

原创研究型文章

基于量子化学的有机朗肯循环工质筛选策略研究

王义, 杨嘉雯, 夏力, 孙晓岩, 项曙光, 王丽丽*

化工学院, 青岛科技大学, 青岛市 266044, 山东省, 中国

* 通讯作者: 王丽丽, liliw@qust.edu.cn

引用格式

王义, 杨嘉雯, 夏力, 等. 基于量子化学的有机朗肯循环工质筛选策略研究. 清洁能源科学与技术. 2024; 2(2): 106.
<https://doi.org/10.18686/cncest.v2i2.106>
Wang Y, Yang J, Xia L, et al. Research on screening strategy of Organic Rankine Cycle working fluids based on quantum chemistry (Chinese). Journal of Clean Energy Science and Technology. 2024; 2(2): 106.
<https://doi.org/10.18686/cncest.v2i2.106>

文章信息

收稿日期: 2024-01-05
录用日期: 2024-04-06
发表日期: 2024-05-14

版权信息



版权 © 2024 作者。

《清洁能源科学与技术》由 Universe Scientific Publishing 出版。本作品采用知识共享署名 (CC BY) 许可协议进行许可。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

English edition of this article is available online at <https://cae.usp-pl.com/index.php/cest/article/view/169>

摘要: 工质筛选是研究有机朗肯循环发电系统的关键内容之一。由于工质的种类多、组分结构复杂, 增大了工质筛选难度。本文从工质热力学物性角度入手, 开展工质筛选策略研究, 提出以对比理想气体热容判定因子为依据, 定量判断工质的干湿特性。当判断因子 >1 时为干工质, 当判断因子 <1 时为湿工质, 23种工质的计算数据和文献数据的对比结果表明, 该判断因子的计算结果具有可靠性。提炼出“三步法”初步筛选策略用于有机朗肯循环的工质筛选, 该策略包含工质基础物性分析、干湿特性的研究、量子化学分析, 该筛选策略从微观和宏观角度解释了有机朗肯循环系统工质筛选的机理, 为有机朗肯循环工质的构效关系研究奠定基础。

关键词: 有机朗肯循环; 工质筛选; 热力学; 量子化学

1. 引言

中国已成为世界上最大的能源生产国和能源消费国, 其中工业领域能源消费量占全国总体能源消费量的 65%左右, 是节能降碳的主要领域之一。工业运行过程中会产生大量余热, 其中低温余热 (低于 300 °C) 所占比例最高。由于低温余热温度低、回收难度大, 造成了严重的能量浪费。低温余热发电是余热回收的重要途径之一, 具有显著的经济效益和社会效益 [1,2], 而有机朗肯循环 (Organic Rankine Cycle, ORC) 在实现低温余热发电中得到广泛应用。

提高低温余热发电循环系统高效转换的关键在于高效环保工质的筛选。使用合适的工质能够提高余热转换效率, 节能降耗, 符合国家化工行业高质量发展的政策。随着研究的不断深入, 基于低碳环保的理念, 根据《蒙特利尔议定书》基加利修正案内容, 取消了氢氟碳化合物 HCFC、HCFCs 和 CFCs 等工质的应用 [3]。ORC 工质的筛选主要考虑基础物性、安全性、热稳定性、环境适应性等因素 [4], 此外, 还要兼顾工质安全环境性能、毒性、可燃性指数等 [5,6]。同时, 消耗臭氧潜能值 (Ozone Depletion Potential, ODP)、全球变暖潜能值 (Global Warming Potential, GWP) 也是工质筛选两个重要指标。除此之外, 许多研究通过温熵图中饱和曲线斜率的不同对工质的干湿类型进行区分 [7,8]。对于湿工质, 饱和曲线具有负斜率, 这意味着饱和蒸汽在膨胀过程容易产生汽液混合物。对于干工质, 饱和曲线呈正斜率, 工质在膨胀过程产生过热蒸汽 [9,10]。具有几乎垂直饱和曲线的流体称为“等熵”工质。此外一些文献还报道了工质的其他选择基准, 比如具有低分子熵的工质表现出更好的 ORC 热效率 [11,12]。工质的其他热力学性质如临界温度、蒸发焓、分子量、压缩因子、理想气体等压热容等与 ORC 的涡轮机做功、ORC 热效率和最佳热

源温度之间具有一定关系 [13–15]。以上研究主要通过宏观尺度的工质性质、结构性能、ORC 效率的比较进行工质筛选，由于工质的种类多，组分结构复杂，增大了工质筛选难度，工质筛选的精度和速度无法保证。

随着工业4.0时代的到来，量子化学技术、分子模拟技术的不断发展，数字化、大数据与微观结构机理分析方法的创新性融合逐渐成为研究热点。Ingman等 [16]采用量子化学计算研究结构复杂的分子系统，降低研究成本；但是量子化学的密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）对于小分子的计算精度不高限制了其在小分子计算中的应用。Bogojeski等 [17]通过利用机器学习（Machine Learning, ML）计算DFT密度耦合簇能量，可以提高量子化学计算的精度。Needham等 [18]尝试采用量子化学计算制冷剂HFO-1234yf的动力学参数和热化学性质，分析HFO-1234yf分子潜在的单分子和双分子破坏途径，为工质的化学稳定性研究提供理论支撑。

在上述研究基础上，本文针对ORC中工质筛选方法开展研究，拟通过将量子化学与工质筛选相结合，从微观尺度揭示工质筛选的微观机理，可为工质的智能化筛选提供重要的理论支撑和方向指导。

2. 计算方法

2.1. 热力学计算

以往研究表明工质根据温熵曲线斜率的不同趋势可以分为三类，分别为干工质、等熵工质、湿工质。不同的工质 T-S 曲线如图 1 所示，由图可知，当饱和曲线在温熵坐标中显示出正斜率即 T-S 曲线 (dT/dS) 的斜率大于 0 时为干工质；当 T-S 曲线的斜率小于 0 时为湿工质，此时饱和蒸汽在膨胀过程会产生汽液混合物；当工质具有几乎垂直的饱和曲线即 T-S 曲线的斜率等于 0 则为“等熵”工质，研究表明干工质或等熵工质更适合于 ORC 系统。

工质出现干、湿、等熵等行为差异主要与它们的分子复杂性有关。要准确的量化工质的干湿特性，需要先了解与其相关的计算模型。工质的干湿特性与熵有关，其计算可以通过熵的热力学关系式得到 [19]，计算公式如下所示：

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (1)$$

假设在参考态 T_{ref} 、 P_{ref} 下的熵 $\Delta S = 0$ ，则可得

$$S = - \int_{T_{ref}, P_{ref}}^{T_H, P_H} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP + \int_{T_{ref}, P_H}^{T_H, P_H} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_H}{T_H} \quad (2)$$

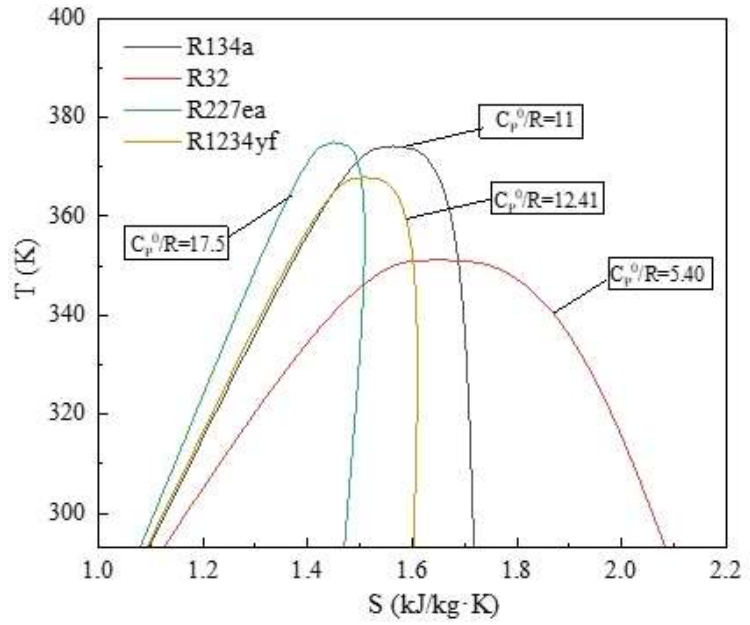


图 1. 工质的不同类型温熵曲线。

Figure 1. Different types of temperature entropy curves of working fluids.

$$\frac{dS}{dT_H} \approx \frac{C_p}{T_H} + 2 \frac{d(\Delta H_H)}{d(T_H^2)} - \frac{\Delta H_H}{T_H^2} \quad (3)$$

式中 ΔH_H 、 T_H 、 P_H 分别为蒸发焓、蒸发温度、蒸发压力 [20]。根据沃森等式可知 [21], $\Delta H_{Hi} = \Delta H_{Hii} \left(\frac{1-T_{rHi}}{1-T_{rHii}} \right)^n$, 其中 $T_{rHi} = \frac{T_{Hi}}{T_C}$ 和 $T_{rHii} = \frac{T_{Hii}}{T_C}$ 表示对比蒸发温度, ΔH_{Hi} 和 ΔH_{Hii} 分别对应状态*i*和状态*ii*的蒸发焓。另 $\xi = \frac{ds}{dT_H}$, 则

$$\xi = \frac{C_p}{T_H} - \frac{\frac{n \cdot T_{rH}}{1 - T_{rH}} + 1}{T_H^2} \Delta H_H \quad (4)$$

这里 n 为常量, 一般为 0.375 或 0.38。

该判据与上述工质的温熵斜率的趋势相一致。即 $\xi > 0$, 为干工质, $\xi < 0$, 为湿工质, $\xi = 0$, 为等熵工质。据上述熵的热力学关系式, 假设工质为理想气体无相变时,

$$dS = \frac{C_p}{T} dT \quad (5)$$

$$\frac{C_p^{ig}}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

$$\frac{C_p^{ig}}{R} = \frac{T}{R} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

式中的 T 指的是工质临界温度和热沉温度的平均值, 这里面的热沉温度取 20 °C。

由于工质的对比比热容存在差异性, 选择工质 R134a 为基准工质, 定义对比理想气体热容判定因子 (Reduced ideal gas heat Capacity Factor, RCF) 来量化其干湿特性。

$$RCF = \frac{\left(\frac{C_p^{ig}}{R}\right)_{wf}}{\left(\frac{C_p^{ig}}{R}\right)_{ref}} \quad (8)$$

式中， wf 指的是实际 ORC 系统用的工质， ref 指的是参考的工质 R134a，通过计算可知 $\left(\frac{C_p^{ig}}{R}\right)_{R134a} = 11$ ，则可得

$$RCF = \frac{\left(\frac{C_p^{ig}}{R}\right)_{wf}}{11} \quad (9)$$

当 $RCF > 1$ ，为干工质，当 $RCF < 1$ ，为湿工质，当 $RCF = 0$ ，为等熵工质。对于工质来说，对比比热容获取简单且准确度高，使用这种判断方法可以更高效率的判断其干湿特性。

目前 NIST 数据库中包含了大部分工质的理想气体热容，对于缺少数据的工质采用 Joback 基团贡献法进行估算 [21]。计算公式如下：

$$C_p^0 = \left[\sum_k N_k C_{pAk}^0 - 37.93 \right] + \left[\sum_k N_k C_{pBk}^0 + 0.21 \right] T + \left[\sum_k N_k C_{pCk}^0 - 0.000391 \right] T^2 + \left[\sum_k N_k C_{pDk}^0 - 2.06 \times 10^{-7} \right] T^3 \quad (10)$$

式中其中 N 是基团 k 的数目， C_{pAk}^0 、 C_{pBk}^0 、 C_{pCk}^0 、 C_{pDk}^0 是第 k 个原子或基团的贡献值。

2.2. 量子化学计算

量子化学 (Quantum Chemistry, QC) 是一种用于解释基于量子力学的化学问题的方法。它可以用于估计分子的相对稳定性，计算反应中间体的性质，分析和预测热力学性质等 [22,23]。采用表面电荷分布 (σ -剖面) 和弱相互作用分析来对候选工质进行分析，并从微观角度讨论工质筛选的机理。 σ -剖面是指通过电荷密度 σ 截面确定的概率，可以分为氢键 (Hydrogen Bond, HB) σ -剖面和非氢键 σ -剖面，可以用以下公式计算 [24]：

$$p_i(\sigma) = \frac{n_i(\sigma)}{n_i} = \frac{A_i(\sigma)}{A_i} \quad (11)$$

$$n_i = \frac{A_i}{a_{eff}} \quad (12)$$

$$A_i = a_{eff} \sum_{\sigma} n_i(\sigma) \quad (13)$$

$$p_i^{nHB}(\sigma) = \frac{n_i^{nHB}(\sigma)}{n_i} = \frac{A_i^{nHB}(\sigma)}{A_i} \quad (14)$$

$$p_i^{HB}(\sigma) = \frac{n_i^{HB}(\sigma)}{n_i} = \frac{A_i^{HB}(\sigma)}{A_i} \quad (15)$$

式中, $A_i(\sigma)$ 指的是分子表面的面积, $n_i(\sigma)$ 为表面面积为 $A_i(\sigma)$, 电荷密度为 σ 的分子片段数目, n_i 是总表面面积为 A_i 的单个分子片段数。 a_{eff} 为标准线段的表面积, nHB 和 HB 分别表示非氢键和氢键作用 [25]。

分子的弱相互作用分析与其物性密不可分, 常指分子间相互作用强度明显弱于一般化学键的各种形式的相互作用, 范德华作用、 π - π 堆积、氢键、卤键、二氢键等 [26]。可以通过独立梯度模型 (Independent Gradient Model, IGM) 和约化密度梯度 (Reduced Density Gradient, RDG) 进行可视化分析, 能直观的了解分子中的弱相互作用区域及强度 [27,28]。

对于 IGM 来说, 原子间相互作用的区域可以用函数显式地表示 δg , 它又分为片段内 δg_{intra} 和片段间 δg_{inter} 的相互作用, 可以通过下列等式计算:

$$g(r) = \left| \sum_i \nabla \rho_i(r) \right| g^{IGM}(r) = \left| \sum_i abs[\nabla \rho_i(r)] \right| \quad (16)$$

$$\delta g(r) = g^{IGM}(r) - g(r) \quad (17)$$

式中 i 指的是原子序号, $\nabla \rho$ 为梯度向量, $(\nabla \rho)$ 是 $\nabla \rho$ 的绝对值, \parallel 为矢量模。

RDG 分析使用 RDG 等值面来显示弱相互作用区域, 并将 ρ 函数的符号 (λ_2) 以不同的颜色投影到其上, 以显示弱相互作用, RDG 函数的平均值可以用下面的公式计算 [26,28]:

$$\overline{RDG}(r) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)^{\frac{4}{3}}} \quad (18)$$

式中 $\rho(r)$ 和 $\nabla \rho(r)$ 分别指平均密度和平均密度梯度。

3. 工质筛选策略

工质的选择是 ORC 系统研究的一个关键内容。以往研究更注重工质在 ORC 系统中的效率而忽略了工质物性与 ORC 效率之间的紧密关系, 工质筛选机理的不确定性直接影响工质的筛选结果, 基于工质物性的预筛选策略的确定可以有效突破该瓶颈。提出了一种热力学和量子化学耦合的工质初步筛选策略。工质的初步筛选如图 2 所示。由图可知, 工质的初步筛选策略主要包含以下步骤:

- 1) 基于基础性质的初选: 结合 REFPROP10.0 数据库和文献检索可用于 ORC 系统的潜能工质, 确定工质的基础热力学性质、环境特性 (如 GWP\ODP 等), 结合低温余热温度阈值 (以蒸发温度 100–180 °C 范围为基准) 进行工质的初次筛选。
- 2) 工质干湿特性的判断: 确定工质在以 $\Delta S = 0$ 为基准时的 T-S 数据, 绘制 T-S 图, 并计算工质的对比比热容比例因子 RCF 确定工作流体的干湿类型 (干工质、等熵工质或湿工质)。
- 3) 基于量子化学的分析。采用量子化学方法计算出工质的表面电荷分布 (σ -剖面), 确定不同工质的 HB 强度, 并对不同工质的弱相互作用进行分析。从量子化学的角度, 使用 RDG 和 IGM 对工质筛选结果进行验证。

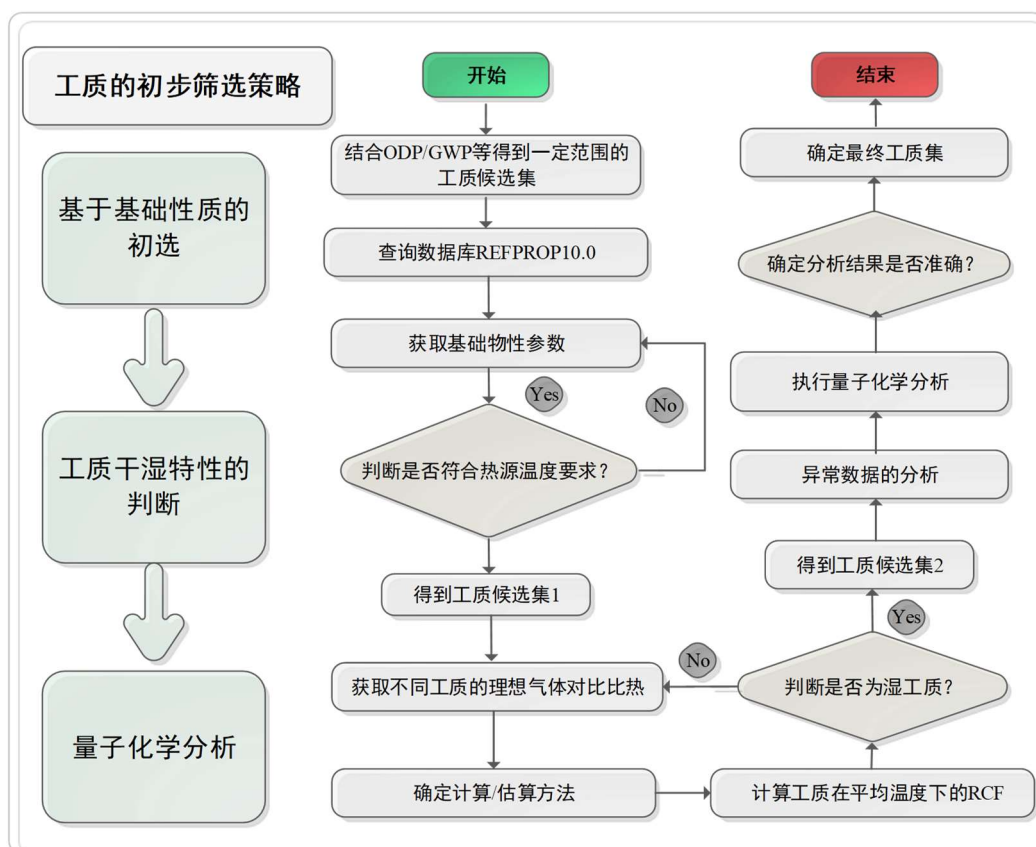


图 2. 工质的初步筛选策略框图。

Figure 2. Block diagram of strategy for initial screening of working fluids.

4. 结果与讨论

4.1. 计算结果准确性验证

采用过程模拟软件 Aspen Plus 计算不同工质在平均温度下的比热容比较。这里的平均温度指的是工质临界温度和热沉温度（参考文献中热沉温度为 20 °C）的平均值。对于数据库中不存在的工质采用 GCMs 估算确定。为了验证模拟计算结果的准确性，计算了 23 个不同类型工质的对比比热容，并与文献值进行对比，比较结果如表 1 所示。结果表明 23 种工质的计算数据和文献数据的相对偏差不高，相对偏差的绝对值在 0.05%–6.64% 范围内，其中相对偏差最大的工质为 R347mcc (–6.64%)。虽然 R347mcc 的对比比热容计算偏差较大，但是不影响其干湿类型的判断。结果表明该计算方法得到的对比比热容数据是可靠的。同时计算出这些工质的判断因子，根据 RCF 的大小可以判断出工质的干湿类型与现有文献给出的工质干湿类型结果一致。在这个判断方法中工质 R125 由于与基准工质同属于 HFC 类型且 RCF 计算结果相近，使其判断因子处于判断基准的边界导致判断结果失效 [11,29]。

表 1. 不同工质对比比热容的计算数据与文献数据的比较 [30,31]。

Table 1. Comparison of calculated data and literature data on comparative specific heat capacities of different working fluids [30,31].

工质名称	化学名称	C_p^0/R		相对偏差%	RCF	工质类型 [30,31]
		计算	文献			
R125	五氟乙烷	11.76	11.80	-0.37	1.07	Wet
R218	八氟丙烷	18.09	18.50	-2.24	1.68	Dry
R143a	三氟乙烷	9.85	9.80	0.55	0.89	Wet
R32	二氟甲烷	5.38	5.40	-0.35	0.49	Wet
R290	丙烷	9.61	9.60	0.08	0.87	Wet
R134a	四氟乙烷	11.02	11.00	0.19	1.00	Isentropic
R227ea	七氟丙烷	17.58	17.50	0.43	1.59	Dry
R152a	二氟乙烷	8.84	8.90	-0.73	0.81	Wet
R270	环丙烷	7.89	7.90	-0.12	0.72	Wet
R600a	异丁烷	13.29	13.40	-0.86	1.22	Dry
R142b	一氯二氟乙烷	11.07	11.10	-0.26	1.01	Isentropic
R236ea	1,1,1,2,3,3-六氟丙烷	16.74	17.00	-1.55	1.55	Dry
R245ca	1,1,2,2,3-五氟丙烷	16.69	16.70	-0.05	1.52	Dry
R22	二氟一氯甲烷	6.91	6.80	1.57	0.62	Wet
R113	1,1,2-三氟三氯乙烷	15.26	14.60	4.50	1.33	Dry
MM	六甲基氧二硅烷	28.61	28.60	0.05	2.60	Dry
R115	氯五氟乙烷	13.01	13.20	-1.46	1.20	Dry
RC318	八氟环丁烷	18.80	18.80	-0.01	1.71	Dry
R124-S	1,1,1,2-四氟-2-氯乙烷	11.91	11.90	0.11	1.08	Isentropic
Dimethyl ether	二甲醚	7.92	7.90	0.28	0.72	Wet
R347mcc	1-甲氧基-七氟丙烷	19.88	21.30	-6.65	1.94	Dry
R123	二氯三氟乙烷	12.32	12.30	0.17	1.12	Dry
R601a	异戊烷	14.27	14.30	-0.20	1.30	Dry

4.2. 基于基础性质的工质筛选

根据工质数据库 REFPROP 和文献归纳，共收集可用于 ORC 系统的 115 种工质。按照上述工质分类对这些工质进行归类，结果如图 3 所示。由图可知在这些工质中分别含有 6 种 CFC 类工质、36 种 HC 类工质、7 种 HCFC 类工质、7 种 PFC 类工质、15 种 HFC 类工质、4 种 HCFO 类工质、13 种 HFO 类工质及其他类型的工质。上述工质虽然能够满足 ORC 系统的要求，但是受到热源温度的约束，所研究的低温余热热源在 110–190 °C 范围内，对应的蒸发温度为

100–180 °C，按照该约束可以初步筛选出一些高沸点的工质。为了更明显的看出 115 种工质的沸点分布，进一步统计绘制了这些工质的沸点分布图，如图 4 所示。

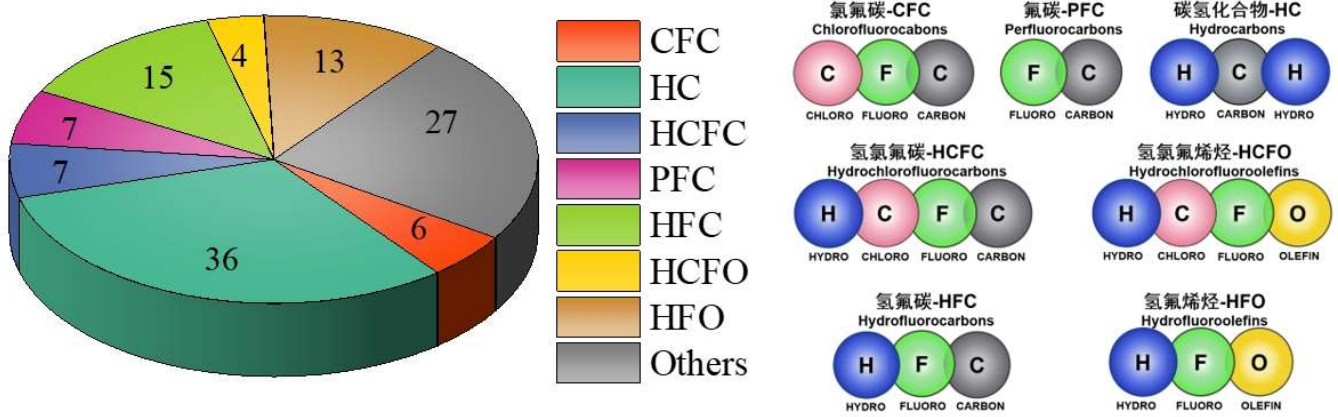


图 3. ORC 系统中工质的分类。

Figure 3. Classification of working fluids in the ORC system.

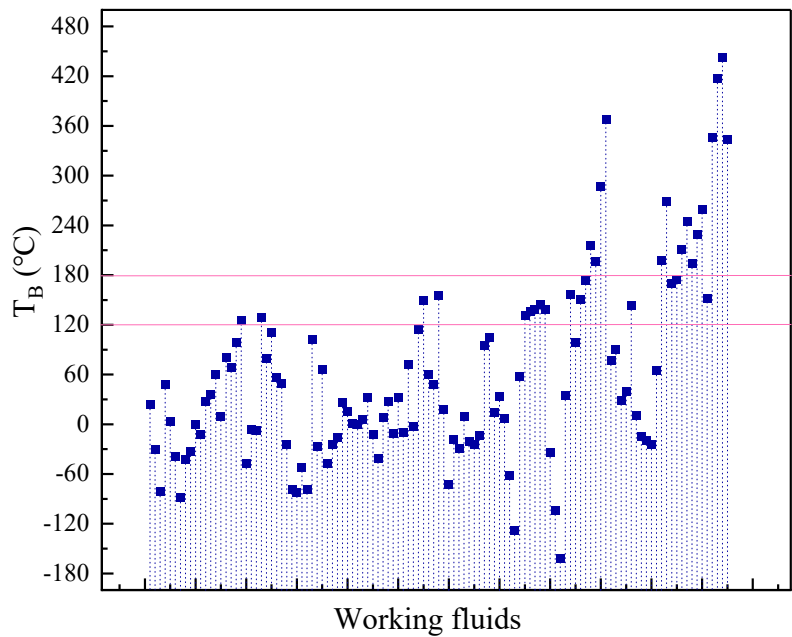


图 4. 115 组工质的沸点分布。

Figure 4. Boiling point distribution of 115 working fluids.

如图 4 所示，工质的沸点大多分布在 120 °C 以下，考虑低温余热温度和高毒性工质的约束 ($GWP > 8000$, $T_{B,P=latm} > 175$ °C, $ODP \geq 1$)，删减 30 组沸点较高的工质。剩余的 85 种工质类别分布如图 5 所示。对应的工质分别为 6 种 CFC 类、22 种 HC 类、7 种 HCFC 类、7 种 PFC 类、15 种 HFC 类、4 种 HCFO 类、13 种 HFO 及 11 种其他类型的工质。

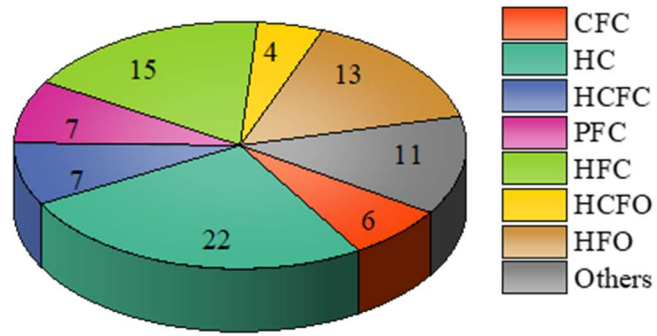


图 5. ORC 系统中工质的分类。

Figure 5. Classification of working fluids in the ORC system.

4.3. 工质干湿特性的判断

按照上述步骤筛选得到的 85 种工质，采用流程模拟软件分别计算其在平均温度下的理想气体热容，对于流程模拟软件数据库中缺少的工质，通过自定义和 Joback 估算得到，同时以工质 R134a 为基准计算得到不同工质的 RCF 。图 6 分析了 RCF 在 $\pm 5\%$ 范围内波动的数据分布情况，从图中可以看出大部分工质的 RCF 大于 1，属于干工质，存在部分数据接近于 1，属于等熵工质或湿工质，部分工质物性由基团估算得到可能存在计算误差。通过分析 RCF 较小工质可以考虑删减，如 R170、Propadiene、R1150、R50 等，还需结合进一步分析确定最终删减的工质。其中 RCF 小于 0.6 的工质有 11 组，介于 0.6–0.75 之间有 4 组，考虑湿工质不适应于 ORC 系统，删减了 RCF 小于 0.75 以下的工质，删减后工质分类情况如图 7 所示，由图可知剩余的 70 种工质包含 CFCs 类 5 种、HCs 类 18 种、HCFCs 类 7 种、PFCs 类 6 种、HFCs 类 12 种、HCFCOs 类 2 种、HFOs 类 12 种（包含工质 R1216）及其他工质 6 种。

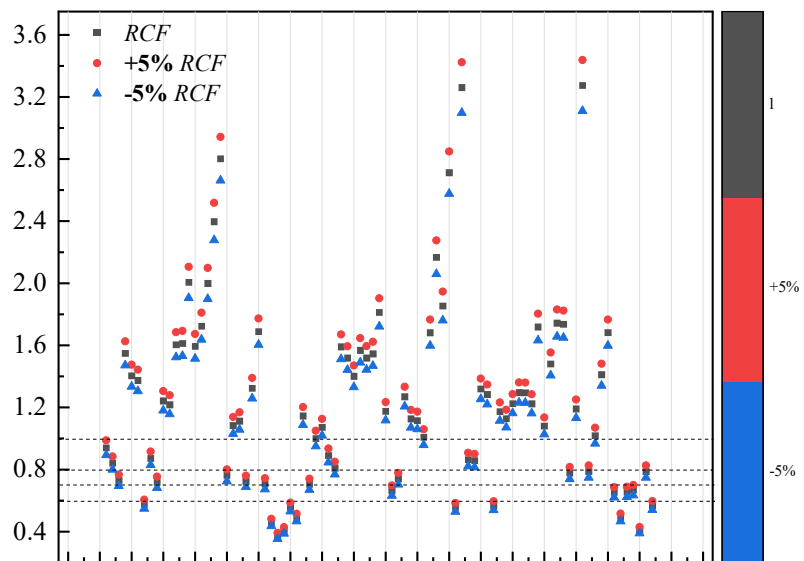


图 6. 85 个工质的 RCF 分布情况。

Figure 6. RCF distribution of 85 working fluids.

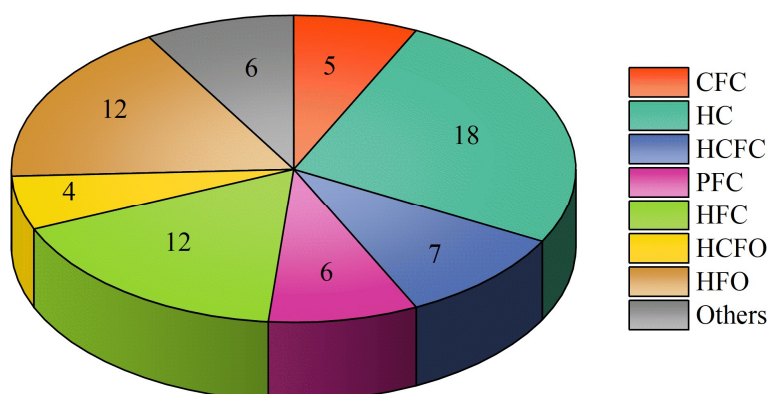


图 7. ORC 系统中工质的分类。

Figure 7. Classification of working fluids in ORC system.

4.4. 量子化学分析

根据上述分析结果，70 种工质可用于 ORC 系统，15 种工质被剔除，这些工质因干湿特性受到限制。工质干湿特性与其化学结构有关 [20]，由于分子之间具有很强的氢键作用导致汽化焓相对较大，因此，具有氢键相互作用的工质如水、氨和醇等会产生较大的汽化焓，使其成为湿工质。为了更好的研究被删减工质的氢键作用，使用软件 Cosmos Logic、Gaussian 16W 从量子化学角度分析氢键作用对于湿性工质的影响 [30]。通过量子化学分析包括表面电荷分布分析和弱相互作用分析开展研究。

通过表面电荷分布曲线可以分析工质是否具有氢键供给能力，用于判断工质的氢键能力与其干湿特性的关系，利用 Cosmos Logic 计算分别得到 16 种工质的表面电荷分布曲线，如图 8 所示，由图可以看出，表面电荷分布曲线分为三部分： $\sigma < -0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$ 为氢键供体区域（HBD，当表面电荷分布曲线中的峰落入 HBD 区域表明该工质可以提供氢键）； $\sigma > +0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$ 为 HB 受体区域（HBA，如果落在 HBA 区域则表明其可以作为氢键的受体），中间部分为非极性区，这部分区域无氢键作用 [31,32]。由图 8 可知，16 种工质的表面电荷分布曲线均有较宽的范围，但是由于尖峰所处的区域分布不同、其强度亦不同。以基准工质 R134a 为例，R134a 对应表面电荷分布曲线具有较宽的范围和 2 个峰值，其中 2 个强峰在非极性区，一个弱峰出现在 $-0.01 \text{ e}/\text{\AA}^2$ 处，说明 R134a 具有较弱的 HBD 能力。而工质 EO\MeOH\R23\DCM\R32 的表面电荷分布曲线存在多个峰值，强峰分布在 HBD 或 HBA 区域中，具有较强的 HBD 或 HBA 能力，可以作为氢键的供体或受体，这与其湿性特性相关。工质 R1141、VCM、R40 在 HBD 区域存在一个弱峰，非极性区存在多个强峰，表明既具有非极性特征，又具有较弱的 HBD 能力。

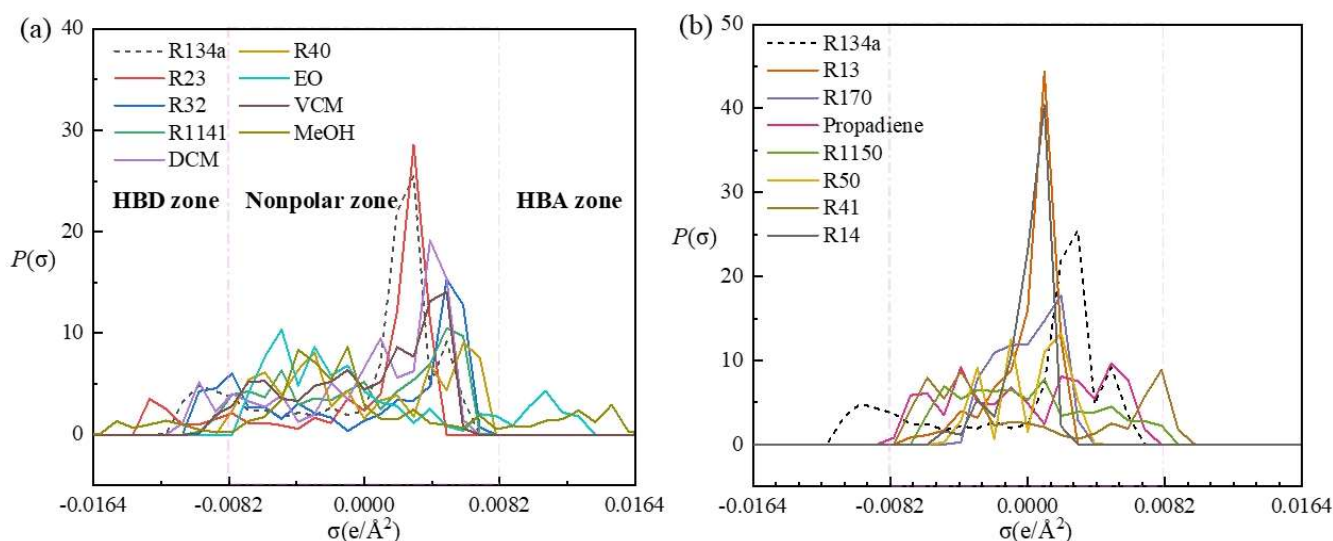


图 8. 16 种工质的表面电荷分布曲线。

Figure 8. Surface charge distribution curves of 16 working fluids.

由图 8(b)可以看出, R41 的表面电荷分布曲线的强峰落在非极性区, 一个弱峰在 HBA 区域, 表明其具有较弱的 HBA 能力。工质 R1150、丙二烯的表面电荷分布曲线在 HBA 和 HBD 存在轻微变化, 强峰均在非极性区, 表明具有非极性特征, 可能存在较低的 HBA 和 HBD 能力。其他工质的表面电荷分布曲线均落在了非极性, 只能证明其具有非极性特征, 无 HBD 和 HBA 的能力。上述分析结果表明, 被删减的工质中有 8 种工质存在一定的 HBD 和 HBA 的能力, 意味着可以产生氢键作用, 这些现象可以解释出氢键是影响工质湿性特性的原因之一。其他 7 种工质 (R13\R170\R50\R41\R14 等) 均没有显示出 HBD 和 HBA 能力, 这并不意味着其没有氢键作用。从工质表面电荷密度的计算的机理来看, 它是基于分子表面净电势的分布面积确定的, 不足以表达工质分子间的氢键作用, 为此文中还研究了这 7 种工质分子间的氢键作用情况。

通过基于波函数的量子化学计算得到了工质 Propadiene\R1150\R13\R170\R50\R41\R14 的散点图 (左) 和彩色等值面图 (右) (图 9), 左右两幅图像对应区域的颜色一致。图 9 (右) 描绘了三个填充颜色的等值面, 其中绿色、蓝色和红色等值面分别代表范德华相互作用、氢键相互作用和空间效应的存在。因此, 范德华相互作用、氢键相互作用和空间效应分别对应于符号附近的绿色尖峰 (λ^2) $\rho = 0.005$ a.u、蓝色尖峰 (λ^2) $\rho = -0.02$ a.u 和红色散射 (λ^2) $\rho = 0.010$ a.u (图 9 (左))。由图 9 右可以看出, 7 种工质等值面图上均出现蓝色区域, 表明存在 HB 相互作用, 工质 R50 几乎不存在蓝色区域, 表明无 HB 作用。R13 的空间位置上未显示出红色区域, 表明没有出现空间效应。R134a\R41 的空间位置上有 3 条颜色较深但是面积不大的蓝色等值面, 表示相互作用强度弱, 这部分相互作用由氢键和卤键提供, 由于空间效应在蓝色区域附近可以观察到少量的红色区域。R13\R14 的等值面中出现小范围的蓝色区域, 绿色区域的范围较大, 表明范德华作用强于氢键 (或卤键) 作用。从 RDG 散点图可以看出, R13\R14 的蓝色散点区域与等值面上的蓝色区域对应, 可能卤素存在导致的氢键作用, 范德华作用对应于 RDG 散点图

中 (λ_2) $\rho = -0.004$ a.u、 0.003 a.u 附近的绿色峰值。其他工质 R170\R1150\R50\Propadiene 等值面主要以绿色为主, 这些工质主要为小分子烷烃、烯烃类有机物, 分子之间的相互作用以范德华作用为主, 这也是导致这些工质具有低沸点的原因之一。上述分析结果表明, 氢键作用、范德华作用等弱相互作用均与工质的湿性特性有关。

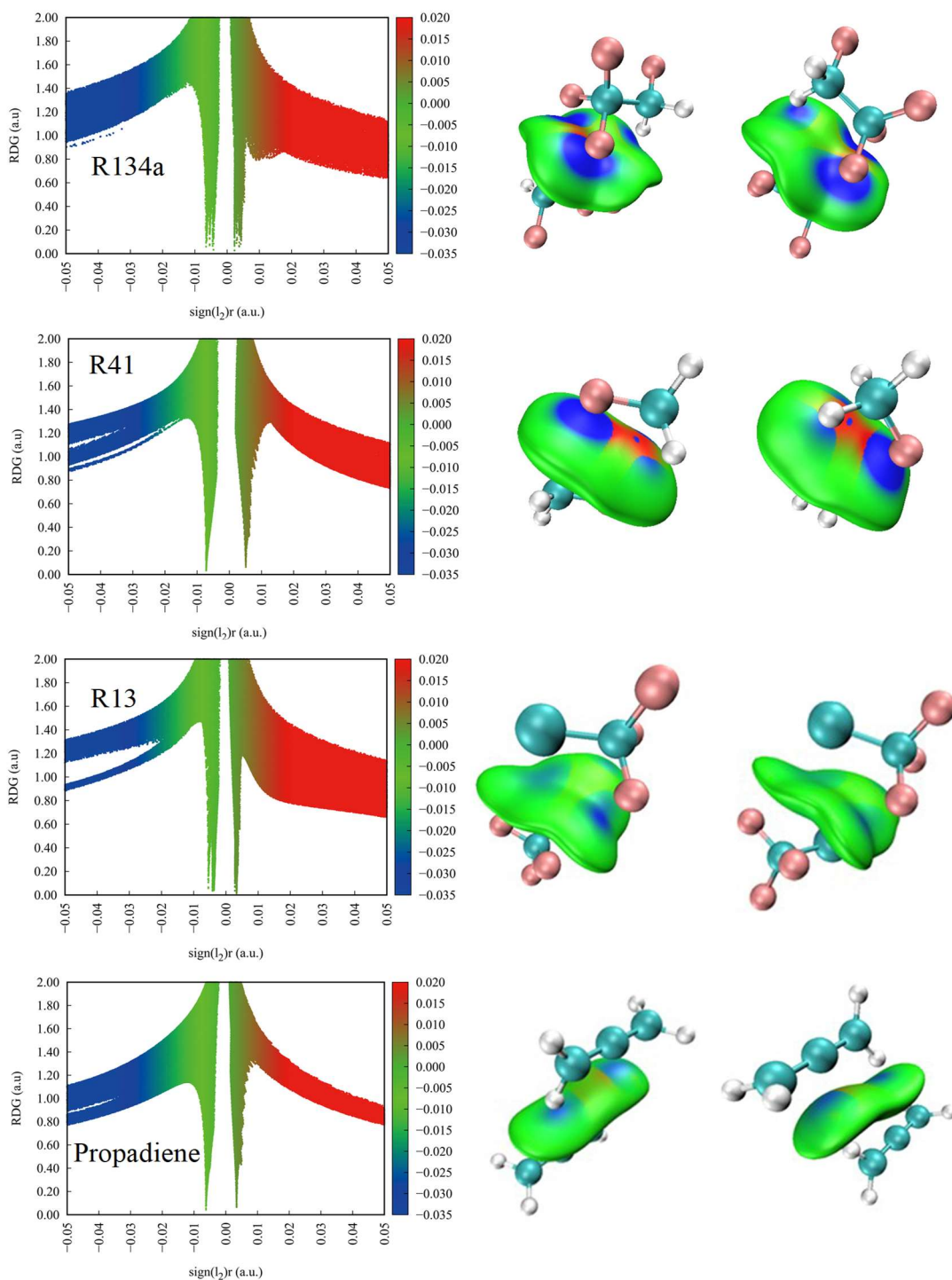


图 9. (续图)。

Figure 9. (Continued).

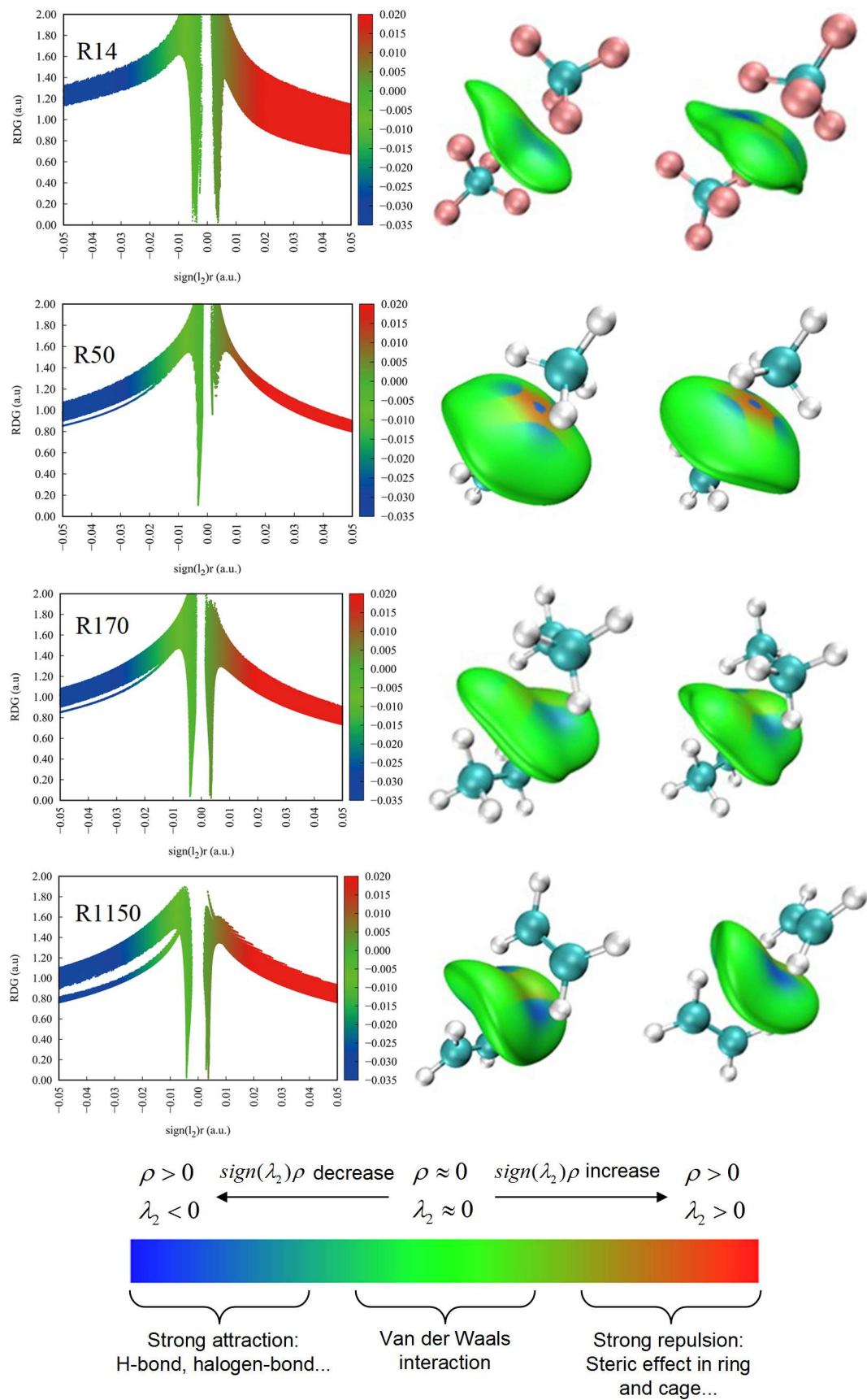


图 9. 16 种工质的表面电荷分布曲线。

Figure 9. Surface charge distribution curves of 16 working fluids.

根据上述工质筛选策略，得到 70 种适应于 ORC 的工质，为了验证“三步法”初步筛选策略的准确性，在蒸发温度 180 °C 下利用初步筛选策略选择了 10 种候选工质，如图 10 所示，通过三步法初步筛选策略最终确定甲苯作为最优工质，筛选结果与文献采用的工质一致 [33]，因此可以说明经筛选策略得到的工质在 ORC 中得到了很好的应用。

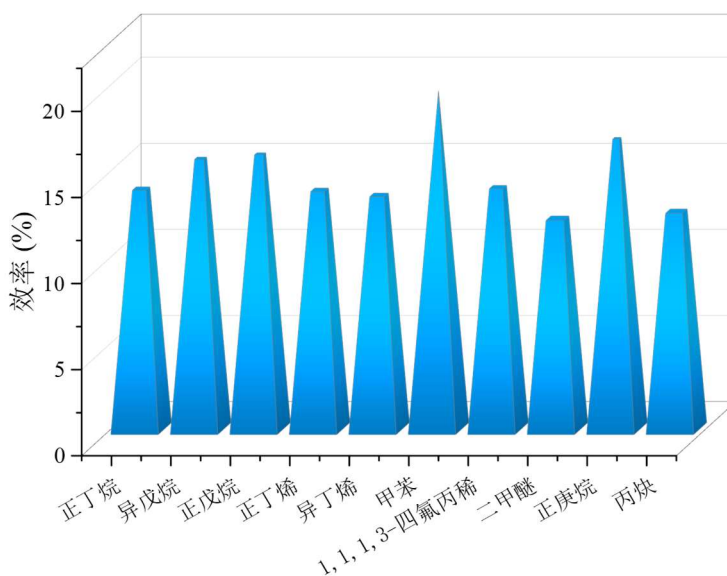


图 10. “三步法”初步筛选策略的应用情况 [33]。

Figure 10. Application of three-step preliminary screening strategy [33].

通过上述筛选从现有研究中的 115 种工质中得到适用于 ORC 的 70 种工质，通过量子化学分析验证了工质筛选结果，这些工质未来可以用于开展 ORC 应用研究。

5. 结论

采用模拟和估算确定了工质的理想气体热容，通过热力学关系推导得到表征工质干湿特性的对比理想气体热容判定因子。通过工质基础性分析、干湿特性的研究、量子化学分析“三步法”确定适应于 ORC 系统的工质初步筛选策略，主要结论如下：

- 1) 确定了工质热力学性质、量子化学性质的计算模型。确定了用于工质干湿特性判断的指标—对比理想气体热容判定因子 RCF ，当 $RCF > 1$ 时为干工质，当 $RCF < 1$ 时为湿工质，当 $RCF = 1$ 时为等熵工质。
- 2) 确定了 ORC 系统工质的初步筛选策略。该策略主要分为三步：基于基础性质的筛选、工质干湿特性的判断、基于量子化学的分析。
- 3) 验证了模拟计算结果的准确性。所选取的 23 种工质的计算数据和文献数据的相对偏差较小，相对偏差的绝对值在 0.05%–6.64% 范围内，最大相对偏差为 -6.64%，结果表明由上述计算方法得到的计算结果可靠。
- 4) 通过上述筛选步骤，最终确定了 70 种工质用于 ORC 系统的研究，这些工质包含 CFCs 类 5 种、HCs 类 18 种、HCFCs 类 7 种、PFCs 类 6 种、HFCs

类 12 种、HCFOs 类 2 种、HFOs 类 12 种（包含工质 R1216）及其他工质 6 种，通过案例应用验证了“三步法”初步筛选策略的有效性。

作者贡献：概念化，夏力、王丽丽和项曙光；方法学，孙晓岩和王义；软件，杨嘉雯；验证，王义、杨嘉雯和王丽丽；形式分析，王义；调查，杨嘉雯；资源，王义、杨嘉雯和王丽丽；数据整理，王义；写作—原稿准备，王义；写作—审阅和编辑，王义；可视化，杨嘉雯；监督，王丽丽；项目管理，王丽丽；经费获取，项曙光。所有作者已阅读并同意手稿的出版版本。

基金项目：感谢国家自然科学基金项目（No. 22178190）为本研究课题提供资金支持。

利益冲突：作者声明无利益冲突。

参考文献

1. 孙瑞强, 杨凯旋, 王博, 等. 超临界二氧化碳燃煤发电系统低温余热回收的技术经济性优化. 热力发电. 2020, 010: 049. Sun R, Yang K, Wang B, et al. Technical and economic optimization of low-temperature waste heat recovery for supercritical carbon dioxide coal-fired power generation systems (Chinese). *Thermal Power Generation*. 2020; 010: 049.
2. 张诚. 低品位余热有机朗肯循环综合性能评估与实验研究 [博士学位论文]. 重庆大学; 2018. Zhang C. *Comprehensive Performance Evaluation and Experimental Study of Low-Grade Waste Heat Organic Rankine Cycle (Chinese) [PhD thesis]*. Chongqing University; 2018.
3. Rowlands IH. The Fourth Meeting of the Parties to the Montreal Protocol: Report and Reflection. *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*. 1993, 35(6): 25-34. doi: 10.1080/00139157.1993.9929109
4. Bao J, Zhao L. A review of working fluid and expander selections for organic Rankine cycle. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 24: 325-342. doi: 10.1016/j.rser.2013.03.040
5. Martin TM, Young DM. Prediction of the Acute Toxicity (96-h LC50) of Organic Compounds to the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*) Using a Group Contribution Method. *Chemical Research in Toxicology*. 2001, 14(10): 1378-1385. doi: 10.1021/tx0155045
6. Kondo S, Urano Y, Tokuhashi K, et al. Prediction of flammability of gases by using F-number analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2001, 82(2): 113-128. doi: 10.1016/s0304-3894(00)00358-7
7. Zhang X, Zhang Y, Wang J. New classification of dry and isentropic working fluids and a method used to determine their optimal or worst condensation temperature used in Organic Rankine Cycle. *Energy*. 2020, 201: 117722. doi: 10.1016/j.energy.2020.117722
8. Zhang T, Liu L, Hao J, et al. Correlation analysis based multi-parameter optimization of the organic Rankine cycle for medium- and high-temperature waste heat recovery. *Applied Thermal Engineering*. 2021, 188: 116626. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2021.116626
9. Groniewsky A, Györke G, Imre AR. Description of wet-to-dry transition in model ORC working fluids. *Applied Thermal Engineering*. 2017, 125: 963-971. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.07.074
10. Garrido JM, Quinteros-Lama H, Mejía A, et al. A rigorous approach for predicting the slope and curvature of the temperature–entropy saturation boundary of pure fluids. *Energy*. 2012, 45(1): 888-899. doi: 10.1016/j.energy.2012.06.073
11. Lukawski MZ, Tester JW, DiPippo R. Impact of molecular structure of working fluids on performance of organic Rankine cycles (ORCs). *Sustainable Energy & Fuels*. 2017, 1(5): 1098-1111. doi: 10.1039/c6se00064a
12. Wang J, Zhang J, Chen Z. Molecular Entropy, Thermal Efficiency, and Designing of Working Fluids for Organic Rankine Cycles. *International Journal of Thermophysics*. 2012, 33(6): 970-985. doi: 10.1007/s10765-012-1200-6
13. Stijepovic MZ, Linke P, Papadopoulos AI, et al. On the role of working fluid properties in Organic Rankine Cycle performance. *Applied Thermal Engineering*. 2012, 36: 406-413. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2011.10.057
14. Palma-Flores O, Flores-Tlacuahuac A, Canseco-Melchorb G. Simultaneous molecular and process design for waste heat recovery. *Energy*. 2016, 99: 32-47. doi: 10.1016/j.energy.2016.01.024

15. Papadopoulos AI, Stijepovic M, Linke P. On the systematic design and selection of optimal working fluids for Organic Rankine Cycles. *Applied Thermal Engineering*. 2010, 30(6-7): 760-769. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2009.12.006
16. Ingman VM, Schaefer AJ, Andreola LR, et al. QChASM: Quantum chemistry automation and structure manipulation. *WIREs Computational Molecular Science*. 2020, 11(4). doi: 10.1002/wcms.1510
17. Bogojeski M, Vogt-Maranto L, Tuckerman ME, et al. Quantum chemical accuracy from density functional approximations via machine learning. *Nature Communications*. 2020, 11(1). doi: 10.1038/s41467-020-19093-1
18. Needham CD, Westmoreland PR. Combustion and flammability chemistry for the refrigerant HFO-1234yf (2,3,3,3-tetrafluoropropene). *Combustion and Flame*. 2017, 184: 176-185. doi: 10.1016/j.combustflame.2017.06.004
19. Chen H, Goswami DY, Stefanakos EK. A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010, 14(9): 3059-3067. doi: 10.1016/j.rser.2010.07.006
20. Liu BT, Chien KH, Wang CC. Effect of working fluids on organic Rankine cycle for waste heat recovery. *Energy*. 2004, 29(8): 1207-1217. doi: 10.1016/j.energy.2004.01.004
21. Poling BE, Prausnitz JM, O'Connell JP. *Properties of Gases and Liquids*, 5th ed. McGraw-Hill Education; 2001.
22. Linderberg J, Öhrn Y, Brändas EJ, et al. Per-Olov Löwdin. *Löwdin Volume*. Published online 2017: 1-7. doi: 10.1016/bs.aiq.2016.04.001
23. Boeyens JCA. *Quantum Chemistry. The Theories of Chemistry*. Published online 2003: 261-332. doi: 10.1016/b978-044451491-2/50018-7
24. Tu W, Bai L, Zeng S, et al. An ionic fragments contribution-COSMO method to predict the surface charge density profiles of ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids*. 2019, 282: 292-302. doi: 10.1016/j.molliq.2019.03.004
25. Grensemann H, Gmehling J. Performance of a Conductor-Like Screening Model for Real Solvents Model in Comparison to Classical Group Contribution Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005, 44(5): 1610-1624. doi: 10.1021/ie049139z
26. Johnson ER, Keinan S, Mori-Sánchez P, et al. Revealing Noncovalent Interactions. *Journal of the American Chemical Society*. 2010, 132(18): 6498-6506. doi: 10.1021/ja100936w
27. Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*. 2011, 33(5): 580-592. doi: 10.1002/jcc.22885
28. Wu W, Yang Y, Wang B, et al. The effect of the degree of substitution on the solubility of cellulose acetoacetates in water: A molecular dynamics simulation and density functional theory study. *Carbohydrate Research*. 2020, 496: 108134. doi: 10.1016/j.carres.2020.108134
29. Lukawski MZ, DiPippo R, Tester JW. Molecular property methods for assessing efficiency of organic Rankine cycles. *Energy*. 2018, 142: 108-120. doi: 10.1016/j.energy.2017.09.140
30. Emamian S, Lu T, Kruse H, et al. Exploring Nature and Predicting Strength of Hydrogen Bonds: A Correlation Analysis Between Atoms - in - Molecules Descriptors, Binding Energies, and Energy Components of Symmetry - Adapted Perturbation Theory. *Journal of Computational Chemistry*. 2019, 40(32): 2868-2881. doi: 10.1002/jcc.26068
31. Li G, Gui C, Dai C, et al. Molecular Insights into SO₂ Absorption by [EMIM][Cl]-Based Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021, 9(41): 13831-13841. doi: 10.1021/acssuschemeng.1c04639
32. Klamt A. *COSMO-RS: From Quantum Chemistry to Fluid Phase Thermodynamics and Drug Design*. Elsevier; 2005.
33. AL-Arifi I, Shboul B, Poggio D, et al. Thermo-economic and design analysis of a solar thermal power combined with anaerobic biogas for the air gap membrane distillation process. *Energy Conversion and Management*. 2022; 257: 115407. doi: 10.1016/j.enconman.2022.115407

Article

Research on screening strategy of Organic Rankine Cycle working fluids based on quantum chemistry

Yi Wang, Jiawen Yang, Li Xia, Xiaoyan Sun, Shuguang Xiang, Lili Wang*

College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong Province, People's Republic of China

* Corresponding author: Lili Wang, liliw@qust.edu.cn

Abstract: The screening of working fluids is one of the key components in the study of power generation systems utilizing low-temperature waste heat. However, the variety of working fluids and their complex composition increase the difficulty of screening working fluids. In this study, a screening strategy for working fluids was developed from the perspective of the thermodynamic physical properties of working fluids. A comparative ideal gas heat capacity via the reduced ideal gas heat capacity factor (RCF) was proposed to characterize the dry and wet properties of working fluids, where $RCF > 1$ indicated a dry working fluid and $RCF < 1$ indicated a wet working fluid. A three-step screening strategy was developed for working fluid screening for organic Rankine cycles (ORCs). The strategy comprised basic physical property analysis of working fluids, research on dry and wet properties, and quantum chemical analysis. By comparing the RCF calculation result of 23 selected working fluid with values from the literature, the relative deviations of the data were less than 6.64% overall, indicating that the calculation result of the RCFs is reliable. The selection strategy explains the mechanism of working fluid selection in ORC systems from both micro- and macro-perspectives, laying a foundation for the study of structure-activity relationships in working fluids for ORCs.

Keywords: Organic Rankine cycle; selection of working fluids; RCF; thermodynamics