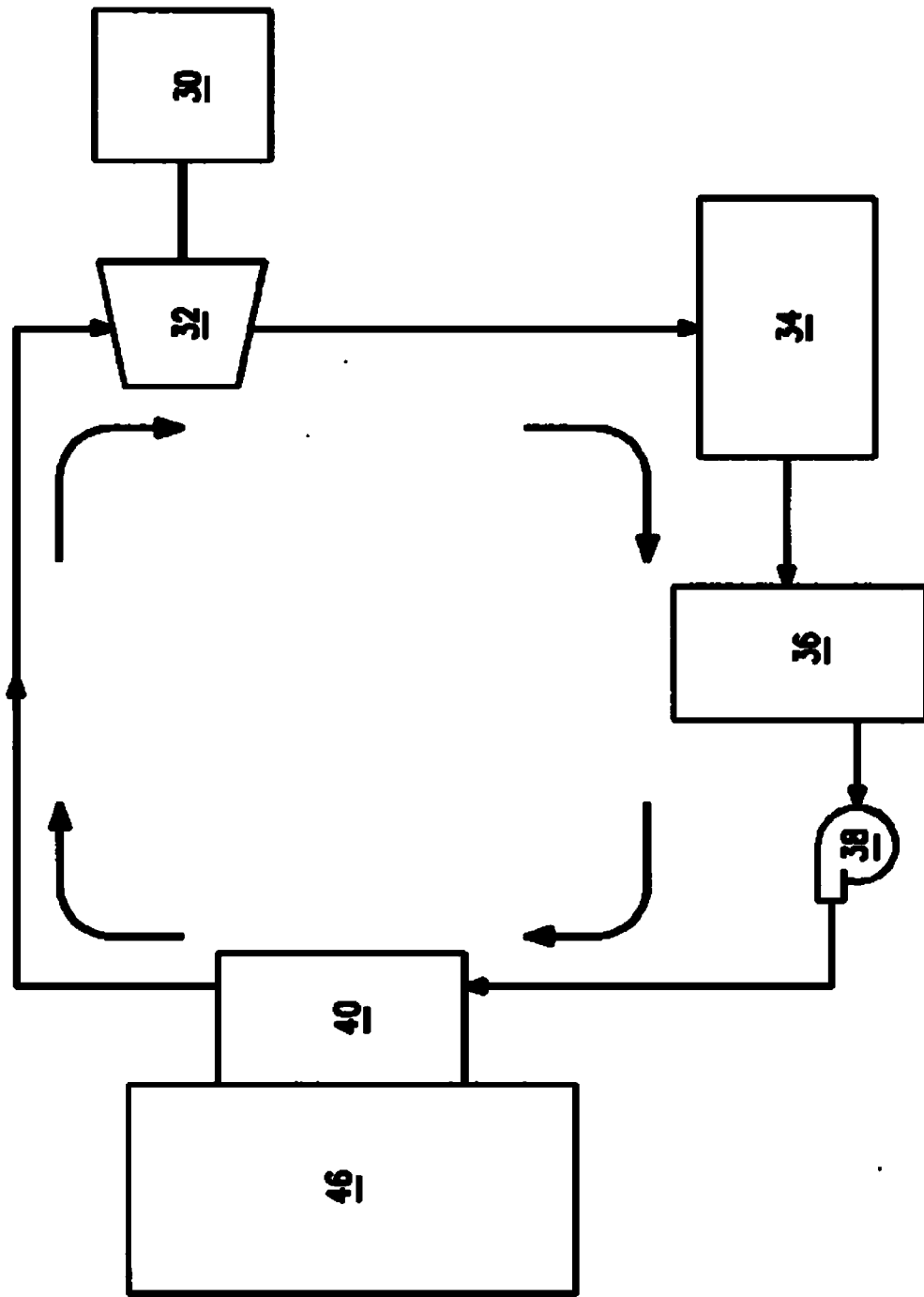


圖1

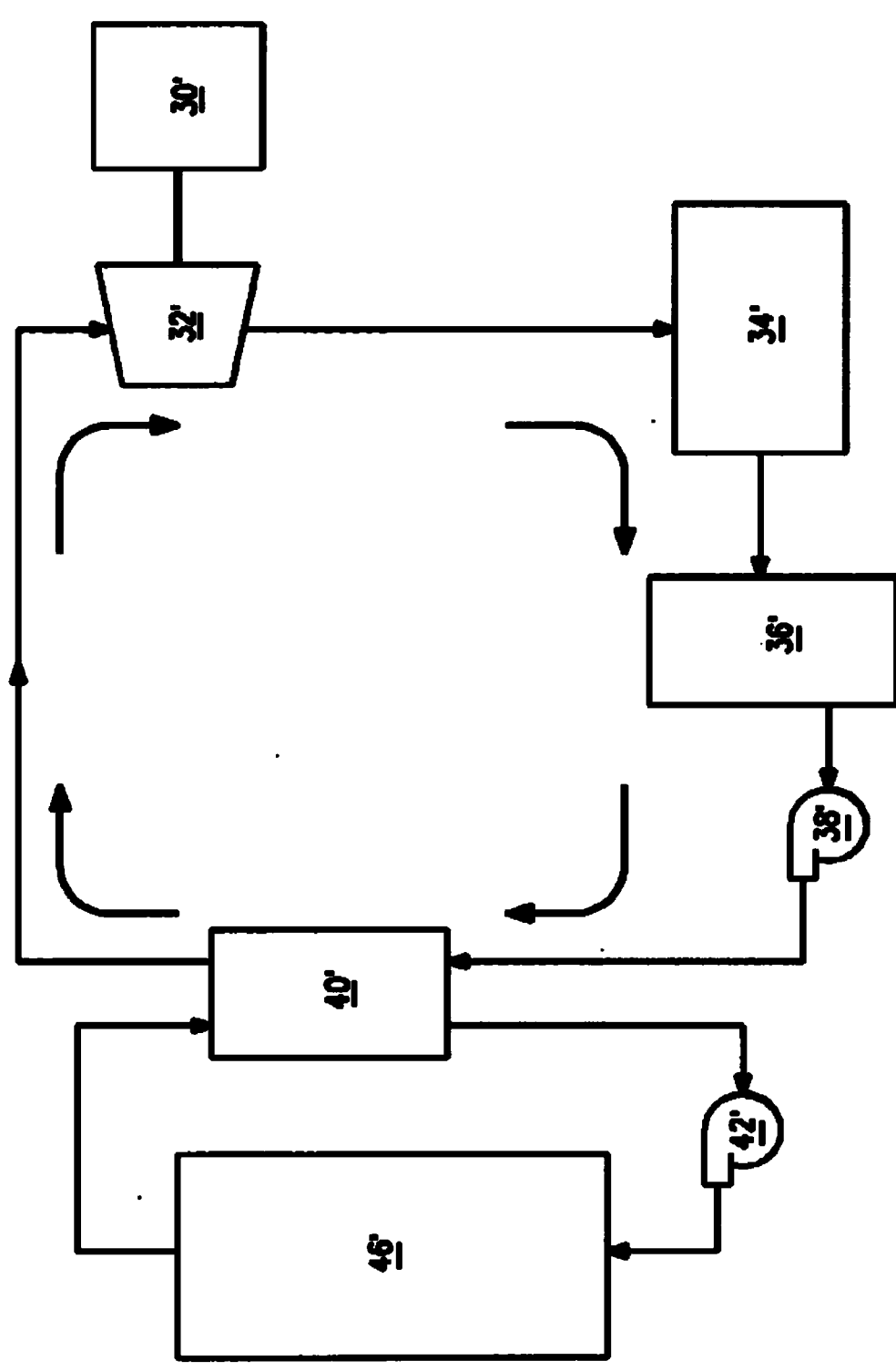


圖2

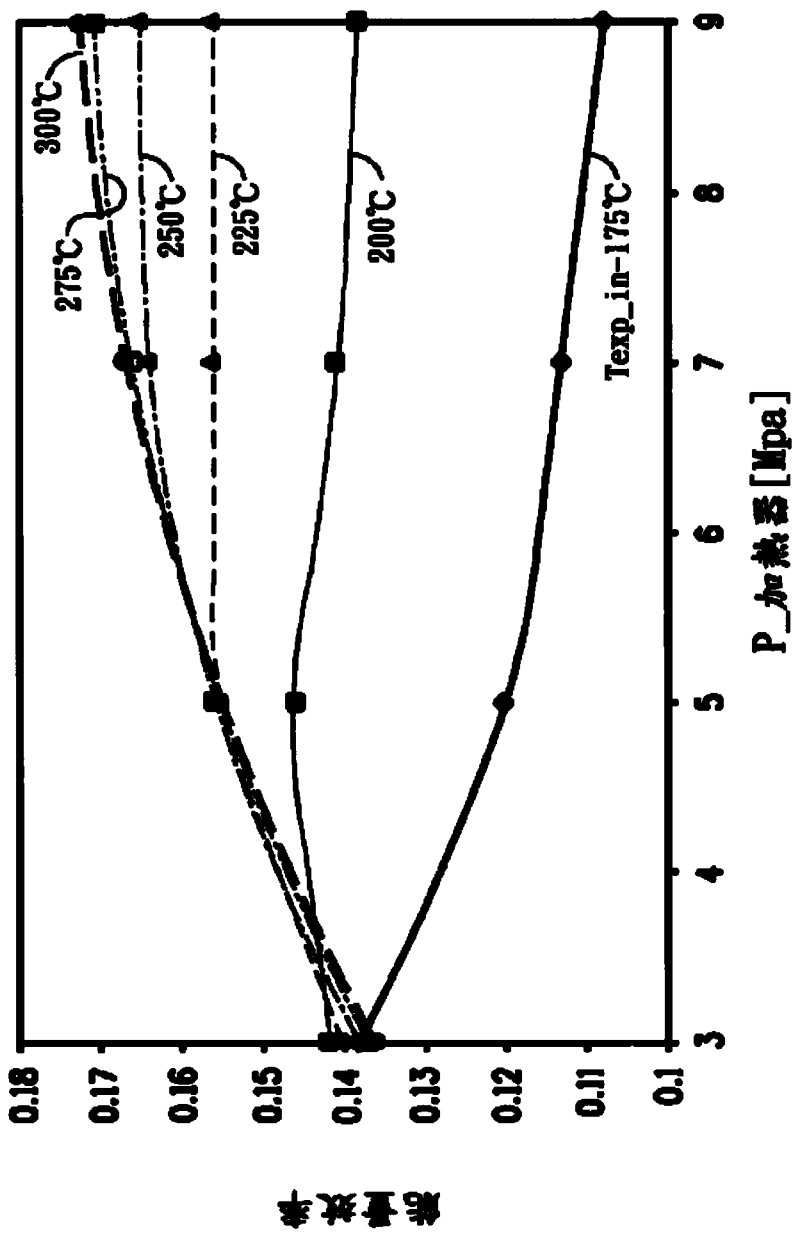


图3

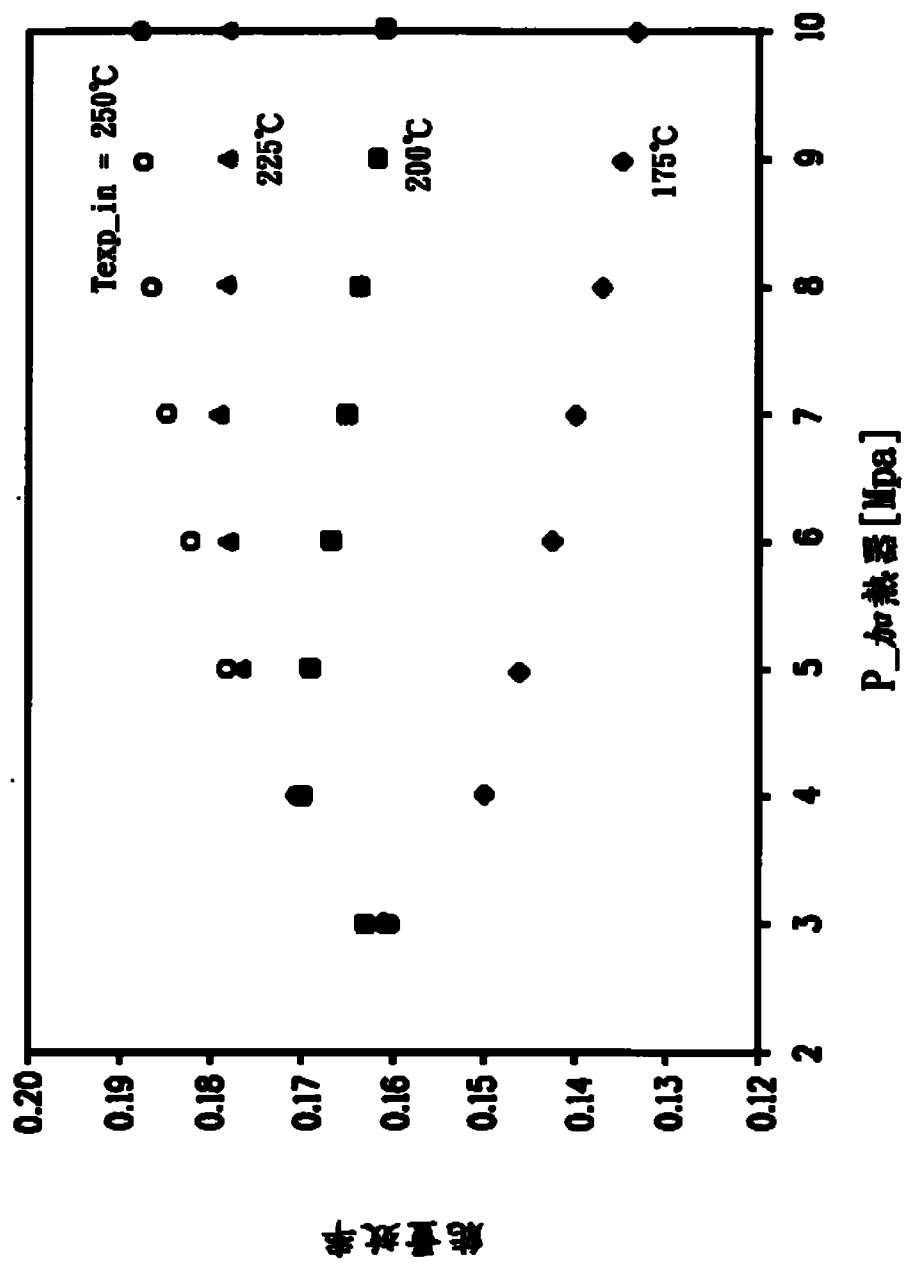
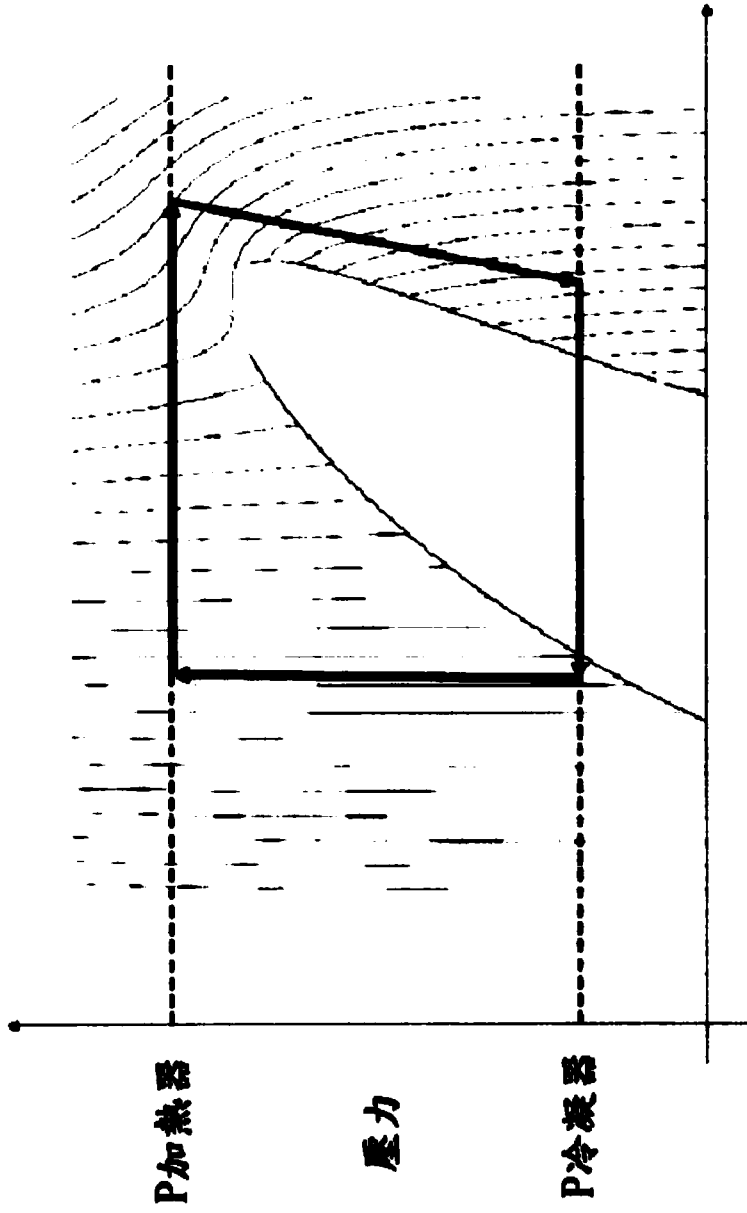


圖4

2



始 圖5

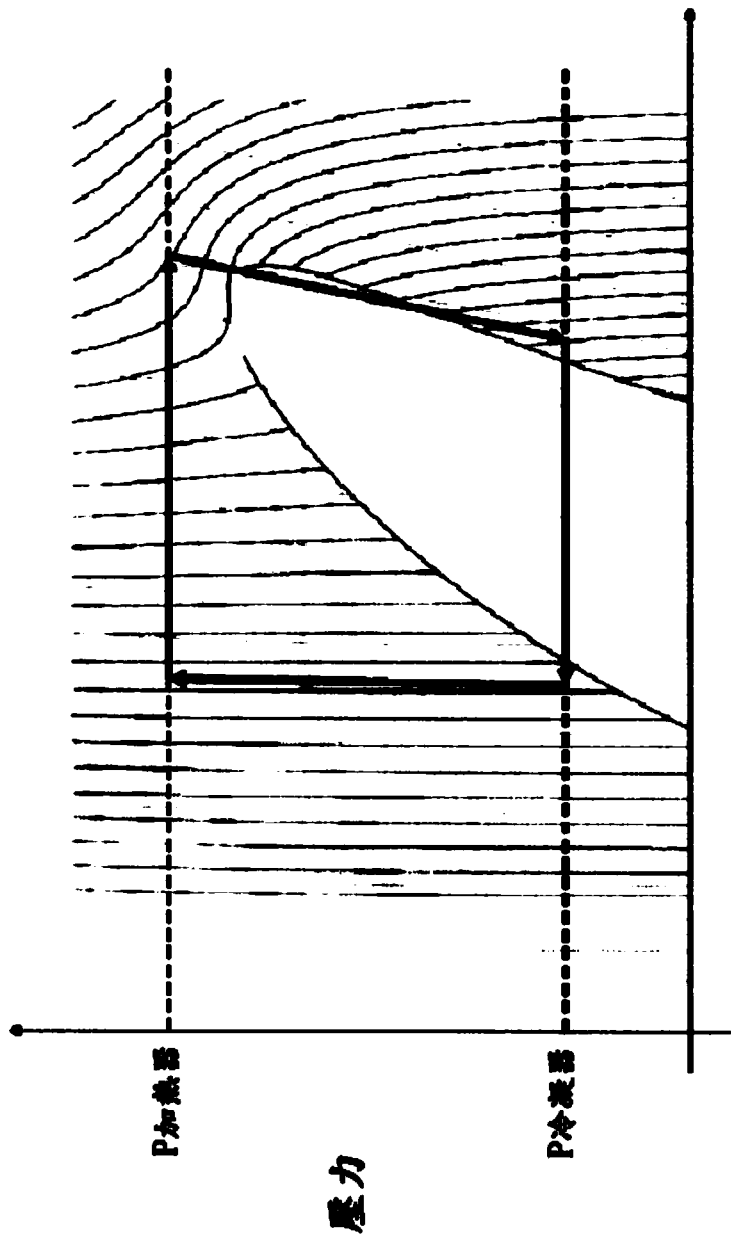


图6

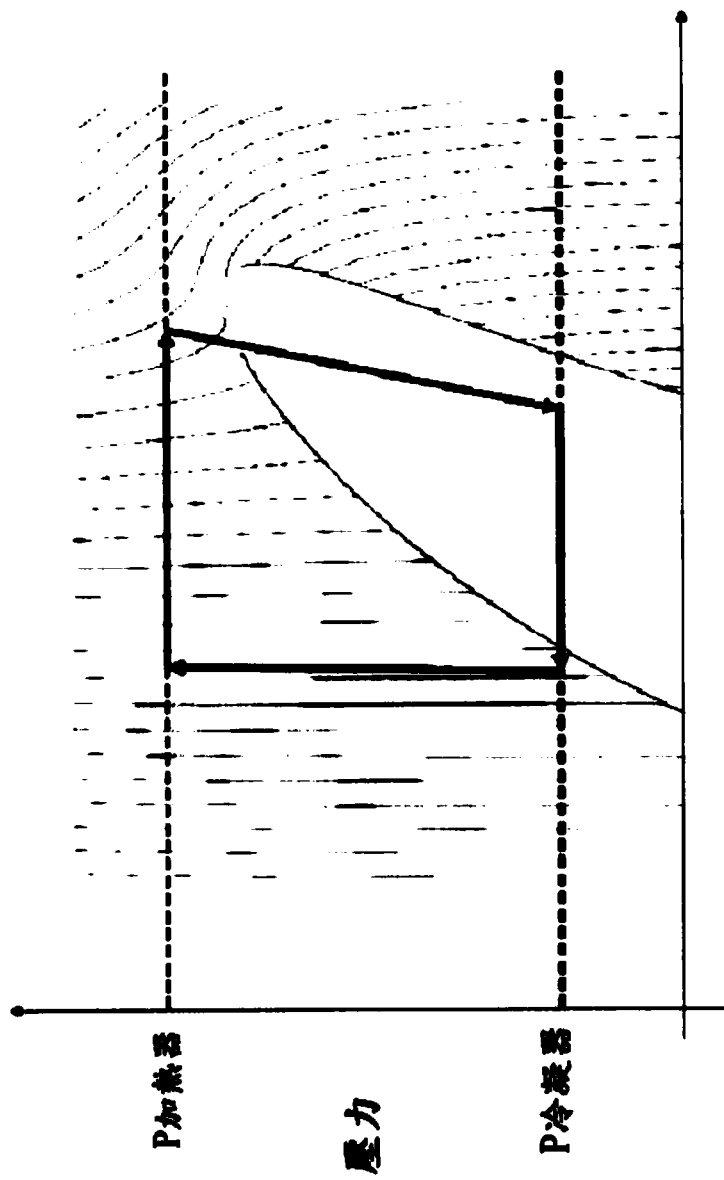
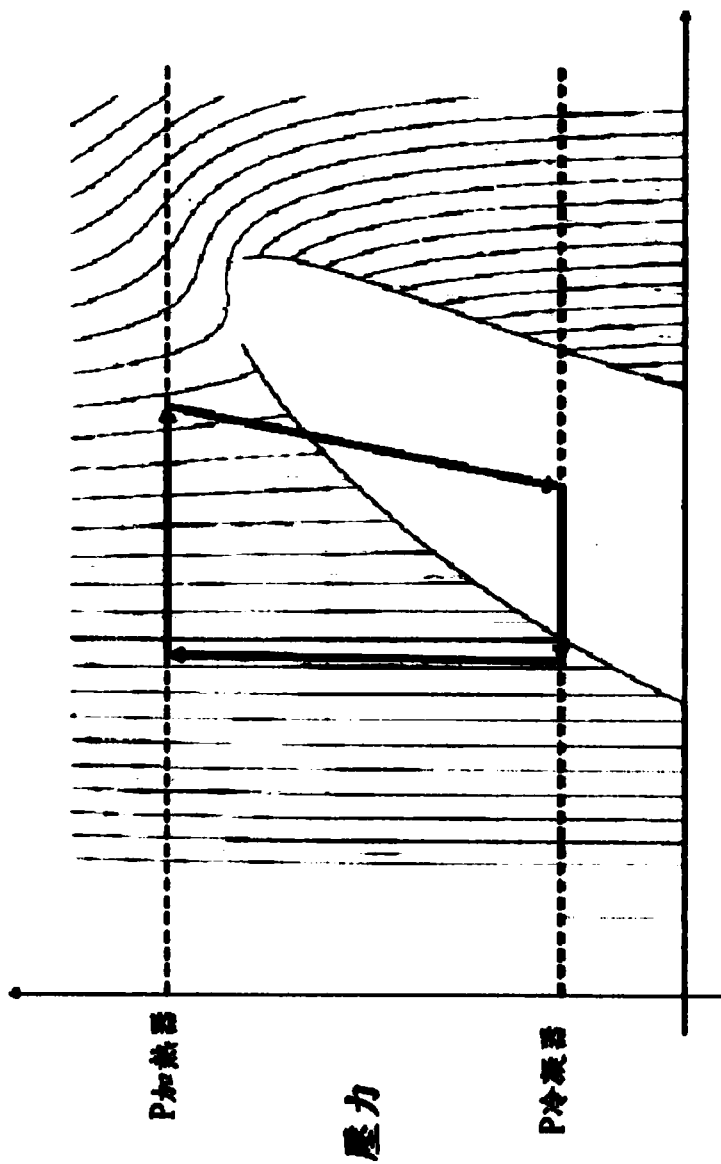


圖7



安 图8

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

30... 電動力產生裝置

32... 膨脹機

34... 冷凝器

36... 液體緩衝槽

38... 泵

40... 供熱熱交換器

46... 熱源

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

七、申請專利範圍：

1. 一種從一熱源回收熱並產生機械能的製程，包含以下步驟：

- (a) 將液相的一第一工作流體壓縮高於該第一工作流體的臨界壓力；
- (b) 使步驟(a)的該第一工作流體通過一熱交換器或一流體加熱器，並將該第一工作流體加熱至高於或低於該第一工作流體之臨界溫度的溫度，其中該熱交換器或該流體加熱器係與供應熱的該熱源連通；
- (c) 從該熱交換器或該流體加熱器移除至少一部分被加熱的該第一工作流體；
- (d) 將該至少一部分被加熱的該第一工作流體傳遞至一膨脹機；

其中至少一部分的熱被轉換成機械能，以及其中該至少一部分被加熱的該第一工作流體的壓力被降至低於該第一工作流體的臨界壓力，藉此使該至少一部分被加熱的該第一工作流體成為一第一工作流體蒸氣或一第一工作流體的蒸氣與液體混合物；

- (e) 將該第一工作流體蒸氣或該第一工作流體的蒸氣與液體混合物由該膨脹機傳遞至一冷凝器，其中該至少一部分的該第一工作流體蒸氣或該第一工作流體的蒸氣與液體混合物被完全冷凝成液相的該第一工作流體；

其中該第一工作流體主要由冷媒所組成，該冷媒由 HFO-1336mzz-E 或 HFO-1336mzz-E 與 HFO-1336mzz-Z 的混合物所組成；

其中當該冷媒由該混合物所組成時，該第一工作流體包含 25 重量百分比至 75 重量百分比的 HFO-1336mzz-E。

2. 一種在範圍 3 MPa 至 10 MPa 的運轉壓力下提取熱的有機郎肯循環系統，其中該系統含有一工作流體，且其中該工作流體主要由冷媒所組成，該冷媒由 HFO-1336mzz-E 或 HFO-1336mzz-E 與 HFO-1336mzz-Z 的混合物所組成；其中當該冷媒由該混合物所組成時，該第一工作流體包含 25 重量百分比至 75 重量百分比的 HFO-1336mzz-E。

3. 一種在一動力循環系統中取代 HFC-245fa 的方法，包含從該動力循環系統移除該 HFC-245fa，並以主要由冷媒所組成的一工作流體充填該系統；

其中該冷媒由 HFO-1336mzz-E 或 HFO-1336mzz-E 與 HFO-1336mzz-Z 的混合物所組成；

其中當該冷媒由該混合物所組成時，該第一工作流體包含 25 重量百分比至 75 重量百分比的 HFO-1336mzz-E。