

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 1 月 26 日 (26.01.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/012167 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 5/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/087985
- (22) 国际申请日: 2015 年 8 月 25 日 (25.08.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510422689.1 2015 年 7 月 17 日 (17.07.2015) CN
- (71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国天津市卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。
- (72) 发明人: 李家俊 (LI, Jiajun); 中国天津市卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。
- (74) 代理人: 天津盛理知识产权代理有限公司 (TIANJIN WISELY INTELLECUTUAL PROPERTY AGENCY LTD); 中国天津市华苑产业园区华天道海泰信息广场 B 座 1008, Tianjin 300384 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: ORGANIC RANKINE CYCLE MIXED WORKING MEDIUM APPLICABLE TO HIGH-TEMPERATURE EXHAUST WASTE HEAT RECOVERY OF INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54) 发明名称: 适用于内燃机高温排气余热回收的有机朗肯循环混合工质

(57) Abstract: Disclosed is an organic Rankine cycle mixed working medium applicable to high-temperature exhaust waste heat recovery of an internal combustion engine, comprising the following components in percentage by mass: 20% to 32% / 68% to 80% of n-butane/CO₂, 20% to 32% / 68% to 80% of iso-butane/CO₂, and 15% to 27% / 73% to 85% of n-pentane/CO₂. The mixed working medium is physically mixed at normal temperature to fill a system. The mixed working medium is a natural working medium, an ODP value is equal to zero, a GWP value is small, and the mixed working medium has a good environmental protection property. Moreover, the mixed working medium also meets A2 safe working medium standards in the ISO817-2010 standard and the American ASHRAE34-2010 standard, and has higher safety. The critical pressure and critical temperature of the mixed working medium are proper, the heat efficiency under an organic Rankine cycle design working condition is higher than 14%, and the thermal performance is excellent.

(57) 摘要: 本发明公开了一组适用于内燃机高温排气余热回收的有机朗肯循环混合工质, 包括正丁烷/CO₂, 异丁烷/CO₂, 正戊烷/CO₂。各组分的质量百分比为: 正丁烷/CO₂: 20-32/68-80; 异丁烷/CO₂: 20~32/68-80; 正戊烷/CO₂: 15-27/73-85。将所述混合工质在常温下进行物理混合后进行系统充灌。混合工质均属于自然工质, ODP 值等于零, GWP 值很小, 具有很好的环保性能。同时也满足 ISO817-2010 标准和美国 ASHRAE34-2010 标准中的 A2 类安全工质标准, 具有较高的安全性。混合工质的临界压力和临界温度适当, 在有机朗肯循环设计工况下的热效率高于 14%, 热力性能优良。

WO 2017/012167 A1

适用于内燃机高温排气余热回收的有机朗肯循环混合工质

技术领域

本发明属于热力循环中的有机工质，具体涉及一组含有烷烃和 CO₂ 的有机朗肯循环工质。

背景技术

5 目前采用有机朗肯循环进行余热回收的内燃机日益受到广泛重视。发动机排气温度高、温差大，因此工质的选择对内燃机余热的回收效果是非常关键的。常见的制冷工质分解温度较低，如果热力循环温度超过其分解温度，会导致工质的热物性发生改变，进而影响整个循环系统的性能。因此这类工质大多适用于低温型有机朗肯循环（ORC），如地热、太阳能等领域。适合内燃机余热回收的（高温型）纯质性能较好的主要集中在烷烃类、苯类
10 和硅氧烷类等。但是它们属于易燃易爆的危险物质，一旦发生泄漏，后果不堪设想，因此限制了该类工质的推广和实际应用。如果在烷烃类工质中加入安全环保的阻燃剂CO₂，那么这种混合工质的性质就可随着组元配比的不同得到调和，既可以充分抑制前述的可燃性，也可以改善其循环性能等。此外单采用CO₂作为循环工质因其临界温度很低，对冷凝条件的要求十分苛刻，也限制了其使用条件。为此本发明提出的烷烃与CO₂形成的混合工质
15 可以很好的弥补所述缺陷，而且烷烃和CO₂都属于自然工质，ODP值为零，GWP值也很小，应用于高温余热利用回收技术领域具有较好的发展前景。

发明内容

本发明的目的是，提供一组兼顾环保、安全与性能的用于内燃机高温排气余热回收的有机朗肯循环混合工质，可适用于为 200~600℃ 高温排气余热系统。

20 为实现本发明的目的而提出的适用于内燃机高温排气余热回收的有机朗肯循环混合工质，由烷烃和 CO₂ 组成。具体由正丁烷（R600）、或异丁烷（R600a）、或正戊烷与 CO₂ 所分别组成。

其中：由正丁烷/ CO₂ 组成的混合工质中，其质量百分比为：20-32/68-80；由异丁烷/ CO₂ 组成的混合工质中，其质量百分比为：20-32/68-80；由正戊烷/ CO₂ 组成的混合工质中，其质量百分比为：15-27/73-85，上述各两组元质量百分数之和均为 100%。

25 以上混合工质的燃烧热均小于 19000kJ/kg，按质量百分比计，其可燃下限大于 0.1kg/m³，按体积百分数计，其可燃下限大于 5.0%，满足 ISO/FDIS 817:2012 标准和美国 ANSI/ASHRAE 34-2010 标准中的 A2 类安全工质标准，具有较高的安全性。

上述混合工质中各组分均是自然工质，ODP 值为 0，GWP 值都很小，环保性能好。对于有机朗肯循环设计工况，热效率高于 14%，热力性能优良。

30 本发明的特点以及有益效果：

(1)环境性能优良：混合工质中各组分都是自然工质，ODP 值都为零，GWP 都很低，则其组成的二元混合物环境特性十分优良，符合保护臭氧层、减小温室效应的要求。

(2)安全性能较好：在（温度为 298K，压力为 1atm）环境条件下，安全性能较高。

(3)热工参数适宜：对于中高温有机朗肯循环设计工况，热效率高于 14%。

(4)循环热利用率高：本发明均为二元非共沸混合工质，与冷热源换热时存在温度滑移，可以减小传热过程的温差，进而减小不可逆换热损失。

5

具体实施方式

以下实施例中混合工质的各组元组分均指质量百分数。

实施例 A1：将正丁烷/CO₂ 按 32:68 在常温下进行物理混合后进行系统充灌。

实施例 A2：将正丁烷/CO₂ 按 28:72 在常温下进行物理混合后进行系统充灌。

实施例 A3：将正丁烷/CO₂ 按 24:76 在常温下进行物理混合后进行系统充灌。

10

实施例 A4：将正丁烷/CO₂ 按 20:80 在常温下进行物理混合后进行系统充灌。

实施例 B1：将异丁烷/CO₂ 按 32:68 在常温下进行物理混合后进行系统充灌。

实施例 B2：将异丁烷/CO₂ 按 28:72 在常温下进行物理混合后进行系统充灌。

实施例 B3：将异丁烷/CO₂ 按 24:76 在常温下进行物理混合后进行系统充灌。

实施例 B4：将异丁烷/CO₂ 按 20:80 在常温下进行物理混合后进行系统充灌。

15

实施例 C1：将正戊烷/CO₂ 按 27:73 在常温下进行物理混合后进行系统充灌。

实施例 C2：将正戊烷/CO₂ 按 23:77 在常温下进行物理混合后进行系统充灌。

实施例 C3：将正戊烷/CO₂ 按 19:81 在常温下进行物理混合后进行系统充灌。

实施例 C4：将正戊烷/CO₂ 按 15:85 在常温下进行物理混合后进行系统充灌。

各实施例中混合工质的临界参数如表 1 所示，混合工质具有适当的临界温度和临界压力，并且具有

20

较宽的使用范围。

表 1 工质物性基本参数

工质	Pc(MPa)	Tc(K)	Tmax(K)
CO ₂	7.377	304.13	—
正丁烷	3.796	425.13	575
异丁烷	3.629	407.81	575
正戊烷	3.37	469.70	600
A1	8.21	344.91	575
A2	8.13	338.80	575
A3	8.03	332.83	575
A4	7.91	327.07	575
B1	7.89	339.16	575
B2	7.85	333.82	575
B3	7.78	328.65	575
B4	7.70	323.73	575
C1	9.99	357.45	600
C2	9.73	349.67	600
C3	9.48	342.29	600
C4	9.23	335.11	600

P_c : 临界压力, T_c : 临界温度, T_{max} : 分解温度

5 发动机余热利用系统的设计工况取为: 涡轮进口压力为 10MPa, 涡轮进口温度为 550K, 冷凝露点温度为 300 K, 膨胀机绝热效率为 0.7, 增压泵效率为 0.8, 蒸发器、回热器和冷凝器中的窄点温差分别为 30k、15K 和 5K。根据循环分析, 得到部分实施例循环性能指标如表 2 所示。

表 2 本发明部分实施例性能

参数与性能	实施例 A1	实施例 B1	实施例 C1
涡轮进口压力/MPa	10	10	10
涡轮进口温度/K	550	550	550
冷凝露点温度/K	300	300	300
冷凝压力/MPa	4.7088	4.7170	4.8999
膨胀比	2.12	2.12	2.04
排气温度/ K	718.15	718.15	718.15
排气流量/ kg/s	0.2835	0.2835	0.2835
输出功/kW	13.2	13.0	13.7
热效率	15.8%	15.3%	16.9%
炯效率	34.0%	33.0%	35.6%

10 通过上述实施例及其循环数据可知, 本发明利用烷烃与 CO_2 混合, 所得混合工质既可以获得较好的环境性能和安全性能, 同时也可以得到较佳的热力性能, 综合性能优良。本发明涉及的混合工质具有适当的临界压力和临界温度, 相比纯工质 CO_2 而言, 使用范围更广, 热力性能有很大提高。

权利要求书

1. 适用于内燃机高温排气余热回收的有机朗肯循环混合工质，其特征是：由正丁烷（R600）、或异丁烷（R600a）、或正戊烷（C₅H₁₂）与 CO₂ 所分别组成的混合工质，其中：由正丁烷/ CO₂ 组成的混合工质中，其质量百分比为：20-32/68-80，两组元质量百分数之和为 100%；由异丁烷/ CO₂ 组成的混合工质中，其质量百分比为：20~32/68-80，两组元质量百分数之和为 100%；由正戊烷/ CO₂ 组成的混合工质中，其质量百分比为：15-27/73-85，其两组元质量百分数之和为 100%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/087985

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 5/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K5/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

cnpat, cntxt, cnki, ven: normal butane + isobutane + normal pentane, R600, R600a, C4H10, C5H12, carbon dioxide + dry ice + CO2, (n butane?), (normal butane?), isobutane?, (iso butane?), (n pentane?), (normal pentane?), co2, (carbon w dioxide?)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103937459 A (INSTITUTE OF MECHANICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 23 July 2014 (23.07.2014), see claims 1 and 2	1
X	CN 1789367 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY), 21 June 2006 (21.06.2006), see claims 1 and 2	1
X	EP 1491608 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 29 December 2004 (29.12.2004), see claim 4	1
X	JP 2002235072 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 23 August 2002 (23.08.2002), see claims 1 and 2	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 December 2015 (23.12.2015)

Date of mailing of the international search report
18 January 2016 (18.01.2016)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
HUO, Yanli
Telephone No.: (86-10) **62084553**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/087985

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103937459 A	23 July 2014	None	
CN 1789367 A	21 June 2006	None	
EP 1491608 A1	29 December 2004	EP 1632543 A3	07 June 2006
		EP 1632543 A2	08 March 2006
		EP 1491608 B1	14 January 2009
		NO 20042616 A	27 December 2004
		NO 334792 B1	26 May 2014
		DK 1491608 T3	04 May 2009
		JP 2005015633 A	20 January 2005
JP 2002235072 A	23 August 2002	None	

A. 主题的分类 C09K 5/04 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C09K5/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) cnpat, cntxt, cnki, ven: 正丁烷+异丁烷+正戊烷, R600, R600a, C4H10, C5H12, 二氧化碳+干冰+ C O 2, (n butane?), (normal butane?), isobutane?, (iso butane?), (n pentane?), (normal pentane?), co2, (carbon w dioxide?)																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 103937459 A (中国科学院力学研究所) 2014年 7月 23日 (2014 - 07 - 23) 参见权利要求1-2</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 1789367 A (西安交通大学) 2006年 6月 21日 (2006 - 06 - 21) 参见权利要求1-2</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 1491608 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 2004年 12月 29日 (2004 - 12 - 29) 参见权利要求4</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2002235072 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 2002年 8月 23日 (2002 - 08 - 23) 参见权利要求1-2</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 103937459 A (中国科学院力学研究所) 2014年 7月 23日 (2014 - 07 - 23) 参见权利要求1-2	1	X	CN 1789367 A (西安交通大学) 2006年 6月 21日 (2006 - 06 - 21) 参见权利要求1-2	1	X	EP 1491608 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 2004年 12月 29日 (2004 - 12 - 29) 参见权利要求4	1	X	JP 2002235072 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 2002年 8月 23日 (2002 - 08 - 23) 参见权利要求1-2	1
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	CN 103937459 A (中国科学院力学研究所) 2014年 7月 23日 (2014 - 07 - 23) 参见权利要求1-2	1															
X	CN 1789367 A (西安交通大学) 2006年 6月 21日 (2006 - 06 - 21) 参见权利要求1-2	1															
X	EP 1491608 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 2004年 12月 29日 (2004 - 12 - 29) 参见权利要求4	1															
X	JP 2002235072 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 2002年 8月 23日 (2002 - 08 - 23) 参见权利要求1-2	1															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																	
国际检索实际完成的日期 2015年 12月 23日		国际检索报告邮寄日期 2016年 1月 18日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 霍艳丽 电话号码 (86-10)62084553															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/087985

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103937459	A	2014年 7月 23日	无	
CN	1789367	A	2006年 6月 21日	无	
EP	1491608	A1	2004年 12月 29日	EP	1632543 A3 2006年 6月 7日
				EP	1632543 A2 2006年 3月 8日
				EP	1491608 B1 2009年 1月 14日
				NO	20042616 A 2004年 12月 27日
				NO	334792 B1 2014年 5月 26日
				DK	1491608 T3 2009年 5月 4日
				JP	2005015633 A 2005年 1月 20日
JP	2002235072	A	2002年 8月 23日	无	