



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103998563 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201280062569. X

(22) 申请日 2012. 12. 19

(30) 优先权数据

61/578, 372 2011. 12. 21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/070733 2012. 12. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/096515 EN 2013. 06. 27

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 K. 康托马里斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51) Int. Cl.

C09K 5/04 (2006. 01)

F01K 25/06 (2006. 01)

F01K 25/08 (2006. 01)

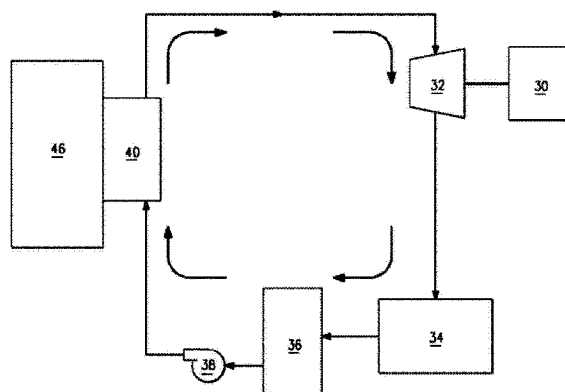
权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

包含 E-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5- 八氟-2- 戊烯和任选的 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷的组合物在功率循环中的用途

(57) 摘要

本发明提供了用于将来自热源的热量转换成机械能的方法。所述方法包括使用由热源提供的热量, 加热工作流体 E-1, 1, 1, 4, 4, 5, 5, 5- 八氟-2- 戊烯 (E-HFO-1438mzz) 和任选的 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷 (HFC-245eb); 并且使经加热的工作流体膨胀以降低工作流体的压力, 并且随着工作流体压力的降低, 产生机械能。另外, 提供了功率循环设备, 所述设备包含将热量转换成机械能的工作流体。所述设备包含含有 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 的工作流体。提供了包含 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 的工作流体。所述工作流体 (i) 具有至少约 150°C 的温度; (ii) 还包含 Z-HFO-1438mzz; 或 (i) 和 (ii) 二者。



1. 将来自热源的热量转换成机械能的方法,所述方法包括使用由所述热源供应的热量加热包含 E-1,1,1,4,4,5,5,5- 八氟 -2- 戊烯 (E-HFO-1438mzz) 和任选的 1,1,1,2,3- 五氟丙烷 (HFC-245eb) 的工作流体;并且使经加热的工作流体膨胀以降低所述工作流体的压力,并且随着所述工作流体的压力降低,产生机械能。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述工作流体在加热前被压缩;并且将所述膨胀的工作流体冷却并压缩以反复循环。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述工作流体为基本上由 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 组成的不可燃的组合物。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其中使用亚临界循环将来自热源的热量转换成机械能,所述方法包括:

(a) 将液体工作流体压缩至低于其临界压力的压力;

(b) 使用由所述热源供应的热量加热来自 (a) 的压缩的液体工作流体以形成蒸气工作流体;

(c) 使来自 (b) 的经加热的工作流体膨胀以降低所述工作流体的压力并产生机械能;

(d) 将来自 (c) 的膨胀的工作流体冷却以形成经冷却的液体工作流体;以及

(e) 使来自 (d) 的经冷却的液体工作流体循环至 (a) 以进行压缩。

5. 根据权利要求 2 所述的方法,其中使用跨临界循环将来自热源的热量转换成机械能,所述方法包括:

(a) 将液体工作流体压缩至高于所述工作流体的临界压力;

(b) 使用由所述热源供应的热量加热来自 (a) 的压缩的工作流体;

(c) 使来自 (b) 的经加热的工作流体膨胀以使所述工作流体的压力降至低于其临界压力并产生机械能;

(d) 将来自 (c) 的膨胀的工作流体冷却以形成经冷却的液体工作流体;以及

(e) 使来自 (d) 的经冷却的液体工作流体循环至 (a) 以进行压缩。

6. 根据权利要求 2 所述的方法,其中使用超临界循环将来自热源的热量转换成机械能,所述方法包括:

(a) 将工作流体从高于其临界压力的压力压缩至更高的压力;

(b) 使用由所述热源供应的热量加热来自 (a) 的压缩的工作流体;

(c) 使来自 (b) 的经加热的工作流体膨胀以使所述工作流体的压力降至高于其临界压力的压力并产生机械能;

(d) 将来自 (c) 的膨胀的工作流体冷却以形成高于其临界压力的经冷却的工作流体;以及

(e) 使来自 (d) 的经冷却的液体工作流体循环至 (a) 以进行压缩。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述工作流体包含 5 至约 95 重量 % 的 E-HFO-1438mzz 和 5 至 95 重量 % 的 HFC-245eb。

8. 包含工作流体的功率循环设备,所述工作流体包含 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb。

9. 根据权利要求 8 所述的功率循环设备,所述功率循环设备包括 (a) 热交换单元;(b) 与所述热交换单元流体连通的膨胀器;(c) 与所述膨胀器流体连通的工作流体冷却单元;

和 (d) 与工作流体冷却器流体连通的压缩机 ; 其中所述压缩机进一步与所述热交换单元流体连通, 使得所述工作流体随后以重复循环的方式重复流动通过组件 (a)、(b)、(c) 和 (d)。

10. 根据权利要求 8 所述的功率循环设备, 其中所述工作流体包含 5 至 95 重量%的 E-HF0-1438mzz 和 5 至 95 重量%的 HFC-245eb。

11. 包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 的工作流体, 所述工作流体 (i) 具有至少约 150°C 的温度 ; (ii) 还包含 Z-HF0-1438mzz ; 或 (i) 和 (ii) 二者。

12. 根据权利要求 11 所述的工作流体, 所述工作流体具有约 150°C 至约 400°C 范围内的温度和约 2.2MPa 至约 15MPa 范围内的压力。

13. 根据权利要求 11 所述的工作流体, 所述工作流体基本上由高于其临界温度和压力的 E-HF0-1438mzz 组成。

14. 根据权利要求 11 所述的工作流体, 所述工作流体包含 Z-HF0-1438mzz。

15. 适用于有机朗肯设备的组合物, 所述组合物包含权利要求 11 所述的工作流体, 和至少一种选自稳定剂、增容剂和示踪剂的其它组分。

16. 适用于有机朗肯设备的组合物, 所述组合物包含权利要求 11 所述的工作流体和润滑剂。

17. 根据权利要求 16 所述的组合物, 其中所述组合物的工作流体组分基本上由 E-HF0-1438mzz 组成。

18. 根据权利要求 17 所述的组合物, 其中所述组合物具有约 150°C 至约 400°C 范围内的温度, 并且所述润滑剂在所述温度下是适用的。

包含 E-1,1,1,4,4,5,5,5- 八氟 -2- 戊烯和任选的 1,1,1,2,3- 五氟丙烷的组合物在功率循环中的用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2011 年 12 月 21 日提交的美国临时专利申请 61/578,372 的优先权利益。

技术领域

[0003] 本发明涉及在许多应用中,并且具体地讲在功率循环如有机朗肯 (Rankine) 循环中具有实用性的方法和系统。

背景技术

[0004] 就功率循环诸如有机朗肯循环而言,需要低全球变暖潜能值工作流体。此类材料必须具有通过低全球变暖潜能值和低或零臭氧损耗潜势衡量的低环境影响。

发明内容

[0005] 本发明涉及化合物 E-1,1,1,4,4,5,5,5- 八氟 -2- 戊烯 (即 E-HFO-1438mzz) 自身或与一种或多种本文详述的其它化合物的组合。

[0006] 根据本发明,提供用于将来自热源的热量转换成机械能的方法。所述方法包括使用由热源提供的热量,加热包含 E-1,1,1,4,4,5,5,5- 八氟 -2- 戊烯 (E-HFO-1438mzz) 和任选的 1,1,1,2,3- 五氟丙烷 (HFC-245eb) 的工作流体;并且使经加热的工作流体膨胀以降低工作流体的压力,并且随着工作流体的压力降低,产生机械能。

[0007] 根据本发明,提供功率循环设备,所述设备包含用于将热量转换成机械能的工作流体。所述设备包含含有 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 的工作流体。

[0008] 根据本发明,提供包含 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 的工作流体。所述工作流体 (i) 具有至少约 150 °C 的温度;(ii) 还包含 Z-1,1,1,4,4,5,5,5- 八氟 -2- 戊烯 (Z-HFO-1438mzz);或 (i) 和 (ii) 二者。

附图说明

[0009] 图 1 为根据本发明直接热交换的热源和有机朗肯循环系统的框图。

[0010] 图 2 为热源和有机朗肯循环系统的框图,根据本发明,所述有机朗肯系统使用二次回路构型以对换热器提供来自热源的热量用于转换成机械能。

具体实施方式

[0011] 在提出下述实施例详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0012] 全球变暖潜能值 (GWP) 是由空气排放一千克具体温室气体与排放一千克二氧化碳相比而得的评估相对全球变暖影响的指数。计算不同时间范围的 GWP,显示指定气体的大气寿命效应。100 年时间范围的 GWP 是通常所参考的值。

[0013] 净循环功率输出是在膨胀器（例如，涡轮）处产生的机械功的比率减去由压缩机（例如，液体泵）消耗的机械功的比率。

[0014] 用于发电的体积容量是每单位体积工作流体的净循环功率输出（如在膨胀器出口处的条件下所测量的），所述工作流体通过功率循环（例如，有机朗肯循环）来循环。

[0015] 循环效率（也称为热效率）是净循环功率输出除以功率循环（例如，有机朗肯循环）的加热阶段期间工作流体接收热的速率。

[0016] 过冷为液体温度降至给定压力下液体的饱和点以下。饱和点是蒸气组合物被完全冷凝成液体时的温度（还被称为泡点）。但是在给定压力下，过冷持续将液体冷却成更低温度的液体。过冷量是冷却至饱和温度以下的量值（以度为单位）或液体组合物被冷却至其饱和温度以下的程度

[0017] 过热是定义加热蒸气组合物至高于其饱和蒸气温度程度大小的术语。饱和蒸气温度是如果冷却组合物，形成第一滴液体的温度，也称为“露点”。

[0018] 温度滑移（有时被简称为“滑移”）是除任何过冷或过热外，因制冷系统组件内的制冷剂而致的相变过程中起始温度与最终温度间的绝对差值。该术语可用于描述近共沸或非共沸组合物的冷凝或蒸发。平均滑移是指蒸发器中的滑移和在一组给定条件下操作的特定冷却器系统的冷凝器中滑移的平均值。

[0019] 共沸组合物是两种或更多种不同组分的混合物。当在给定压力下为液体形式时，所述混合物将在基本上恒定的温度下沸腾，所述温度可以高于或低于单独组分的沸腾温度，并且将提供基本上与经历沸腾的整个液体组合物相同的蒸气组成。（参见例如 M. F. Doherty 和 M. F. Malone 的“Conceptual Design of Distillation Systems”，McGraw-Hill (New York), 2001, 185-186, 351-359）。

[0020] 因此，共沸组合物的基本特征是：在给定压力下，液体组合物的沸点是固定的，并且沸腾组合物上方的蒸气组成基本上就是整个沸腾液体组合物的组成（即，未发生液体组合物组分的分馏）。本领域还认识到，当共沸组合物在不同压力下经历沸腾时，共沸组合物中每种组分的沸点和重量百分比均可变化。因此，特征在于在特定压力下具有固定的沸点的共沸组合物可从以下几方面进行定义：存在于组分之间的独特关系、或所述组分的组成范围、或所述组合物中每种组分的精确重量百分比。

[0021] 对于本发明的目的而言，类共沸组合物是指作用基本上类似共沸组合物的组合物（即沸腾或蒸发时具有恒沸特性或无分馏趋势）。因此，在沸腾或蒸发期间，如果蒸气和液体组合物发生一些变化，则也仅发生最小程度或可忽略程度的变化。这与非类共沸组合物形成对比，在所述非类共沸组合物中，蒸气和液体组合物在沸腾或蒸发期间发生显著程度的变化。

[0022] 如本文所用，术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其他变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如，包含一系列元素的组合物、步骤、方法、制品或设备不必仅限于那些元素，而可以括其它未明确列出的元素，或此类组合物、步骤、方法、制品或设备固有的元素。此外，除非有相反的明确说明，“或”是指包含性的“或”，而不是指排他性的“或”。例如，以下中任一者均满足条件 A 或 B：A 是真的（或存在的）且 B 是假的（或不存在的）、A 是假的（或不存在的）且 B 是真的（或存在的）、以及 A 和 B 都是真的（或存在的）。

[0023] 连接短语“由... 组成”不包括任何没有指定的元素、步骤或成分。如果是在权利

要求中,则此类词限制权利要求,以不包含除了通常与之伴随的杂质以外不是所述那些的物质。当短语“由...组成”出现在权利要求正文的条款中,而不是紧接在前序之后时,该短语只限定在该条款中列出的要素;其它元素没有被排除在作为整体的权利要求之外。

[0024] 连接短语“基本上由...组成”用于限定组合物、方法或设备除了照字面所公开的那些以外,还包括物质、步骤、部件、组分或元素,前提条件是这些另外包括的物质、步骤、部件、组分或元素确实在很大程度上影响了受权利要求书保护的本发明的一个或多个基本特征和新颖特征。术语“基本上由...组成”居于“包含”和“由...组成”之间。

[0025] 当申请人已经用开放式术语如“包含”定义了本发明或其一部分,则应易于理解(除非另外指明),说明书应被解释为,还使用术语“基本上由...组成”或“由...组成”描述本发明。

[0026] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅是为了方便并且对本发明的范围给出一般含义。该描述应理解为包括一个或至少一个,并且除非明显地另有所指,单数也包括复数。

[0027] 除非另外定义,本文所用的所有技术和科学术语具有的意义与本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的一样。尽管与本文所述的那些方法和材料的类似者或等同者均可用于本发明实施例的实践或检验,但合适的方法和材料是如下文所述的那些。除非引用具体段落,本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其它参考文献全文均以引用方式并入本文。如发生矛盾,以本说明书及其包括的定义为准。此外,材料、方法和例子仅是例证性的,并且不旨在进行限制。

[0028] E-1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-戊烯还称为E-HF0-1438mzz,可由本领域已知的方法制得,如PCT专利公开W02009/079525中所述,在脱卤催化剂存在下使 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (CFC-41-10mca)与氢气反应生成 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}=\text{CFCF}_3$ (CFC-1419myx);在脱卤催化剂存在下使CFC-1419myx与氢气反应生成 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ (八氟-2-戊炔);并且在压力容器,使八氟-2-戊炔与氢化催化剂反应生成 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-戊烯)。

[0029] HFC-245eb或1,1,1,2,3-五氟丙烷($\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$)可通过1,1,1,2,3-五氟-2,3,3-三氯丙烷($\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ 或CFC-215bb)在碳载钨催化剂之上的氢化来制备,如美国专利公开2009-0264690A1中所公开的,其全文并入本文中,或通过1,2,3,3,3-五氟丙烯($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ 或HF0-1225ye)的氢化来制备,如美国专利5,396,000中所公开的,其以引用方式并入本文。

[0030] 功率循环方法

[0031] 亚临界有机朗肯循环(ORC)定义成如下朗肯循环,其中用于所述循环的有机工作流体在低于有机工作流体的临界压力的压力下接收热量,并且所述工作流体在整个循环中保持低于其临界压力。

[0032] 跨临界ORC定义成如下朗肯循环,其中用于所述循环的有机工作流体在高于有机工作流体的临界压力的压力下接收热量。在跨临界循环中,工作流体在整个循环中不处于高于其临界压力的压力下。

[0033] 超临界功率循环定义成如下功率循环,其在高于用于所述循环的有机工作流体的临界压力的压力下操作,并涉及以下步骤:压缩;加热;膨胀;冷却。

[0034] 根据本发明,提供用于将来自热源的热量转换成机械能的方法。所述方法包括使用由热源提供的热量加热工作流体;并且使经加热的工作流体膨胀以降低工作流体的压力,并且随着工作流体的压力降低,产生机械能。所述方法的特征在于,使用包含 E-HF0-1438mzz 和任选的 1,1,1,2,3- 五氟丙烷 (HFC-245eb) 的工作流体。

[0035] 本发明的方法通常用于有机朗肯功率循环。与蒸气 (无机) 功率循环相比,在相对低温下获得的热量可用于通过使用包含 E-HF0-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 的工作流体的朗肯循环产生机械功率。在本发明的方法中,包含 E-HF0-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 的工作流体在加热之前被压缩。压缩可由泵提供,所述泵将工作流体泵至热传递单元 (例如,换热器或蒸发器),其中来自热源的热量可用于加热工作流体。然后使经加热的工作流体膨胀,降低其压力。在工作流体膨胀期间使用膨胀器产生机械能。膨胀器的例子包括涡轮式或动力式膨胀器,诸如涡轮机,以及容积式膨胀器,诸如螺杆式膨胀器、涡旋式膨胀器、和活塞式膨胀器。膨胀器的例子还包括旋叶式膨胀器 (Musthafah b. Mohd. Tahir, Noboru Yamada, 和 Tetsuya Hoshino, International Journal of Civil and Environmental Engineering 2:1 2010)。

[0036] 机械功率可直接使用 (例如用于驱动压缩机) 或通过使用电力发电机转换成电功率。在重新使用工作流体的功率循环中,冷却膨胀的工作流体。冷却可在工作流体冷却单元中实现 (例如,换热器或冷凝器)。然后可将经冷却的工作流体用于反复的循环 (即,压缩、加热、膨胀等)。用于压缩的相同的泵可用于传输来自冷却阶段的工作流体。

[0037] 在一个实施例中,将热量转换成机械能的方法使用包含 E-HF0-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 的工作流体。值得注意的是基本上由 E-HF0-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 组成的工作流体,其中 E-HF0-1438mzz 的量为至少约 1 重量%。还值得注意的是基本上由 E-HF0-1438mzz 组成的工作流体组合物。尤其值得注意的是基本上由 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 组成的工作流体。还尤其值得注意的是包含约 1 重量%至约 99 重量% E-HF0-1438mzz 和约 99 重量%至约 1 重量% HFC-245eb 的工作流体。

[0038] 在将热量转换成机械能的方法中,值得注意的是使用包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 的不可燃的工作流体。期望经由标准测试 ASTM681,包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 的某些组合物是不易燃的。尤其值得注意的是包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 35 重量% E-HF0-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 36 重量% E-HF0-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 37 重量% E-HF0-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 38 重量% E-HF0-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 39 重量% E-HF0-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 40 重量% E-HF0-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含约 35 至约 95 重量% E-HF0-1438mzz 和约 5 至约 65 重量% HFC-245eb 的组合物。还尤其值得注意的是包含约 5 至约 95 重量% E-HF0-1438mzz 和约 5 至约 95 重量% HFC-245eb 的共沸和类共沸组合物。还尤其值得注意的是包含约 5 至约 60 重量% E-HF0-1438mzz 和约 40 至约 95 重量% HFC-245eb 的共沸和类共沸组合物。还尤其值得注意的是包含约 35 至约 60 重量% E-HF0-1438mzz 和约 40 至约 65 重量% HFC-245eb 的共沸和类共沸组合物。

[0039] 将热量转换成机械能的方法中特别有用的是其中工作流体基本上由 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 组成的那些实施例。还特别有用的是其中工作流体是共沸或类共沸的那些实施例。

[0040] 将热量转换成机械能的方法中还特别有用的是其中工作流体具有低 GWP 的那些实施例。当 E-HFO-1438mzz 的量为至少 54 重量%时,用于制热方法中的组合物将具有小于 150 的 GWP。

[0041] 在一个实施例中,本发明涉及使用亚临界循环将来自热源的热量转换成机械能的方法。该方法包括如下步骤:

[0042] (a) 将液体工作流体压缩至低于其临界压力的压力;

[0043] (b) 使用由所述热源供应的热量加热来自 (a) 的压缩液体工作流体以形成蒸气工作流体;

[0044] (c) 使来自 (b) 的经加热的工作流体膨胀以降低所述工作流体的压力并产生机械能;

[0045] (d) 将来自 (c) 的膨胀的工作流体冷却以形成经冷却的液体工作流体;以及

[0046] (e) 使来自 (d) 的经冷却的液体工作流体循环至 (a) 以进行压缩。

[0047] 包括在级联系统中使用一个或多个内部换热器(例如,同流换热器),和/或使用多于一次循环在内的实施例旨在落入本发明的亚临界 ORC 功率循环的范围内。

[0048] 在一个实施例中,本发明涉及使用跨临界循环将来自热源的热量转换成机械能的方法。该方法包括如下步骤:

[0049] (a) 将液体工作流体压缩至高于所述工作流体的临界压力;

[0050] (b) 使用由所述热源供应的热量加热来自 (a) 的压缩的工作流体;

[0051] (c) 使来自 (b) 的热工作流体膨胀以使所述工作流体的压力降至低于其临界压力并产生机械能;

[0052] (d) 将来自 (c) 的膨胀的工作流体冷却以形成经冷却的液体工作流体;以及

[0053] (e) 使来自 (d) 的经冷却的液体工作流体循环至 (a) 以进行压缩。

[0054] 如上所述,在跨临界有机朗肯循环(ORC)系统的第一步骤中,将包含 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 的液相中的工作流体压缩至高于其临界压力。在第二步中,在流体进入膨胀器之前,使所述工作流体通过待加热至更高温度的换热器,其中所述换热器与所述热源热量互通。换热器借助于任何已知的热转移方式接收来自热源的热能。ORC 系统工作流体通过供热换热器循环,其中所述 ORC 系统工作流体获得热量。

[0055] 在下一步骤中,将经加热的工作流体的至少一部分从所述换热器中除去并被引导至膨胀器,其中膨胀过程导致工作流体的热能含量的至少一部分转换成机械轴能。根据期望的速度和所需的扭矩,轴能可通过采用带、滑轮、齿轮、传动装置或类似装置的常规构造被用来做任何机械功。在一个实施例中,轴还可连接至发电装置如感应发电机。产生的电可在本地使用或传输至输电网。使工作流体的压力降至低于所述工作流体的临界压力,从而产生气相工作流体。

[0056] 在下一步骤中,使工作流体从膨胀器通到冷凝器,其中使气相工作流体冷凝以产生液相工作流体。上述步骤形成环流系统并且可重复多次。

[0057] 包括在级联系统中使用一个或多个内部换热器(例如,同流换热器),和/或使用

多于一次循环在内的实施例旨在落入本发明跨临界 ORC 功率循环的范围内。

[0058] 另外,就跨临界有机朗肯循环而言,存在多种不同的操作模式。

[0059] 在一个操作模式中,在跨临界有机朗肯循环的第一步骤中,基本上等熵地将工作流体压缩至高于工作流体的临界压力。在下一步骤中,在恒压(等压)条件下将工作流体加热至高于其临界温度。在下一步骤中,在气相中维持工作流体的温度下使工作流体基本上等熵地膨胀。在膨胀结束时,工作流体是在低于其临界温度的温度下的过热蒸气。在该循环的最后步骤中,将工作流体冷却并冷凝同时将热量释放至冷却介质。在该步骤期间,工作流体冷凝成液体。在该冷却步骤结束时,工作流体可以过冷。

[0060] 在跨临界 ORC 循环的另一个操作模式中,在第一步骤中,基本上等熵地将工作流体压缩至高于所述工作流体的临界压力。在下一步骤中,然后在恒压条件下将工作流体加热至高于其临界温度,但是仅至以下程度:在下一步骤中,当使工作流体基本上等熵地膨胀,并且其温度下降时,工作流体足够接近饱和蒸气条件,使得工作流体的部分地冷凝或雾化可能发生。然而,在该步骤结束时,工作流体仍然是略过热的蒸气。在最后的步骤中,将工作流体冷却并冷凝同时将热量释放至冷却介质。在该步骤期间,工作流体冷凝成液体。在该冷却/冷凝步骤结束时,工作流体可以过冷。

[0061] 在跨临界 ORC 循环的另一个操作模式中,在第一步骤中,基本上等熵地将工作流体压缩至高于所述工作流体的临界压力。在下一步骤中,在恒压条件下将工作流体加热至低于或仅略高于其临界温度的温度。在这一阶段,工作流体温度是以下温度:当在下一步骤中使工作流体基本上等熵地膨胀时,工作流体被部分地冷凝。在最后的步骤中,将工作流体冷却并完全冷凝,并且将热量释放至冷却介质。在该步骤结束时,工作流体可以过冷。

[0062] 虽然上述跨临界 ORC 循环的实施例示出基本上等熵的膨胀和压缩,以及等压加热或冷却,但是其中不维持此类等熵或等压条件但是仍然完成循环的其它循环在本发明的范围内。

[0063] 在一个实施例中,本发明涉及使用超临界循环将来自热源的热量转换成机械能的方法。该方法包括如下步骤:

[0064] (a) 将工作流体从高于其临界压力的压力压缩至更高的压力;

[0065] (b) 使用由所述热源供应的热量加热来自(a)的压缩的工作流体;

[0066] (c) 使来自(b)的经加热的工作流体膨胀以使所述工作流体的压力降至高于其临界压力的压力并产生机械能;

[0067] (d) 将来自(c)的膨胀的工作流体冷却以形成高于其临界压力的经冷却的工作流体;以及

[0068] (e) 使来自(d)的经冷却的液体工作流体循环至(a)以进行压缩。

[0069] 包括在级联系统中使用一个或多个内部换热器(例如,同流换热器),和/或使用多于一次循环在内的实施例旨在落入本发明超临界 ORC 功率循环的范围内。

[0070] 通常,在亚临界有机朗肯循环操作的情况下,大部分供给工作流体的热量在工作流体的蒸发期间被供应。因此,在将热量从热源转移至工作流体期间,工作流体温度基本上恒定。相比之下,当将流体等压加热而不在高于其临界压力的压力下相变时,工作流体温度可变化。因此,当热源温度变化时,与亚临界热提取的情况相比,使用高于其临界压力的流体从热源中提取热使得热源温度和工作流体温度之间更好地匹配。因此,超临界循环或跨

临界循环中的热交换过程的效率常常高于亚临界循环的效率（参见 Chen 等人, Energy, 36, (2011) 549-555 以及其中的参考文献）。

[0071] E-HFO-1438mzz 的临界温度和压力分别为 149.81℃和 2.17MPa。HFC-245eb 的临界温度和压力分别为 165.6℃和 3.06MPa。使用 E-HFO-1438mzz 或与其与 HFC-245eb 的混合物作为工作流体能够使得朗肯循环以超临界循环或跨临界循环的形式接收来自温度高于其临界温度的热源的热量。较高温度的热源导致较高的循环能量效率和用于发电的体积容量（相对于较低温度的热源）。当使用高于其临界温度的工作流体接收热量时，将具有指定压力和出口温度（基本上等于膨胀器入口温度）的流体加热器而不是蒸发器（或锅炉）用于常规的亚临界朗肯循环。

[0072] 值得注意的是用于将来自热源的热量转换成机械能的方法，其中所述工作流体包含或基本上由 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 组成。

[0073] 值得注意的是用于将来自热源的热量转换成机械能的方法，其中所述工作流体包含或基本上由 E-HFO-1438mzz 组成。

[0074] 包含 GWP 小于 150 的 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 的混合物以及 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 的不可燃混合物工作流体适用于功率循环中。

[0075] 在上述方法的一个实施例中，将热量转换成机械能的效率（循环效率）为至少约 2%。在适当的实施例中，效率可选自以下：

[0076] 约 2、2.5、3、3.5、4、4.5、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、和约 25%。

[0077] 在另一个实施例中，效率选自具有以上述任何两个效率数为端点的范围（包括端值在内）。

[0078] 对于亚临界循环，使用来自热源的热量加热工作流体达到的温度通常在约 50℃至低于工作流体临界温度的范围内，优选约 80℃至低于工作流体临界温度的范围内，更优选约 125℃至低于工作流体临界温度的范围内。对于跨临界和超临界循环，使用来自热源的热量加热工作流体达到的温度通常在高于工作流体临界温度至约 400℃的范围内，优选高于工作流体临界温度至约 300℃的范围内，更优选高于工作流体临界温度至 250℃的范围内。

[0079] 在适当的实施例中，膨胀器入口处的操作温度可以为以下温度中任一并在由以下任何两个数所定义的范围（包括端值在内）：

[0080] 约 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、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、139、140、141、142、143、144、145、146、147、148、149、150、151、152、153、154、155、156、157、158、159、160、161、162、以及约 163、164、165、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、178、179、180、181、182、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、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、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、318、319、320、321、322、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、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℃。

[0081] 膨胀器中的工作流体的压力从膨胀器入口压力降至膨胀器出口压力。超临界循环的典型膨胀器入口压力在约 5MPa 至约 15MPa、优选约 5MPa 至约 10MPa、并且更优选约 5MPa 至约 8MPa 的范围内。用于超临界循环的典型的膨胀器出口压力在高于临界压力 1MPa 的范围内。

[0082] 跨临界循环的典型膨胀器入口压力在约临界压力至约 15MPa，优选约临界压力至约 10MPa，并且更优选约临界压力至约 5MPa 的范围内。跨临界循环的典型膨胀器出口压力在约 0.025MPa 至约 1.60MPa，更典型地约 0.05MPa 至约 1.10MPa，更典型地约 0.10MPa 至约 0.60MPa 的范围内。

[0083] 亚临界循环的典型膨胀器入口压力在低于临界压力约 0.25MPa 至约 0.1MPa，优选低于临界压力约 0.5MPa 至约 0.1MPa，并且更优选低于临界压力约 1MPa 至约 0.1MPa 的范围内。亚临界循环的典型膨胀器出口压力在约 0.025MPa 至约 1.60MPa，更典型地约 0.05MPa 至约 1.10MPa，更典型地约 0.10MPa 至约 0.60MPa 的范围内。

[0084] 当需要对于更高压力的设计时，功率循环设备的成本可能增加。因此，一般来说至少具有限制最高循环操作压力的初始成本优势。值得注意的是，其中最高操作压力（通常存在于工作流体加热器或蒸发器以及膨胀器入口中）不超过 2.2MPa 的循环。

[0085] 可将本发明的工作流体用于 ORC 系统中，以由从相对低温热源提取或接收的热量产生机械能，所述热源诸如低压蒸气、工业废热、太阳能、地热水、低压地热蒸气（一次或二次布置）、或利用燃料电池或原动机诸如涡轮机、微型涡轮机或内燃机的分布式发电设备。一种低压蒸气源可以是被称为二元地热朗肯循环的过程。大量低压蒸气可见于许多地方，诸如在化石燃料动力发电的发电厂中。

[0086] 值得注意的是包括以下的热源：从移动式内燃机（例如，卡车或铁路柴油发动机）的废气中回收的废热，来自固定式内燃机（例如固定式柴油机发电机）的废气的废热，来自燃料电池的废热，在组合的供暖、制冷和电力或区域供暖和制冷设备处获得的热量，来自生物燃料发动机的废热，来自天然气或甲烷气体燃烧器或燃烧甲烷的锅炉或甲烷燃料电池（例如分布式发电设施）的废热，所述甲烷燃料电池用来自包括沼气、垃圾填埋气和煤层气在内的各种来源的甲烷操作，来自纸/纸浆厂处树皮和木质素的燃烧的热，来自焚化炉的热，来自常规蒸气发电厂的低压蒸气的热（以驱动“触底”朗肯循环），以及地热。

[0087] 还值得注意的是包括以下的热源：包括抛物线型太阳能电池板阵列在内的太阳能电池板阵列的太阳能，来自聚光太阳能发电厂的太阳能，为冷却 PV 系统从而维持高 PV 系统

效率而从光伏 (PV) 太阳能系统中除去的热。

[0088] 还值得注意的是包括与选自下列的至少一个行业相关的至少一次操作的热源：炼油厂、石油化工厂、油管线和天然气管线、化学工业、商厦、旅馆、购物中心、超市、面包坊、食品加工工业、饭店、漆料固化烘箱、家具制作、塑料成型机、水泥窑、木材干燥窑、煅烧操作、钢铁工业、玻璃工业、铸造厂、熔炼、空调、制冷和中央供暖。

[0089] 在本发明朗肯循环的一个实施例中，将地热供应给在地上（例如，二元循环地热发电厂）循环的工作流体。在本发明朗肯循环的另一个实施例中，工作流体既用作朗肯循环工作流体又用作在地下深井中循环的地热载体，其中流体主要或唯一地由温度引导的流体密度变化驱动，这称为“热虹吸效应”（例如，参见 Davis, A. P. 和 E. E. Michaelides : “Geothermal power production from abandoned oil wells”, Energy, 34(2009)866-872 ; Matthews, H. B. , 美国专利 4, 142, 108-1979 年 2 月 27 日）。

[0090] 在其它实施例中，本发明还使用其它类型的 ORC 系统，例如采用微型涡轮机或小型容积式膨胀器（例如，Tahir, Yamada 和 Hoshino : “Efficiency of compact organic Rankine cycle system with rotary-vane-type expander fbr low-temperature waste heat recovery” Int’ l. J. of Civil and Environ. Eng 2:1 2010）的微型（例如 1-500kw, 优选地 5-250kw）朗肯循环系统，组合的多级的级联朗肯循环，以及具有同流换热器的朗肯循环系统，以从离开膨胀器的蒸气中回收热。

[0091] 热量的其它来源与包括选自下列的至少一个行业相关联的至少一次操作：炼油厂、石油化工厂、油管线和天然气管线、化学工业、商厦、旅馆、购物中心、超市、面包坊、食品加工工业、饭店、漆料固化烘箱、家具制作、塑料成型机、水泥窑、木材干燥窑、煅烧操作、钢铁工业、玻璃工业、铸造厂、熔炼、空调、制冷和中央供暖。

[0092] 功率循环设备

[0093] 根据本发明，提供将热量转换成机械能的功率循环设备。所述设备包含含有 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 的工作流体。通常，本发明的设备包括可加热工作流体的热交换单元，以及可通过降低经加热的工作流体的压力使其膨胀而产生机械能的膨胀器。膨胀器包括涡轮式或动力式膨胀器，诸如涡轮机，以及容积式膨胀器，诸如螺杆式膨胀器、涡旋式膨胀器、活塞式膨胀器和旋叶式膨胀器。机械功率可直接使用（例如用于驱动压缩机）或通过使用电力发电机转换成电功率。通常，设备还包括用于冷却膨胀的工作流体的工作流体冷却单元（例如，冷凝器或换热器）和压缩经冷却的工作流体的压缩机。

[0094] 在一个实施例中，本发明的功率循环设备包括 (a) 热交换单元；(b) 与所述热交换单元流体连通的膨胀器；(c) 与所述膨胀器流体连通的工作流体冷却单元；和 (d) 与工作流体冷却器流体连通的压缩机；其中所述压缩机进一步与所述热交换单元流体连通，使得所述工作流体随后以重复循环的方式重复流动通过组件 (a)、(b)、(c) 和 (d)；其中所述工作流体包含 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb。

[0095] 在一个实施例中，所述功率循环设备使用包含 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 的工作流体。值得注意的是基本上由 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 组成的工作流体，其中 E-HFO-1438mzz 的量为至少约 1 重量%。还值得注意的是基本上由 E-HFO-1438mzz 组成的工作流体组合物。尤其值得注意的是基本上由 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 组成的工作流体。还尤其值得注意的是包含约 1 重量%至约 99 重量%

E-HF0-1438mzz 和约 99 重量%至约 1 重量% HFC-245eb 的工作流体。

[0096] 功率循环设备中值得注意的是使用不可燃的包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 的组合物。经由标准测试 ASTM681, 包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 的某些组合物是不可燃的。尤其值得注意的是包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 35 重量% E-HF0-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 36 重量% E-HF0-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 37 重量% E-HF0-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 38 重量% E-HF0-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 39 重量% E-HF0-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 40 重量% E-HF0-1438mzz 的组合物。

[0097] 功率循环设备中尤其值得注意的是使用包含约 35 至约 95 重量% E-HF0-1438mzz 和约 5 至约 65 重量% HFC-245eb 的组合物。功率循环设备中还尤其值得注意的是使用包含约 5 至约 95 重量% E-HF0-1438mzz 和约 5 至约 95 重量% HFC-245eb 的共沸和类共沸组合物。功率循环设备中还尤其值得注意的是使用包含约 5 至约 60 重量% E-HF0-1438mzz 和约 40 至约 95 重量% HFC-245eb 的共沸和类共沸组合物。功率循环设备中还尤其值得注意的是使用包含约 35 至约 60 重量% E-HF0-1438mzz 和约 40 至约 65 重量% HFC-245eb 的共沸和类共沸组合物。

[0098] 功率循环设备中特别有用的是其中工作流体基本上由 E-HF0-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 组成的那些实施例。还特别有用的是其中制冷剂是共沸或类共沸的那些实施例。

[0099] 功率循环设备中还特别有用的是其中工作流体具有低 GWP 的那些实施例。当 E-HF0-1438mzz 的量为至少 54 重量%时, 用于制热方法中的组合物将具有小于 150 的 GWP。

[0100] 图 1 示出使用来自热源的热量的 ORC 系统的一个实施例的示意图。供热换热器 40 将由热源 46 提供的热量转移至以液相进入供热换热器 40 的工作流体。供热换热器 40 与热源热量互通(连通可通过直接接触或另一种方式进行)。换言之, 供热换热器 40 借助于任何已知的热转移方式而接收来自热源 46 的热能。ORC 系统工作流体通过供热换热器 40 循环, 其中所述 ORC 系统工作流体获得热量。液体工作流体的至少一部分在供热换热器 40(在一些情况下为蒸发器)中转换成蒸气。

[0101] 现在, 以蒸气形式的工作流体被引导至膨胀器 32, 其中膨胀过程导致由热源提供的热能的至少一部分转换成机械轴能。根据期望的速度和所需的扭矩, 轴功率可通过采用带、滑轮、齿轮、传动装置或类似装置的常规构造被用于做任何机械功。在一个实施例中, 轴还可连接至发电装置 30 如感应发电机。产生的电力可局部使用或传送至电网。

[0102] 离开膨胀器 32 的仍然以蒸气形式的工作流体继续到冷凝器 34, 其中足够的散热造成流体冷凝成液体。

[0103] 还期望具有位于冷凝器 34 和泵 38 之间的液体缓冲罐 36, 以确保总是对泵吸入口供入足够的液体形式的工作流体。液体形式的工作流体流至泵 38, 所述泵升高流体压力使得能够将其引回供热换热器 40 中, 从而完成朗肯循环回路。

[0104] 在可供选择的实施例中, 还可使用在热源和 ORC 系统之间操作的二次热交换回路。在图 2 中, 示出了有机朗肯循环系统, 具体地讲使用二次热交换回路的系统。主要的有

机朗肯循环如上文图 1 所述进行操作。二次热交换回路如下示于图 2 中：使用热传递介质（即，二次热交换回路流体）将来自热源 46' 的热量传输至供热换热器 40'。热传递介质从供热换热器 40' 流动到将热传递介质泵回到热源 46' 的泵 42'。该布置常常提供从热源中除去热量并将其递送至 ORC 系统的另一种方式。该布置通过促进各种流体的显热传递而提供灵活性。

[0105] 事实上，本发明的工作流体可用作二次热交换回路流体，前体条件是在回路中的流体温度下，回路中的压力维持在处于或高于流体饱和压力。作为另外一种选择，本发明的工作流体可用作二次热交换回路流体或热载体流体，以如下操作模式从热源提取热，其中允许工作流体在热交换过程中蒸发，从而产生足以维持流体流动的大流体密度差（热虹吸效应）。另外，高沸点流体诸如二醇类、盐水、有机硅或其它基本上非挥发性流体可用于所述二次回路布置中的显热传递。二次热交换回路可更早地利用热源或 ORC 系统，因为两个系统可更容易分离或分开。与具有换热器（其中高质量流 / 低热通量部分之后为高热通量 / 低质量流部分）的情况相比，该方法可简化换热器设计。

[0106] 有机化合物常常具有高于热分解将出现的温度上限。热分解的开始涉及化学物质的具体结构，并由此因化合物不同而不同。为了使用与工作流体直接热交换而访问高温源，可采用如上所述对于热通量和质量流的设计考虑以有利于热交换，同时将工作流体维持在其热分解开始的温度下。在这种情况下，直接热交换通常需要附加的工程机械结构，这增加了成本。在这种情况下，二次回路设计可有利于通过控制温度同时规避直接热交换情况所枚举的关注点来访问高温热源。

[0107] 用于二次热交换回路实施例的其它 ORC 系统组件基本上与图 1 所述的相同。液体泵 42 通过二次回路使二次流体（即，热传递介质）循环，使得其进入热源 46 中的部分回路，在此所述二次流体获得热。然后，流体通过换热器 40，其中的二次流体释放热量到 ORC 工作流体。

[0108] 在上述方法的一个实施例中，蒸发器温度（由工作流体提取热的温度）小于工作流体的临界温度。包括其中操作温度为以下温度中的任一个并在由以下任何两个数所定义的范围内的（包括端值在内）的实施例：

[0109] 约 40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、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、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、139、140、141、142、143、144、145、146、147、148、149、150、151、152、153、154、155、156、157、158、159、160、161、162、163、164、和约 165°C。

[0110] 在上文方法的一个实施例中，蒸发器操作压力小于约 2.17MPa[该限制应为多少？对于 245eb 和任选的 1336mzz，为 3.06]。包括其中操作压力为以下压力中的任一个并在由以下任何两个数所定义的范围内的（包括端值在内）的实施例：

[0111] 约 0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95、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、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、2.50、2.55、2.60、2.65、2.70、2.75、2.80、2.85、2.90、2.95、3.00、3.05 和约 3.06MPa。

[0112] 使用低成本设备组件显著扩展了有机朗肯循环的实际可行性(参见 Joost J. Brasz、Bruce P. Biederman 和 Gwen Holdmann:“Power Production from a Moderate-Temperature Geothermal Resource”, GRC Annual Meeting, 9 月 25-28 日, 2005 年; Reno, NV, USA)。例如, 将最高蒸发压力限制成约 2.2MPa 将允许该类型的低成本设备组件广泛用于 HVAC 工业中。

[0113] 尤其值得注意的是包含工作流体的功率循环设备, 所述工作流体包含或基本上由 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 组成。

[0114] 还尤其值得注意的是包含工作流体的功率循环设备, 所述工作流体包含或基本上由 E-HFO-1438mzz 组成。

[0115] 还尤其值得注意的是包含工作流体的功率循环设备, 所述工作流体包含或基本上由 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 组成。

[0116] 尤其可用的是包含 GWP 小于 150 的 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 的混合物以及 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 的不可燃混合物工作流体, 所述工作流体适用于功率循环设备中。

[0117] 所述设备可包括分子筛以有助于除去水分。干燥剂可由活性氧化铝、硅胶或基于沸石的分子筛组成。在一些实施例中, 最常用的分子筛具有约 3 埃、4 埃或 5 埃的孔尺寸。代表性的分子筛包括 MOLSIV XH-7、XH-6、XH-9 和 XH-11 (UOP LLC, Des Plaines, IL)。

[0118] 功率循环组合物

[0119] 尤其可用于包括有机朗肯循环在内的功率循环的包含 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 的组合物是共沸或类共沸的。

[0120] 在 2011 年 2 月 4 日提交的美国临时专利申请序列号 61/439,389 (现公布为 PCT 国际专利申请公开 W02012/106656, 于 2012 年 8 月 9 日公布) 中已发现, E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 形成共沸和类共沸组合物。

[0121] 共沸组合物在功率循环设备的换热器例如蒸发器和冷凝器中将具有零滑移。

[0122] 根据本发明, 提供包含 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 的工作流体。所述工作流体 (i) 具有至少约 150°C 的温度; (ii) 还包含 Z-HFO-1438mzz; 或 (i) 和 (ii) 二者。包括包含 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 的工作流体, 所述工作流体具有约 150°C 至约 400°C 范围内的温度。

[0123] 还包括包含 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 的工作流体, 所述工作流体具有约 150°C 至约 300°C 范围内的温度。以及包含 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 的工作流体, 所述工作流体具有约 175°C 至约 250°C 范围内的温度。在一些实施例中, 所述工作流体为在该温度范围内具有约 2.2MPa 至约 15MPa 范围内压力的工作流体。这些工作流体可如上所述用于产生机械能。值得注意的是在这些温度和压力范围内基本上由 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 组成的工作流体。尤其值得注意的是在工作流体的临界压力以上基本上由 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 组成的工作流体。这些可用于在上述超临界功率循环和跨临界功率循环中产生功率。

[0124] 根据本发明, 提供了包含 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 并且还包含

Z-HFO-1438mzz 的工作流体。值得注意的是其中所述 Z-HFO-1438mzz 的量为大于零（例如 10ppm 或更大）至约 8 重量%的组合物。

[0125] 值得注意的是包含 Z-HFO-1438mzz（例如 10ppm 至 8 重量% Z-HFO-1438mzz）的工作流体。

[0126] 还值得注意的是其中工作流体具有小于 150GWP 的实施例。

[0127] 基于对类似分子测定的 GWP 值，估计 Z-HFO-1438mzz 的 GWP 为 32。HFC-245eb 的 GWP 已确定为 286（参见 Rajakumar, B., R. W. Portmann 等人的“Rate Coefficients for the Reactions of OH with $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (HFC-263fb), $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb), and $\text{CHF}_2\text{CHFCHF}_2$ (HFC-245ea) between 238 and 375 K.”, The Journal of Physical Chemistry A, 110(21):6724-6731, (2006)）。

[0128] 因此，值得注意的是基本上由至少约 54 重量% E-HFO-1438mzz 和不超过 46 重量% HFC-245eb 组成的、预计具有小于 150 的 GWP 的组合物。

[0129] 值得注意的是在功率循环中用作工作流体的包含 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 的不可燃的组合物。期望经由标准测试 ASTM681，包含 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 的某些组合物是不可燃的。尤其值得注意的是包含 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 35 重量% E-HFO-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 36 重量% E-HFO-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 37 重量% E-HFO-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 38 重量% E-HFO-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 39 重量% E-HFO-1438mzz 的组合物。还尤其值得注意的是包含 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 并且具有至少 40 重量% E-HFO-1438mzz 的组合物。

[0130] 尤其值得注意的功率循环中用作工作流体的是其中工作流体基本上由 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 组成的那些实施例。还特别有用的是其中制冷剂是共沸或类共沸的那些实施例。

[0131] 还尤其值得注意的功率循环中用作工作流体的是其中工作流体具有低 GWP 的那些实施例。当 E-HFO-1438mzz 的量为至少 54 重量%时，用于制热方法中的组合物将具有小于 150 的 GWP。

[0132] 另外，不可燃的工作流体可适于作为将来自热源的热量转换成机械能的方法中的工作流体。

[0133] 提供组合物以用于将热量转换成机械能的朗肯循环。所述组合物包含如上所述的含有 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb 的工作流体。尤其在如上所述的跨临界或超临界朗肯循环内产生功率时，所述组合物可处于约 150℃至约 400℃范围内的温度下。

[0134] 任何组合物还可包含至少一种适于在至少约 50℃温度下使用的润滑剂。值得注意的是包含至少一种适于在约 150℃至约 400℃范围内的温度下使用的润滑剂的组合物。包括包含至少一种适于在约 150℃至约 300℃范围内的温度下使用的润滑剂的组合物。以及包含至少一种适于在约 175℃至约 250℃范围内的温度下使用的润滑剂的组合物。尤其值得注意的是上述包含润滑剂的组合物，其中工作流体基本上由 E-HFO-1438mzz 组成。本发明的组合物还可包括其他组分，诸如稳定剂、增容剂和示踪剂。

[0135] 实例

[0136] 本文所描述的概念将在下列实例中进一步描述,所述实例不限制权利要求中描述的本发明的范围。

[0137] 实例 1

[0138] 用纯 E-HFO-1438mzz 作为工作流体操作,通过亚临界朗肯循环由热量产生功率

[0139] 使用 E-HFO-1438mzz 作为工作流体,较低温度下可获得的热量可用于通过朗肯循环产生机械功率。机械功率可直接使用(例如用于驱动压缩机)或通过使用电力发电机转换成电功率。表 1 总结了在以下条件下使用 E-HFO-1438mzz 作为工作流体将供向 130℃下运作的蒸发器的可得的热量转换的朗肯循环的预计性能:

[0140] 蒸发器温度 = 130℃

[0141] 冷凝器温度 = 40.0℃

[0142] 泵效率 = 0.85

[0143] 膨胀器效率 = 0.85

[0144] 过热 = 0.0℃

[0145] 过冷 = 0.0℃

[0146] 表 1

[0147]

蒸发器压力	1,546kPa
冷凝器压力	150kPa
热效率	0.124
用于发电的体积容量	257kJ/m ³

[0148] E-HFO-1438mzz 能够提供良好性能,同时提供不可燃性和有吸引力的环境性能(即无 ODP 和低 GWP)。

[0149] 实例 2

[0150] 用纯 E-HFO-1438mzz 作为工作流体操作,通过跨临界朗肯循环由热量产生功率

[0151] 使用 E-HFO-1438mzz 可使朗肯循环能够在超临界循环或跨临界循环中使用 E-HFO-1438mzz 作为工作流体,从温度高于约 150℃的热源收集热量。较高温度的热源导致较高的循环能量效率和用于发电的体积容量(相对于较低温度的热源)。当使用高于其临界温度的工作流体进行热量收集时,将具有指定压力和出口温度(基本上等于膨胀器入口温度)的流体加热器而不是蒸发器(或锅炉)用于常规的亚临界朗肯循环。

[0152] 表 2 示出朗肯循环性能,首先在 3MPa 下将 E-HFO-1438mzz 加热至 180℃,然后在 $T_{\text{cond}} = 40^\circ\text{C}$ 下使经加热的 E-HFO-1438mzz 膨胀至冷凝器操作压力。

[0153] 超临界流体加热器压力 = 3MPa

[0154] 蒸发器温度 = 130℃

[0155] 冷凝器温度 = 40.0℃

[0156] 泵效率 = 0.85

[0157] 膨胀器效率 = 0.85

[0158] 过热 = 0.0°C

[0159] 过冷 = 0.0°C

[0160] 表 2

[0161]

循环效率	0.139
用于发电的体积容量	313kJ/m ³

[0162] 实例 3

[0163] 用 E-HFO-1438mzz/HFC-245eb(35/65 重量%) 共混物作为工作流体,通过朗肯循环产生功率

[0164] 表 3 总结了与 HFC-245fa 相比,在以下条件下使用 E-HFO-1438mzz/HEC-245eb(35/65 重量%) 共混物(共混物 B)作为工作流体将供向 135°C 下运作的蒸发器的可得的热量转换的朗肯循环的预计性能:

[0165] 蒸发器温度 = 135°C

[0166] 冷凝器温度 = 40.0°C

[0167] 泵效率 = 0.70

[0168] 膨胀器效率 = 0.80

[0169] 过热(蒸发) = 0.0°C

[0170] 过冷(冷凝) = 0.0°C

[0171] 表 3

[0172]

	共混物 B	HFC-245fa
GWP	197	1030
蒸发器压力 (kPa)	2,163	2,576
冷凝器压力 (kPa)	199	250
热效率	0.130	0.130
产生功率的体积容量 (kJ/m ³)	327	395

[0173] 表 3 示出,E-HFO-1438mzz/HFC-245eb(35/65 重量%) 共混物(共混物 B)能够使朗肯循环具有与 HFC-245fa 相当的性能。E-HFO-1438mzz/HFC-245eb(35/65 重量%) 共混物将具有显著低于 HFC-245fa 的 GWP 的 GWP 并且非常可能是不可燃的。E-HFO-1438mzz/HFC-245eb(35/65 重量%) 共混物不需要蒸发器过热以确保干燥膨胀。

[0174] 所选择的实施例

[0175] 实施例 A1:用于将来自热源的热量转换成机械能的方法,所述方法包括使用由热源供应的热量加热包含 E-1,1,1,4,4,5,5- 八氟 -2- 戊烯 (E-HFO-1438mzz) 和任选的 1,1,1,2,3- 五氟丙烷 (HFC-245eb) 的工作流体;并且使经加热的工作流体膨胀以降低工作流

体的压力,并且随着工作流体的压力降低,产生机械能。

[0176] 实施例 A2:实施例 A1 的方法,其中所述工作流体在加热前被压缩;并且将膨胀的工作流体冷却并且压缩以反复循环。

[0177] 实施例 A3:实施例 A1-A2 中任一项的方法,其中所述工作流体是基本上由 E-HFO-1438mzz 和 HFC-245eb 组成的不可燃的组合物。

[0178] 实施例 A4:实施例 A1-A3 中任一项的方法,其中使用亚临界循环将来自热源的热量转换成机械能,所述方法包括:

[0179] (a) 将液体工作流体压缩至低于其临界压力的压力;

[0180] (b) 使用由所述热源供应的热量加热来自 (a) 的压缩的液体工作流体以形成蒸气工作流体;

[0181] (c) 使来自 (b) 的经加热的工作流体膨胀以降低所述工作流体的压力并产生机械能;

[0182] (d) 将来自 (c) 的膨胀的工作流体冷却以形成经冷却的液体工作流体;以及

[0183] (e) 使来自 (d) 的经冷却的液体工作流体循环至 (a) 以进行压缩。

[0184] 实施例 A5:实施例 A1-A3 中任一项的方法,其中使用跨临界循环将来自热源的热量转换成机械能,所述方法包括:

[0185] (a) 将液体工作流体压缩至高于所述工作流体的临界压力;

[0186] (b) 使用由所述热源供应的热量加热来自 (a) 的压缩的工作流体;

[0187] (c) 使来自 (b) 的经加热的工作流体膨胀以使所述工作流体的压力降至低于其临界压力并产生机械能;

[0188] (d) 将来自 (c) 的膨胀的工作流体冷却以形成经冷却的液体工作流体;以及

[0189] (e) 使来自 (d) 的经冷却的液体工作流体循环至 (a) 以进行压缩。

[0190] 实施例 A6:实施例 A1-A3 中任一项的方法,其中使用超临界循环将来自热源的热量转换成机械能,所述方法包括:

[0191] (a) 将工作流体从高于其临界压力的压力压缩至更高的压力;

[0192] (b) 使用由所述热源供应的热量加热来自 (a) 的压缩的工作流体;

[0193] (c) 使来自 (b) 的经加热的工作流体膨胀以使所述工作流体的压力降至高于其临界压力的压力并产生机械能;

[0194] (d) 将来自 (c) 的膨胀的工作流体冷却以形成高于其临界压力的经冷却的工作流体;以及

[0195] (e) 使来自 (d) 的经冷却的液体工作流体循环至 (a) 以进行压缩。

[0196] 实施例 A7:实施例 A1-A6 中任一项的方法,其中所述工作流体包含 5 至 95 重量%的 E-HFO-1438mzz 和 5 至 95 重量%的 HFC-245eb。

[0197] 实施例 B1:包含工作流体的功率循环设备,所述工作流体包含 E-HFO-1438mzz 和任选的 HFC-245eb。

[0198] 实施例 B2:实施例 B1 的功率循环设备,所述设备包括 (a) 热交换单元;(b) 与所述热交换单元流体连通的膨胀器;(c) 与所述膨胀器流体连通的工作流体冷却单元;和 (d) 与工作流体冷却器流体连通的压缩机;其中所述压缩机进一步与所述热交换单元流体连通,使得所述工作流体随后以重复循环的方式重复流动通过组件 (a)、(b)、(c) 和 (d)。

[0199] 实施例 B3: 实施例 B1-B2 中任一项的功率循环设备, 其中所述工作流体包含 5 至 95 重量%的 E-HF0-1438mzz 和 5 至 95 重量%的 HFC-245eb。

[0200] 实施例 C1: 包含 E-HF0-1438mzz 和 HFC-245eb 的工作流体, 所述工作流体 (i) 具有至少约 150℃ 的温度; (ii) 还包含 Z-HF0-1438mzz; 或 (i) 和 (ii) 二者。

[0201] 实施例 C2: 实施例 C1 的工作流体, 所述工作流体具有约 150℃ 至约 400℃ 范围内的温度和约 2.2MPa 至约 15MPa 范围内的压力。

[0202] 实施例 C3: 实施例 C1-C2 中任一项的工作流体, 所述工作流体基本上由高于其临界温度和压力的 E-HF0-1438mzz 组成。

[0203] 实施例 C4: 实施例 C1-C3 中任一项的工作流体, 所述工作流体包含 Z-HF0-1438mzz。

[0204] 实施例 C5: 适用于有机朗肯设备中 (organic Rankine apparatus) 的组合物, 所述组合物包含实施例 C1-C4 中任一项的工作流体, 和至少一种选自稳定剂、增容剂和示踪剂的其它组分。

[0205] 实施例 C6: 适用于有机朗肯设备中的组合物, 所述组合物包含实施例 C1-C5 中任一项的工作流体和润滑剂。

[0206] 实施例 C7: 实施例 C1-C3 中任一项的组合物, 其中所述组合物中的工作流体组分基本上由 E-HF0-1438mzz 组成。

[0207] 实施例 C8: 实施例 C1-C7 中任一项的组合物, 其中所述组合物具有约 150℃ 至约 400℃ 范围内的温度, 并且所述润滑剂在所述温度下是适用的。

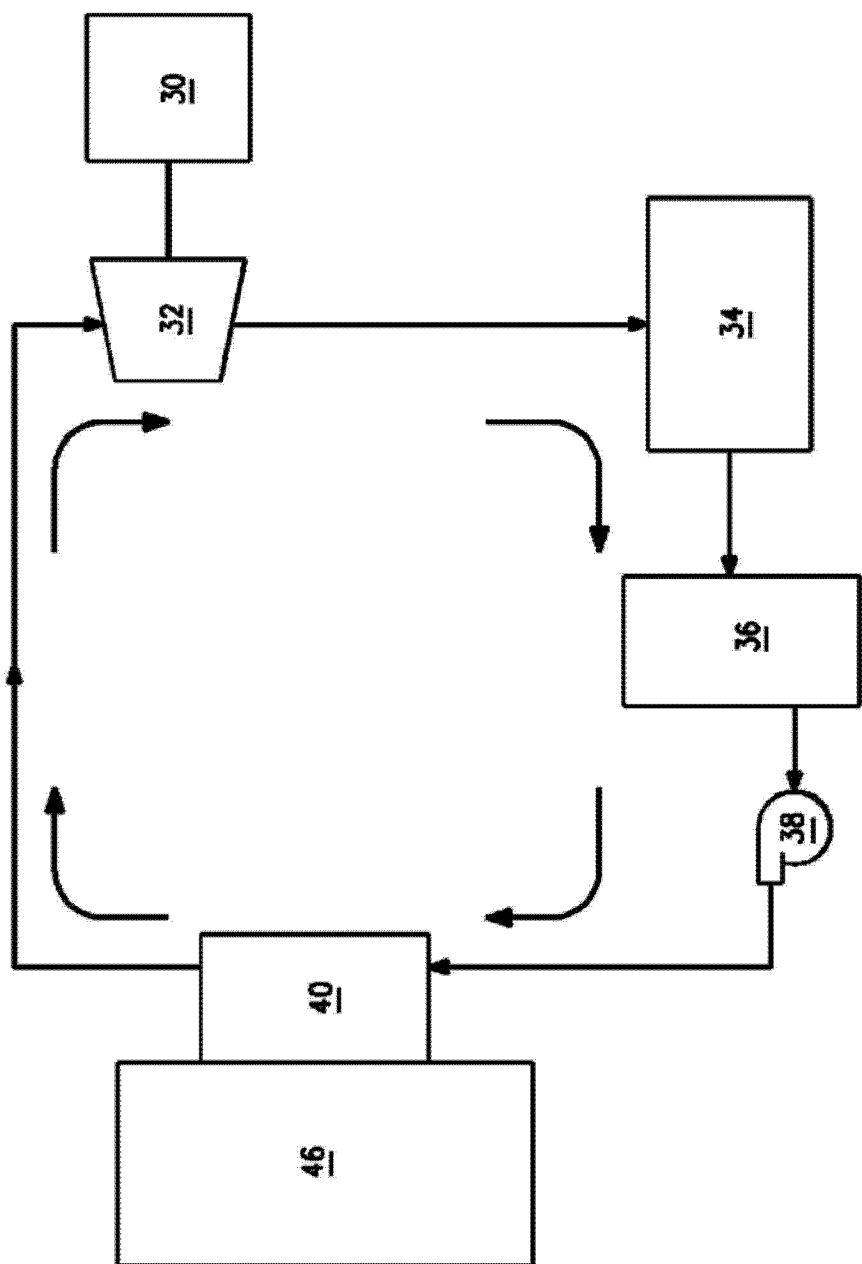


图 1

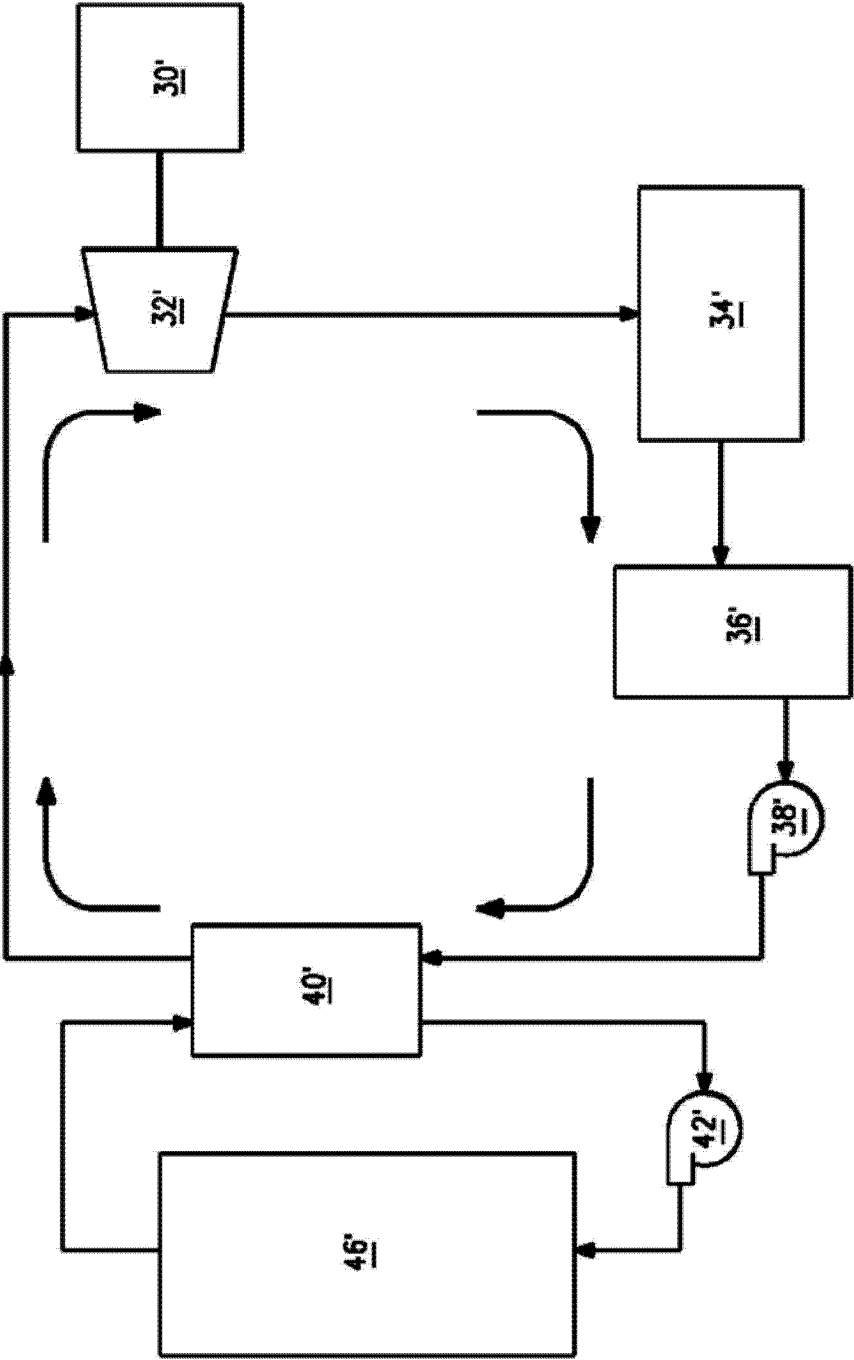


图 2